

成核剂对 PHBV 等温结晶行为的影响*

杨慧丽¹ 刘万军¹ 王 苗² 董丽松¹ 刘景江^{1**}

(¹ 高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)
(² 吉林工业大学应用化学系 长春 130025)

摘 要 用 DSC 方法测定了氮化硼及滑石粉成核剂对(β-羟基丁酸酯-与-β-羟基戊酸酯)共聚物(简称 PHBV)等温结晶行为的影响. 结果表明, Avrami 方程指数 *n*、成核机理、晶体生长方式基本上不受成核剂的影响. 少量的成核剂可使结晶成核自由能降低, 结晶速率加大, 其中氮化硼的效果最为显著.

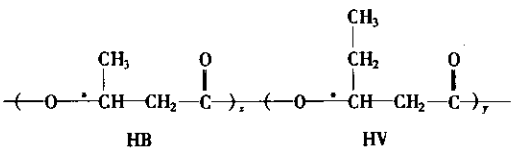
关键词 (β-羟基丁酸酯-与-β-羟基戊酸酯)共聚物, 成核剂, 等温结晶动力学

随着社会的发展, 人们越来越关注废弃塑料引起的“白色污染”问题, 世界各国竞相研制和开发可生物降解的高分子材料. 一类可生物降解的结晶热塑性聚酯——聚羟基烷酸酯 [(Polyhydroxyalkanoates) PHAs] 受到青睐, 其中聚 β-羟基丁酸酯 [(Polyhydroxybutyrate) PHB] 及其共聚物 (β-羟基丁酸酯-与-β-羟基戊酸酯) [Poly (β-hydroxybutyrate-co-β-hydroxyvalerate) PHBV] 共聚物的研究尤其活跃^[1-4], 由于 PHB 比较脆且熔点附近降解比较严重而限制了它的应用. 同 PHB 相比, PHBV 的热稳定性及力学性能比较好, 但结晶速度比较慢, 给其加工带来困难, 因此, 我们研究了成核剂对 PHBV 结晶行为的影响.

1 实验部分

1.1 原材料

PHBV 由中国科学院北京微生物所提供, 平均分子量为 6.06×10^5 , HV 含量为 6.6% (由 ¹H-NMR 在氘代氯仿溶剂中测定), 其结构式如下:



氮化硼由本所稀土开放实验室提供, 纯度为 99.9%, 滑石粉由辽宁海城高级矿石粉厂提供.

1.2 试样制备

将 PHBV 及成核剂按照一定的组成于 Brebender 密炼机中 165℃ 下混炼均匀, 试样的组成及成核剂的粒度见表 1.

Table 1 Composition of PHBVs sample

Sample	Content of nucleating agent (wt%)	Particle size of nucleating agent (μm)
PHBV	0	-
PHBV + BN	1	0.05
PHBV + Talc	1	5.00

PHBV: poly (β-hydroxybutyrate-co-β-hydroxyvalerate)
BN: boron nitride

1.3 等温结晶及熔融

在氮气下用 Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热计测定试样结晶过程热焓 *H* 的变化. 先快速升温至 190℃, 恒温 10 min, 然后以 80 K/min 降至一定温度下等温结晶, 等温结晶完成之后, 再以 10 K/min 从等温结晶温度升至 190℃, 记录结晶熔融曲线.

2 结果与讨论

2.1 平衡熔点的确定

纯的 PHBV 及含有成核剂的 PHBV 的结晶熔融曲线均呈现双熔融的特征, 高熔融温度 *T_m* 与结晶温度 *T_c* 无关, 可能是试样重结晶的熔融, 而低的熔融温度 *T_m* 则与 *T_c* 相关, 随着 *T_c* 的增加, *T_m* 也随之升高. 根据 Hoffman-Weeks 的方法^[5]:

$$T_m = T_m^0(1 - 1/\gamma) + T_c/\gamma \tag{1}$$

式中 γ 为片层增厚因子. 用 *T_m* 对 *T_c* 作图, 然后外推与 *T_m* = *T_c* 相交, 交点即为平衡熔点 *T_m⁰*, 我们得到的 PHBV 的 *T_m⁰* = 187℃ (如图 1), 与 Saghir

* 2000-12-01 收稿, 2001-02-05 修稿; ** 通讯联系人

的结果相一致^[6].

