http://pmse.scu.edu.cn

基于同步辐射光源X射线散射对聚乙醇酸挤出棒材退火条件的优化

骆佳伟，周 炳，王洪学，田雨川，陈明明，胡永峰
(中石化(上海)石油化工研究院有限公司，上海 201208)

摘要：文中用同步辐射光源对聚乙醇酸(PGA)挤出棒材的切片进行广角X射线散射(WAXS)和小角X射线散射(SAXS)表征，研究聚乙醇酸棒材在挤出成型后优选的退火条件，以尽可能消除内应力，改善棒材后续的机械加工性。WAXS结果表明，高温更有利于微观应变的减小，但较高温时晶粒尺寸会随退火时间的延长而减小。SAXS结果表明，高温更有利于取向程度的减小，退火时间对取向程度的影响明显弱于退火温度。综合各数据建立目标函数，并利用响应面分析法进行分析。结果表明，在实验范围内，PGA棒材的优选退火条件为200 ℃退火2 h。

关键词：聚乙醇酸；退火；同步辐射光源；X射线散射；响应面分析法
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)04-0079-14

聚乙醇酸(PGA)又称为聚乙交酯或聚羟基乙酸，是结构最简单的脂肪酸聚酯[1]。自20世纪30年代著名高分子化学家Carothers用乙醇酸直接缩聚获得聚乙醇酸起，人们对聚乙醇酸的研究便未停止过[2,3]。2008年，日本吴羽公司与美国杜邦公司合作在美国建设了产能4 kt/a的工厂，率先实现PGA的工业化[4]。2018年，上海浦景化工技术股份有限公司在内蒙古投资建设PGA项目，并于2020年投入试生产，一期实现1500t/a PGA生产能力。2021年，中国感化在贵州规划建设的一期200kt/a的PGA项目场平工程开工。2022年，国家能源集团神华榆林化工有限公司50kt/a的PGA示范项目建成投产。随着这些项目的落地，PGA产能将持续攀升，生产成本随之降低，同时随着“限塑令”等政策的推进，市场规模也将不断扩大，展现了较好的发展前景[5]。

油/气井开采时涉及的水力压裂技术所使用的压裂桥塞等井下工具构件要求高强度[6]，而暂时性封堵的使用特点又要求其在井下环境中具有适当的降解速率。PGA在降解速率和力学性能方面均与井下应用能较好地匹配，因而可以作为制造井下工具专用部件的原材料，以避免对环境带来不利的影响[5]。

通常情况，大批量形状相对简单的油田井下工均都是通过注塑成型加工的，但当需要制造尺寸精度要求较高的制品时，需要有对应高尺寸精度的高价模具使得注塑成型成本较高。同时，像聚乙醇酸这样具有较高结晶度的聚合物极易在注塑过程中因冷却成型后的收缩和残留应力而产生较大形变，因此需要根据产品的形状、树脂本身特性和注塑条件等对模具形状进行精密地调整，进而导致成本升高。而由于不合格率较高，也会导致注塑成型产品的制造成本进一步提高。此外，由于收缩和残留应力的存在，注塑成型也难以形成厚度较大的制品。因此，在制备大尺寸的暂堵球及直径较大的暂堵桥塞等制品时，可以先通过挤出成型将树脂加工成棒材，再在该棒材上进行切削、钻孔等机械加工，从而形成拥有所需形状的二次成型物。与注塑成型相

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0073
收稿日期：2023-06-16
通讯联系人：王洪学，主要从事生物材料、功能材料及高分子材料改性等研究，E-mail: JamesWang.sshy@sinopec.com

比，该方法具有以下优点：不需要高价的模具，从而能够在相对低的成本下制造；能够应对制品规格频繁的变化；得到尺寸精度高的制品；制造不适合用于注射成型的、拥有复杂形状和较大厚度的制品等[7]。

然而，利用这种方法制备大尺寸的棒材时也会存在由于内外降温速率不一致导致棒材的内应力较大进而影响后续切削加工的问题，所以通常会在棒材挤出后进行退火处理以消除内应力，进而改善后续加工性。而本文的研究对象就是该退火过程，研究目的在于探讨退火条件对棒材结晶、内应力和取向程度等方面的影响，进而寻找针对PGA挤出棒材的优选退火工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原料

高分子量高熔体强度的聚乙醇酸：自制，制备方法参见文献[8]，重均分子量约3×10^5，在230 ℃/2.16 kg条件下的熔体质量流动速率为3 g/10 min，235 ℃时的熔体强度为10 cN。

1.2 棒材挤出

如Fig.1所示，将高熔体强度聚乙醇酸喂入至带有直径55 mm圆形口模的单螺杆挤出机（螺杆直径为45 mm，长径比*L*/*D*=30）中，挤出成棒材。该挤出机加热段共10段，第1段加热段设定为170 ℃，最后2段设定为245 ℃，其余均设定为240 ℃。圆形口模的保温温度设定为95 ℃。螺杆转速为10 r/min，依靠棒材末端的减速器提供0.8~1.1 MPa的背压。棒材的挤出速度约为1 m/h。完全冷却后，棒材的直径收缩至约50 mm。

Tab. 1 Annealing conditions of polyglycolic acid extruded rod samples

Sample No.	Annealing temperature /℃	Annealing time /h
1	180	2
2	180	4
3	180	6
4	190	2
5	190	4
6	190	6
7	200	2
8	200	4
9	200	6

1.3 退火样品制备

鉴于棒材挤出的速度可能并不完全恒定，处于不同长度处（即不同挤出时间）的材料性质可能并不一样，且片材厚度也会对后续表征产生一定影响，因此为了排除这些因素的影响，对每种退火条件都设定了空白对照样。如Fig.1所示，用锯子将棒材沿着垂直于挤出的方向切成厚度1~2 mm的圆形薄片，保证同一薄片的厚度尽量均一，然后再将圆形薄片沿着直径处切成2个半圆形薄片，取其中一片进行退

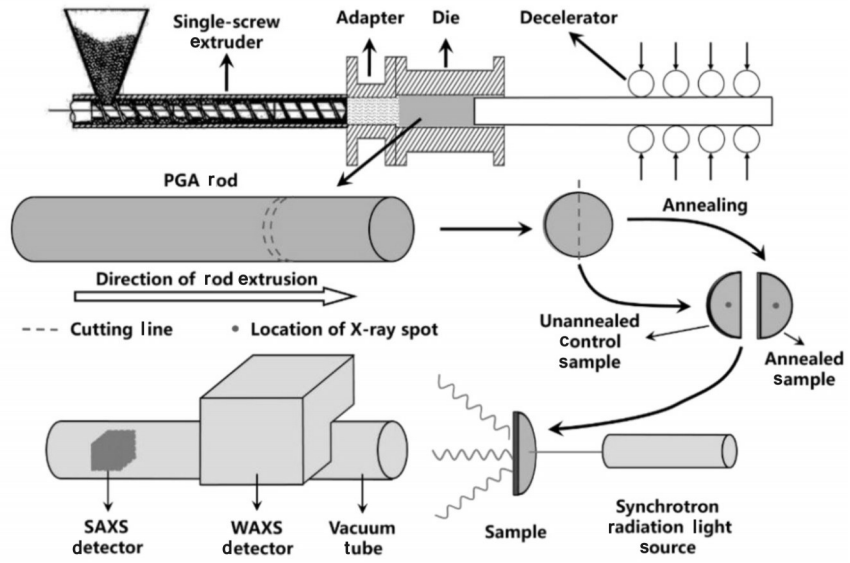


Fig. 1 Schematic diagram of PGA rod slicing method and location of X-ray spot

火,另一片作为该退火条件下的空白对照样品。各样品的退火条件如Tab.1所示。退火过程在鼓风干燥箱中进行,退火气氛为空气。

1.4　测试与表征

1.4.1　PGA棒材热学分析:用锉刀锉取少量PGA粉末,在美国TA公司的Discovery系列式差示扫描量热仪上进行差示扫描量热分析(DSC)。称取5~10 mg PGA粉末于样品盘中,测试温度范围为－60~250 ℃。样品先经历1次升温至250 ℃以去除热历史,然后降温至－60 ℃并记录其降温曲线,最后再次升温至250 ℃,升温及降温速率为10 ℃/min,在－60 ℃和250 ℃的恒温时间为2 min,测试气氛为氮气。

