

聚乳酸的非等温结晶行为

边新超^{a,b} 冯立栋^{a,b*} 陈志明^b 陈学思^{a,b}

(^a中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;

^b浙江海正生物材料股份有限公司 浙江 台州 318000)

摘 要 用差示扫描量热法(DSC)研究聚乳酸(PLA)从熔体及玻璃态为初始条件下的非等温结晶行为,采用 Ozawa 方程、Mo 法、Khanna 法和 Kissinger 法对结晶动力学参数进行计算处理。实验结果表明,这几种方法均适合处理 PLA 的非等温结晶过程,而 Khanna 法提出的结晶速率系数(CRC)能够方便地评价 PLA 相对结晶速率的大小。PLA 从玻璃态升温结晶比从熔体降温结晶容易得多,升温过程有利于晶核生成,而降温有利于晶体生长。升温结晶时,升温速率 2.0 °C/min 时,结晶焓(ΔH_c)达到最大为 27.1 J/g。从熔体等速降温过程中,随着冷却速率的降低 ΔH_c 单调增加,冷却速率为 0.25 °C/min 时 ΔH_c 增加到 28.3 J/g。在较低温度下从玻璃态结晶,主要表现为异相成核的二维生长方式。在较高的温度下从玻璃态升温结晶及从熔体冷却结晶时,均以相成核的三维生长方式结晶为主。与升温过程相比,冷却不利于晶核的生成,所以导致冷却过程总体 ΔH_c 偏低,扩散活化能偏大。

关键词 聚乳酸;非等温结晶;Ozawa 方程;Khanna 法;聚合物熔体;玻璃态

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)07-0766-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.07.150384

聚乳酸(PLA)日益成为应用广泛的绿色高分子材料,具有通用高分子材料的基本特征,可以采用注射、挤出等不同方式加工制成纤维、膜、棒、块、板等,可用于纺织、包装、一次性容器等各种民用、工业应用和医疗等特殊领域^[1-4]。PLA 的结晶性能对其应用和存储等性能影响较大,因此提高 PLA 的结晶性能,不但能延长它的存储时间,而且能够改善其力学和耐热性能,扩大其应用范围^[5]。然而 PLA 是一种结晶缓慢的材料^[6],结晶性能较差,在通常的加工条件下不易形成结晶,所以有必要对其各种条件下的结晶行为进行研究。

聚合物的结晶分为等温及非等温两类结晶过程。关于 PLA 结晶的报道,多为不同成核剂对结晶的促进作用、不同温度以及应力作用下的晶体结构的研究^[7-18],非等温结晶过程是指在变化的温度场下的结晶过程,根据温度场的变化规律,可分为等速升、降温过程。与等温法相比,非等温结晶更接近实际生产过程,在实验上较容易实现,理论上可获得较多的信息,可以研究整个结晶区域的结晶行为。但非等温结晶动力学过程较复杂,目前理论及数据处理方法有十多种,如 Avrami 模型、Ozawa 模型、Mo 模型、Nakamura、Jeziomy 模型、Ziabicki 模型、Khanna 法、Kissinger 和 Vyazovkin 等模型,每个模型都有其适用的聚合物体系,也有不适用的聚合物体系。但尚无一种令人满意的方法,因此有必要对这些方法进行比较,以期找到适用于 PLA 的处理方法。

本文采用差示扫描量热法(DSC)研究 PLA 的非等温结晶行为和动力学过程,发现 PLA 的升温结晶和冷却结晶的机理有所不同,这种差异性不仅能够对 PLA 加工成型后再结晶处理技术提供理论支持,还能够广泛应用于聚合物的后结晶处理过程中。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Q10 型差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 仪器公司)。聚 L-乳酸(PLA),浙江海正生物材料股份有限

公司,粘均分子量 52 kg/mol,测定方法:乌式粘度计,溶剂为三氯甲烷(分析纯),浓度 1 g/L,温度(25 ± 0.1) °C,计算公式为: $[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} M_v^{0.73}$ ^[19]。

1.2 非等温结晶过程

所有的测试均是在 DSC 上进行的,用空铝坩埚作参比,用高纯度钢进行温度和热焓校正,样品用量 5 ~ 10 mg,压入密闭铝坩埚中。

等速降温:在 N₂ 气保护下,快速升温至 190 °C,保持 3 min,快速冷却到 160 °C,保持 3 min,然后等速降温至 30 °C,降温速率为:0.25 ~ 2.00 °C/min,间隔为 0.25 °C/min。

等速升温:在 N₂ 气保护下,快速升温至 190 °C,保持 3 min,快速冷却到 30 °C,保持 3 min,然后以等速升温至 190 °C,升温速率分别为:0.25 ~ 8.0 °C/min,间隔为 0.25 °C/min。

