

聚苯乙烯-*b*-聚右旋乳酸二嵌段共聚物的 热性能和结晶行为研究*

侯小东 何 勇 贾 林 朱英丹 盛瑞隆 曹阿民**

(中国科学院上海有机化学研究所高分子材料研究室 上海 200032)

摘 要 合成了系列聚右旋乳酸(PDLA)嵌段重量分率($f_w = 0 \sim 0.61$)的窄分子量分布聚苯乙烯-*b*-聚右旋乳酸二嵌段共聚物(PS-*b*-PDLA). 运用温度调制示差扫描热分析仪(TMDSC)和热台偏振光显微镜(POM)等研究手段,对制备所得的结晶性二嵌段共聚物的热性能、结晶速率与结晶形貌等进行了研究. 研究表明,与聚右旋乳酸均聚物相比,随着 PS-*b*-PDLA 中结晶性 PDLA 嵌段重量分率 f_w 减少,无定形聚苯乙烯嵌段(PS)对 PDLA 嵌段链段的结晶抑制作用增强,PS-*b*-PDLA 的热结晶性能与结晶形貌发生显著变化;相对于 PDLA 均聚物,PS-*b*-PDLA 的冷结晶温度(T_{cc})和结晶平衡熔点(T_m^0)分别下降 14℃和 38℃,球晶生长速率明显降低. 在无定形 PS 嵌段链段的玻璃化温度(T_g)附近,二嵌段 PS-*b*-PDLA 的结晶行为出现拐点,揭示 PS 嵌段由于相分离所形成纳米微相空间对 PS-*b*-PDLA 中 PDLA 链段的结晶产生影响,并且该影响作用程度与 PDLA 嵌段的重量分率 f_w 和结晶温度(T_c)相关.

关键词 聚苯乙烯-*b*-聚右旋乳酸, 温度调制示差扫描热分析, 受限空间结晶, 结晶平衡熔点, 球晶形貌

高分子量的聚乳酸是一种可从再生性多糖资源,经过生物和化学转化制备得到的环境生物可降解、体内可生物吸收的功能高分子材料,一方面作为环境低负荷型生物基(bio-based)热塑性塑料得到广泛应用,同时其均聚物以及多种形式的共聚物在构建高效药物可控释放体系(DDS)、细胞和工程组织支架、再生医学等生物学工程重要领域得到日益广泛的应用^[1, 2]. 聚乳酸(PLA)的重复单元具有左旋(*l*-)和右旋(*d*-)两种光学立体对映构型,其光学纯度将对 PLA 的结晶能力、熔点以及加工制品的力学性能与生物降解速度产生重要影响,因此,被应用于设计合成多种共聚物以及进一步借助相分离产生具有规则微纳尺度的功能新材料. 陈学思等^[3]报道了双结晶性的聚环氧乙烷-*b*-聚左旋乳酸二嵌段共聚物(PEO-*b*-PLLA)体系,发现 PEO 的结晶和微相分离体系对 PLLA 链的结晶产生影响,并且在不同温度范围内,PLLA 嵌段的结晶速率和晶体形貌有明显的差别. 此外,聚苯乙烯-*b*-聚乳酸二嵌段共聚物(PS-*b*-PLA)结晶和体系相分离行为也有初步报道^[4, 5]. Hillmyer^[6~8]等首先诱导无定形聚苯乙烯-*b*-聚消旋乳酸二嵌段共聚物(PS-*b*-PLA)嵌段微相分离与取向,然后通过选择性降解非晶性 PLA 微相区

域,构建了一系列多孔微纳尺度功能高分子模板. 上述体系当采用光学活性的 PLLA 或者 PDLA 取代无定形的聚消旋乳酸嵌段,PLLA 或者 PDLA 嵌段链段伴随的结晶行为将对两嵌段共聚物体系微相结构的形成产生重要影响.

通常,由结晶性和无定形嵌段经共价键连接形成的二嵌段共聚物的微相结构形态与 3 个重要的转变温度参数相关,包括有序-无序转变温度(T_{ODT})、结晶性嵌段链段的结晶温度(T_c)、无定形嵌段的玻璃化转变温度(T_g)^[9]. 何荣铭等最近报道了 PLLA 的结晶对 PS-*b*-PLLA 微观相分离行为的影响^[10],发现在 $T_{ODT} > T_{g,PS} > T_{c,PLLA}$ 时,由于无定形的 PS 链段处于刚性玻璃态,PLLA 的结晶完全受限于由两相分离形成的层状结构相中;而当 $T_{ODT} > T_{c,PLLA} > T_{g,PS}$ 时,由于 PLLA 链段的结晶受到“软”限制,演变成为波纹形的有序微结构^[11~13]. 另一方面,尽管上述工作考察了 PLLA 嵌段的结晶与 PS-*b*-PLLA 微相分离的关系,但是尚未对 PS-*b*-PLLA 的等温结晶以及结晶形貌进行系统的研究. 由于 PS-*b*-PLLA 二嵌段体系的特点,无定形 PS 嵌段的玻璃化转变温度 T_g 与 PLLA 的结晶嵌段的冷结晶温度 T_{cc} 相近,如采用通常的示差扫描热分析(DSC)表征方法,两个独立相变化

所反映的信号将发生叠加,不利于结晶行为以及相关结晶动力学的研究.同时,已有报道表明结晶性聚乳酸的光学构型(*l*-或者*d*-)将影响晶胞中 PLA 高分子链的螺旋方向.为了系统地研究 PS-*b*-PDLA 的结晶行为,本文首先合成了系列 PDLA 嵌段重量分率($f_w = 0 \sim 0.61$)的无定形-结晶性 PS-*b*-PDLA,进一步运用温度调制示差扫描热分析仪(TMDSC)及热台偏振光显微镜(POM)等手段,对 PS-*b*-PDLA 的热性能、结晶动力学、平衡熔点(T_m^0)、球晶生长速率与形貌进行了研究.