1.4.2　同步辐射光源表征:在上海同步辐射光源(SSRF)的BL10U1线站进行小角X射线散射(SAXS)和广角X射线散射(WAXS)实验。当日的X射线波长约为0.1265 nm,用牛筋和山嵛酸银(AgBH)作为标样,标定得到SAXS和WAXS实验中样品到探测器距离(SDD)分别为4475 mm和234.5 mm。SAXS和WAXS探测器型号分别为Pilatus 2M和Pilatus 900K。测试时样品的摆放角度及X射线光斑位置如Fig.1所示。

2　结果与讨论

2.1　PGA棒材的热分析

研究表明,在结晶聚合物的退火过程中,可能存在着内应力的消除、缺陷晶体的完善、初始片层的增厚和横向生长、不同晶型间的相转变及非晶区被限制分子链的重排与松弛等多种微观结构的调整过程[9~11]。而在足够的退火温度及退火时间条件下,退火过程还可以诱导结晶聚合物发生二次结晶,进而使制件的力学性能、热学性能及表面质量等都随之得到优化[9,12~15]。同时鉴于PGA的热传导性较差,本文的退火温度和退火时间均定在较高的水平。

PGA棒材的DSC曲线如Fig.2所示。由Fig.2可见,PGA棒材的玻璃化转变温度约39 ℃,峰值熔融温度为220 ℃,而峰值结晶温度、起始结晶温度和起始熔融温度分别约为182 ℃,190 ℃和195 ℃,三者之间比较接近,这是PGA棒材挤出时容易因快速结晶导致明显取向的原因,也是实验退火温度选择在180~200 ℃的根据之一。

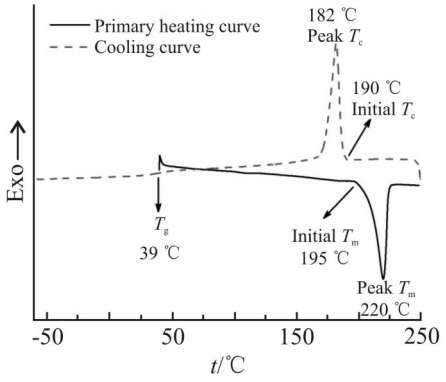


Fig. 2　DSC curves of PGA rod

2.2　广角X射线散射分析

以200 ℃退火2 h的条件为例,退火前后棒材切片的二维广角X射线散射图谱如Fig.3所示(图谱展

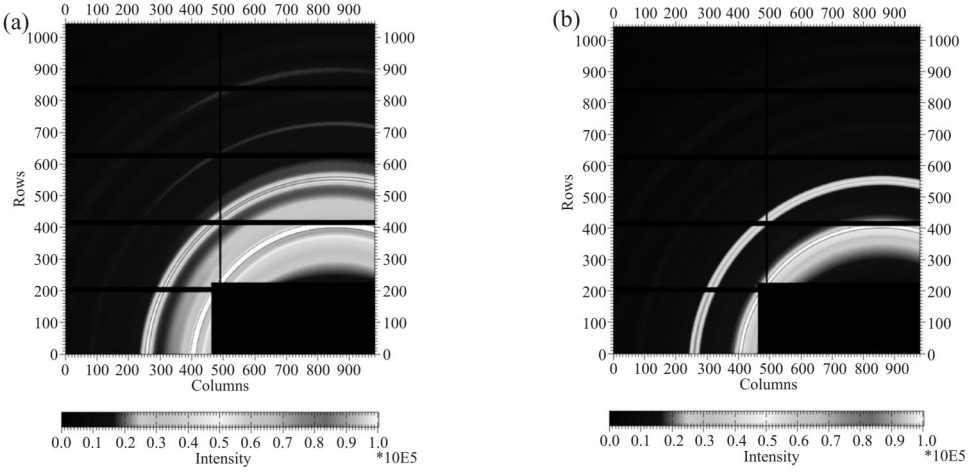


Fig. 3　2D wide angle X-ray scattering spectra of the PGA rod slice (a) annealed at 200 ℃ for 2 h and (b) its unannealed control sample

示软件为Fit2D）。Fig.3中，退火前后的信号强度差异是由切片厚度的差异及结晶度的差异共同造成的。同时，由Fig.3可见，二维图谱中各方向的信号强度有略微差异，表明棒材切片存在一定取向，但由于本次实验仪器原因，未监测水平方向的信号，因此难以通过该二维广角数据定量分析取向度变化。

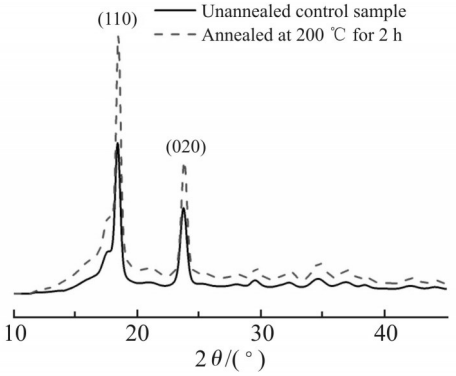


Fig. 4 1D wide-angle X-ray scattering spectra of the PGA rod slice annealed at 200 ℃ for 2 h and its unannealed control sample obtained by integrating the 2D spectra within the range of 85°~95°

为进行进一步分析，在方位角为85°~95°的范围内（用自编Matlab程序）对二维图谱进行积分得到如Fig.4所示的一维广角X射线散射图谱。由Fig.4可见，PGA的主要2个结晶峰分别出现在衍射角2θ为18.7°和24.3°处。由文献[16~18]可知，在由铜靶激发X射线（特征波长约为0.1541 nm）衍射图谱中，PGA的(110)晶面和(020)晶面衍射峰分别位于22.2°和28.8°左右。而由散射矢量和衍射角关系（$q=4\pi\sin\theta/\lambda$）[19]可知，若换算成本实验的条件下（波长为0.1265 nm），文献中(110)晶面和(020)晶面的衍射角分别为18.2°和23.6°。因此，本文中PGA在18.7°和24.3°处的衍射峰分别对应(110)晶面和(020)晶面，且由布拉格公式$d=\lambda/(2\sin\theta)$[20]可知，本文中PGA棒材的晶面间距较小，推测主要是因较大的内应力所致。

