

聚  $\beta$ -羟基丁酸酯顺丁烯二酸酐接枝共聚物的  
等温结晶动力学和熔融行为\*

陈 成 费 宾 彭树文 庄宇钢 董丽松\*\* 冯之榴  
(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理和化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘 要** 采用 DSC 方法对聚  $\beta$ -羟基丁酸酯顺丁烯二酸酐接枝共聚物(PHB-*g*-MA)的等温结晶动力学和熔融行为进行了研究.结果表明,顺丁烯二酸酐的引入使得聚  $\beta$ -羟基丁酸酯的结晶能力下降,但是并没有改变它的结晶成核机理和生长方式.随着接枝率的增加,结晶活化能增加.等温结晶后的 PHB-*g*-MA 表现出双熔融行为,这是在升温过程中发生熔融重结晶的结果.  
**关键词** 聚  $\beta$ -羟基丁酸酯, 共聚物, 等温结晶, 熔融行为

聚  $\beta$ -羟基丁酸酯[ Poly (  $\beta$ -hydroxybutyrate ), PHB]是由细菌发酵产生的热塑性脂肪族聚酯<sup>[1,2]</sup>.PHB 作为一种可生物降解高分子材料,具有优良的生物降解性和生物相容性,并且其机械性能与聚丙烯相似,从长远的观点来看,它可以从根本上解决塑料污染所带来的生态问题.因此,PHB 具有广阔的应用前景和巨大的商业价值.但是它也有其自身的缺陷,如性脆,热稳定性差,高温下容易热分解导致加工窗口过窄,所有这些都严重限制了 PHB 的开发应用<sup>[3,4]</sup>.采用顺丁烯二酸酐(MA)对 PHB 进行了接枝改性,结果表明,PHB 接枝 MA 后,它的热分解温度提高了至少 20℃,这大大拓宽了 PHB 的加工窗口,说明接枝 MA 是改善 PHB 热稳定性的有效途径之一.由于 PHB 是结晶性聚酯,因此它的性能与它自身的结晶行为密切相关.如何有效的控制它的结晶行为对改善 PHB 的加工过程和提高 PHB 的性能都有着重要意义.本文为 PHB 接枝 MA 共聚物系列研究工作之一,重点研究了 PHB 和接枝改性后的 PHB-*g*-MA 的等温结晶动力学及其熔融行为.

1 实验部分

1.1 原料

聚  $\beta$ -羟基丁酸酯,由中国科学院微生物所(北京)提供.采用粘度法测得其分子量( $M_w$ )为  $7.31 \times 10^5$  (溶剂为氯仿;30℃;  $[\eta] = 1.18 \times 10^{-4}$

$M_w^{0.78[5]}$ ).聚  $\beta$ -羟基丁酸酯顺丁烯二酸酐接枝共聚物(PHB-*g*-MA),制备方法和工艺参见文献[6].PHB-*g*-MA 样品的接枝率和分子量列于表 1.其中,PHB-*g*-MA  $\times \times$  中的  $\times \times$  代表接枝率,如 PHB-*g*-MA44 表示接枝产物的接枝率是 0.44%.

Table 1 Graft degree and molecular weight of PHB and different PHB-*g*-MA

| Sample               | Graft degree(%) | $M_w (\times 10^4)$ |
|----------------------|-----------------|---------------------|
| PHB                  | 0               | 73.1                |
| PHB- <i>g</i> -MA44  | 0.44            | 12.8                |
| PHB- <i>g</i> -MA73  | 0.74            | 8.19                |
| PHB- <i>g</i> -MA118 | 1.18            | 8.16                |

1.2 DSC 的测试

本实验仪器型号为 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热仪.样品用量约 9 mg.DSC 曲线的温度经钢和水校正,温度误差在  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .先将样品在 190℃ 恒温 2 min 消除热历史的影响,然后快速冷却到设定的温度进行等温结晶.记录结晶过程中的 DSC 放热曲线.根据放热曲线中的热流和结晶时间的关系可以计算在不同时间的相对结晶度( $X_t$ ).其计算公式如下:

$$X_t = \int_0^t (dH/dt) dt / \int_0^\infty (dH/dt) dt \quad (1)$$

式中  $dH/dt$  为  $t$  时刻结晶热流率.等样品结晶完全后,以 10 K/min 的升温速率再加热到 190℃,观察它的熔融行为.