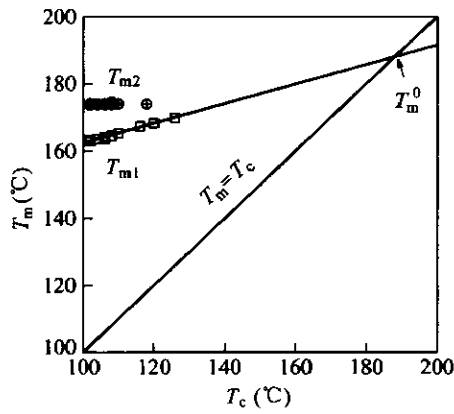


Fig. 1 The plot of T_m as function of T_c for neat PHBV and PHBV added nucleating agent

2.2 等温结晶动力学

高聚合物的等温结晶行为可用 Avrami 理论来描述,在某一时刻 t 的相对结晶度 α 由 DSC 曲线热流速率 $dH(t)/d(t)$ 随时间的变化:

$$\alpha = \frac{X_c(t)}{X_c(t_\infty)} = \int_0^t \frac{dH}{dt} dt / \int_0^\infty \frac{dH(t)}{dt} dt \quad (2)$$

式中 $dH(t)/d(t)$ 是热流速率, α 为时刻 t 的相对结晶度,可用式(3)表示:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (3)$$

式中 n 为 Avrami 指数,与成核机理及晶体生长方式有关, K 为结晶速率常数,式(3)又可表示为:

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = n\lg t + \lg K \quad (4)$$

图 2 是纯的 PHBV 及含成核剂的 PHBV 等温结晶 α 时随时间 t 的变化. 表 2 列出了纯的 PHBV 及含成核剂的 PHBV 在不同的 T_c 下等温结晶的 $t_{\max}$, $t_{1/2}$, $\tau_{1/2}$, ΔH_c 及相对结晶度. 研究成核剂对聚合物结晶影响的方法有很多,最简单的就是测定等温结晶过程的半结晶时间 $t_{1/2}$ (或者 $t_{1/2}$ 的倒数 $\tau_{1/2}$) 和结晶最快的时间 $t_{\max}$. $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 可根据式(5)及式(6)求得. 从表 2 可以看到,无论是含成核剂还是未含成核剂, PHBV 的 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 都随着 T_c 的升高而增加,这可能是由于 T_c 越高,过冷度越低,结晶越不容易的缘故;但在同等条件下, PHBV-BN 的 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 比 PHBV-Talc 的要小,这说明含有 BN 的 PHBV 的结晶速度要比含有 Talc 的 PHBV 结晶快.

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{1/n} \quad (5)$$

$$t_{\max} = [(n-1) / K]^{1/n} \quad (6)$$

另外,也可以用等温结晶过程的 Avrami 方程

中速度常数 K 值来表征聚合物的结晶速度. 从 $\lg[-(\ln(1-\alpha))]-\lg t$ 的直线(见图 3)的斜率和截距可求得 Avrami 指数 n 和速度常数 K (见表 3)从图中可以看到,在很大的相对结晶度范围内,试样都有着良好的线性关系,表明它们的等温结晶行为完全符合 Avrami 方程.

从表 3 可以看到 Avrami 指数 n 在 2.0 ~ 2.9 之间,说明它们的成核和生长方式基本相同. 理论上应为整数,但实际上 n 与 T_c 及热史有关,常呈非整数^[7]. 同一 T_c 下,含有 BN 的 PHBV 的 K