利用MDI Jade软件，分别求得结晶峰和非晶峰的积分面积，再利用式(1)计算结晶度(X_c)[21]：

$$X_c=\frac{\sum A_c}{\sum A_c+\sum A_a} \tag{1}$$

式中：A_c和A_a——分别代表一维广角X射线散射图谱拟合分峰后所得结晶峰和非晶峰的积分面积。

同时，还可以利用(110)晶面和(020)晶面衍射峰的衍射角和衍射峰宽来计算得到晶粒尺寸(D)，即晶粒垂直于晶面方向的平均厚度，计算采用谢乐公式[20]

$$D=\frac{K\lambda}{FWHM\cos\theta} \tag{2}$$

式中：λ——0.1265 nm；$FWHM$——实测样品的衍射峰半高峰宽，rad；K——Scherrer常数，由于本文中采用$FWHM$作为衍射峰宽度，所以K取0.89。退火前后的结晶度、晶面间距和晶粒尺寸变化率列于Tab.2和Tab.3中。由Tab.2可见，各样品退火前后(110)晶面和(020)晶面方向的晶面间距变化率很小，因此后文不再考虑晶面间距变化率，并将(110)晶面方向的晶粒尺寸变化率，(020)晶面方向的晶粒尺寸变化率和结晶度变化率与退火条件的关系图（实验值）分别展示于Fig.5(a)，Fig.5(b)和Fig.5(e)中。

由Fig.5(a)和Fig.5(b)可见，在高温短时间（200 ℃/2 h）和低温长时间（180 ℃/6 h）的条件下晶粒尺寸的增长率较大，推测这是由晶粒增长，熔融和热氧化降解三方共同作用导致的：在较低温度时（<190 ℃），晶粒增长速率较慢，而由于PGA良好的氧气阻隔性能，热氧化降解作用从表层扩散至整体的速率较慢，进而推测热氧化降解速率随时间延长而变小，所以一开始由热氧化降解主导导致晶粒尺寸减小，但之后热氧化降解速率小于晶粒增长速率时，晶粒尺寸又开始变大；而在较高温度时（>190 ℃），晶粒增长速率较快，且由于PGA导热性较差，一开始熔融作用导致的晶粒尺寸减小不明显，所以一开始晶粒尺寸会增大，但长时间后发生热氧化降解的部分熔点变低，再加上热传导完全导致熔融作用开始凸显，进而导致高温时晶粒尺寸先增大后减小。由Fig.5(e)可见，结晶度仅在低温短时间内略有变大，但整体规律不明显，且由一维广角分峰积分面积所得的结晶度受分峰拟合情况和信号基线的影响较大，数据误差较大，同时结合小角X射线散射分析另一算法所得结晶度认为，结晶度整体变化不显著，且无明显规律。

此外，在X射线衍射图谱中，试样在某衍射角度下的实测衍射峰函数($h(x)$)，与由仪器因素引起的衍射峰函数($g(x)$)和由样品因素引起的衍射峰函数($f(x)$)，3种之间存在如下的“卷积”关系[22]

$$h(x)=\int_{-\infty}^{+\infty}g(x)f(x-y)\mathrm{d}y \tag{3}$$

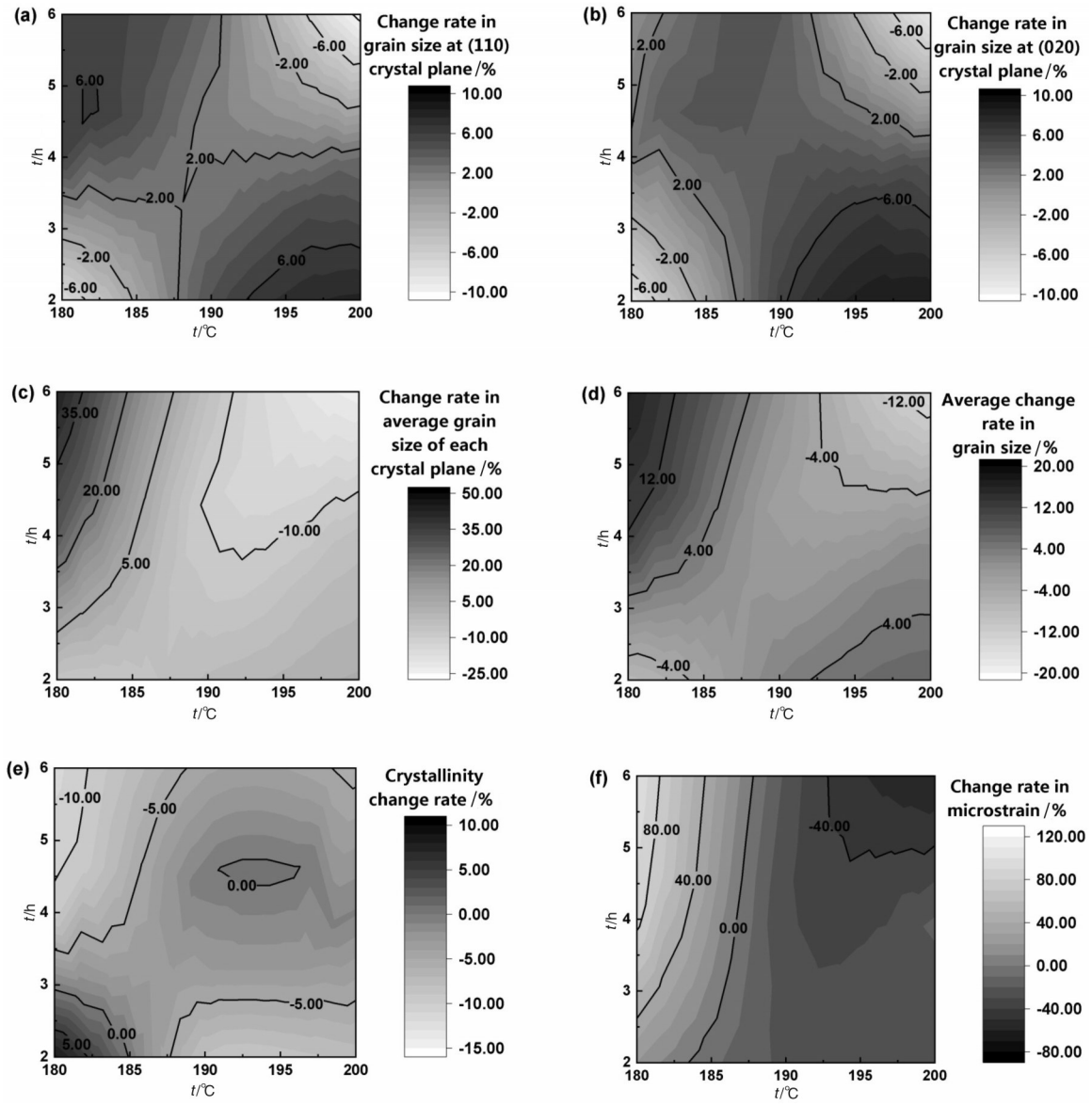


Fig. 5 Change rates in grain size at crystal planes of (a) (110) and (b) (020); change rates of (c) average grain size of each crystal plane, (d) average grain size change rate, (e) crystallinity change rate, and (f) micro-strain change rate as a function of annealing conditions

