

不相容 PHBV/PS、PHBV/PMMA 结晶/非晶共混体系的结晶行为研究*

杨 建¹ 王宗宝¹ 伍 洋¹ 吴香发^{1,2} 顾 群^{1**}

(¹中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波市高分子复合材料重点实验室 宁波 315201)

(²慈溪市洁达纳米复合材料有限公司 慈溪 315303)

摘 要 在不同的共混比例、不同的结晶温度下对不相容 PHBV/PS、PHBV/PMMA 结晶/非晶共混体系的结晶行为做了系统的研究. 研究发现当 PHBV 含量为 75 wt% 时, 共混体系仍然和纯 PHBV 一样生成环带球晶; 而当 PHBV 含量为 50 wt% 时, 共混体系在略低于非晶组分玻璃化转变温度时呈现花瓣状的球晶形貌; 当 PHBV 含量为 25 wt% 时, PHBV/PS 体系出现不规则的晶体形貌, 而 PHBV/PMMA 体系在偏光显微镜下没有观察到晶体. 在这种不相容共混体系中, 非晶组分的分散状态以及共混比例对共混体系中 PHBV 环带球晶的形成起到决定性的作用, 而非晶组分对 PHBV 球晶的片晶前端生长的影响是形成花瓣状球晶的主要原因.

关键词 不相容, 结晶/非晶共混体系, PHBV, 结晶行为

近年来, 聚合物共混体系的结晶行为引起了人们的广泛关注^[1~19]. 研究表明, 聚合物共混体系结晶也能形成环带球晶, 特别是一些在单一组分下不能形成环带球晶的聚合物, 当与某些组分共混后却能形成环带球晶. 因此研究共混体系中环带球晶的形成条件, 不但能深入理解共混体系不同分子链间的相互作用, 而且也是探索环带球晶形成机理的新途径. 目前已有的研究主要集中于相容的聚合物共混体系, 例如很多研究者对聚 ϵ -己内酯 (PCL) 共混体系的结晶形态进行了大量研究^[3~11], 发现当在 PCL 中加入一定量的与它相容的非晶组分后, 在合适的结晶条件下结晶, 很容易形成规整的环带球晶. 马德柱等^[12]总结了 PCL 共混体系中环带球晶结晶行为的变化, 认为组分间一定的相容性往往更有利于环带球晶的形成, 在结晶条件下第二组分呈现为非晶性是形成环带球晶的必要条件之一, 并且结晶聚合物的结晶速率和非晶组分的扩散速率要相匹配, 匹配性越好, 越容易形成环带球晶, 而且环带更清晰规整.

研究者对聚(3-羟基丁酸酯) (PHB) 及聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯) (PHBV) 的共混体系结晶行为也进行了广泛的研究. Hasan 等^[13]对 PHB/聚丁二酸乙二酯 (PES) 共混体系的晶体形态进行了研究, 发现 PHB 和 PES 在熔融状态下混熔, 在 PES 组分含量高达 80% 时, 仍能形成规整的环带球

晶. Koyama 等^[14]研究了 PHB 与己内酯和乳酸的无规共聚物 (P(CL-co-LA)) 共混体系的结晶行为, 发现二组分的相容性对球晶形成有显著影响, 在 80℃ 等温结晶, PHB 与 P(CL-co-LA) 不混熔, 不能形成环带球晶; 而在 100℃ 等温结晶, PHB 与 P(CL-co-LA) 有一定的混溶性, 可以生成环带球晶. Xing 等^[15]研究了 PHB/聚对乙烯基苯酚 (PVPh) 共混体系中环带球晶, 发现非晶组分 PVPh 的加入更有利于 PHB 环带球晶的形成. 研究者也对 PHB 及 PHBV 的不相容共混体系的结晶行为进行了研究, 如 Chun 等^[16,17]发现在不相容共混体系 PHBV/PCL 和 PHBV/SAN (苯乙烯/丙烯腈共聚物) 中, PHBV 的等温结晶速率常数随着其在共混体系中含量的降低而降低, 这主要是因为共混体系中 PHBV 的异相成核受到 PCL 或 SAN 的抑制, 形成异相核的界面自由能高于纯 PHBV. 而在 PHBV/PPC (聚碳酸 1,2-丙二酯) 不相容共混体系中, 由于 PPC 的存在使晶体边缘的 PHBV 浓度降低, 也使共混物中 PHBV 的等温结晶速率常数略有下降. 在不相容共混体系中如 PHBV/PCL 和 PHBV/SAN 中, PHBV 的结晶温度随着共混组分含量的增加而降低; 而在 PHBV/PPC 体系中, PHBV 的结晶温度随着共混组分含量的增加而略有升高, 这说明 PPC 相的存在阻碍了 PHBV 链段的运动. Lotti^[18]和 Siciliano^[19]分别对 PHB/PMMA (聚甲基丙烯酸甲