由上述方法得到两组 PLA 的 DSC 曲线,由此可对 PLA 的非等温结晶动力学过程进行解析,得到各种结晶动力学参数。

2 结果与讨论

2.1 PLA 的非等温 DSC 曲线

用 DSC 法研究 PLA 的非等温结晶动力学过程,不同的冷却速率下结晶所得到的 DSC 曲线如图 1 所示,不同升温速率下结晶所得到的 DSC 曲线如图 2 所示。PLA 从熔体冷却结晶比较困难,而从玻璃态升温结晶要容易得多。当 PLA 从熔体冷却结晶时,冷却速率 ≥ 2.0 °C/min 时,没有出现结晶形成无定形的 PLA 材料,要想通过降温结晶必须降低冷却速率,当冷却速率降至 1.0 °C/min 时才有明显的晶体生成。当 PLA 从玻璃态等速升温时,当升温速率为 8 °C/min 时,仍会有少量的结晶生成,可见 PLA 从玻璃态升温结晶相对于从熔体冷却结晶要容易得多。

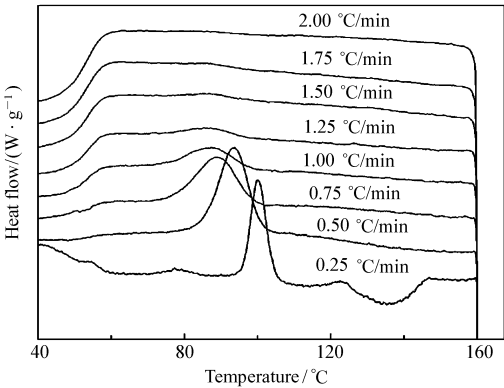


图 1 PLA 从熔体等速冷却的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves at different cooling rates from the melted state for PLA

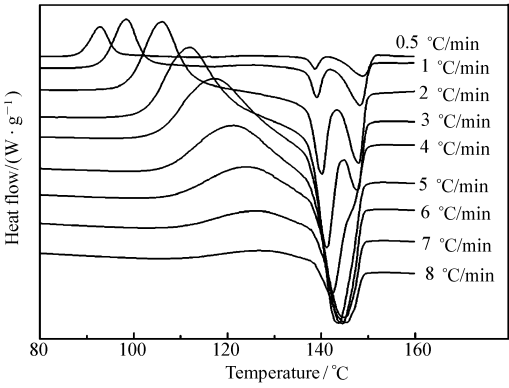


图 2 PLA 从玻璃态等速升温的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves at various heating rates from the glass state for PLA

不同升、降温速率下的结晶焓如表 1 所示。从熔体等速降温过程中,随着冷却速率的降低结晶焓单

表 1 不同升降温速率下聚乳酸的结晶焓比较

Table 1 Enthalpy of crystallization of PLA(ΔH_c) at different cooling or heating rates(φ)

φ(cooling)/ (°C·min ⁻¹)	ΔH _c /((J·g ⁻¹)	Φ(heating)/ (°C·min ⁻¹)	ΔH _c /((J·g ⁻¹)	Φ(heating)/ (°C·min ⁻¹)	ΔH _c /((J·g ⁻¹)	Φ(heating)/ (°C·min ⁻¹)	ΔH _c /((J·g ⁻¹)
0.25	28.3	0.25	20.1	1.5	26.8	4.0	21.1
0.50	23.8	0.50	23.8	2.0	27.1	5.0	14.4
0.75	11.6	0.75	24.8	2.5	26.3	6.0	9.2
1.00	1.25	1.00	26.5	3.0	25.0	7.0	3.1
4.2	1.1	1.25	26.5	3.5	22.1	8.0	1.8

调增加,当冷却速率至 $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时才有明显的晶体生成,结晶焓(ΔH_c)为 4.2 J/g ,而冷却速率至 $0.25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时 ΔH_c 增加到 28.3 J/g 。虽然从熔体结晶可以达到较高的结晶度,但因为冷却时间太长在工业上耗时耗能,成本太高,对生产不利。而从玻璃态等速升温过程中, ΔH_c 随着升温速率增加先增加而后趋于平缓,最后减少,当升温速率为 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, ΔH_c 达到最大为 27.1 J/g 。据此可以判断,当PLA降温时不利于结晶的生成,升温有利于结晶,这与等温结晶结果是一致的^[20],当为改善PLA的性能而要求PLA产品达到一定的结晶度时,最好采用降温后再升温结晶的处理方式,以有利于其结晶的生成。