Table 1 Synthesis and characterization of PDLA and PS-*b*-PDLA diblock copolymers

Samples ^a	Molecular weight			M_w/M_n^c	Optical rotation (°)	$f_{w,TGA}^d$
	$M_{n,NMR}^b$	$M_{w,GPC}^c$	$M_{n,GPC}^c$			
PS ₂₆₀	27.3	30.0	26.9	1.11	—	—
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₁₈	29.8	33.2	29.9	1.11	14	0.11
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₃₆	32.5	38.8	35.1	1.11	24	0.18
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₇₁	37.6	37.9	33.3	1.14	40	0.29
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₁₀₃	42.1	38.4	34.1	1.12	47	0.36
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₁₆₂	50.6	43.5	37.5	1.16	71	0.47
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₂₈₈	68.7	58.9	47.9	1.23	94	0.61
PDLA ₁₄₂	—	9.3	7.2	1.29	147	1.00
PDLA ₆₂₃	—	89.8	74.4	1.20	150	1.00

^a The subscript values indicate degree of polymerization for styrene and DLA in diblock copolymers; ^b Number average molecular weights were calculated with the integrated intensity ratio of ¹H-NMR signals of PLA methylene protons ($\underline{CH}_2$, δ at 5.2) and PS methylene protons ($\underline{CH}_2$, δ at 7.5); ^c Molecular weights were determined by GPC with chloroform eluent and PS standards; ^d PDLA weight fractions in diblock copolymers were determined by thermal gravimetric analysis (TGA).

1.2 热分析

1.2.1 分析方法 本文样品的温度调制 DSC 分析采用配有 -90℃ 冷却单元的 TA Q200 型 DSC 仪.首先称量 5.0~10.0 mg 的样品,置于 TA 标准或 Tzero 坩锅中密封,然后升温至熔融消除样品热历史.在 TMDSC 测试中,将消除热历史的样品淬冷至室温,然后优化升温程序的温度调制幅度为 ±0.72℃、调制周期 60 s,以 3 K/min 的速度由室温升至 180℃,测量得到 TMDSC 曲线.

1.2.2 刚性分数 f_r 的计算 刚性分数 f_r 利用下式计算

$$f_r = 1 - \frac{\Delta C_p}{f_{w,PDLA} \times \Delta C_p^0} \tag{1}$$

式中, ΔC_p 为 PS-*b*-PDLA 中 PDLA 嵌段玻璃化转的比热变化值, ΔC_p^0 为完全无定形 PDLA 的相应比热变化值, $f_{w,PDLA}$ 是 PDLA 嵌段的重量分数^[15].

1.2.3 结晶度的测定 由一般 DSC 方法表征半结晶性聚合物的结晶度时存在较大的误差^[16],而采用 TMDSC 法可以将总的热流曲线计算分解

1 实验部分

1.1 样品制备

本文的两嵌段 PS-*b*-PDLA 样品系采用苯乙烯原子转移自由基聚合(ATRP)和 DLA 开环聚合(ROP)两步可控聚合反应制备得到. PDLA 均聚物采用苄醇为起始剂,经 DLA 开环聚合反应获得.具体的合成实验方法参见我们已经发表的工作^[14],PS-*b*-PDLA 和 PDLA 聚合物样品的性质见表 1.

为可逆和不可逆两个部分,可以通过如下公式(2)计算结晶度 X_c .

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_{mr} + \Delta H_{mnr} - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times f_{w,PDLA}} \times 100 \tag{2}$$

式中, ΔH_{mr} 和 ΔH_{mnr} 分别是 TMDSC 升温过程中的可逆和不可逆结晶熔融焓, ΔH_{cc} 是不可逆热流曲线上的冷结晶焓变, $f_{w,PDLA}$ 是 PDLA 嵌段的重量分率, ΔH_m^0 是理想无限厚 PDLA 晶体的熔融焓变值 93 J/g^[16].

1.3 等温结晶行为研究

1.3.1 分析方法 等温结晶动力学和结晶平衡熔点 T_m^0 采用 Perkin-Elmer Pyris 1 DSC 进行分析.先将 5.0~10.0 mg 样品在 200℃ 下熔融 5 min,再经过液氮冷却单元淬冷至设定的等温结晶温度 T_c ,然后测定等温结晶热流曲线.待结晶完全后,以 10 K/min 速度升温至 200℃,测定对应等温结晶温度下形成结晶的表观熔点 T_m ,进一步通过 T_m - T_c 作图,测得平衡熔点 T_m^0 .