而由于式(3)中，$h(x)$——实测衍射峰的宽度$FWHM$的函数，$g(x)$——由仪器引起的衍射峰宽化b的函数，$f(x)$——由样品引起的衍射峰宽化β的函数，因此，从式(3)中求解出样品引起的衍射峰宽化(β)是非常困难的。使用钟罩形函数对式(3)进行简化处理，则可得式(4)[22]

$$\beta^n = FWHM^n - b^n \tag{4}$$

式中：β——由样品引起的衍射峰宽化，rad；$FWHM$——实测衍射峰半高（全）宽,rad；b——由仪器引起的衍射峰宽化，rad；n——反卷积参数，取值一般为1~2之间，如果峰形更接近高斯函数，则n=2，如果峰形更接近柯西函数，则n=1。

若样品中同时存在晶粒细化和微观应变引起的宽化，则有

$$(\beta\cos\theta/\lambda)^n = (1/D_{avg})^n + (4\varepsilon\sin\theta/\lambda)^n \tag{5}$$

式中：ε——微观应变，为微观应变量和面间距的比值，%；D_{avg}——各晶面平均晶粒尺寸，nm。由上式可见，若以$(\beta\cos\theta/\lambda)^n$为纵坐标，以$(\sin\theta/\lambda)^n$为横坐标作图，求出该直线的截距和斜率，则可进一步求出各晶面平均晶粒尺寸(D_{avg})和微观应变(ε)[22]。本文直接利用MDI Jade软件计算微观应变,计算时将仪器宽度曲线设定为常数，反卷积参数(n)设定为2.0，最小二

Tab. 2 Change rate of crystallinity and grain size of the PGA rod slices before and after annealing

No.	Temperature /℃	Time /h	Change rate of interplanar spacing at (110) crystal plane $\Delta d_{(110)}$ /%	Change rate of interplanar spacing at (020) crystal plane $\Delta d_{(020)}$ /%	Crystallinity change rate ΔX_c /%
1	180	2	0.49	0.33	8.43
2	180	4	-0.03	0.00	-9.64
3	180	6	0.03	0.10	-11.39
4	190	2	-0.03	0.07	-8.22
5	190	4	0.05	0.10	0.11
6	190	6	-0.05	-0.10	-4.31
7	200	2	-0.54	-0.30	-7.66
8	200	4	0.00	0.13	-0.87
9	200	6	0.05	0.13	-5.63

Tab. 3 Change rates of average grain size and micro-strain of the PGA rod slices before and after annealing

No.	Temperature /℃	Time /h	Change rate of grain size at (110) crystal plane $\Delta D_{(110)}$ /%	Change rate of grain size at (020) crystal plane $\Delta D_{(020)}$ /%	Change rate of average grain size of each crystal plane ΔD_{avg} /%	Average hange rate of grain size $\overline{\Delta D}$* /%	Change rate of micro-strain $\Delta\varepsilon$ /%
1	180	2	-7.56	-8.00	-6.04	-7.20	19.80
2	180	4	5.49	2.34	27.7	11.8	85.1
3	180	6	5.45	0.62	42.8	16.3	99.1
4	190	2	4.55	5.71	-2.00	2.75	-22.0
5	190	4	1.05	3.38	-12.4	-2.66	-30.7
6	190	6	2.82	4.04	-4.61	0.75	-22.4
7	200	2	7.81	8.67	2.92	6.47	-23.9
8	200	4	2.82	4.02	-3.69	1.05	-19.2
9	200	6	-10.64	-9.26	-24.0	-14.6	-59.6

乘法线性拟合的异常值σ阈值（Outlier sigma）设定为1，同时考虑晶粒尺寸和微观应变，得到的各晶面平均尺寸和微观应变及其相应的变化率（见Tab.3）。

由软件计算所得的各晶面平均晶粒尺寸变化率和微观应变变化率分别展示于Fig.5(c)和Fig.5(f)。由Fig.5(c)可见，不同于(110)晶面和(020)晶面的晶粒尺寸变化率$\Delta d_{(110)}$和$\Delta d_{(020)}$，各晶面平均晶粒尺寸变化率ΔD_{avg}仅在低温长时间的条件下取得最大值。而由Fig.5(f)可见，微观应变则在高温长时间的条件下改善最显著，在较低温度时微观应变反而明显增大。

由此发现，由WAXS数据计算得到的各指标规律较为复杂，且部分数据可能由于误差过大，不呈现明显规律也无法用于进一步分析，所以本文利用Design Expert软件分析Tab.2和Tab.3中各变化率数据（除$\overline{\Delta D}$）。结果表明，结晶度变化率数据确实存在较大误差，方差分析最优选的模型p值为0.2805>>0.05，不具备用于进一步分析及预测的基础。而(110)晶面晶粒尺寸变化率($\Delta D_{(110)}$)，(020)晶面晶粒尺寸变化率($\Delta D_{(020)}$)，平均晶粒尺寸变化率(ΔD_{avg})和微观应变变化率($\Delta\varepsilon$)的误差则较小，有较明显规律，回归模型拟合性较好，方差分析模型p值分别为0.0251，0.0825，0.0199和0.0146，可用于进一步分析及预测。

鉴于篇幅原因，且已做过晶粒尺寸变化率分析，以下仅以拟合效果较好且最为重要的微观应变变化

Tab. 4 Analysis of variance for response values of micro-strain change rates of PGA rod slices

Source	Sum of squares (*SST*)	d*f*	Mean Square (*MSE*)	*F*-value	*p*-value	
Model	23159.03	5	4631.81	21.72	0.0146	significant
A (Temperature)	15677.48	1	15677.48	73.51	0.0033	
B (Time)	311.04	1	311.04	1.46	0.3137	
AB	3306.25	1	3306.25	15.5	0.0292	
A^2	3514.01	1	3514.01	16.48	0.027	
B^2	350.24	1	350.24	1.64	0.2901	
Residual	639.82	3	213.27			
Cor total	23798.85	8				

率为例子进行分析。软件经过方差分析推荐采用四次方模型进行拟合,进而拟合得到以PGA棒材切片退火前后微观应变变化率为因变量,以退火温度和退火时间为自变量的回归方程

$$\widehat{\Delta\varepsilon} = -16.21-51.12*A+7.20*B-28.75*AB+41.92*A^2-13.23*B^2 \quad (6)$$

式中:*A*和*B*——分别为符号化的因变量*A*(温度)和因变量*B*(时间),例如温度分别为180 ℃,190 ℃和200 ℃时,*A*分别取−1,0和1。

离差平方和*SST*的计算公式为

$$SST = \sum(x_i - \bar{x})^2 \quad (7)$$

式中:x_i和$\bar{x}$——分别为第*i*个数据及各数据平均值。

均方和*MSE*等于离差平方和自由度的比值,即*MSE*=*SST*/d*f*;*F*值等于该项均方和与残差均方的比值,然后结合自由度即可查得对应*p*值[23]。由此计算所得的退火前后PGA棒材微观应变变化率方差分析结果列于Tab.4。

由Tab.4方差分析可见,模型*p*值=0.0146<0.05,说明该模型有效。R^2和校正后R^2分别为0.9731和0.9283,说明该方程对试验拟合较好,试验误差较小。同时,模型信噪比(Adeq precision)=13.3959>4,说明该模型响应信号强,回归方程拟合度好,可进行真实值的分析和预测试验结果。由*F*值可知,退火温度(*A*)对PGA棒材切片微观应变变化率的影响程度显著大于退火时间(*B*)。此外,退火温度的一次项(*A*),退火温度和退火时间的交互项(*AB*),和退火温度的二次项(A^2)均对微观应变变化率有显著的影响(p<0.05),而退火时间的一次项(*B*)和退火时间的二次项(B^2)对微观应变变化率的影响均不显著[23,24]。同时,由此所得的微观应变变化率响应面如Fig.6所示。