2.2 Ozawa 分析方法

Ozawa 基于 Evans 理论,从高聚物结晶成核和生长出发,导出了等速升温(或降温)的结晶动力学方程:

$$1 - X(T) = \exp\left(-\frac{P(T)}{\phi^m}\right)$$

式中, $X(T)$ 为温度 T 时的结晶度, ϕ 为升温或降温速率, m 是 Ozawa 指数, $P(T)$ 与成核方式、成核速率、晶核的生长速率等因素有关,是温度的函数,当采用等速方法时, $P(T)$ 称为冷却函数,Ozawa 方程可写成如下的线性形式:

$$\lg[-\ln(1 - X(T))] = \lg P(T) - m \lg \phi$$

在一定温度下,以 $\lg[-\ln(1 - X(T))]$ 对 $\lg \phi$ 作图得一条直线,斜率为 $-m$,截距为 $\lg P(T)$,图3和图4分别为PLA从玻璃态等速升温 and 从熔体等速降温时, $\lg[-\ln(1 - X(T))]$ 与 $\lg \phi$ 的关系图,这些直线有较好的线性相关性,说明在较宽的温和和相对结晶度范围内,PLA的非等温结晶过程都能很好地符合 Ozawa 方程。由直线斜率可计算 Ozawa 指数 m ,由不同温度下的截距 $\lg[P(T)]$,可求得结晶函数 $P(T)$ 。利用整个温度下的 $P(T)$ 作图可得结晶函数 $P(T)$ 和 T 的关系。

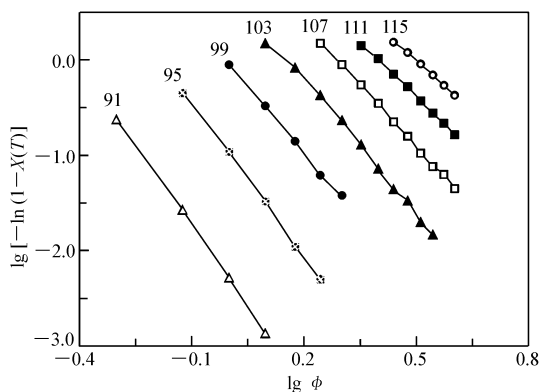


图3 等速升温结晶时 $\lg[-\ln(1 - X(T))]$ 与 $\lg \phi$ 的关系

Fig. 3 Plots of $\lg[-\ln(1 - X(T))]$ versus $\lg \phi$ at different heating rates from glass state of PLA

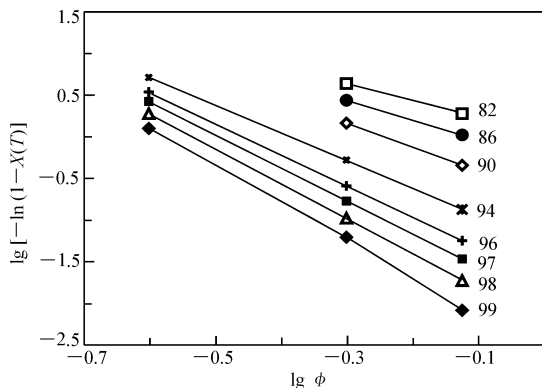


图4 等速降温结晶时 $\lg[-\ln(1 - X(T))]$ 与 $\lg \phi$ 的关系

Fig. 4 Plots of $\lg[-\ln(1 - X(T))]$ versus $\lg \phi$ at different cooling rates from melted state of PLA

等速升温时,结晶函数 $P(T)$ 随温度的升高而升高,而 Ozawa 指数 m 随温度的升高而降低。随着结晶温度的升高,成核速率加快,和时间维数的相关性越来越小,因此 m 会趋于减小。等速降温时,情况相反,结晶函数 $P(T)$ 随温度的升高而降低,而 m 变化趋势随温度的升高而升高。随着结晶温度的降低,结晶速率降低,和时间维数的相关性越来越大, m 趋于升高。PLA非等温的 $P(T)$ 函数及 Ozawa 指数 m 与温度的关系如图5、图6和图7所示。从玻璃态结晶的 $P(T)$ 函数要远远大于从熔体非等温结晶的,而 m 也一样的趋势,从玻璃态所得到的 m 要大于从熔体结晶的,这和等温结晶的结果是一致的。等温结晶时,从玻璃态在整个结晶区间,结晶速率都受生长控制,从熔体冷却结晶时,低温时受生长过程控制,在高温时受成核过程控制^[20]。