1.3.2 Avrami 方程等温结晶动力学研究

由 DSC 等温结晶热流曲线,样品的相对结晶度 (X_t) 可通过式(3)计算得到

$$X_t = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_t}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_t}{dt}\right) dt} \tag{3}$$

其中 dH_t 为在 dt 时间内的结晶热焓,经过进一步处理得到式(4)所示 Avrami 方程^[17, 18],

$$1 - X_t = e^{-Kt^n} \tag{4}$$

式中, X_t 为聚合物 t 时刻的结晶度, K 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数. n 值与成核的机理和晶体的生长的方式有关^[19], 将式(4)取对数处理可得到式(5),

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg K + n \lg t \tag{5}$$

以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图, 可分别求得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 K , 并可进一步由 K 值与式(6)求得半结晶周期 $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \tag{6}$$

1.3.3 PDLA 结晶平衡熔点 (T_m^0) 聚合物结晶平衡熔点 T_m^0 为聚合物晶片厚度趋于无限大时的熔点, 可由 Hoffman-Weeks 方法运用式(7)处理计算得到^[20].

$$T'_m = \frac{T_c}{\gamma} + \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) T_m^0 \tag{7}$$

式中 T'_m 为实验观测的 PDLA 表观熔点, T_c 为等温结晶温度, γ 为结晶前后球晶的厚度比(增厚因子).

1.4 球晶生长动力学研究

PDLA 均聚物以及两嵌段共聚物 PDLA 的球晶生长速度与形貌, 通过配备液氮汽化冷却单元的 Olympus BX51 偏光显微镜表征. 首先将少量样品置于两片载玻片之间, 加热熔融压成薄片后等温 5 min, 然后快速降温至预设的等温结晶温度 T_c . 表观球晶生长速度 G 与结晶温度 T_c 的关系, 可进一步借助 Lauritzen-Hoffmann 二次成核与生长理论方程式(8)来讨论^[20].

$$G(T_c) = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T_c \cdot \Delta T \cdot f}\right] \tag{8}$$

式中, T_c 为自变量, G 为应变量, $T_\infty = (T_g - 30)$ K, 过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T_c$, $f \cong 2T_c / (T_m + T_c)$, f 为不

同温度下晶体熔融热焓修正的校正因子, U^* 是指链段扩散进入结晶界面的活化自由能, K_g 为成核参数. 式(8) 中指数第一项为扩散迁移项, 第二项为成核项, 表观结晶生长速率是晶核生成和生长速度协同作用的反映.

2 结果与讨论

2.1 结晶性 PS-*b*-PDLA 两嵌段共聚物的热性能

2.1.1 TMDSC 对 PS-*b*-PDLA 的热性能研究

以 PS₂₆₀-*b*-PDLA₇₁ 为例, 通过 TMDSC 法温度调制幅度和调制周期的优化, 测试与处理得到如图 1 所示的总热流曲线、不可逆热流曲线和可逆热流曲线. 从可逆热流曲线上可以观察到两个独立的玻璃化相转变跃迁与一个结晶熔融峰. 其中 49.2 ~ 57.9℃ 的比热跃迁对应于无定形态 PDLA 链段的玻璃化转变, T_g 温度为 53.9℃, 而 92.5 ~ 102.3℃ 对应信号对应于无定形聚苯乙烯嵌段的玻璃化相转变 ($T_g = 98.3^\circ\text{C}$), 此外位于 159.4℃ 的结晶吸热融解峰信号揭示 PDLA 结晶-熔融过程的可逆部分. 另一方面, 不可逆热流曲线上的上述玻璃化转变温度范围内, 存在明显的吸热峰, 可归属为热焓恢复峰. 另外 79.1℃ 处出现的尖锐放热峰, 可归属为 PDLA 升温过程中伴随发生的冷结晶. 同时发现在 149.0 ~ 168.0℃ 范围内, 出现一小一大连续的两个熔融放热峰, 揭示两嵌段共聚物 PDLA 嵌段冷结晶过程中形成的晶体尚不完善, 随着升温过程发生再组织, 结晶不断完善, 类似现象在 PLLA 以及相关聚合物的结晶研究中已有报道^[15, 21, 22]. 与常规 DSC 法表征只能得到总的热流曲线相比, 通过 TMDSC 不仅可以将微弱的热焓恢复峰、冷结晶以及重叠的玻璃化转变过程有效分离, 并且可直接地观察到熔融过程中伴随的再结晶以及晶体完善现象. 图 2 所示为 PS₂₆₀-*b*-PDLA₇₁ 样品的降温 TMDSC 热流曲线, 可逆热流曲线上可以依次观察到 PS 和 PDLA 的玻璃化转变, 而在不可逆热流曲线上 94.5℃ 处出现 PDLA 嵌段的冷却过程结晶峰.

2.1.2 结晶性 PDLA 嵌段分率 f_w 对 PS-*b*-PDLA 热性能的影响 表 2 所示为系列 PDLA 嵌段重量分率 f_w 两嵌段 PS-*b*-PDLA 样品的 DSC 分析结果, 表明在无定形聚苯乙烯嵌段聚合度固定 ($DP = 260$) 的情况下, 随着结晶性 PDLA 嵌段增长, 其重量分率 f_w 由 0 增至 0.61 (PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈), PS 嵌段玻璃化相转变的比热变化值 ΔC_p 依次下降,