\* 2001-04-05 收稿,2001-05-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29774031);\*\* 通讯联系人

2 结果和讨论

2.1 PHB 和 PHB-g-MA 的等温结晶行为

图 1 是 PHB 和接枝率不同的 PHB-g-MA 由熔体快速降温到 100℃ 等温结晶过程的热流与结晶时间的变化曲线.由图可见,所有样品的结晶诱导期非常接近,但是它们达到最大结晶速率所需的时间却相差较大.随接枝率的提高,PHB 达到最大结晶速率所需的时间表现出明显的滞后现象.并且样品完成结晶的时间也随接枝率的提高而逐渐增加.在 100℃ 等温结晶时,纯 PHB 的结晶时间是 100 s,而 PHB-g-MA44,PHB-g-MA73 和 PHB-g-MA118 的结晶时间分别为 3.8 min、5.0 min 和 7.0 min,接枝率为 1.18% 的 PHB-g-MA 的结晶时间是纯 PHB 结晶时间的 4 倍左右.这说明 MA 的引入阻碍了 PHB-g-MA 分子链的结晶,造成 PHB-g-MA 结晶能力下降.此外,从图中还可以看到,随着接枝率的增加,PHB-g-MA 在等温结晶过程中的放热焓  $\Delta H_c$  的绝对值也显著下降,说明体系的结晶度也降低.

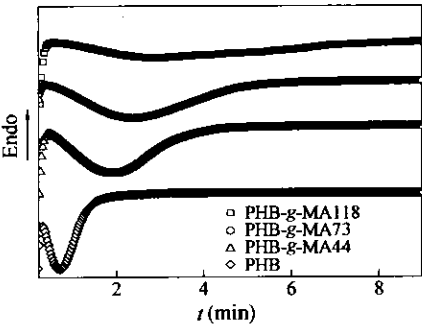


Fig. 1 DSC curves of PHB and different PHB-g-MA isothermally crystallized at 100 °C

图 2 是接枝率为 0.44% 的 PHB-g-MA 在等温结晶过程中相对结晶度与时间的相互关系.由图可见,曲线呈 S 型.随着结晶温度的降低,曲线向左移动,这表明样品达到相同相对结晶度所需要的时间越来越短.在等温结晶曲线上,每一点的斜率代表该时刻的结晶速率.在图 2 中,所有实验曲线在相对结晶度为 15% ~ 80% 的范围内,均为直线,此直线的斜率可以代表样品在该温度下的结晶速率( $V_c$ )<sup>[7]</sup>.对同一样品在不同的结晶温度下,测定其等温结晶曲线,可以获得一系列的  $V_c$ ,其结果列于表 2.从表 2 可见,所有样品的  $V_c$  都随着结晶温度的降低而逐渐增大.对 PHB-g-MA

而言,当结晶温度相同时,样品的  $V_c$  则随着接枝率的增加而减少,这表明 MA 含量的增加可以造成 PHB-g-MA 结晶困难,导致它的结晶速率下降.由上可见,PHB-g-MA 的结晶速率与它的结晶温度和接枝率密切相关.由公式(2)可以从结晶速率( $V_c$ )计算结晶过程的活化能<sup>[7]</sup>.

$$V_c = A \exp(-E_a/RT)$$
 (2)

以  $\ln V_c$  对  $1/T$  作图,由直线的斜率可以计算出样品在整个结晶过程的活化能  $E_a$ ,其结果也列于表 2.由  $E_a$  的结果可见,结晶过程的活化能也随着 MA 含量的提高而增大.其原因是 PHB 接枝 MA 后,PHB 分子链的空间立构规整性遭到了破坏,同时 MA 的极性又增强了 PHB 分子链间的相互作用,这两种作用都随着接枝率的提高而逐渐增强,

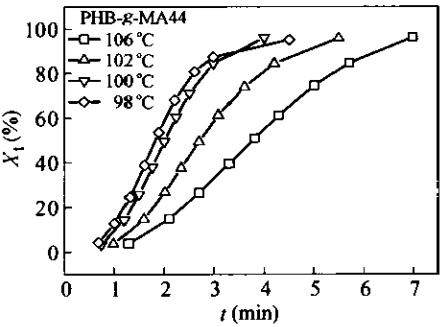


Fig. 2 A typical plot of relative crystallinity,  $X_t$ , versus time for PHB-g-MA44 at different crystallization temperatures

