

冷却速率对聚乙醇酸性能的影响

孙苗苗^{1,2}, 孙小杰¹, 王荣¹, 江猛¹

(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211; 2. 清华大学, 北京 100084)

摘要: 采用不同的冷却方式制备聚乙醇酸(PGA)薄膜, 研究不同冷却速率对PGA薄膜结晶性能、热力学性能、光学性能、力学性能的影响。结果表明: 随着冷却速率的增加, PGA薄膜的结晶度下降。采用水冷时, 薄膜结晶度为20.8%; 200℃恒温冷却时, 薄膜结晶度为43.9%。随着冷却速率的降低, PGA的结晶形貌从点状到针状到多层叠加。随着冷却速率的增加, 薄膜的透光率从56.9%提高至85.3%, 雾度从85.9%降低至9.2%, 断裂伸长率显著提高, 达到760%。随着结晶度由20.8%提高至43.9%, 阻水阻氧性能得到改善, 透水率从1.7 g/(m²·d)降低至0.5 g/(m²·d), 透氧率从1.3 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)降低至0.4 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)。

关键词: 聚乙醇酸; 透光性; 拉伸性能; 结晶度

中图分类号: TQ322.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0123-04

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.023

Effect of Cooling Rate on Property of Polyglycolic Acid

SUN Miaomiao^{1,2}, SUN Xiaojie¹, WANG Rong¹, JIANG Meng¹

(1. National Institute of Clean and Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China; 2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Polyglycolic acid (PGA) films were prepared by different cooling methods. The effects of cooling rate on the crystallization, thermodynamic, optical and mechanical properties of PGA films were studied. The results showed that the crystallinity of PGA films decreased with the increase of the cooling rate. The crystallinity of the film was 20.8% when cooled by water, and the crystallinity of the film was 43.9% when cooled at a constant temperature of 200 °C. As the cooling rate decreased, the crystalline morphology of PGA was changed from point-like to needle-like and then to multi-layer superposition. As the cooling rate increased, the transmittance of the film increased from 56.9% to 85.3%, the haze decreased from 85.9% to 9.2%, and the elongation at break increased significantly, reaching 760%. The water resistance and oxygen resistance were improved with the increase of the crystallinity from 20.8% to 43.9%. The water permeability decreased from 1.7 g/(m²·d) to 0.5 g/(m²·d), and the oxygen permeability decreased from 1.3 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa) to 0.4 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa).

Keywords: Polyglycolic acid; Light transmittance; Tensile property; Crystallization

生物可降解材料是一种环保型高分子材料^[1-3], 可通过微生物及其分泌物在酶或化学分解作用下由大分子分解为对环境无毒害的小分子等物质。脂肪族聚酯是生物可降解材料的重要组成部分, 例如聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)、聚丁二酸丁二醇类聚酯(PBS)、对苯二甲酸-己二酸-1,4-丁二醇三元共聚酯(PBAT)、聚ε-己内酯(PCL)、聚3-羟基丁酸酯(PHA)等^[4]。其中, PGA是一种化学结构较为简单的线性脂肪族聚酯^[5-6], 也是降解速度较快的高分子材料之一^[7-9]。由于PGA分子链规整, 分子间作用力大, 其结晶

度(X_c)较高^[10], 相较于其他脂肪族聚酯具有更多优异的物理性能, 例如高熔点、高强度、高气体阻隔性和耐化学性能等^[7,11]。结晶性能对聚合物制品成型过程的加工工艺、制品的耐热性能、力学性能和降解速率均有一定影响。汪朝阳等^[12]、房鑫卿等^[13]、赵耀明等^[14]研究PGA聚合物的结晶性能, 发现PGA在X射线衍射谱图上的出峰位置大概在22.2°处和28.8°处, 分别对应(110)晶面与(020)晶面。喻祖圣等^[15]对PGA的非等温结晶行为研究。结果表明: 降温速率越小, PGA的初始结晶温度和结晶峰值温度越高, 结晶

收稿日期 Submitted date 2024-09-06; 修回日期 Revised date 2024-10-21; 录用日期 Accepted date 2024-12-06

基金项目: 国家能源集团项目(GJNY-24-97)

联系人, sunmiaomiao@chnenergy.com.cn

引用本文: 孙苗苗, 孙小杰, 王荣, 等. 冷却速率对聚乙醇酸性能的影响[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 123-126.