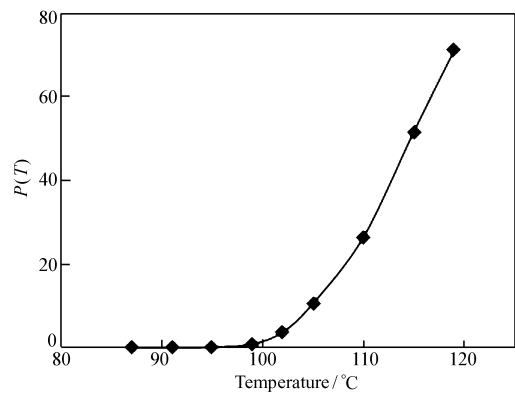


图 5 等速升温时 $P(T)$ 和 T 的关系

Fig. 5 Plot of $P(T)$ versus T obtained from heating process

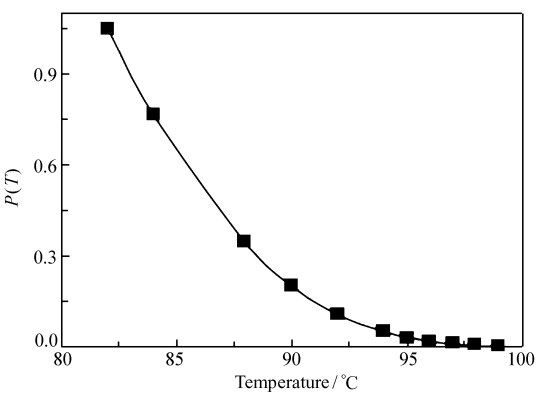


图 6 等速降温时 $P(T)$ 和 T 的关系

Fig. 6 Plot of $P(T)$ versus T obtained from cooling process

高分子结晶过程分为晶核形成和晶体生长两步,结晶的成核分为均相成核和异相成核,均相成核是由高分子链段靠热运动形成有序排列的链束为晶核,异相成核则以外来的杂质、未完全熔融的残余结晶聚合物、分散的小颗粒固体物质或容器的壁为中心,吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。因此均相成核有时间依赖性,时间维数为 1,而异相成核与时间无关,其时间维数为零。Ozawa 指数 m 与 Avrami 指数 n 类似^[21],也与成核的机理和生长方式有关,等于生长的空间维数和成核过程的时间维数之和。由图 7 表明,从玻璃态等速升温时,在较低的温度下, m 值较低,主要表现为异相成核的二维生长方式结晶。从玻璃态等速升温结晶在较高的温度下,及从熔体非等温结晶时, m 值较高均在 4 附近。说明这种条件下非等温结晶时,主要是以均相成核的三维生长方式结晶。

2.3 Mo 方法

莫志深等^[22-23]将 Ozawa 方程和 Avrami 方程联合起来,得到: $\lg \phi = \lg F(T) - a \lg t$,式中: ϕ 为加热 (或冷却) 速率,表示单位结晶时间里达到一定的结晶度所需的升温 (或降温) 速率, $F(T) = [\frac{P(T)}{Z}]^{\frac{1}{m}}$,

它的单位是 $(K \cdot \min^{-1})$, $t = \frac{|T - T_0|}{\phi}$ (T_0 为 $t = 0$ 时的温度), $a = \frac{n}{m}$, n 为非等温结晶过程中的表现

Avrami 指数, m 为非等温结晶过程中的 Ozawa 指数。在某一相同的结晶度下,以 $\lg \phi$ 对 $\lg t$ 作图,斜率为 $-a$,截距为 $\lg [F(T)]$,用 $F(T)$ 表示结晶速率的快慢, $F(T)$ 越大,体系的结晶速率越低, $F(T)$ 的物理意义为对某一聚合物结晶体系在单位时间内,要达到某一结晶度必须选取的冷却 (或加热) 速率值。图 8 和图 9 分别为等速升温 and 降温结晶时 $\lg \phi$ 对 $\lg t$ 的关系图, $\lg \phi$ 对 $\lg t$ 有较好的线性相关性,表明 Mo 方法也适合处理 PLA 的非等温结晶动力学过程。表 2 为在不同的相对结晶度下的非等温结晶动力学参数。升温结晶时 $F(T)$ 明显大于冷却结晶的,表明在达到某一相对结晶度的条件下,冷却结晶的相对结晶速率要大于升温结晶的,升温结晶时的 a 值要大于降温结晶的,因为从玻璃态结晶时更有利于晶核的生成。虽然冷却时不利于晶核的生成,但是一旦生成晶核后,冷却结晶要比熔融结晶的相对速率要快。

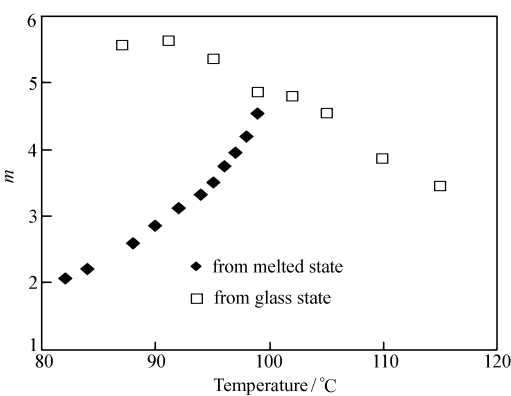


图 7 PLA 从熔体和玻璃态结晶时 Ozawa 指数 (m) 和结晶温度 (T) 的关系

Fig. 7 Relationships between Ozawa exponents (m) and crystallization temperature (T) when crystallization of PLA from melted and glass state