Table 2 Crystallization rate and activation energy values of PHB and different PHB-g-MA during the overall crystallization process

| Sample      | $T_c$ (°C) | $V_c$ (min <sup>-1</sup> ) | $E_a$ (kJ/mol) |
|-------------|------------|----------------------------|----------------|
| PHB         | 116        | 0.19                       | 96.77          |
|             | 114        | 0.25                       |                |
|             | 112        | 0.28                       |                |
|             | 108        | 0.38                       |                |
| PHB-g-MA44  | 106        | 0.21                       | 118.72         |
|             | 102        | 0.29                       |                |
|             | 100        | 0.43                       |                |
|             | 98         | 0.44                       |                |
| PHB-g-MA73  | 106        | 0.16                       | 135.9          |
|             | 104        | 0.22                       |                |
|             | 100        | 0.38                       |                |
|             | 98         | 0.39                       |                |
| PHB-g-MA118 | 102        | 0.21                       | 147.7          |
|             | 100        | 0.26                       |                |
|             | 98         | 0.35                       |                |
|             | 94         | 0.45                       |                |

其结果必然导致 PHB-*g*-MA 结晶困难. 因此, PHB-*g*-MA 大分子链只有克服较高的活化能才能够实现结晶.

高聚物的等温结晶行为常采用 Avrami 方程来描述<sup>[8]</sup>. 其公式如下:

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = n \ln t + \ln K \quad (3)$$

其中, *n* 为 Avrami 指数, 与成核机理和晶体的生长方式有关; *K* 为结晶速率常数. 由 Avrami 方程还可以进一步推导出半结晶期(*t*<sub>1/2</sub>)和达到最大结晶速率的时间(*t*<sub>max</sub>):

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^n \quad (4)$$

$$t_{\max} = [(n-1) / nK]^{1/n} \quad (5)$$

图 3 显示了接枝率为 0.44% 的 PHB-*g*-MA 在不同实验温度下 ln[−ln(1−*X*<sub>t</sub>)] 与 ln *t* 之间的

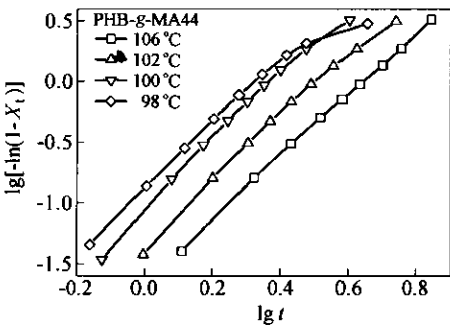


Fig. 3 A typical Avrami plot for PHB-*g*-MA44 isothermally crystallized at different temperatures

关系. 可以看到曲线在相对结晶度小于 90% 的范围内保持着良好的线性关系, 并且相互平行, 这表明它的结晶行为是基本相同的. 随着结晶温度的降低曲线向左发生了移动. 当结晶温度为 98℃ 时, 曲线的末端部分发生了明显的偏移, 不再符合原来的线性规律, 这可能是在结晶后期晶体发生了碰撞, 造成二次结晶的结果.

样品的 Avrami 指数 *n*, *K*, *t*<sub>1/2</sub> 和 *t*<sub>max</sub> 列于表 3. 随着结晶温度的降低, 所有样品的 *K* 值都增大, 而 *t*<sub>1/2</sub> 和 *t*<sub>max</sub> 值均减少, *K* 值的变化规律与 *t*<sub>1/2</sub> 和 *t*<sub>max</sub> 值相反, 但是都表明结晶速率在随着结晶温度的降低而加快. 对于 PHB-*g*-MA 样品, 当结晶温度相同时, 如 100℃, PHB-*g*-MA44 的 *t*<sub>1/2</sub> 为 2.06 min, 当接枝率增加到 1.18% 时, *t*<sub>1/2</sub> 则增加到了 3.59 min. 接枝率越高, *t*<sub>1/2</sub> 越大, 则结晶速率越小, 这一结果与活化能增大的原因是相一致的, 同时也说明实验温度均处在样品的最快结晶温度的高温侧. 所以在此结晶温度范围内, 成核过程控制着结晶速率. 从表 3 可以观察到, PHB 在接枝前 *n* 值随温度的变化较小, 基本在 3 左右. PHB 进行化学改性后, 在较低实验温度下, PHB-*g*-MA 的 *n* 值略有下降, 但是接枝率的变化对它的影响不大, 这说明 MA 单体的引入并没有改变 PHB 晶体的成核机理和生长方式.