Citation: SUN M M, SUN X J, WANG R, et al. Effect of cooling rate on property of polyglycolic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 123-126.

周期越长且结晶速率越快,PGA在单位时间内得到的 X_c 越高。MONTES DE OCA等^[16]研究发现,当过冷度增大时,PGA的结晶速率显著提高。目前,分析聚合物的非等温结晶行为通常采用差示扫描量热法测试^[17-19],但测试数据处理方法不同^[20-22]。目前,关于冷却速率对PGA薄膜结晶性能、力学性能、光学性能影响的综合评价报道较少。本实验采用不同冷却方式制备不同 X_c 的PGA薄膜,研究不同冷却速率对PGA薄膜热力学性能、晶体结构、晶体形貌等影响,为制备高性能PGA薄膜材料提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PGA,密度 1.58 g/cm^3 ,熔体流动速率 27.5 g/10 min ,上海浦景化工技术有限公司;抗氧剂,9228,青岛杰得佳新材料科技有限公司。

1.2 仪器与设备

挤出机,HAAKE Rheomex PTW 16 OS,美国赛默飞世尔科技公司;熔体质量流动速率仪,7026,美国Ceast公司;万能材料试验机,5965,美国Instron公司;差示扫描量热仪(DSC),TA Q2000,美国TA公司;扫描电子显微镜(SEM),Nova NanoSEM 450,美国FEI公司;广角X射线衍射仪(WAXD),D8 ADVANCE,德国Bruker公司;偏光显微镜(POM),BX53,日本Olympus公司;透光率雾度测定仪,WGT-S,济南兰光机电技术有限公司;气体渗透测试设备,C130H,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 样品制备

PGA物料在 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 8 h ,将PGA样品加热后熔融压片,分别经过模压机水冷、空气冷、 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率冷却和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温,得到薄膜制品。相应样品记作:PGA-水、PGA-空气、PGA- $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 、PGA- $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能测试:采用万能材料试验机,按照GB/T 1040.2—2022进行测试。

SEM测试:用液氮脆断冲击样条试样,使用三氯甲苯常温刻蚀 5 min ,表面喷金。

POM测试:取部分样品,置于光学显微镜下观察。

WAXD表征:测试工作压力为 40 kV ,Cu $K\alpha$,波长为 0.1542 nm , 2θ 范围为 $10^\circ\sim 50^\circ$,扫描速率为 $2\text{ (}^\circ\text{)/min}$ 。

DSC测试:称取 $5\sim 8\text{ mg}$ 试样,置于铝坩埚内密封。氮气流动速率为 50 mL/min ,将样品以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $235\text{ }^\circ\text{C}$,消除热历史,以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 降温至 $20\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。PGA的 X_c 计算公式为:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\omega \times |\Delta H_m^0|} \quad (1)$$

式(1)中: ΔH_m 为PGA的熔融焓, J/g ; ω 为试样中PGA基体的质量分数,%; ΔH_m^0 为100%结晶时PGA的理想熔融焓, 183.2 J/g ^[7]。实验中结晶放热焓为正,熔融吸热焓为负。

2 结果与讨论

2.1 冷却速率对PGA结晶性能的影响

2.1.1 热力学性能

图1为不同冷却速率PGA的DSC升温曲线。从图1可以看出,PGA水冷样品在低温 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有1个明显的冷结晶峰。PGA空气冷样品,即降温速率降低,在 $195\text{ }^\circ\text{C}$ 出现较小的冷结晶峰,这是因为PGA在淬火时,产生一些小晶核,当温度升高超过玻璃化转变温度时,PGA的分子链段获得运动能力,在小晶核处发生链段重排,形成更完整的晶体。随着样品冷却速率进一步降低, $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 降温和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下得到的薄膜DSC升温曲线只存在熔融峰,这是因为降温速率较慢,结晶完善,没有出现冷结晶峰。