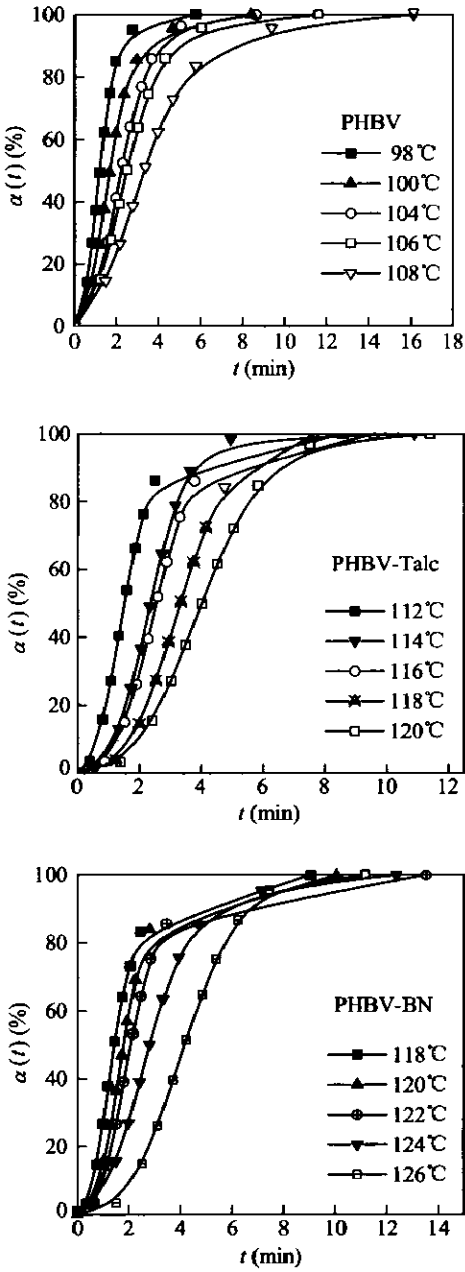


Fig. 2 Relative crystallinity α of PHBV and PHBV with nucleating agent as function of time at different temperatures

Table 2 The effect of nucleating agent on the crystallization of PHBVs

Sample	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\max}$ (min)	$t_{1/2}$ (min)	$\tau_{1/2}$ (min^{-1})	ΔH_c (J/g)	$\alpha(t_{\max})/\alpha(\infty)(\%)$
PHBV	98	1.07	1.24	0.81	62.71	42.8
	100	1.41	1.68	0.60	58.32	38.6
	102	1.90	2.20	0.45	67.13	38.3
	104	2.17	2.51	0.40	68.43	40.8
	106	2.81	3.37	0.30	66.67	38.9
PHBV-Talc	112	1.40	1.54	0.65	69.35	44.1
	114	2.27	2.38	0.42	72.96	45.6
	116	2.45	2.54	0.39	67.26	45.7
	118	3.23	3.36	0.30	68.03	47.3
	120	3.84	4.00	0.25	66.88	45.4
PHBV-BN	118	1.15	1.46	0.68	71.52	34.9
	120	1.61	1.82	0.55	69.42	40.3
	122	1.82	2.10	0.48	70.54	39.2
	124	2.71	2.84	0.35	71.21	47.9
	126	3.95	4.19	0.24	63.57	44.9

Table 3 The effect of nucleating agents on the crystallization parameters of PHBVs

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	$K(\text{min}^{-n})$	$K_g(\text{K}^2) \times 10^{-5}$	$\sigma_c(\text{J/m}^2)$
PHBV	98	2.2	4.6×10^{-1}	5.3	0.030
	100	2.1	2.3×10^{-1}		
	104	2.2	1.2×10^{-1}		
	106	2.0	1.1×10^{-1}		
	108	2.2	7.7×10^{-2}		
PHBV-Talc	112	2.2	2.7×10^{-1}	3.9	0.022
	114	2.8	6.4×10^{-2}		
	116	2.9	4.9×10^{-2}		
	118	2.9	2.0×10^{-2}		
	120	2.8	1.4×10^{-2}		
PHBV-BN	118	2.1	3.0×10^{-1}	3.4	0.019
	120	2.4	1.6×10^{-1}		
	122	2.4	1.1×10^{-1}		
	124	2.6	4.3×10^{-2}		
	126	2.8	1.1×10^{-2}		