* 2009-08-17 收稿, 2009-10-26 修稿; 浙江省自然科学基金 (基金号 Y406417, 2007C31031, 2008C11135, 2008C11092-2) 和宁波市自然科学基金 (基金号 2006A610071, 200801A6005046) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: guqun@nimte.ac.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09291

酯)的共混体系的相容性、热性能以及结晶行为进行了详细的研究,研究表明 PHB 的百分含量在 20 wt% 之下时体系是相容的,而 PHB 含量高的时候,体系分成 PHB/PMMA (PHB% 为 20 wt%) 相容相和 PHB 两相。

尽管人们已经研究了纯的 PHBV 以及很多的相容或不相容的 PHBV 共混体系的结晶行为,但是对 PHBV 环带球晶的形成机理还缺乏深入性的研究工作,在共混体系中也很少见到第二组分对 PHBV 环带球晶结构影响的研究,而对 PHBV 及其共混物生成的环带球晶的研究对于探索环带球晶的形成机理有着重要的意义. 本文中我们对两种不相容结晶/非晶共混体系 PHBV/PS (聚苯乙烯)和 PHBV/PMMA 的结晶行为做了系统的研究,并重点研究了不相容的非晶组分对 PHBV 环带球晶形成的影响。

1 实验部分

1.1 材料

PHBV 由宁波天安生物材料有限公司提供(其中 HV 的摩尔百分比为 12%, 分子量 $M_n = 1.82 \times 10^5$, 多分散系数 $PDI = 1.52$); PS ($M_n = 1.91 \times 10^5$, 多分散系数 $PDI = 1.48$) 和 PMMA ($M_n = 1.03 \times 10^5$, 多分散系数 $PDI = 2.57$) 购于 Aldrich 公司。

1.2 样品制备方法

按一定的质量比例称取样品,配制浓度为 2 wt% 的氯仿溶液,放置到恒温 40℃ 的摇床上振荡均匀. 将制得的均匀溶液滴在干净的玻璃片上,在室温下溶剂挥发成膜并真空干燥至恒重,即可得薄膜样品。

1.3 形貌结构表征

1.3.1 GPC 样品的分子量及分子量分布用 PL-GPC220 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,柱温 40℃,淋洗液为氯仿,其流速为 1.0 mL/min,以标准窄分布聚苯乙烯样品分子量校准工作曲线。

1.3.2 DSC DSC 实验在 Perkin-Elmer Diamond 型示差扫描量热仪(DSC)上进行,为了更好地检测 PHBV 的玻璃化转变温度,我们采用的温控程序是升温至 190℃ 熔融 3 min 后快速降温(降温速度为 100 K/min),使降温过程中尽可能少生成晶体,升温速度为 10 K/min,所有测试过程均在氮气保护下进行,以钢标样做仪器校正,控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

1.3.3 DMA DMA 实验在 Mattler SDTA861 型动态热机械分析仪(DMA)上进行,以 3 K/min 的速率扫描,频率为 3 Hz。

1.3.4 POM 实验所用的偏光显微镜(POM)为 Olympus BX51 偏光显微镜,热台型号为 Instec HCS601,薄膜样品先升温至 190℃ 熔融 3 min,然后用液氮快速冷却至结晶温度,待视野范围内的晶体充分成长后采用透射模式利用 CCD 系统进行原位观察。