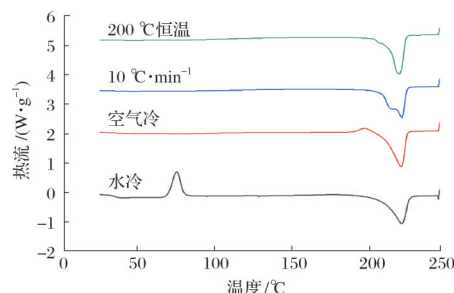


图1 不同冷却速率PGA的DSC升温曲线

Fig.1 DSC heating curves of PGA with different cooling rates

表1为不同冷却速率PGA的热力学参数。从表1可以看出,水冷、空气冷、 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温冷却的薄膜熔融温度分别为 220.7 、 220.4 、 220.7 、 $221.9\text{ }^\circ\text{C}$,其中PGA在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温状态下的结晶更完善,晶片厚度更大,因此熔融温度更高。水冷条件下,由于降温速率较快,分子链来不及结晶,薄膜温度已经降至材料的玻璃化转变温度以下,材料的 X_c 较低,在DSC升温曲线中扣除冷结晶峰焓值后,得到PGA水冷膜的 X_c 为 20.8% 。随着冷却速率的降低,材料的 X_c 升高,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温得到的PGA薄膜 X_c 为 43.9% 。

表1 不同冷却速率PGA的热力学参数

Tab.1 Thermodynamic parameters of PGA with different cooling rates

样品	熔融温度/ $^\circ\text{C}$	冷结晶温度/ $^\circ\text{C}$	X_c /%
PGA-水	220.7	75.28	20.8
PGA-空气	220.4	195.71	35.3
PGA- $10\text{ }^\circ\text{C/min}$	220.7	—	40.7
PGA- $200\text{ }^\circ\text{C}$	221.9	—	43.9

注:“—”表示无相关参数;下表同。

2.1.2 晶体结构分析

图2为不同冷却速率PGA的WAXD谱图。从图2可以看出,PGA水冷样品没有明显的特征衍射峰,其他冷却速率样品的出峰位置基本一致,均在 2θ 为 22.3° 和 28.9° 出现两个明显的衍射峰,分别对应(110)和(020)晶面,另外还存在1个较小的衍射峰,这说明除了水冷下制备的PGA薄膜,其他冷却速率下制备的PGA薄膜晶体结构相同。降温速率越慢,得到的晶体结构越完善, X_c 越高,衍射峰越尖锐。

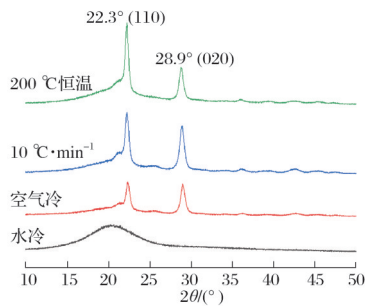


图2 不同冷却速率PGA的WAXD谱图

Fig.2 WAXD patterns of PGA with different cooling rates

表2为WAXD中不同冷却速率PGA的 X_c 。从表2可以看出,PGA水冷样品以无定形态为主,该结果与DSC中20.8%的 X_c 有所差异。这主要是因为WAXD和DSC的测试原理不同,XRD对于 X_c 较小的聚合物无法准确测量,从而使低 X_c 的计算结果存在一定偏差。而对于其他冷却速率下的PGA薄膜,随着冷却速率降低,材料的 X_c 从32.6%增加至38.2%,变化趋势与DSC测量结果相似。