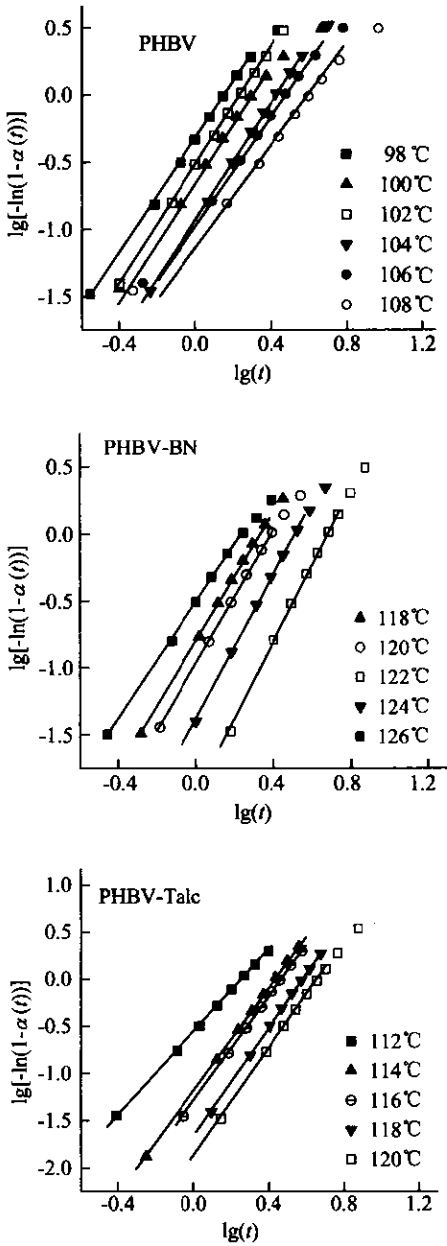


Fig. 3 Plots $\lg [-\ln (1-\alpha(t))]$ versus $\lg t$ for isothermal crystallization of PHBV and PHBV with nucleating agent

$$G = G^0 \left[- \exp \frac{U^*}{R(T_c - T_{\infty})} \right] \exp \left[- \frac{k_g}{T_c \cdot f \cdot \Delta T} \right] \quad (5)$$

式中 G^0 为常数, U^* 是高聚物分子链段运动迁移活化能, R 是气体常数, T_{∞} 是高聚物分子链段运动完全冻结的温度, f 为温度纠正因子, $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$, 这种温度校正对于高过冷度下的结晶现象的描述是十分必要的, k_g 是与能量及结晶

值比含有 Talc 的要大,说明 BN 的成核作用更明显,使 PHBV 的结晶速率更高,这与前述结果相符。
高聚物结晶动力学理论是以高聚物折叠链结晶,成核及沿着径向生长成球晶为基础。球晶的径向生长速率 G 同结晶温度 T_c 以及过冷度 ΔT 的关系式如下^[7]:

生长区域有关的常数,按下式计算:

$$k_g = Zb_0\sigma\sigma_e T_m^0 / \kappa \Delta H_f \quad (6)$$

式中 κ 为 Boltzman 常数, b_0 是结晶表面层分子链的厚度, T_m^0 是高聚物的平衡熔点, ΔH_f 是单位质量高聚物的理论熔融热, σ 和 σ_e 分别为平行和垂直于分子链方向单位面积的界面自由能, Z 是与结晶生长区域有关的系数,对于 I 区和 III 区, $Z = 4$, 对于 II 区, $Z = 2$.

Avrami 方程描述的是整体试样的等温结晶行为,球晶径向生长速率与 n 和 K 之间的关系可用式(7)来描述^[8]:

$$G = CK^{1/n} \quad (7)$$

式中 C 为常数. (5)式与(7)式相结合并以 $\frac{1}{n} \ln K$

$+\frac{U^*}{R(T_c - T_m)}$ 对 $(f \cdot T_c \cdot \Delta T)^{-1}$ 作图可以得到直线(如图 4), 直线的斜率即为 k_g . 然后由 k_g 值及 Organ 和 Barham 的结果^[9]: $U^* = 10.25 \text{ kJ/mol}$, $T_m = -48^\circ\text{C}$, ($\Delta H_f = 1.65 \times 10^8 \text{ J/m}^3$; 当 T_c 小于 130°C 时, 结晶区域为 III 区, $Z = 4$; $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, 结晶表面层的厚度 b_0 可根据文献[10]的方法计算, $b_0 = 0.72 \text{ nm}$. 根据式(6)即可得到 $\sigma\sigma_e$ 值.