2 结果与讨论

我们首先研究 PHBV/PS 共混体系,从升温 DSC 曲线(图 1)可以看出,PHBV 和 PS 的玻璃化转变温度分别为 2℃ 和 105℃,这说明 PHBV 和 PS 在实验温度范围内是不相容的。

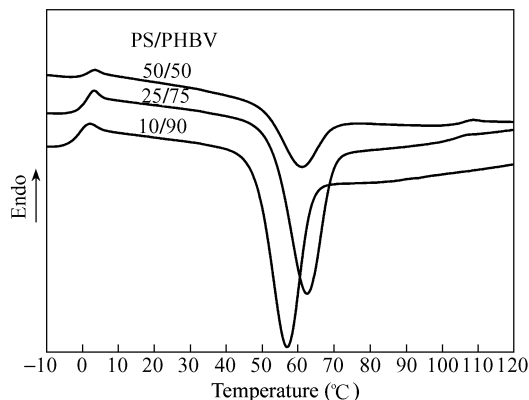


Fig. 1 DSC heating curve of PHBV/PS blends with different ratios

为了研究这种不相容结晶/非晶共混体系的结晶行为,我们选择了低于、接近和高于 PS 的玻璃化转变温度(105℃)的 3 个温度区间对不同共混比例的 PHBV/PS 共混体系进行研究。

首先我们观察了纯 PHBV 在不同温度下等温结晶的晶体形貌,从图 2 的正交偏光显微图中可以看到明显的明暗相间的十字消光圆环,也就是说纯 PHBV 在不同的结晶温度熔体结晶都能得到片晶周期性协同扭曲的经典环带球晶,并且随着结晶温度升高,环带结构的规整性下降,环带间距增大,这和其它聚合物环带球晶的规律一致^[20]。

图 3 是 PHBV/PS = 75/25 (PHBV% = 75 wt%) 共混体系在不同结晶温度下的偏光显微形貌图,从中可以看出,当 PHBV 含量占优时,共混体系的晶体形貌和纯 PHBV 基本相同,只是球晶更小、环带结构模糊(特别是在低温区)。

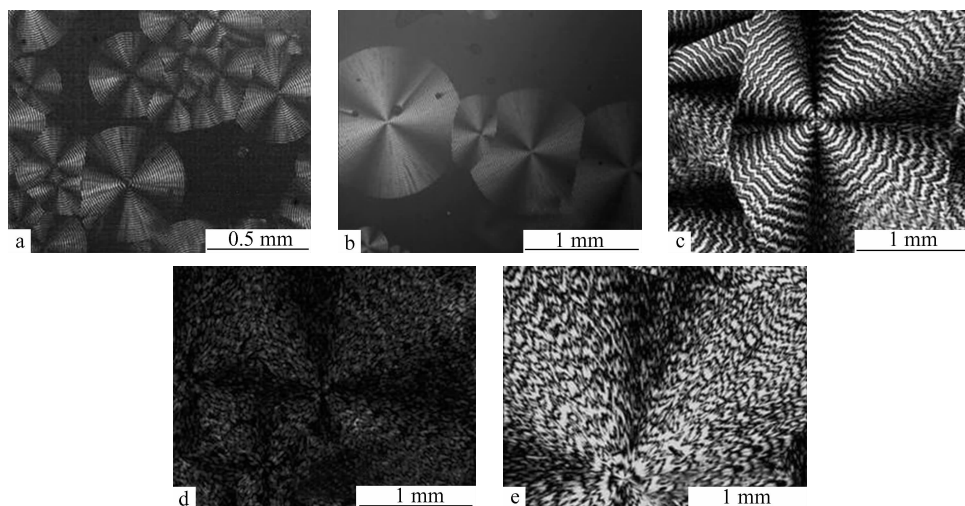


Fig. 2 POM images of PHBV obtained from different crystallization temperatures
a) 40°C; b) 60°C; c) 90°C; d) 100°C; e) 120°C