Table 3 Values of *n*, *K*, *t*<sub>1/2</sub> and *t*<sub>max</sub> of PHB and different PHB-*g*-MA

| Samples              | <i>T</i> <sub>c</sub><br>(℃) | <i>n</i> | <i>K</i> | <i>t</i> <sub>1/2</sub> <sup>a</sup><br>(min) | <i>t</i> <sub>max</sub> <sup>a</sup><br>(min) | <i>t</i> <sub>1/2</sub> <sup>b</sup><br>(min) | <i>t</i> <sub>max</sub> <sup>b</sup><br>(min) |
|----------------------|------------------------------|----------|----------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| PHB                  | 116                          | 3.12     | 0.01     | 3.89                                          | 3.86                                          | 4.51                                          | 4.15                                          |
|                      | 114                          | 2.90     | 0.02     | 3.39                                          | 3.33                                          | 3.56                                          | 3.11                                          |
|                      | 112                          | 3.02     | 0.03     | 2.83                                          | 2.79                                          | 2.84                                          | 2.59                                          |
|                      | 108                          | 2.92     | 0.06     | 2.31                                          | 2.27                                          | 2.16                                          | 1.93                                          |
| PHB- <i>g</i> -MA44  | 106                          | 2.59     | 0.02     | 3.93                                          | 3.75                                          | 3.26                                          | 3.84                                          |
|                      | 102                          | 2.84     | 0.04     | 2.73                                          | 2.66                                          | 2.71                                          | 2.30                                          |
|                      | 100                          | 2.97     | 0.08     | 2.06                                          | 2.03                                          | 2.04                                          | 1.88                                          |
|                      | 98                           | 2.77     | 0.13     | 1.83                                          | 1.77                                          | 1.80                                          | 1.70                                          |
| PHB- <i>g</i> -MA73  | 106                          | 2.79     | 0.01     | 4.57                                          | 4.44                                          | 4.90                                          | 4.51                                          |
|                      | 104                          | 2.80     | 0.01     | 4.54                                          | 4.42                                          | 3.93                                          | 3.78                                          |
|                      | 100                          | 2.87     | 0.04     | 2.78                                          | 0.64                                          | 2.82                                          | 2.67                                          |
|                      | 98                           | 2.79     | 0.04     | 2.70                                          | 2.70                                          | 2.70                                          | 2.56                                          |
| PHB- <i>g</i> -MA118 | 102                          | 3.16     | 0.01     | 3.82                                          | 3.80                                          | 3.95                                          | 3.89                                          |
|                      | 100                          | 2.77     | 0.01     | 3.59                                          | 4.48                                          | 3.80                                          | 3.78                                          |
|                      | 98                           | 2.54     | 0.04     | 3.07                                          | 2.92                                          | 2.99                                          | 2.78                                          |
|                      | 94                           | 2.70     | 0.07     | 2.33                                          | 2.26                                          | 2.33                                          | 1.97                                          |

<sup>a</sup> Calculated from Avrami equation; <sup>b</sup> Obtained from the experiments

表 3 还列出了从实验数据中得到的  $t_{1/2}$  和  $t_{\max}$ . 由比较可知,它们与从 Avrami 方程得到的理论值十分接近,这也说明用 Avrami 方程来描述该体系的等温结晶动力学是非常合适的.

## 2.2 PHB 和 PHB-*g*-MA 的熔融行为

图 4 是纯 PHB 和接枝率不同的 PHB-*g*-MA 在 100℃ 等温结晶后以 10 K/min 升温的 DSC 曲线.由图可见,纯 PHB 的熔融表现为单峰,而接枝率不同的 PHB-*g*-MA 表现出双熔融行为.随着接枝率的增加,PHB-*g*-MA 低温侧的熔融峰逐渐向低温方向移动,而且高温侧的肩也变得更加明显,并向低温侧发生了轻微的移动.由于纯 PHB 在等温结晶过程中可以形成较好的结晶,因此在升温过程中它能够被完全熔融,只表现出一个熔融峰.而 PHB-*g*-MA 的结晶能力是随 MA 含量的增加而下降,接枝率越高的样品在等温结晶过程中所形成的晶体越不完善.在升温过程中,结晶不完善的晶体在较低的温度下会被破坏,即熔融.与此同时,PHB-*g*-MA 能够以未熔融的晶体为核,在较高的温度下形成更完善的晶体,最后在较高的温度下熔融.所以在 PHB-*g*-MA 的 DSC 曲线低温侧的熔融峰对应于样品在等温结晶过程中所形成的晶体的熔融,它的峰位会随样品接枝率的增加向低温方向移动.而高温侧的熔融峰是晶体熔融重结晶的结果,它的峰面积会随着重结晶数量的增加而增大.