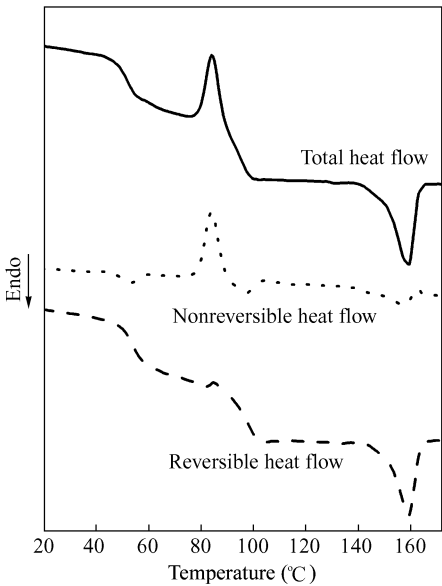


Fig. 1 TMDSC heating traces for diblock PS₂₆₀-*b*-PDLA₇₁ ($f_w = 0.29$) at 3 K/min with a temperature modulated amplitude of $\pm 0.72^\circ\text{C}$ and modulated period of 60 s

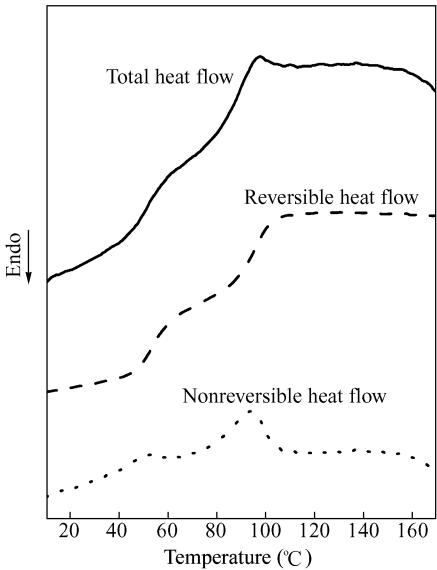


Fig. 2 TMDSC cooling traces for diblock PS₂₆₀-*b*-PDLA₇₁ ($f_w = 0.29$) at 3 K/min with a temperature modulated amplitude of $\pm 0.72^\circ\text{C}$ and modulated period of 60 s

而 PDLA 的 ΔC_p 相应增加. 刚性分数 f_r 随着 PDLA 嵌段聚合度的增加而增大, 表明提高 PDLA 重量分率 f_w , PS 对 PDLA 结晶的限制降低, 有利于提高结晶度. 然而, 相对 PDLA₁₄₂ 均聚物 30.1% 的结晶度, 嵌段共聚物中 PDLA 的结晶度都小于 10.7%, 说明 PS 的存在显著影响 PDLA 嵌段的结晶能力. 另外, PS 和 PDLA 两个嵌段拥有各自的玻璃化转变, 揭示无定形 PS 和 PDLA 链段趋于不相容, 将促进相微结构区域的产生. 同时, 由表

2 的数据可以发现, PDLA 链段冷却结晶温度 T_{cc} 、冷结晶焓 ΔH_{cc} 、结晶熔点 T_m 、TMDSC 不可逆热流曲线结晶温度 T_{mc} 和焓 ΔH_{mc} 均随着 PDLA 分率的增加而增大. 其可能原因是当较低 PDLA 含量时, 占主要成分的刚性 PS 链段将对结晶性 PDLA 嵌段的空间与浓度扩散产生显著限制. 另一方面, 由于 PS 和 PDLA 微相分离所形成的形貌与 PDLA 嵌段的组成 $f_{w,PDLA}$ 紧密相关, 如形成柱状、球状、层状微区域等可能的形貌, 将对结晶性 PDLA 嵌

Table 2 Thermal properties for a series of PS-*b*-PDLA diblock copolymers

Sample	PS block				PDLA block							
	T_g^a ($^\circ\text{C}$)	ΔC_p^a ($\text{J/g}^\circ\text{C}$)	T_g^a ($^\circ\text{C}$)	ΔC_p^a ($\text{J/g}^\circ\text{C}$)	T_{cc}^b ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{cc}^b (J/g)	T_m^c ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m^c (J/g)	T_{mc}^d ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{mc}^d (J/g)	f_r^e	X_c^f (%)
PS ₂₆₀	92.9	0.32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₁₈	97.0	0.25	51.2	0.09	77.1	0.48	143.6	0.50	91.0	0.69	0.05	1.9
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₃₆	96.4	0.19	47.7	0.14	79.7	0.69	150.2	0.75	89.5	1.19	0.07	3.8
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₇₁	98.3	0.17	53.9	0.20	83.9	1.33	159.7	2.77	94.1	2.50	0.18	5.0
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₁₀₃	95.5	0.11	52.8	0.22	78.3	5.08	158.0	8.91	111.1	6.81	0.27	6.8
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₁₆₂	94.3	0.10	54.4	0.28	85.3	8.85	159.2	10.44	114.3	10.76	0.29	10.7
PS ₂₆₀ - <i>b</i> -PDLA ₂₈₈	n. d.	n. d.	58.8	0.33	91.0	16.19	165.0	25.64	112.7	20.95	0.31	10.0
PDLA ₁₄₂	—	—	54.7	0.51	81.8	37.00	164.5	60.30	111.4	54.44	0.39	30.1

^a T_g and ΔC_p for individual block component were measured by reversible heat flow curve during heating from 0°C to melt; ^b T_{cc} and ΔH_{cc} of PDLA blocks were determined by non-reversible heat flow during heating from 0°C to melt; ^c T_m and ΔH_m were determined by total heat flow during heating from 0°C to melt; ^d T_{mc} and ΔH_{mc} of PDLA blocks were determined by non-reversible heat flow of TMDSC during cooling from melt; ^e f_r values were evaluated according to the equation (1); ^f Relative degrees of crystallinity were calculated by equation (2).