总之,由Tab.4和Fig.6可见,对于微观应变变化率来说,温度和时间这2个因素间存在明显相关性;低温下微观应变随时间延长而明显变大,高温下微观应变随时间延长而略微减小;微观应变随温度升高而明显减小,且温度对微观应变变化率的影响显著强于时间对其的影响。

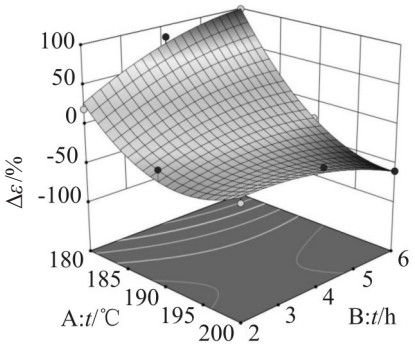


Fig. 6 Response surface of micro-strain change rates

结合晶粒尺寸变化规律,推测微观应变变化率呈现这样规律的原因为:在较低温度下(<190 ℃),晶粒持续增长,使晶格畸变得更严重,但分子链运动速度较慢,内应力释放较慢,导致微观应变随着时间延长而增大;而在较高温度下(>190 ℃),分子链运动速度较快,内应力得以较快释放,同时高温导致的熔融作用及热氧化降解都会使结晶更为均匀,进而导致微观应变均有一定减小。而上述高低温度的分界线可能与起始结晶温度(190 ℃)和起始熔融温度

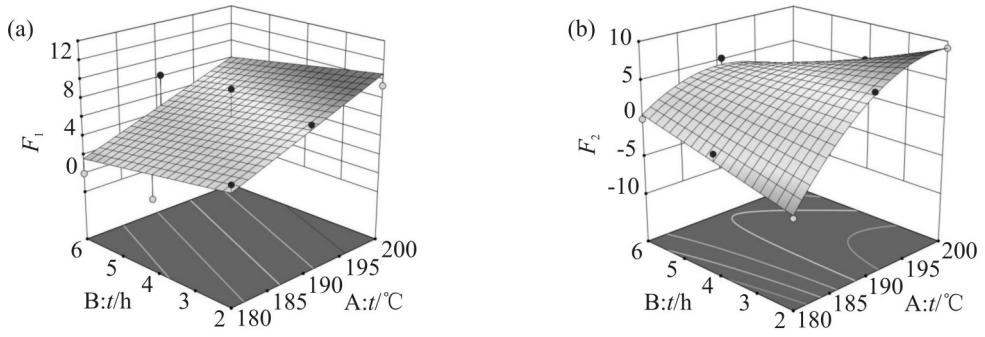


Fig. 7 Response surfaces of (a) objective function F_1 and (b) objective function F_2

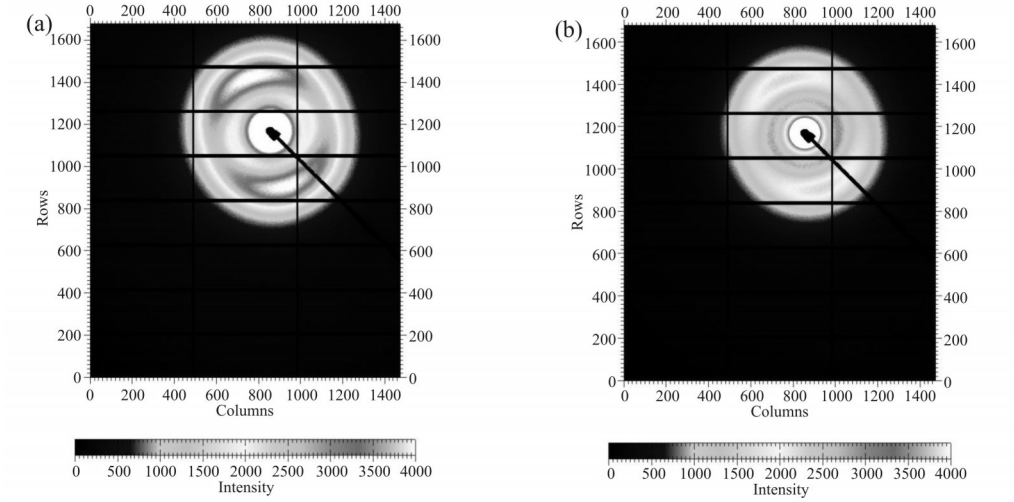


Fig. 8 2D small-angle X-ray scattering spectra of the PGA rod slice (a) annealed at 200 ℃ for 2 h and (b) its unannealed control

(195 ℃)有关。

鉴于各待优化因素(因变量)的变化规律较复杂且各不相同,尝试建立目标函数,定量地综合考虑各待优化因素,首先建立如式(8)所示目标函数(F_1)

$$F_1=[N(\Delta D_{(110)})+N(\Delta D_{(020)})+N(\Delta D_{avg})-N(\Delta S)]*4 \quad (8)$$

式中:$N(x)$为归一化函数,即将各因素归一化至[0,1]的空间,以方便后续运算,其计算公式如式(9)

$$N(x)=(x-x_{min})/(x_{max}-x_{min}) \quad (9)$$

式(8)的目标函数F_1中,平等考虑了(110)晶面晶粒尺寸变化率($\Delta D_{(110)}$),(020)晶面晶粒尺寸变化率($\Delta D_{(020)}$),平均晶粒尺寸变化率(ΔD_{avg})和微观应变变化率($\Delta\varepsilon$),同时由于晶粒尺寸变化率越大越好,而微观应变变化率越小越好,所以其权重分别为+1,+1,+1和−1。式中的*4系数仅为扩大各数据点间差距,并使现有目标函数最大值接近10,更方便直观比较。

但考虑到各种晶粒尺寸变化率应属于同一维度,不应重复考虑,即F_1中各晶粒尺寸变化率权重过大,进而引入新指标:以3种晶粒尺寸变化率的平均值作为平均晶粒尺寸变化率,然后重新建立目标函数F_2,平均晶粒尺寸变化率($\overline{\Delta D}$)和目标函数F_2计算公式如式(10)和式(11)

$$\overline{\Delta D}=(\Delta D_{(110)}+\Delta D_{(020)}+\Delta D_{avg})/3 \quad (10)$$

$$F_2=[N(\overline{\Delta D})-N(\Delta S)]*20 \quad (11)$$

目标函数F_1和F_2的响应面曲线如Fig.7所示。目标函数F_1和目标函数F_2的模型p值分别为0.0329和0.0125,R^2分别为0.6795和0.9758,前者为线性模型,后者为四次方模型,可见目标函数F_2的模型拟合效果更好,更适合用于分析和预测。但总体来说,无论用目标函数F_1还是目标函数F_2,从WAXS数据来看,优选的退火条件为高温短时间,即200 ℃/2 h。

2.3 小角X射线散射分析

同样以200 ℃退火2 h的条件为例,退火前后棒材切片的二维小角X射线散射图谱如Fig.8所示。由Fig.8可见,PGA棒材切片退火前后均有明显的取

Tab. 5 Change rates of long period size of PGA rod slices before and after annealing calculated based on 1D SAXS spectra