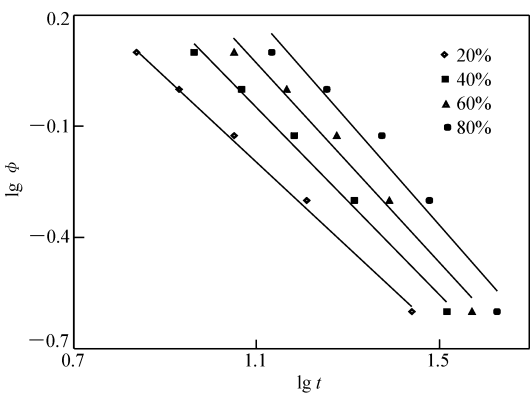
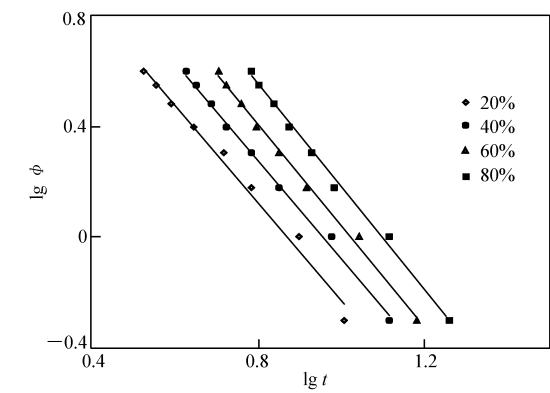


图 8 非等温升温结晶时 $\lg \phi$ 与 $\lg t$ 关系曲线

Fig. 8 Plots of $\lg \phi$ versus $\lg t$ for PLA during heating crystallization

图 9 非等温冷却结晶时 $\lg \phi$ 与 $\lg t$ 关系曲线

Fig. 9 Plots of $\lg \phi$ versus $\lg t$ for PLA during cooling crystallization

表 2 在不同的相对结晶度下的非等温结晶动力学参数				
Table 2 Non-isothermal crystallization kinetic parameters at different relative degrees of crystallinity				
$X(T)/\%$	Heating crystallization		Cooling crystallization	
	$F(T)/(K \cdot \min^{-1})$	a	$F(T)/(K \cdot \min^{-1})$	a
20	35.8	1.79	11.9	1.15
40	52.2	1.80	22.0	1.12
60	74.8	1.83	36.4	1.35
80	103.1	1.84	58.0	1.42

2.4 结晶速率

Khanna 提出了一个表征结晶速率的新参数,叫结晶速率系数(Crystallization Rate Coefficient,CRC),定义为: $\Delta\phi/\Delta T_c$,对于以不同速率降温(或升温)的高聚物试样,以冷却(或加热)速率(ϕ)对结晶峰温度(T_c)作图,其斜率($\Delta\phi/\Delta T_c$)越大,试样的结晶速率越快。

如图 10 所示,对数据点进行二次曲线拟合,从玻璃态升温结晶时,相关性系数 $R^2 = 0.9997$,而从熔体降温时,相关性系数 $R^2 = 0.92$ 。对所得到的二次曲线进行微分,得到两个线性方程:

从玻璃态: $d\phi/dT_c = 0.0028T_c + 0.4423$;
从熔体: $d\phi/dT_c = 0.0058T_c - 1.1475$ 。

所以可用这种方法研究 PLA 在不同温度下的结晶速率,如表 3 所示。降温过程随着温度降低反应速率加快,升温过程随着温度升高反应速率加快。在温度 $< 89\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结晶时,从熔体冷却的结晶速率大于从玻璃态升温的,当温度 $> 89\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结晶时,从玻璃态升温的结晶速率大于从熔体冷却的。其原理仍然归结为结晶的成核和生长速率的矛盾统一的结果,从玻璃态结晶有利于成核,从熔体结晶有利于晶体的生长。

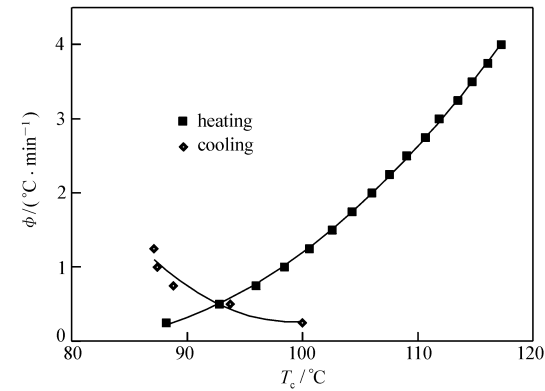


图 10 升降温速率(ϕ)与结晶峰温度(T_c)关系

Fig. 10 Plots of rates of heating or cooli

表 3 结晶速率系数(CRC)与结晶峰温度(T_c)的关系					
Table 3 Relationship between crystallization rate coefficient(CRC) and temperatures of crystallization peak(T_c)					
Cooling	$T_c/^{\circ}\text{C}$	< 89		$89 \sim 100$	
	CRC	0.26		0.04	
Heating	$T_c/^{\circ}\text{C}$	< 93	$93 \sim 96$	$96 \sim 100$	> 100
	CRC	0.05	0.08	0.11	0.17