段的结晶过程产生影响.

2.2 PS-*b*-PDLA 和 PDLA 均聚物的等温结晶动力学

图 3 所示为在不同常规 DSC 等温结晶温度下,两嵌段 PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ (a) 和 PDLA₁₄₂ (b) 相对结晶度(X_c)随等温结晶时间(t)的变化曲线. 结果发现 PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ 在实验等温结晶温度范围内,随着等温结晶温度升高,结晶速度加快,达到结晶平衡态的时间趋短;而均聚物 PDLA₁₄₂ 的结晶速度在 $T_c = 117^\circ\text{C}$ 时出现极大值,这与文献报道的 PLLA 结晶区域 II 与 III 的转变温度 118°C 基本一致^[23, 24]. 在相近等温结晶温度下,PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ 的结晶速度比 PDLA₁₄₂ 低得多,表明结晶性 PDLA 链段的折叠与规则排列显著受到刚性 PS 链段的影响. 进一步根据式(5)计算得到 PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ 等温结晶的结晶速率常数 K 、半结晶周期 $t_{1/2}$ 和 Avrami 指数 n ,结果分别如图 4~6 所示.

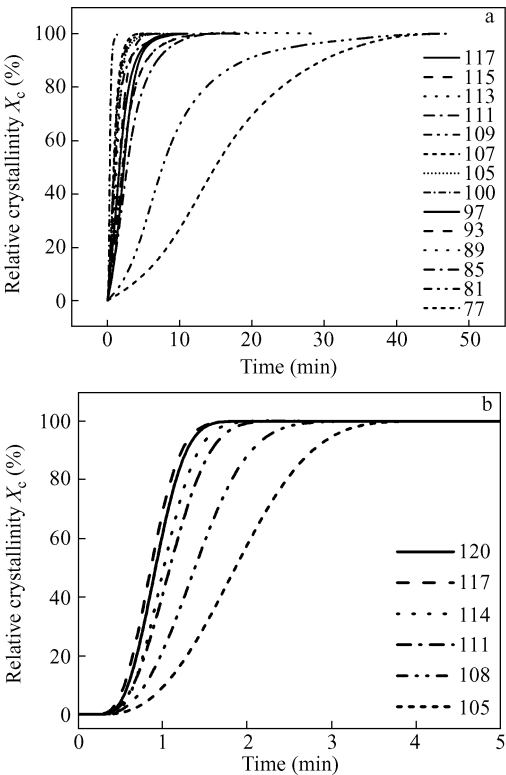


Fig. 3 Plots of relative degree of crystallinity (X_c) as a function of isothermal crystallization time for PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ (a) and PDLA₁₄₂ (b) under various crystallization temperatures

从图中数据可以发现,随着等温结晶温度 T_c 的升高,PDLA 结晶速率先增加后降低,在 117°C 附近存在结晶速率极大值,与之相应的半结晶周

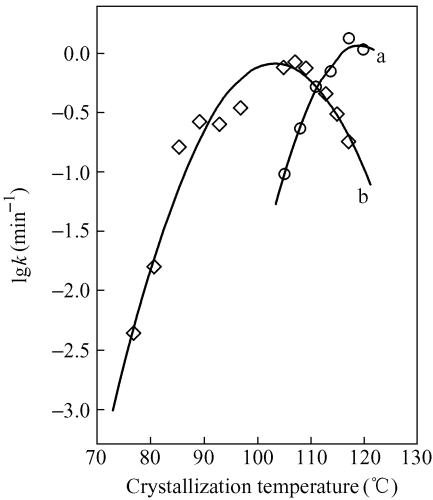


Fig. 4 Plots of crystallization rate (K) versus isothermal crystallization temperature (T_c) for (a) PDLA₁₄₂ and (b) PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈

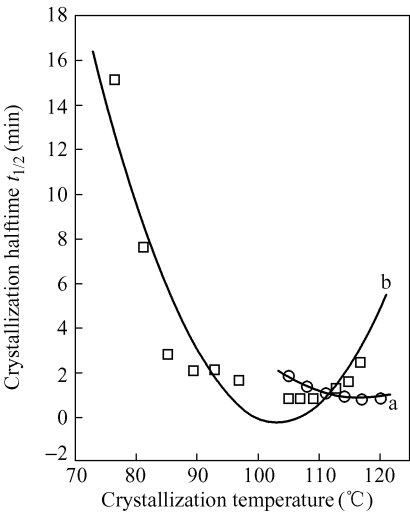


Fig. 5 Plots of half-crystallization time ($t_{1/2}$) versus isothermal crystallization temperature (T_c) for (a) PDLA₁₄₂ and (b) PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈

期先降低后增加,在 117°C 附近存在极小值. 而二嵌段 PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ 样品的结晶速率在 103°C 有极大值和相应半结晶周期 $t_{1/2}$ 极小值. 由于 PS 嵌段的玻璃化相转变温度 T_g 在 95°C 附近,当样品等温结晶温度 T_c 远大于 PS 的 T_g 时,熔融态的 PDLA 嵌段受 PS 链段的限制相对较小,PDLA 链段扩散运动趋于容易,因此该条件下 PDLA 嵌段的结晶与 PDLA 均聚物高温下的等温结晶行为相似,可能由 PDLA 熔体的均相涨落成核速度所控制,升高等温结晶温度表观结晶速率趋于下降;而