No.	Temperature /℃	Time /h	Long period size before annealing L_1/nm	Long period size after annealing L_2 /nm	Change rates of long period size ΔL /%
1	180	2	12.46	12.10	-2.85
2	180	4	12.30	11.95	-2.89
3	180	6	12.23	11.95	-2.24
4	190	2	12.08	11.98	-0.88
5	190	4	12.05	11.95	-0.90
6	190	6	12.16	11.83	-2.78
7	200	2	12.27	11.95	-2.65
8	200	4	12.13	12.08	-0.42
9	200	6	12.23	12.18	-0.41

Tab. 6 Change rates of lamellar thickness, amorphous layer thickness, and long period size of PGA rod slices before and after annealing calculated by correlation function

No.	Temperature /℃	Time/h	Change rates of lamellar thickness ΔL_c /%	Change rates of amorphous thickness ΔL_a /%	Change rates of long period size ΔL /%
1	180	2	1.12	-5.01	-2.68
2	180	4	1.30	-0.83	0.00
3	180	6	2.04	-4.21	-1.83
4	190	2	-1.15	0.79	0.00
5	190	4	3.04	-3.37	-0.92
6	190	6	1.72	-4.10	-1.85
7	200	2	4.60	-2.90	0.00
8	200	4	5.17	-6.16	-1.83
9	200	6	1.56	-4.04	-1.85

向,且该条件下退火后的信号强度明显变大,这同样是由样品厚度和样品结晶度等因素共同造成的。

由于每个样品均有取向,因此仅选择信号强度最强的30°范围进行积分分析[25],积分结果如Fig.9和Tab.5所示。其中长周期尺寸(L)计算公式如式(12)

$$L=\frac{2\pi}{q} \tag{12}$$

式中:q——一维小角X射线散射图谱中波峰处的散射矢量。

对Tab.5中由一维小角X射线散射图谱计算所得长周期尺寸变化率(ΔL)进行方差分析,发现最优选的模型p值为0.2547>>0.05,表明该数据受样品厚度等其他因素影响较大,无法直接用于分析规律。因此,对一维SAXS数据进行了进一步的处理,利用Matlab自编程序计算了各样品的相关函数$K(z)$和散射不变量(Q),计算公式如式(13)[19,26]

$$K(z)=\frac{\int_0^\infty I(q)\cos(qz)\mathrm{d}q}{Q}=\frac{\int_0^\infty I(q)\cos(qz)\mathrm{d}q}{\int_0^\infty I(q)\mathrm{d}q} \tag{13}$$

同时,长周期尺寸(L)也可由相关函数的第一个极大峰值位置确定,晶层厚度(L_c)则可通过斜直线的延长线和基线(相关函数最低值的水平线)的交点得出[19,27],同时可以式(14)和式(15)计算非晶层厚度(L_a)和结晶度(X_c)

$$L_a=L-L_c \tag{14}$$

$$X_c=\frac{L_c}{L} \tag{15}$$

所得相关函数曲线及其分析方法示意图如

Fig.10所示，具体计算结果列于Tab.6和Tab.7。

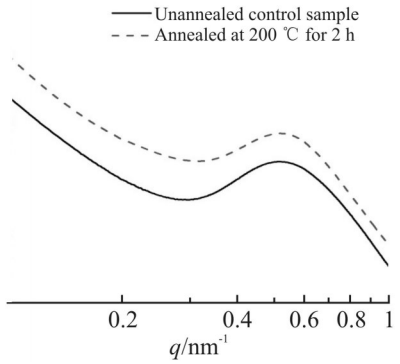


Fig. 9 1D small-angle X-ray scattering spectra of PGA rod slices annealed at 200 ℃ for 2 h and its unannealed control sample (integral range of azimuth of 100°~130°)

利用Design Expert软件对Tab.6和Tab.7中数据进行响应面分析，发现非晶层厚度、长周期尺寸和结晶度的变化率均为明显规律，其中长周期尺寸可以认为总体无明显变化，而晶层厚度和散射不变量的变化率有一定规律，但模型p值均较大，回归拟合性较差，但仍能看出一些定性规律。

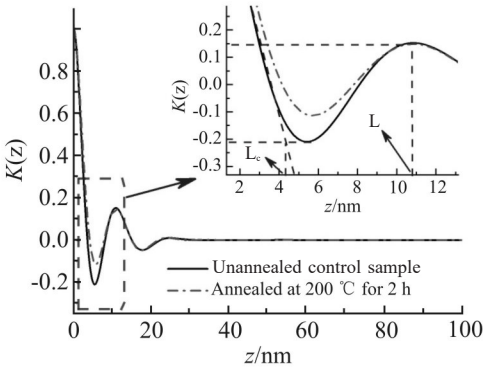


Fig. 10 One dimensional electron density correlation function curves of the PGA rod slice annealed at 200 ℃ for 2 h and its unannealed control sample and schematic diagram of its analysis method

晶层厚度变化率和散射不变量变化率的响应面曲面如Fig.11所示。由Fig.11可见，晶层厚度与温度和时间均成正比，且温度的影响程度大于时间的影响程度；散射不变量与样品结晶度和样品厚度均有

Tab. 7 Change rates of scattering invariant and crystallinity of PGA rod slices before and after annealing calculated by correlation function

No.	Temperature /℃	Time /h	Change rates of scattering invariant ΔQ /%	Change rates of crystallinity ΔX_c /%
1	180	2	11.75	3.90
2	180	4	30.74	1.30
3	180	6	26.59	3.95
4	190	2	74.03	-1.15
5	190	4	32.88	4.00
6	190	6	32.41	3.64
7	200	2	106.31	4.60
8	200	4	21.37	7.14
9	200	6	54.88	3.48

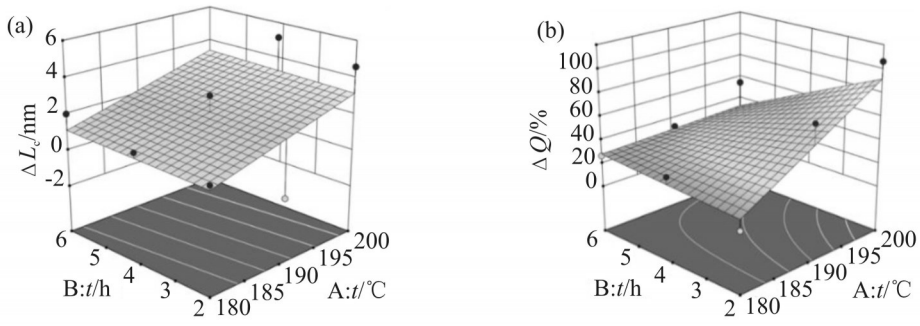


Fig. 11 Response surfaces of change rates of (a) lamellar thickness and (b) scattering invariant

关系,其变化规律较复杂,拟合时采用的是二因素相关模型(2FI),大致优选条件为200 ℃/2 h。

由Fig.8可见,样品存在明显取向,因此考虑通过分析一定方位角和q值范围内信号的半峰高宽来定量表征其取向程度的变化。Fig.12为退火前后SAXS信号强度与方位角的关系图,半峰高宽结果列于Tab.8中。