对 PLA 这种结晶度较低较难结晶的高分子而言,结晶速率的研究具有相对重要的意义。由于 PLA 的结晶度相对较低,而且结晶温度区间较大,导致结晶峰较为平缓,所以确定诱导时间时常有较大的随机性,也就是说结晶的起始温度有时不容易准确确定,而且应用其它的一些动力学方法时,数据的处理量非常庞大。所以用结晶速率系数来评价不同的 PLA 试样的结晶速率时,具有更为现实的意义,其数据处理比较简单,结晶峰温度也易于准确确定。结晶速率系数适合于评价 PLA 相对结晶速率的大小。

2.5 PLA 的结晶扩散活化能

Kissinger 法求解结晶扩散活化能,对于 n 级的化学反应,当反应速率与温度的关系符合 Arrhenius 方程时,可得到下式:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_d} - \ln [g(X)] - \frac{E_d}{RT_p}$$

式中, ϕ 表示升温速率, A 为 Arrhenius 方程的指数前因子, E_d 为结晶扩散活化能, R 为气体常数, T_p 为结晶峰的最大值对应的温度, $g(X)$ 为转化率的函数。Kissinger 方程也常用下面的形式表示:

$$d(\ln \frac{\phi}{T_p^2})/d(\frac{1}{T_p}) = -\frac{E_d}{R}$$

由 $\ln \frac{\phi}{T_p^2}$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图,如图 11 所示。根据 $\ln \frac{\phi}{T_p^2}$ 和

$\frac{1}{T_p}$ 的线性关系可求出 E_d ,如表 4 所示。在升温的过程中, E_d 随着升温速率的提高而降低,在降温过程中, E_d 随着升温速率的提高而升高。总体表现为升温时的 E_d 要略小于冷却结晶的,当升温或降温速率为 $0.25 \sim 1.25 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$,降温 and 升温的 E_d 分别为 2.02 和 1.93 kJ/mol 。因为升温有利于晶核的生成,降温不利于晶核的生成,因而 E_d 不同。

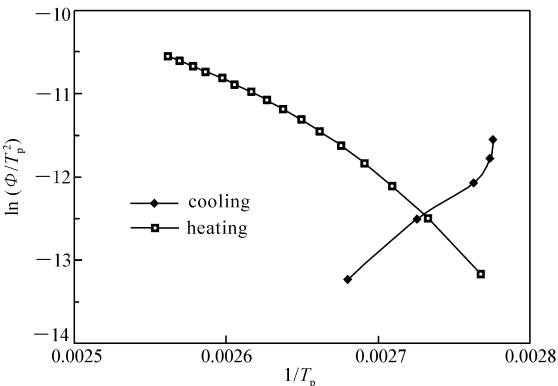


图 11 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系图
Fig. 11 Plots of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$

表 4 结晶扩散活化能 (E_d) 与升降温速率关系
Table 4 Data of E_d at different cooling and heating rates

Cooling rate/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$E_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Heating rate/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$E_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.25 ~ 1.25	2.02	0.25 ~ 1.25	1.93
		1.25 ~ 4.00	1.11

3 结 论

利用非等温 DSC 研究了 PLA 结晶动力学过程,与等速降温法比较,等速升温法在较宽的升温速率范围内可以引起 PLA 产生结晶,可选择较大的升温速率。因此,当为改善 PLA 的性能而要求 PLA 产品达到一定的结晶度时最好采用降温后再升温结晶的处理方式,有利于其结晶的生成。

PLA 从玻璃态升温过程有利于晶核的生成,从熔体降温不利于晶核的生成,但有利于晶体的生长。当 PLA 冷却结晶时,冷却速率 $\phi \geq 2.0 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,形成无定形材料,要想通过降温结晶必须降低冷却速率。PLA 从玻璃态升温结晶比从熔体降温结晶要容易,当升温结晶时,升温速率为 $8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,仍会有少量的结晶生成。从熔体等速降温过程中,随着冷却速率的降低, ΔH_c 单调增加。而从玻璃态等速升温过程中, ΔH_c 随着升温速率增加先增加而后减少,当升温速率 $2.0 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, ΔH_c 达到最大值为 27.1 J/g 。所以,PLA 降温时不利于结晶的生成,升温有利于结晶。

从玻璃态等速升温时,在较低的温度下, m 值较低,主要表现为异相成核的二维生长方式结晶。从玻璃态等速升温结晶在较高的温度下及从熔体降温结晶时, m 值均在 4 附近,此时主要是以均相成核的三维生长方式结晶。升温结晶时 $F(T)$ 明显大于冷却结晶的,表明在达到某一相对结晶度的条件下,冷却结晶的相对结晶速率要大于升温结晶的。从玻璃态升温结晶更有利于晶核的生成。虽然冷却时不利