当等温结晶温度小于 T_{ODT} 或者小于 PS 嵌段的 T_g 时,不相容性 PS 和 PDLA 链段趋于相分离,在不同的 $f_{w,PDLA}$ 条件下,将产生相应微相分离结构的微区域,处于限制微区域中的柔性 PDLA 链的扩散运动自由度降低,结晶速率会随 T_c 的降低趋于下降.图 6 为实验测得的 PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ (a) 和 PDLA₁₄₂ (b) 的 Avrami 指数 n 与 T_c 的依存关系,结果发现 PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ 结晶的 Avrami 指数(n)基本上在 1.0~2.0,并且随着 T_c 升高,在 $T_{g,PS}$ 附近观察到轻微变化, n 呈现略微呈增加的趋势,在较高的 T_c 下, n 指数趋于 2.0.而 PDLA 均聚物的 Avrami 指数 n 值随着等温结晶温度的提高,由 3.0 规律性地增加到 4.0. Avrami 指数 n 值一般被认为由结晶的空间维数和成核时间维数加和,若遵循均相成核机理,时间维数为 1.0,异相成核则时间维数为 0^[25,26].对于结晶性 PDLA 均聚物,如果形成的球晶三维生长,由 $n = 3.0 \sim 4.0$ 可以推测提高等温结晶温度 T_c ,PDLA 趋向于均相涨落成核结晶.而对于 PS-*b*-PDLA 二嵌段共聚物,PDLA 嵌段链段的结晶不仅受到 PDLA 质量分率的影响,特别是在相对较低温度下的等温结晶条件下,刚性 PS 链段的存在以及分相形成的微尺度区域,将抑制 PDLA 链的自由扩散迁移,结晶生长的空间自由度与维数也将受到限制.由图 6 中 PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ 在不同等温结晶温度下 Avrami 指数 n 的变化趋势,可以推测受限微空间的存在可能降低 PDLA 嵌段结晶的维数.

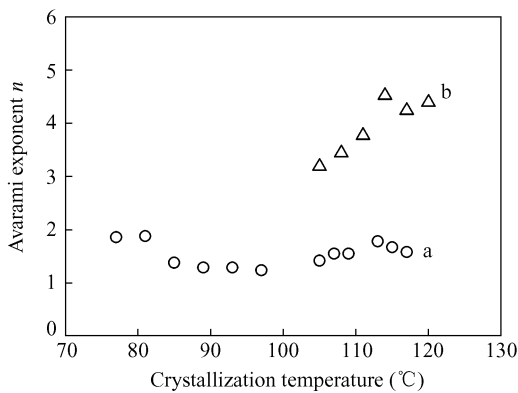


Fig. 6 Plots of Avrami index (n) versus isothermal crystallization temperature (T_c) for (a) PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ and (b) PDLA₁₄₂

2.3 PDLA 结晶平衡熔点 (T_m^0)

运用 Hoffman-Weeks 方法,由 T_m - T_c 和 $T_m = T_c$ 作图可以外推得到结晶的平衡熔点,结果如图

7 所示. PDLA 均聚物的平衡熔点为 223℃,比文献中报道的结果 205~215℃稍高,而在嵌段共聚物 PDLA 的 T_m^0 较其均聚物下降了 38℃.其可能的原因是无定形刚性 PS 嵌段的存在,阻碍了 PDLA 链的运动,链折叠的能垒升高,PDLA 晶体有序折叠长度降低,晶片厚度降低.同时由拟合直线的斜率可计算得到 PDLA 均聚物晶体和嵌段共聚物中 PDLA 晶体的增厚因子 γ 分别为 2.3 和 3.8,与文献报道值基本一致^[27],说明通过 Hoffman-Weeks 外推平衡熔点的方法适用于上述 2 个研究体系.

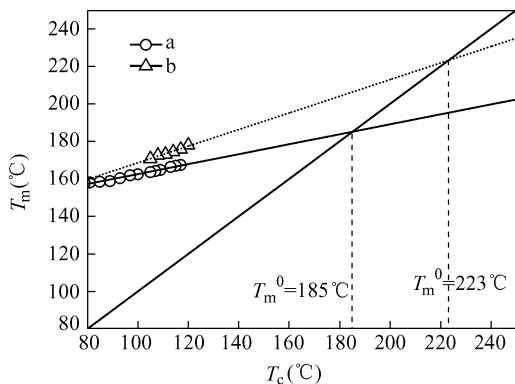


Fig. 7 Hoffman-Weeks plots for (a) PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ and (b) PDLA₆₂₃

2.4 球晶形貌与生长动力速度

图 8 所示为两嵌段共聚物和 PDLA 均聚物在系列等温结晶温度下的球晶形貌,结果发现,无论嵌段共聚物或者 PDLA 均聚物样品在考察的温度范围内,都呈现球晶形貌,PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ 和 PS₂₆₀-*b*-PDLA₁₆₂ 样品没有观察到文献报道的 PS-*b*-PLLA 球晶周期性环带结构^[13].同时,由图 6 可发现,在较低 T_c 下,晶核密度大、尺寸小,球晶在短时间内发生碰撞,而高温下则反之.上述现象可以由式 (8) 解释,当 T_c 较高时,过冷度 ΔT 趋小,由涨落引起的成核速度显著降低,晶核密度低,球晶生长速度慢,球晶之间不容易发生碰撞,使得容易观察到结构规则的大球晶(直径大于 200 μm).随着 ΔT 的增加,成核速度趋于加快,但链段扩散速度降低,当式 (8) 中扩散控制和成核控制项的综合作用呈现最大值,呈现表现最大结晶速度.进一步降低等温结晶温度 T_c 时,PDLA 链段以及晶体生长前沿扩散迁移速度降低,特别是刚性 PS 的存在,使得两嵌段共聚物的 PDLA 链段结晶严重受限,只能在 PDLA 分相微区域内存在不宜实验观