表2 WAXD中不同冷却速率PGA的 X_c 。

Tab.2 X_c of PGA in WAXD with different cooling rates

样品	X_c	单位:%
PGA-水	—	
PGA-空气	32.6	
PGA-10 °C/min	34.7	
PGA-200 °C	38.2	

注:“—”表示无相关数据。

2.1.3 晶体形貌分析

图3为不同冷却速率PGA的POM照片。从图3可以看出,水冷PGA薄膜样品中存在少量晶点,晶核呈点状分布。空气冷PGA薄膜的结晶数量增多,呈现针状分布。随着冷却速率的降低,10 °C/min和200 °C恒温的PGA薄膜,晶核密度大,晶体堆叠,视野范围内明亮, X_c 明显增加,这与DSC和WAXD结果一致。这说明PGA结晶受冷却速率影响较大,当冷却速率较快时,分子链来不及运动排列,温度就降至玻璃化转变温度以下,分子链失去运动能力,仅形成一些晶核,随着冷却速率降低,分子链有足够时间进行排列结晶, X_c 较高。

2.2 冷却速率对PGA光学性能的影响

图4为不同冷却速率PGA薄膜的实物照片。表3为不同冷却速率PGA薄膜的透光率和雾度。从图4可以看出,随着冷却速率的降低,薄膜颜色逐渐加深,透明性降低。从表3可以看出,随着冷却速率的降低,PGA薄膜的透光率降低,水冷PGA薄膜的透光率为85.3%,空气冷PGA薄膜透光率为71.6%,10 °C/min和200 °C恒温PGA薄膜透光率相近,分别为59.1%和56.9%。水冷薄膜的雾度为9.2%,随着冷却速率降低,雾度逐渐增大,200 °C恒温薄膜的雾度为85.9%。由此可见,冷却速率对薄膜的透光率和雾度影响较大。这主要是因为PGA的 X_c 越高,薄膜的颜色越深,使透光率降低,雾度增大。

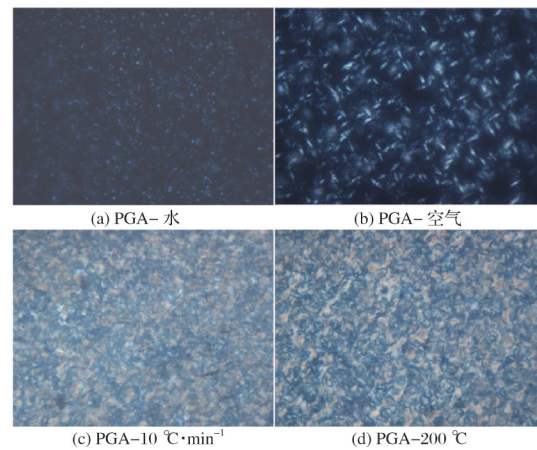


图3 不同冷却速率PGA的POM照片

Fig.3 POM images of PGA with different cooling rates

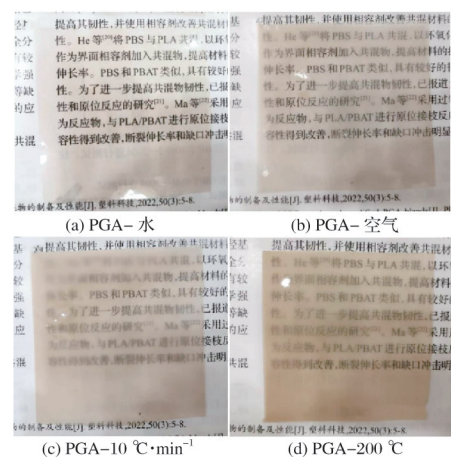


图4 不同冷却速率PGA薄膜的实物照片

Fig.4 Physical photos of PGA films with different cooling rates

表3 不同冷却速率PGA薄膜的透光率和雾度

Tab.3 Transmittance and haze of PGA films with different cooling rates

样品	透光率	雾度	单位:%
PGA-水	85.3	9.2	
PGA-空气	71.6	49.5	
PGA-10 °C/min	59.1	63.7	
PGA-200 °C	56.9	85.9	