于晶核的生成,一旦生成晶核后,要达到某一相对结晶度冷却结晶要比熔融结晶速率要快。在升温的过程中,扩散活化能随着升温速率的提高而降低,在降温过程中,扩散活化能随着升温速率的提高而升高。总体表现为升温时的活化能要小于冷却结晶的。

结晶速率系数(CRC)用于研究 PLA 在不同温度下的结晶速率,在低温($<89\text{ }^{\circ}\text{C}$)结晶时,从熔体冷却的结晶速率大于从玻璃态升温的;在高温($>89\text{ }^{\circ}\text{C}$)结晶时,从玻璃态升温的结晶速率大于从熔体冷却的。CRC 适宜于评价 PLA 结晶速率的大小,其数据处理相对比较简单,结晶峰温度也易于准确确定。

参 考 文 献

- [1] ZHUO Renxi, YIN Chao, WU Yingnan, *et al.* Synthesis and Degradation Behavior of Poly(*DL*-lactide) for Ophthalmic Application[J]. *Chinese J Appl Chem*, 1997, **14**(2):102-104 (in Chinese).
卓仁禧,尹超,吴颖楠,等. 聚乳酸眼科植入材料的制备及其降解性能[J]. *应用化学*, 1997, **14**(2):102-104.
- [2] Eling B, Gogolewski S, Pennings A J. Biodegradable Materials of Poly(*L*-lactic acid): 1. Melt-Spun and Solution-Spun Fibres[J]. *Polymer*, 1982, **23**(11):1587-1593.
- [3] Pennings J P, Dijkstra H, Pennings A J. Preparation and Properties of Absorbable Fibres from *L*-lactide Copolymers[J]. *Polymer*, 1993, **34**(5):942-951.
- [4] LI Xiaohong, YUAN Minglong, HAO Jianyuan, *et al.* Progress and Prospects on the Academic Research and Industrial Application of Biodegradable Polymers[J]. *Polym Bull*, 2008, **52**(8):109-122 (in Chinese).
李孝红,袁明龙,郝建元,等. 生物降解聚合物的研究和产业化进展及展望[J]. *高分子通报*, 2008, **52**(8):109-122.
- [5] Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid)[J]. *J Polym Environ*, 2001, **9**(2):63-84.
- [6] Tsuji H, Ikada Y. Properties and Morphologies of Poly(*L*-Lactide): 1. Annealing Condition Effects on Properties and Morphologies of Poly(*L*-Lactide)[J]. *Polymer*, 1995, **36**(14):2709-2716.
- [7] Hernández-Sánchez F, Molina-Mateo J, Romero Colomer F J, *et al.* Influence of Low-Temperature Nucleation on the Crystallization Process of Poly(*L*-lactide)[J]. *Biomacromolecules*, 2005, **6**(6):3283-3290.
- [8] REN Jie, YANG Jun, REN Tianbin. Review of the Crystallization Behavior of Biodegradable PLA[J]. *Polym Bull*, 2006, **12**:51-56 (in Chinese).
任杰,杨军,任天斌. 生物可降解材料聚乳酸结晶行为研究进展[J]. *高分子通报*, 2006, **12**:51-56.
- [9] HE Yong, GAO Zhaofen, XIN Yan, *et al.* Crystallization Behavior of Poly(*L*-lactide)[J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2006, **27**(4):745-748 (in Chinese).
何勇,高兆芬,辛燕,等. 左旋聚乳酸的结晶行为研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, **27**(4):745-748.
- [10] Pluta M, Galeski A. Crystalline and Supermolecular Structure of Poly Lactide in Relation to the Crystallization Method[J]. *Appl Polym Sci*, 2002, **86**(6):1386-1395.
- [11] Li L B, Zhong Z Y, de Jeu W H, *et al.* Crystal Structure and Morphology of Poly(*L*-lactide-*b*-*L*-lactide) Diblock Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(23):8641-8646.
- [12] Abe H, Harigaya M, Kikkawa Y, *et al.* Crystal Growth and Solid-State Structure of Poly(lactide) Stereocopolymers[J]. *Biomacromolecules*, 2005, **6**(1):457-467.
- [13] Huang J, Melissa S L, Runt J. Crystallization and Microstructure of Poly(*L*-lactide-*co*-meso-lactide) Copolymers[J]. *Macromolecules*, 1998, **31**(8):2593-2599.
- [14] LI Xungang. Influence of Two Nucleating Agent on Crystallization Properties of Poly(lactic acid)[J]. *Polym Addit*, 2014, **3**:6-12 (in Chinese).
李训刚. 两种成核剂对聚乳酸结晶性能的影响[J]. *聚合物与助剂*, 2014, **3**:6-12.
- [15] HUANG Weijiang, QIN Shuhao, ZHANG Kai, *et al.* Research Progress on Improvement of Polylactic Acid Crystallization Behavior by Nucleating Agent[J]. *China Plast Ind*, 2013, **41**(1):12-17 (in Chinese).
黄伟江,秦舒浩,张凯,等. 成核剂改善聚乳酸结晶行为的研究进展[J]. *塑料工业*, 2013, **41**(1):12-17.
- [16] XU Yang, SUN Zhidan, CHEN Xiaolang, *et al.* Effect of Crystallization Temperature on Crystal Modifications and Crystallization Morphology of Poly(*L*-lactic Acid)[J]. *J Funct Mater*, 2012, **43**(16):2138-2141 (in Chinese).
徐阳,孙志丹,陈晓浪,等. 结晶温度对左旋聚乳酸的晶体改性和晶体形貌的影响[J]. *功能材料*, 2012, **43**(16):2138-2141.
- [17] CHENG Haibo, CHEN Xuesi, XIAO Haihua, *et al.* Promotion of Crystallization in Linear Polylactide by Multiarm-polylactide[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(7):754-758 (in Chinese).
程海波,陈学思,肖海华,等. 多臂聚乳酸对线型聚乳酸结晶的促进作用[J]. *应用化学*, 2010, **27**(7):754-758.
- [18] CHEN Xiaolang, XU Yang, SUN Zhidan, *et al.* Effect of Drawing Temperature on Structure and Properties of α' -Phase of Poly(lactic acid)[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(6):775-782 (in Chinese).
陈晓浪,徐阳,孙志丹,等. 拉伸温度对 α' -型聚乳酸结构与性能的影响[J]. *化学学报*, 2012, **70**(6):775-782.