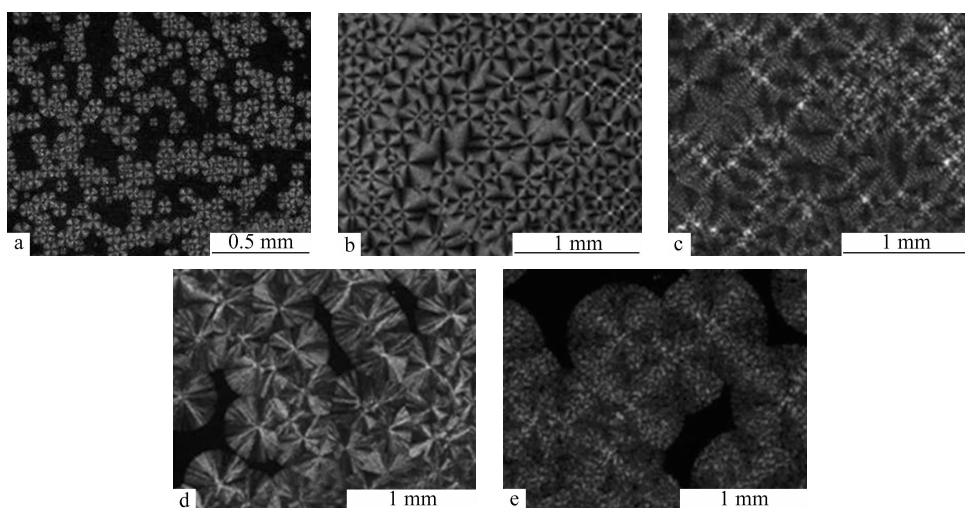


Fig. 3 POM images of PHBV/PS blends (PHBV% = 75 wt%) obtained from different crystallization temperatures
a) 40°C; b) 60°C; c) 90°C; d) 105°C; e) 125°C

图4给出了 PHBV/PS = 50/50 (PHBV% = 50 wt%) 共混体系在不同结晶温度下的晶体形貌: 在 50°C 和 60°C 等温结晶得到的球晶形态(图 4a、4b) 与图 3(a)、图 3(b)是一致的, 只是环带结构更加模糊; 在 80°C 和 90°C 等温结晶形成的球晶(图 4c、4d) 边界不再是球形, 并且出现了花瓣状的结晶结构; 而在 105、125°C 等温结晶形成的晶体(图 4e、4f) 既不是环带球晶也没有出现花瓣状的结晶结构, 但球晶边界为多边形。

在 PHBV/PS = 25/75 (PHBV% = 25 wt%) 共混体系中(图 5), 在低温阶段得到的晶体形貌(图 5a) 与图 4(a)、图 4(b) 是基本一致的, 但在稍高的结晶温度下, 晶体形貌变得非常的不规则, 没有环带结构(图 5b ~ e)。

综合不同共混比和不同结晶温度得到的 PHBV/PS 共混体系的晶体形貌图, 可以看出 PS 的引入对 PHBV 环带球晶的形成起了非常重要的影响。在 PS 的玻璃化转变温度以下(50、60、80、90°C) 等温结晶的时候, PS 链段在共混体系中是无法运动的, 这时 PHBV 在相分离形成的微区中结晶, 也就是在一种由 PS 形成的受限体系中进行结晶, 而在 50、60°C 和 80、90°C 两个温度段出现了不同的晶体形貌, 这说明在这两个温度段的结晶动力学是不同的。通过对纯 PHBV 环带球晶结晶动力学的分析知道在 80、90°C 时 PHBV 环带球晶结晶速率达到极大值。因此我们可以说球晶的成核速率和扩散速率在 80、90°C 是能够相匹配的, 而在 50、60°C 时球晶的成核速率远大于扩散速