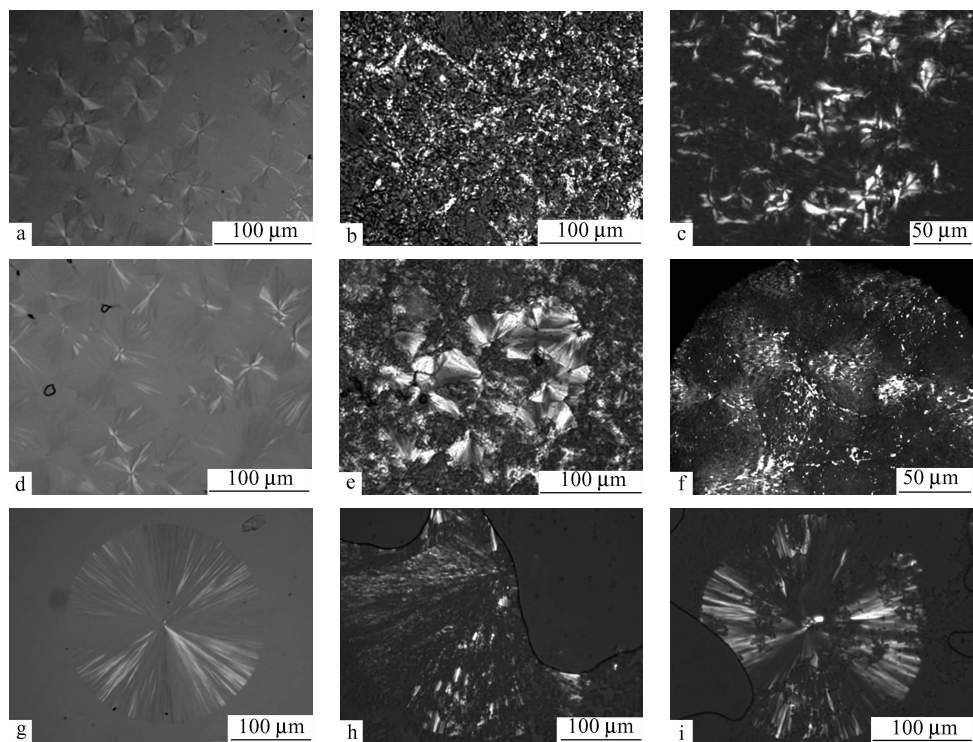


Fig. 8 Spherulitic morphologies of diblock PS-*b*-PDLA and PDLA isothermally crystallized under different temperatures
a) PDLA₁₄₂ (110℃) ; b) PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ (110℃) ; c) PS₂₆₀-*b*-PDLA₁₆₂ (110℃) ; d) PDLA₁₄₂ (115℃) ; e) PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ (120℃) ;
f) PS₂₆₀-*b*-PDLA₁₆₂ (120℃) ; g) PDLA₁₄₂ (125℃) ; h) PS₂₆₀-*b*-PDLA₂₈₈ (130℃) ; i) PS₂₆₀-*b*-PDLA₁₆₂ (130℃)

察的细密结晶.

3 结论

运用可控聚合反应方法,制备得到系列聚右旋乳酸(PDLA)嵌段重量分率($f_w=0\sim0.61$)的窄分子量分布聚苯乙烯-*b*-聚右旋乳酸二嵌段共聚物(PS-*b*-PDLA)和PDLA均聚物.进一步运用常规DSC和温度调制TMDSC及热台偏光显微镜POM对二嵌段共聚物PS-*b*-PDLA和PDLA均聚物的热性能和结晶行为进行了研究,得到如下结论:(1)通过苯乙烯ATRP和DLA开环聚合合成方法的组合,制备得到了系列分子量分布系数PDI为1.1~1.3的聚苯乙烯-*b*-聚右旋乳酸嵌段共聚物,通过DLA单体投料量的控制,两嵌段共聚物中的PDLA嵌段的重量分率 f_w 为0~0.61.(2)运用TMDSC方法,将DSC总热流曲线分解为可逆和不可逆两部分,观察到PS和PDLA的玻璃化转变,并进一步计算得到分子的刚性分数.研究结果发现随着PDLA嵌段含量的减少,无定形刚

性PS对PDLA嵌段结晶的限制增强,两嵌段共聚物的结晶熔点和融解焓降低,结晶度下降.(3)DSC结晶动力学的研究结果表明,无定形PS嵌段的存在,使得结晶性PDLA嵌段的冷结晶温度以及结晶平衡熔点比PDLA均聚物分别下降14℃和38℃.等温结晶的Avrami指数表明PDLA均聚物高等温结晶温度下趋向于均相涨落成核结晶,而PS-*b*-PDLA二嵌段共聚物的PDLA链段的结晶不仅受到PDLA质量分率的影响,并且在相对较低温度下的等温结晶条件下,将受到PS链段的存在及分相形成的微尺度区域的限制影响,在受限微空间里PDLA嵌段结晶的维数可能下降.(4)偏光显微镜对结晶形貌的研究发现,PS-*b*-PDLA在系列等温结晶条件下能形成球晶,球晶的尺寸、形貌以及生长速度不仅与等温结晶温度而且与刚性PS嵌段的存在相关,嵌段共聚物的球晶规整度小于PDLA均聚物,在较低的等温结晶温度下二嵌段共聚物结晶速度慢,并趋于形成尺度不宜观察的细密晶体.