- [19] Nijenhuis A J, Grijpma D W, Pennings A J. Lewis Acid-Catalyzed Polymerization of *L*-Lactide-Kinetics and Mechanism of the Bulk-Polymerization[J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(24):6419-6424.
- [20] FENG Lidong, GAO Zhantuan, BIAN Xinchao, *et al.* Isothermal Crystallization Kinetics of Polylactic Acid from Different Initial States[J]. *J Funct Polym*, 2009, **22**(2):144-147(in Chinese).
冯立栋, 高战团, 边新超, 等. 不同初始条件下聚乳酸的等温结晶动力学[J]. 功能高分子学报, 2009, **22**(2):144-147.
- [21] TIAN Yi, QIAN Xin. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(Lactide) Plasticized with Poly(ethylene glycol)[J]. *Polyester Ind*, 2007, **20**(2):15-18(in Chinese).
田怡, 钱欣. 聚乙二醇增塑聚乳酸的非等温结晶动力学研究[J]. 聚酯工业, 2007, **20**(2):15-18.
- [22] LIU Jieping, MO Zhishen, QI Yuchen, *et al.* Kinetics of Non-Isothermal Crystallization of PEO/PBHE Blends[J]. *Acta Polym Sin*, 1993, **1**:1-6(in Chinese).
刘结平, 莫志深, 綦玉臣, 等. 聚氧化乙烯(PEO)/聚双酚 A 羟基醚(PBHE)共混体系的非等温结晶动力学[J]. 高分子学报, 1993, **1**:1-6.
- [23] MO Zhishen. A Method for the Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Polymers[J]. *Acta Polym Sin*, 2008, **7**:656-661(in Chinese).
莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]. 高分子学报, 2008, **7**:656-661.

Non-Isothermal Crystallization Behavior of Polylactide

BIAN Xinchao^{a,b}, FENG Lidong^{a,b*}, CHEN Zhiming^b, CHEN Xuesi^{a,b}

(^aKey Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bZhejiang Hisun Biomaterials Limited Corporation, Taizhou, Zhejiang 318000, China)

Abstract The non-isothermal crystallization behavior of polylactide (PLA) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), including heating from glass state and cooling from melted state for the PLA polymer. Crystallization kinetic parameters were calculated using Ozawa equation, Mo method, Khanna law and Kissinger method. These methods are all suitable for handling non-isothermal crystallization process of PLA. The crystallization rate coefficient (CRC) proposed by Khanna can easily evaluate the relative crystallization rate of PLA. In contrast to the cooling process from melted state, the heating process of PLA from glass state stimulates crystal nucleus generation, while cooling process is conducive to the growth of crystals. When the heating rate is at 2.0 °C/min, crystallization enthalpy (ΔH_c) reaches the maximum of 27.1 J/g. When the crystallization starts from the melted state, ΔH_c increases with the decreasing cooling rate. The cooling rate is lowered to 0.25 °C/min, and ΔH_c is increased to 28.3 J/g. At a lower temperature, the process of crystallization from the glass state, is mainly heterogeneous nucleation of two-dimensional crystal growth pattern. At higher temperature, crystallization from the glass state and melted polymer largely attributes to the homogeneous nucleation for three-dimensional growth pattern. Compared with the heating process, the cooling process is not conducive to the formation of crystal nucleus, so that in the cooling process ΔH_c is much lower, and the diffusion activation energy is a little higher than that in the heating process.

Keywords polylactide; non-isothermal crystallization; Ozawa equation; Khanna method; polymeric melted state; glass state