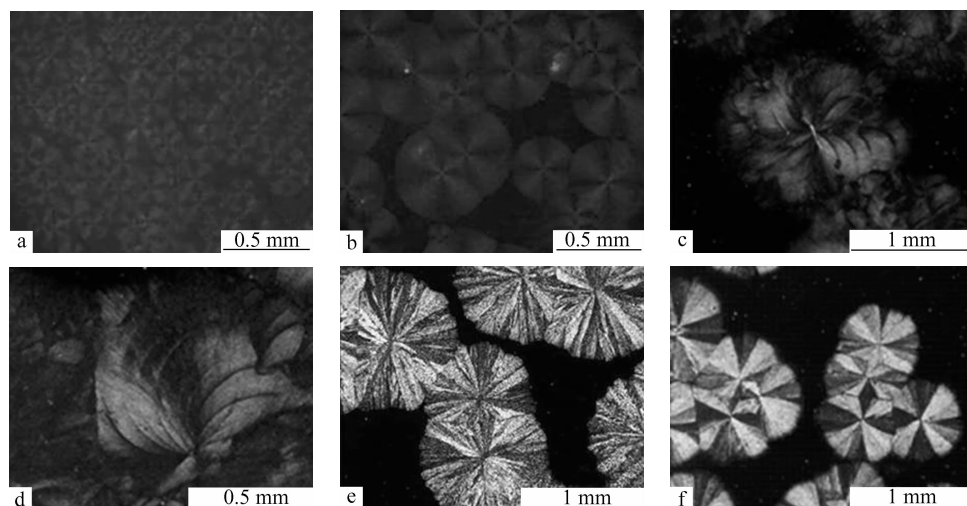


Fig. 4 POM images of PHBV/PS blends (PHBV% = 50 wt%) obtained from different crystallization temperatures
a) 50°C; b) 60°C; c) 80°C; d) 90°C; e) 105°C; f) 125°C

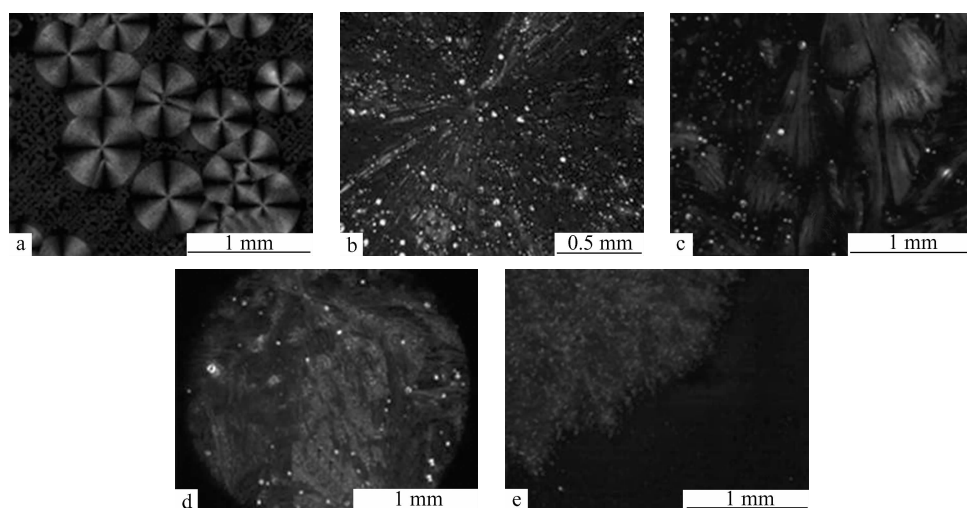


Fig. 5 POM images of PHBV/PS blends (PHBV% = 25 wt%) obtained from different crystallization temperatures
a) 60°C; b) 85°C; c) 90°C; d) 115°C; e) 120°C

率.为了解决在 80、90°C 时形成花瓣状的晶体形貌而在 50、60°C 时仍然形成环带球晶的形貌这个问题,我们进一步研究 PHBV/PMMA 共混体系在不同共混比和不同结晶温度下晶体形貌的变化.