这种熔融行为不仅与样品的接枝率有关,而且也会受到结晶温度的影响.图 5 是接枝率为 0.44% 的 PHB-*g*-MA 样品在不同结晶温度的熔融曲线.当样品的结晶温度较高时,PHB-*g*-MA44 的熔融表现为单峰.但是随着结晶温度的降低,熔融峰的峰形逐渐变宽,并且在高温侧出现了一个肩,也表现出了双熔融行为.这也是由于在升温过程

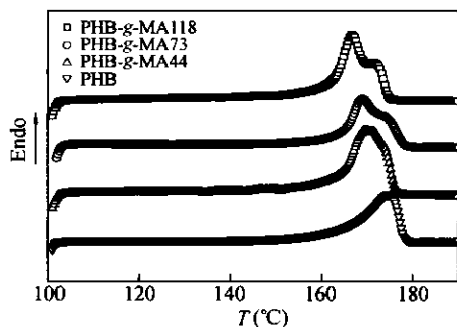


Fig. 4 DSC melting traces for PHB and different PHB-*g*-MA isothermally crystallized at 100℃

Heating-up rate: 10 K/min

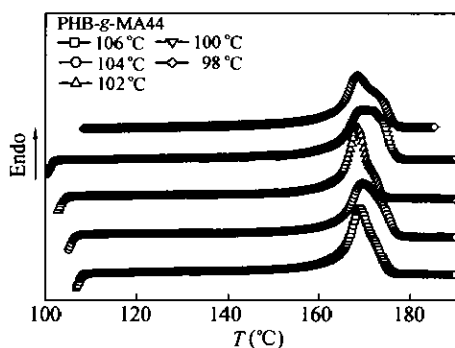


Fig. 5 DSC melting traces for PHB-*g*-MA44 isothermally crystallized at different temperatures

Heating-up rate: 10 K/min

中发生熔融重结晶的结果.而且熔融峰也随着结晶温度的降低向低温侧发生了轻微移动.当 PHB-*g*-MA44 在较高的温度下等温结晶时,它的大分子链活动能力较强,形成的结晶也相对完善,从而降低了晶体在升温过程中发生熔融重结晶的可能性.此外,降低结晶温度可以加快结晶速率,导致结晶的完整性下降.所以,在较低的结晶温度下进行结晶,样品的熔融会表现出双熔融行为.

## REFERENCES

- Doi Y. Microbial Polyester. New York: VCH Publisher, 1990. 1 ~ 5
- Zhang Lianlai (张连来), Deng Xianmo (邓先模). Polymer Bulletin (高分子通报), 1994, (1): 1 ~ 8
- Sharma R, Ray A R. J M S-Rev Macromol Chem Phys, 1995, C35(2): 327 ~ 359
- Xing P X, An Y X, Chen C. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(5): 449 ~ 457
- Akita S, Einaga Y, Miyaki Y. Macromolecules, 1976, (9): 774 ~ 780
- Chen Cheng (陈成). Chinese J Appl Chem (应用化学), 2001, 18(1): 12 ~ 15
- Vilanova P C, Ribas S M. Polymer, 1985, 26(3): 423 ~ 428
- Knox J R. Analytical Calorimetry. Vol 1. New York: Plenum Press, 1958. 45 ~ 50

## ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS AND MELTING BEHAVIOR OF POLY( $\beta$ -HYDROXYBUTYRATE) AND MALEATED POLY( $\beta$ -HYDROXYBUTYRATE)

CHEN Cheng, FEI Bin, PENG Shuwen, ZHUANG Yugang, DONG Lisong, FENG Zhiliu

(State Key Polymer Physics and Chemistry Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** The overall isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB) and maleated PHB with different graft degree were studied by using differential scanning calorimetry (DSC). The Avrami analysis indicates that the introduction of maleic anhydride results in the decrease in the overall crystallization rate of PHB, but does not affect its nucleation mechanism and geometry of crystal growth. The activation energy of the overall crystallization process increases with the increase in graft degree. The phenomenon of multiple melting endotherms is observed, which results from melting and recrystallization during the DSC heating run.

**Key words** PHB, Maleated PHB, Isothermal crystallization, Melting behavior