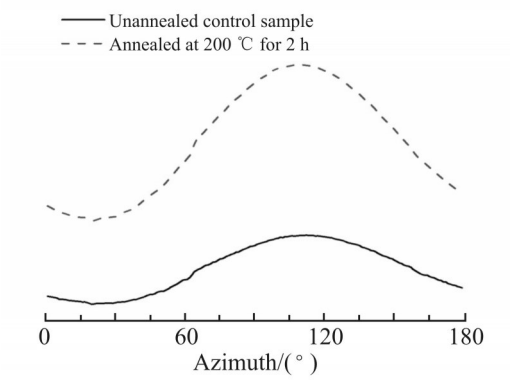


Fig. 12 Relationship between SAXS signal intensity and azimuth of PGA rod slices annealed at 200 ℃ for 2 h and its unannealed control sample (integral range of *q*: 0.50~0.54)

对Tab.8中的半峰高宽变化率进行方差分析,发现其优选的模型p值也较大,为0.3210>>0.05,误差较大,拟合性较差,可能受绝对信号强度等其他因素的影响。因此,设计用信号强度相对极差(RR_I)作为新的指标以表征取向程度。信号强度相对极差(RR_I)的计算方法为信号强度极差(最大值与最小值得差值)与信号强度平均值的比值。方差分析表明,信号强度相对极差的优选模型p值为0.0715,明显好于半峰高宽变化率模型的p值,但仍大于0.05,有较大误差。此外,信号强度相对极差模型还存在的问题是与半峰高宽变化率不同,所有样品的信号强度相对极差变化率均为较大的正值,即若以此表征取向程度则表明退火后取向程度均变大。尽管如此,信号强度相对极差的拟合模型中,A因素的p值较小,仅为0.0272<0.05,说明以信号强度相对极差表征的取向程度变化率受温度影响显著,温度越高取向程度变化率越小。

2.4 综合分析优选退火条件

由于所得广角和小角数据较多,考虑维度较多,且小角中表征取向程度的2个指标模型拟合性p值较大,因此分别采用由广角数据所得微观应变变化率拟合值,由小角数据所得半峰高宽变化率拟合值和信号强度极差变化率拟合值组成目标函数F_3和F_4,以定量表征退火效果,寻找优选退火条件。半峰高宽变化率和信号强度极差变化率的拟合方程,以及目标函数F_3和F_4的计算公式如式(16~19)

$$\Delta\widehat{FWHM} = -0.9944 - 1.85*A - 2.61*B \quad (16)$$

$$\Delta\widehat{RR}_I = 54.48 - 26.04*A + 1.51*B \quad (17)$$

$$F_3 = [(1 - N(\widehat{\Delta\varepsilon})) + (1 - N(\Delta\widehat{FWHM}))]/2 \quad (18)$$

Tab. 8 Change rates of *FWHM* and relative range of signal intensity of PGA rod slices before and after annealing

No.	Temperature /℃	Time /h	Change rates of $\Delta FWHM$ /%	Change rates of relative range of signal intensity ΔRR_I/%
1	180	2	10.13	87.05
2	180	4	-4.26	68.86
3	180	6	-1.12	107.27
4	190	2	-2.04	53.92
5	190	4	-2.13	48.77
6	190	6	-3.19	17.56
7	200	2	-3.19	28.01
8	200	4	3.30	25.70
9	200	6	-6.45	53.21

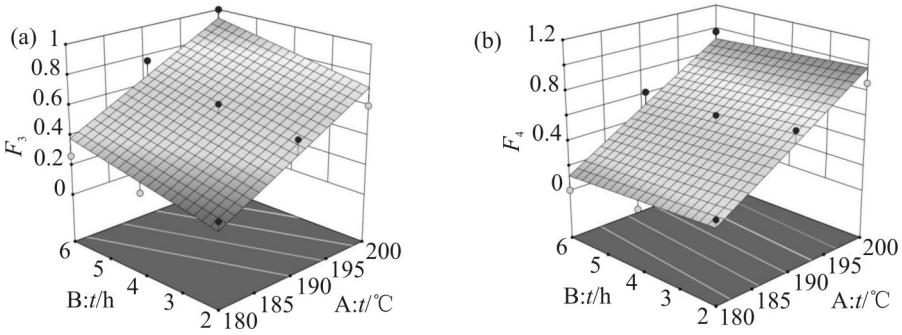


Fig. 13 Response surfaces of (a) objective function F_3 and (b) objective function F_4

Tab. 9 Fitted values of micro-strain change rates, *FWHM* change rates, change rates of relative range of signal intensity, objective function F_3 and objective function F_4

No.	Temperature /℃	Time /h	Fitted values of micro-strain change rates $\widehat{\Delta\varepsilon}$/%	Fitted values of *FWHM* change rates $\Delta\widehat{FWHM}$/%	Fitted values of change rates of RR_1 $\Delta\widehat{RR}_1$ /%	Objective function F_3	Objective function F_4	Fitted values of objective function $\widehat{F_3}$	Fitted values of objective function $\widehat{F_4}$
1	180	2	27.650	4.013	79.017	0.225	0.252	0.165	0.192
2	180	4	76.833	1.952	80.527	0.203	0.085	0.274	0.156
3	180	6	99.550	-0.109	82.037	0.264	0.000	0.384	0.120
4	190	2	-36.632	2.165	52.974	0.544	0.690	0.443	0.589
5	190	4	-16.199	0.104	54.484	0.612	0.612	0.553	0.553
6	190	6	-22.232	-1.957	55.994	0.763	0.618	0.662	0.516
7	200	2	-17.081	0.316	26.931	0.601	0.865	0.721	0.985
8	200	4	-25.398	-1.745	28.441	0.759	0.877	0.831	0.949
9	200	6	-60.181	-3.806	29.951	1.000	0.973	0.940	0.913

$$F_4 = [(1-N(\widehat{\Delta\varepsilon}))+(1-N(\Delta\widehat{RR}_1))]/2 \quad (19)$$

然后，再对目标函数F_3和F_4进行相应面曲线分析，获得相应拟合值，结果见Tab.9和Fig.13，目标函数拟合所得方程如式(20)和式(21)

$$\widehat{F_3} = 0.5525+0.2782*A+0.1093*B \quad (20)$$

$$\widehat{F_4} = 0.5525+0.3963*A-0.0362*B \quad (21)$$

方差分析表明，目标函数F_3和F_4的模型p值分别为0.0016和0.0003，R^2分别为0.8841和0.9311。由此可见，采用信号强度相对极差变化率的目标函数F_4拟合效果好于采用半峰高宽的目标函数F_3。而在目标函数F_4的拟合模型中，温度和时间的p值分别为0.0001和0.4434，结合Fig.13和式(21)可见，温度的影响显著高于时间的影响，且（在实验条件范围内）温度越高，退火效果越好，而时间较长反而会对退火效果产生略微不利影响。

综上，在实验条件的范围内，优选的退火条件为200 ℃退火2 h。但考虑到本文采用的是体积较小的棒材切片，而PGA本身导热性又较差，且时间对退火效果的影响并不显著，因此实际在对较粗的棒材进行退火处理时可适当延长退火时间，即实际退火优选条件为200 ℃退火2~4 h。

3 结论

本文通过同步辐射技术研究了不同退火条件对聚乙醇酸棒材晶体结构和结晶行为的影响规律，为改善棒材性能，确定后续机械加工工艺提供理论参考。主要研究结论如下：

（1）WAXS实验结果表明，在较低温度下

(<190 ℃),PGA棒材的晶粒尺寸先减小后增大,微观应变随着时间延长而增大;而在较高温度下(>190 ℃),其晶粒尺寸则先增大后减小,高温下微观应变随时间增长而略微减小;退火时间相同时,温度越高,微观应变减小越明显。

(2)SAXS实验结果表明,PGA棒材晶层厚度随退火温度升高而明显变大,而退火时间影响较不显著;退火温度越高,取向程度减小越明显。

(3)综合WAXS和SAXS实验结果建立的目标函数表明,在本实验范围内优选的退火条件为200 ℃退火2 h。

参考文献:

[1] 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.
Wang C Y, Zhao Y M. Polyglycolic acid biodegradable polymer [J]. Guangzhou Chemistry, 2004, 29(1): 50-57.