REFERENCES

- 1 Langer R, Vacanti J P. *Science*, 1993, 260(5110): 920 ~ 926
- 2 Levenberg S, Huang N F, Lavik E, Rogers A B, Itskovitz-eldor J, Langer R. *Proc Natl Acad Sci, USA*, 2003, 100(22): 12741 ~ 12746
- 3 Huang S, Jiang S, An L, Chen X. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2008, 46(13): 1400 ~ 1411
- 4 Castillo R V, Muller A J, Lin M C, Chen H L, Jeng U S, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2008, 41(16): 6154 ~ 6164
- 5 Wu T, He Y, Fan Z, Wei J, Li S. *Polym Eng Sci*, 2008, 48(3): 425 ~ 433
- 6 Hamilton B D, Weissbuch I, Lahav M, Hillmyer M A, Ward M D. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(7): 2588 ~ 2596
- 7 Hillmyer M A, Chen L, Meuler A J, Olson D A, Bates F S. *PMSE Prepr*, 2007, 97: 215
- 8 Rzaev J, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2005, 38(1): 3 ~ 5
- 9 Muller A J, Balsamo V, Arnal M L. *Adv Polym Sci*, 2005, 190(2): 1 ~ 63
- 10 Ho R M, Chiang Y W, Tsai C C, Lin C C, Ko B T, Huang B H. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(9): 2704 ~ 2705
- 11 Chiang Y W, Ho R M, Ko B T, Lin C C. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2005, 44(48): 7969 ~ 7672
- 12 Ho R M, Chen C K, Chiang Y W, Ko B T, Lin C C. *Adv Mater*, 2006, 18(18): 2355 ~ 2358
- 13 Chao C C, Chen C K, Chiang Y W, Ho R M. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3949 ~ 3956
- 14 Hou X, Li Q, He Y, Jia L, Li Y, Zhu Y, Cao A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 9: 551 ~ 562
- 15 Shieh Y T, Liu G L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45(4): 466 ~ 474
- 16 Khanna Y P, Kuhn W P. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, 35(14): 2219 ~ 2231
- 17 Miyata T, Masuko T. *Polymer*, 1998, 39(22): 5515 ~ 5521
- 18 Avrami M. *J Chem Phys*, 1939, 7: 1103 ~ 1112
- 19 Avrami M. *J Chem Phys*, 1940, 8: 212 ~ 224
- 20 Hoffman J D, Weeks J J. *J Res Natl Bur Stan*, 1962, 66A(1): 13 ~ 28
- 21 Sauer B B, Kampert W G, Blanchard E N, Threefoot S A, Hsiao B S. *Polymer*, 1999, 41(3): 1099 ~ 1108
- 22 Gunaratne L M W K, Shanks R A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2005, 44(1): 70 ~ 78
- 23 Salmeron S M, Ribelles J L, Sanchez F H, Mano J F. *Thermochim Acta*, 2005, 430(1 ~ 2): 201 ~ 210
- 24 Shieh Y T, Liu G L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45(14): 1870 ~ 1881
- 25 Arvanitoyannis I, Nakayama A, Psomiadou E, Kawasaki N, Yamamoto N. *Polymer*, 1996, 37(4): 651 ~ 660
- 26 Tsuji H. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 569 ~ 597
- 27 Hoffman J D, Miller R L. *Polymer*, 1997, 38(13): 3151 ~ 3212

THERMAL PROPERTIES AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PS-*b*-PDLA BLOCK COPOLYMERS

HOU Xiaodong, HE Yong, JIA Lin, ZHU Yingdan, SHENG Ruilong, CAO Amin

(Laboratory for Polymer Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract A new series of diblock polystyrene-*b*-poly(D-lactide) (PS-*b*-PDLA) were successfully synthesized with narrow molecular weight distribution and a PDLA block weight fraction f_w of 0 ~ 0.61. By means of temperature-modulated differential scanning calorimeter (TMDSC), DSC and polarized optical microscopy, thermal and crystallization kinetics of these diblock copolymers have been studied along with the semi-crystalline PDLA homopolymer. It was found that the increase in rigid amorphous polystyrene block led to remarked confinement effect on melting point, degree of crystallinity and crystallization kinetics for the semi-crystalline PDLA blocks. The cold crystallization temperature and crystal equilibrium melting temperature for the PDLA block chains were revealed to be 14°C and 38°C lower than those of PDLA homopolymers, respectively. It was also noted that the crystallization behavior and apparent crystal growth rate were observed to vary at a temperature near the glass transition temperature of PS block chains. In addition, POM results indicated the diblock PS-*b*-PDLA organized spherulites, and apparent crystal growth rates not only depended on isothermal crystallization temperature, but the PDLA blocks weight fraction. Taking the effect of crystallization of PDLA blocks into consideration, these evidences may be helpful for controlled fabrication of 3D mesoscopic structures by self-assembling diblock PS-*b*-PDLA.

Keywords Polystyrene-*b*-poly(D-lactide), Temperature-modulated differential scanning calorimeter, Confined crystallization, Equilibrium melting points, Spherulite morphology