2.3 冷却速率对PGA阻隔性能的影响

图5为不同冷却速率PGA薄膜的阻水阻氧性能。从图5a可以看出,随着冷却速率的降低,PGA薄膜的透水率降低,即阻水性能提高,当从水冷到空气冷时,透水率从1.7 g/(m²·d)降低至0.9 g/(m²·d)。随着冷却速率的进一步降低,在200 °C恒温时,薄膜透水率降低至0.5 g/(m²·d),阻水性能最优。从图5b可以看出,薄膜的透氧率曲线与透水率趋势相似,从水冷到空气冷时,透氧率逐渐下降,即薄膜阻氧性能提高,随着冷却速率的降低,透氧率从1.3 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)降至0.4 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa),说明PGA薄膜的阻水和阻氧性能均与PGA的 X_c 密切相关, X_c 越高,PGA薄膜的阻水阻氧性能越好。虽然PGA薄膜的阻水和阻氧性能受PGA X_c 影响,但与市面上大部分聚合物薄膜材料相比,4种冷却方式得到的PGA薄膜阻水

和阻氧性能均较优。

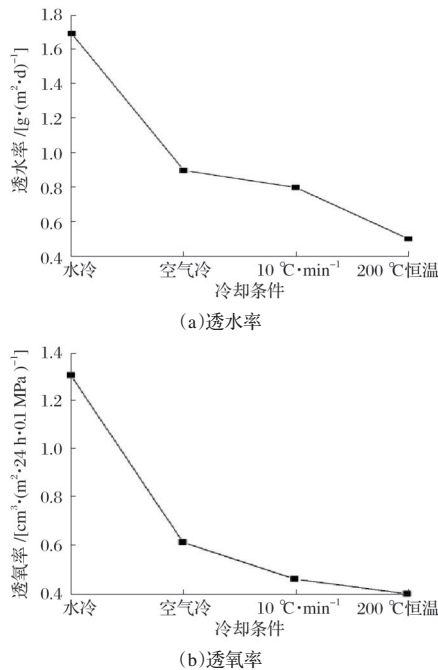


图5 不同冷却速率PGA薄膜的阻水阻氧性能
Fig.5 Water and oxygen barrier properties of PGA films with different cooling rates

2.4 冷却速率对PGA拉伸性能的影响

表4为不同冷却速率PGA薄膜的拉伸性能。从表4可以看出,在水冷条件下,PGA薄膜的断裂伸长率为760.0%,而在其他冷却速率下得到的薄膜断裂伸长率不超过40.0%,为脆性断裂。薄膜的拉伸强度则相反,水冷薄膜的拉伸强度为43.7 MPa,其他3种薄膜的拉伸强度均大于80 MPa。这主要因为PGA本身就是一种高结晶聚合物,根据 X_c 数据可知,空气冷、10 °C/min和200 °C恒温下的PGA薄膜 X_c 大于35%, X_c 较高,刚性较大,但薄膜的韧性较差。而水冷薄膜的 X_c 较低,韧性增加,拉伸强度降为43.7 MPa,断裂伸长率提高至760.0%,相较常见的高聚物薄膜材料,PGA水冷膜兼具高强度和高韧性。

表4 不同冷却速率PGA薄膜的拉伸性能

Tab.4 Tensile properties of PGA films with different cooling rates

样品	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
PGA-水	760.0	43.7
PGA-空气	38.8	81.8
PGA-10 °C/min	17.7	90.6
PGA-200 °C	12.5	93.4

3 结论

本文研究冷却速率对PGA薄膜的结晶性能、热力学性能、光学性能和力学性能的影响。随着冷却速率的增加,PGA薄膜的 X_c 从43.9%降低至20.8%,薄膜晶体结构没有变化。PGA的结晶形貌随冷却速率发生变化,水冷薄膜结晶呈点状分布,空冷膜呈针状分布,10 °C/min和200 °C恒温薄膜结晶多层叠加, X_c 明显提高。随着冷却速率的增加,薄膜的透光率提高,雾度降低,透光性能明显改善,PGA薄膜的拉伸性能也显著提升。