[2] 于德梅, 曹有名. 可吸收性聚合物聚乙醇酸[J]. 化工新型材料, 1996, 24(1): 17-18.
Yu D M, Cao Y M. Absorbable polymer polyglycolic acid[J]. New Chemical Materials, 1996, 24(1): 17-18.

[3] Hutmacher D W. Polymers for medical applications[J]. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001: 7664-7673.

[4] 钱伯章. 日本吴羽化学公司在美国建聚乙醇酸装置[J]. 石化技术与应用, 2008(2): 188.
Qian B Z. KURECA Chemical Company of Japan builded a polyglycolic acid plant in the United States[J]. Petrochemical Technology & Application, 2008(2): 188.

[5] 董露茜, 徐芳, 翁云宣. 聚乙醇酸改性及其应用研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(4): 166-174.
Dong L Q, Xu F, Wen Y X. Research progress in modification and applications of poly(glycolic acid)[J]. China Plastics, 2022, 36(4): 166-174.

[6] Kureha Corporation. Downhole tool member and manufacturing method thereof: US, 20200207949A1[P]. 2020-07-02.

[7] Kureha Corporation. Solidification- and extrusion-molded article of polyglycolic acid and method for manufacturing same: US, 20180222103A1[P]. 2018-08-09.

[8] 周炳, 王洪学, 骆佳伟, 等. 一种高熔体强度的聚乙交酯材料及其制备方法: 中国, 117624563[P]. 2024-03-01.

[9] 王伟华. 快速热循环注塑材料PC/ABS与PP的物理改性及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2015: 109-110.
Wang W H. Research on physical modification and performance of PC/ABS and PP for rapid heat cycle molding process[D]. Jinan: Shandong University, 2015: 109-110.

[10] Hedesiu C, Demco D E, Kleppinger R, *et al*. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high- density polyethylene[J]. Polymer, 2007, 48: 763-777.

[11] Hedesiu C, Demco D E, Kleppinger R, *et al*. Effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid- state NMR, SAXS, and DSC[J]. Macromolecules, 2007, 40: 3977-3989.

[12] Song S, Feng J, Wu P. Relaxation of shear- enhanced crystallization in impact- resistant polypropylene copolymer: Insight from morphological evolution upon thermal treatment[J]. Polymer, 2010, 51: 5267-5275.

[13] Bai H, Luo F, Zhou T, *et al.* New insight on the annealing induced microstructural changes and their roles in the toughening of β-form polypropylene[J]. Polymer, 2011, 52: 2351-2360.

[14] Ding Z T, Bao R Y, Zhao B, *et al*. Effects of annealing on structure and deformation mechanism of isotactic polypropylene film with row-nucleated lamellar structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130: 1659-1666.

[15] Zsuzsanna H, Menyhard A, Doshev P, *et al.* Effect of molecular architecture on the crystalline structure and stiffness of iPP homopolymers: modeling based on annealing experiments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 130: 3365-3373.

[16] 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.
Wang Z Y, Zhao Y M, Yan Y R, *et al*. Synthesis and characterization of polyglycollic acid via direct melt polymerization[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(3): 1-3.

[17] 袁彩彩. 乙醇酸及聚乙醇酸的合成研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019: 64.
Yuan C C. Synthesis of glycolic acid and polyglycolic acid[D]. Zhenzhou: Zhenzhou University, 2019: 64.

[18] Wang Z G, Hsiao B S, Zong X H, *et al*. Morphological development in absorbable poly(glycolide), poly(glycolide- co-lactide) and poly(glycolide- co- caprolactone) copolymers during isothermal crystallization[J]. Polymer, 2000, 41:621-628.

[19] 吕冬, 卢影, 门永锋. 小角X射线散射技术在高分子表征中的应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(7): 822-839.
Lü D, Lu Y, Men Y F. Typical applications of small-angle x-ray scattering technique in polymer characterization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(7): 822-839.

[20] Dong Z, Miao Y, Cui H, *et al.* Structural evolution of polyglycolide and poly(glycolide- co- lactide) fibers during the heat- setting process[J]. Biomacromolecules, 2021, 22: 3342-3356.

[21] Yang S, Wei Q Y, Gao X R, *et al*. Robust, transparent films of propylene − ethylene copolymer through isotropic- orientation transition at low temperature accelerated by adjustment of ethylene contents[J]. Polymer, 2019, 187: 122099.

[22] 王雷雷, 王勤隆, 李晶, 等. X射线衍射法测定纳米氧化铝的平均晶粒尺寸[J]. 无机盐工业, 2021, 53(4): 86-89.
Wang L L, Wang Q L, Li J, *et al*. Determination of average grain size of nano- alumina by X- ray diffraction method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(4): 86-89.

[23] Gelman A. Analysis of variance—why it is more important than ever[J]. Annals of Statistics, 2005, 33:1-53.

[24] 王靖, 刘东波, 张志旭. 苦瓜挥发油超临界二氧化碳萃取工艺优化及其抗炎活性研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(4):153-158.
Wang J, Liu D B, Zhang Z X. Volatile oil extracting process optimization from momordica charantia L.by supercritical CO_2 and its anti- inflammatory activity[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(4):153-158.

[25] Hu T, Hua W Q, Zhong G J, *et al*. Nondestructive and quantitative characterization of bulk injection- molded polylactide using SAXS microtomography[J]. Macromolecules, 2020, 53:6498-6509.

[26] Strobl G R, Schneider M J. Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers[J]. Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition, 1980, 18: 1343-1359.

[27] Reddy K R, Tashiro K, Sakurai T, *et al*. Isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene H/D blends as viewed from time- resolved FTIR and synchrotron SAXS/WAXD measurements [J]. Macromolecules, 2009, 42: 4191-4199.

Optimization of Annealing Conditions of Poly(glycolic acid) Extruded Rods Based on X-ray Scattering Through Synchrotron Radiation Light Source

Jiawei Luo, Bing Zhou, James H. Wang, Yuchuan Tian, Mingming Chen, Yongfeng Hu
(*Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China*)

ABSTRACT: Slices of poly(glycolic acid) (PGA) extruded rods were characterized by wide angle X- ray scattering (WAXS) and small angle X- ray scattering (SAXS) using a synchrotron radiation light source, and the optimal annealing conditions of PGA rods after extrusion were studied to eliminate internal stress and improve the subsequent machinability of the rods. The WAXS results indicate that high temperature is more advantageous to the reduction of micro-strain, but the crystal grain size decreases with increasing annealing time at higher temperatures. The SAXS results indicate that high temperature is more conducive to decreasing the degree of orientation, and the effects of annealing time on the degree of orientation is significantly weaker than that of annealing temperature. The objective functions were established by integrating various data and analyzed through Response Surface Methodology. The results show that the optimal annealing conditions for PGA rods within the range of the experimental conditions studied are annealing at 200 ℃ for 2 h.

Keywords: polyglycolic acid; annealing; synchrotron radiation light source; X- ray scattering; response surface methodology