为了评估 σ_e 值, σ 值可用下面的经验公式^[11]来得到:

REFERENCES

- 1 Brham P J, Barker P, Organ S J. FEMS Microbiol Rev, 1992, 103: 189 ~ 204
- 2 Bluhm T L, Hamer G K, Marchessault R H, Fyfe C A, Veregin R P. Macromolecules, 1986, 19: 2871 ~ 2879
- 3 Scandola M, Corulli G, Pizzoli M, Gazzano M. Macromolecules, 1992, 25: 1405 ~ 1421
- 4 Bauer H, Barham P J. J Mater Sci, 1988, 26: 241 ~ 252
- 5 Hoffman J D, Weeks J J. J Natl Bur Stds, 1962, 66: 13 ~ 34
- 6 Saghir A, Colin W P, Lidia J N. Polymer, 1992, 33: 117 ~ 126
- 7 Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I. Treatise on Solid State Chemistry. New York: Plenum Press, 1976. 497 ~ 529
- 8 Liu J J, Tang G B, Qu G J, Zhou H R, Guo Q P. Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学学报), 1992, 9(6): 26 ~ 30
- 9 Liu Tianxi(刘天锡). Crystallization Kinetics of Poly(aryl ether Ketone)s. Doctor Thesis(博士论文). Changchun Institute of Applied Chemistry(长春应用化学研究所), 1999. 169 ~ 171
- 10 Organ S J, Barham P J. J Mater Sci, 1991, 26: 1368 ~ 1374
- 11 Layrutz J I, Hoffman J D. J Appl Phys, 1973, 44: 4340 ~ 4349
- 12 Hoffman J D, Miller R L, Marand H, Roitman D B. Macromolecules, 1992, 25: 1992 ~ 2005

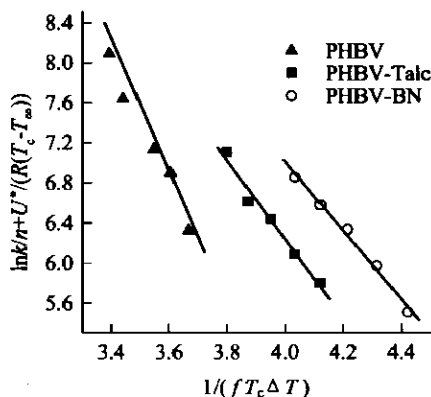


Fig. 4 Plots of $\frac{1}{n} \ln K + \frac{U^*}{R(T_c - T_m)}$ as function of $1/(fT_c \Delta T)$ for PHBV and PHBV with nucleating agent

$$\sigma = \beta(\Delta H_f)(a_0 b_0) \quad (8)$$

对于常数 β 有两种选择, 如果高聚物为聚酯, 则 $\beta \approx 0.25$, 如果高聚物为聚烯烃, 则 $\beta \approx 0.1$ ^[12]. 在式(8)中 $\beta \approx 0.25$, 得到 $\sigma = 3.0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$, 从而得到 σ_e . 所测得的 k_g 及 σ_e 的值列于表 2. 从表 2 可以看到, 纯的 PHBV 的 σ_e 最大, 而含有 BN 的 PHBV 的 σ_e 最小.

综上所述, 氮化硼及滑石粉作为成核剂加入到 PHBV 中, 提高了 PHBV 的结晶速率, 降低了 PHBV 的结晶成核自由能.

EFFECT OF NUCLEATING AGENT ON THE ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF PHBV

YANG Huili¹, LIU Wanjun¹, WANG Zhuo², DONG Lisong¹, LIU Jingjiang¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Department of Applied Chemistry, Jilin University of Technology, Changchun 130025)

Abstract The crystallization behavior of PHBV, poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate), with nucleating agents under isothermal conditions was investigated. A differential scanning calorimeter was used to monitor the crystallization process from the melt. During isothermal crystallization, the dependence of relative degree of crystallinity on time was described by the Avrami equation. It has been shown that the addition of BN and Talc causes a considerable increase in the overall crystallization rate of PHBV but does not influence the Avrami exponent n , mechanism of nucleation and spherulite growth mode of PHBV. A little of nucleating agent will increase the crystallization rate and decrease the fold surface free energy σ_e , remarkably. The effect of BN is more significant than that of Talc.

Key words PHBV, Nucleating agent, Isothermal crystallization