参考文献

- [1] 张宗飞,王锦玉,谢鸿洲,等.可降解塑料的发展现状及趋势[J].化肥设计,2021,59(6):10-14.
- [2] 周治,朱晨杰,欧阳平凯.生物降解塑料发展现状与趋势[M].北京:科学出版社,2021.
- [3] 何泓霏.新型生物可降解聚丁二酸乙二酯基共聚酯及其复合材料的制备和性能研究[D].北京:北京化工大学,2025.
- [4] 冯晓祥,蒋志恒,甘鹤鸣,等.微型注塑条件下PLA/POM共混物的形貌及结晶行为[J].工程塑料应用,2016,44(2):96-100.
- [5] 陈群,许平,崔爱军.煤基聚乙醇酸技术进展[J].化工进展,2011,30(1):172-180.
- [6] 郭立强.聚乳酸-羟基乙酸共聚物的研究进展[J].化工技术与开发,2014,43(5):31-33.
- [7] WANG R, SUN X J, CHEN L L, et al. Morphological and mechanical properties of biodegradable poly(glycolic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends with *in situ* compatibilition[J]. RCS Advances, 2021, 11: 1241-1249.
- [8] 汪朝阳,赵耀明.聚乙醇酸类生物降解高分子[J].广州化学,2004,29(1):50-57.
- [9] 钱伯章.煤制专用化学品技术与应用[J].化学工业,2014,32(11):21-27.
- [10] YAMANE K, SATO H, ICHIKAWA Y, et al. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid[J]. Polymer Journal, 2014, 46(11): 769-775.
- [11] MARK J E. Polymer data handbook[M]. New York: Oxford University Press, 1999.
- [12] 汪朝阳,赵耀明,严玉蓉,等.直接熔融聚合聚乙醇酸的合成与表征[J].合成纤维工业,2004,27(3):1-3.
- [13] 房鑫卿,肖敏,王拴紧,等.高分子量聚乙交酯的合成及表征[J].高分子材料科学与工程,2012,28(1):1-4.
- [14] 赵耀明,黄俊豪,陈军武,等.生物降解材料—聚乙交酯医用纤维的研究[J].华南理工大学学报(自然科学版),1994,22(6):71-79.
- [15] 喻祖圣,郑翔睿,奚桢浩,等.聚乙交酯非等温结晶行为研究[J].功能高分子学报,2019,32(3):316-321.
- [16] MONTES DE OCA H, WARD I M, KLEIN P G, et al. Solid state nuclear magnetic resonance study of highly oriented poly(glycolic acid) [J]. Polymer, 2004, 45(21): 7261-7272.
- [17] 徐丽,李若云,郑娜,等.聚乳酸-聚乙二醇单甲醚混体系的调制DSC分析[J].功能高分子学报,2016,29(1):36-42.
- [18] YU C T, BAO J N, XIE Q, et al. Crystallization behavior and crystalline structural changes of poly(glycolic acid) investigated via temperature-variable WAXD and FTIR analysis[J]. Crystengcomm, 2016, 18(40): 7894-7902.
- [19] 黄文景,陈涛,赵黎明,等.聚2-吡咯烷酮的非等温结晶动力学[J].功能高分子学报,2017,30(3):314-320.
- [20] 张桂新,任佳伟,王婷兰,等.竹纸浆纤维增强聚丁二酸丁二醇酯的非等温结晶动力学[J].功能高分子学报,2015,28(4):393-397.
- [21] ACHLA, MAITI S N, JACOB J. Nonisothermal crystallization and microstructural behavior of poly(ϵ -caprolactone) and granular tapioca starch-based biocomposites[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2017, 22(3): 222-236.
- [22] HAO Y P, YANG H L, ZHANG H L, et al. Miscibility, crystallization behaviors and toughening mechanism of poly(butylene terephthalate)/thermoplastic polyurethane blends[J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(1):1-10.