由于 DSC 测量过程中 PHBV 的重结晶峰掩盖了 PMMA 的玻璃化转变峰,所以我们用 DMA 对 PHBV/PMMA 共混体系的玻璃化转变进行测量.如图 6 所示,在不同的共混比例下 PHBV 和 PMMA 的玻璃化转变温度是分开的,也就是说 PHBV 与 PMMA 不相容.

图 7 是 PHBV/PMMA = 75/25 (PHBV% = 75 wt%) 共混体系在不同结晶温度下的偏光显微形貌图,从中可以看出,在低温区出现的结晶形貌(图 7a、7b)与纯 PHBV(图 2a)相似,但环带结构

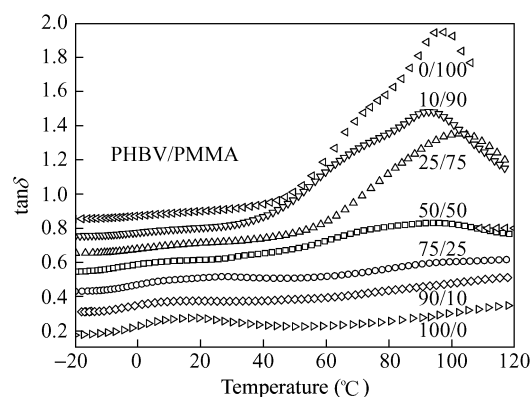


Fig. 6 Dynamic mechanical analysis spectrum of PHBV/PMMA blends with different ratios

很模糊,这点与 PHBV/PS 同共混比例的结果相似,但是在高温区出现了一些不同的结晶结构,如

在 100、115℃ 时出现了存在一定旋转的球晶形貌 (图 7d、7e)。

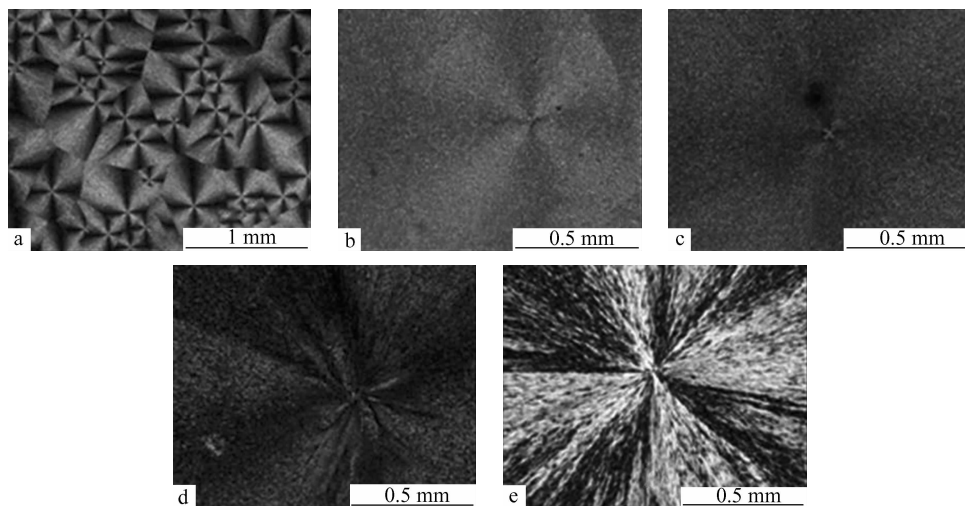


Fig. 7 POM images of PHBV/PMMA blends (PHBV% = 75 wt%) obtained from different crystallization temperatures
a) 60℃; b) 80℃; c) 90℃; d) 100℃; e) 115℃

在 PHBV/PMMA = 50/50 (PHBV% = 50 wt%) 共混体系中,在 40、50℃ 没有观察到结晶现象,在 80℃ 时出现了明显的晶体形貌 (图 8a),不过没有球晶生成,在 90℃ 时形成了与 PHBV/PS 共混体系相似的花瓣状晶体形貌 (图 4c、4d)。但是当温度升高到 95℃ 时晶体形貌与 90℃ 时大不相同,片晶沿着径向方向的分支变得无规,在 100℃ 时晶体呈现明显的球晶形貌,但是在局部区

域同样存在旋转的结晶结构,只不过没有像 90℃ 形成规则的花瓣状的晶体形貌,如在图 8(d) 所示的区域 a 中,晶体沿着球晶径向出现了旋转,得到了羽毛状的晶体形貌。在 105、115℃ 时仍然可以看到稍稍旋转的晶体形貌 (图 8e、8f)。

在 PHBV/PMMA = 25/75 (PHBV% = 25 wt%) 共混体系中,在所有实验温度下通过偏光显微镜都没有观察到晶体形貌。

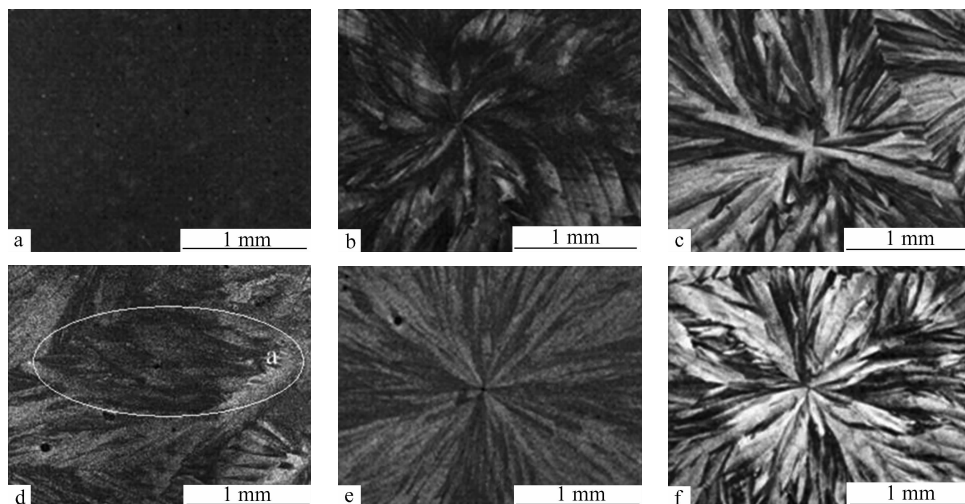


Fig. 8 POM images of PHBV/PMMA blends (PHBV% = 50 wt%) obtained from different crystallization temperatures
a) 80℃; b) 90℃; c) 95℃; d) 100℃; e) 105℃; f) 115℃

综合 PHBV/PS 和 PHBV/PMMA 2 种不同共混体系的实验结果,我们可以得到如下的一些结论,当第二组分加入量很少的时候,PHBV 仍然呈现出球晶形貌;而当第二组分加入量较多的时候,

PHBV 的结晶变得困难,在 PHBV/PS 共混体系中出现的是不规则的球晶形貌,而在 PHBV/PMMA 共混体系中则观察不到结晶。而当第二组分与 PHBV 的含量相当时,在两种共混体系中都出现

了花瓣状的晶体形貌. 下面我们将对此进行详细的分析和讨论.

PHBV/PS 和 PHBV/PMMA 2 种共混体系都属于结晶/非晶共混体系, 按照 PHBV 结晶成核方式的不同, 实验中选取了和 PS 以及 PMMA 的玻璃化转变温度相关的 3 个结晶温度区间: 低于 T_g 、接近 T_g 、高于 T_g (PS 和 PMMA 的玻璃化温度都是 105°C). 依据实验结果, 我们认为共混体系中不同晶体形貌的形成是由于以下两点原因造成的: 一是非晶的 PS 和 PMMA 成分在 PHBV 的球晶生长过程中对片晶生长方向的影响, 二是 PHBV 本身的结晶动力学的影响. 也就是说, 可结晶组分的晶体生长速率 G 和非晶组分的链迁移速率 V_d 的竞争导致了晶体形成过程中可结晶组分中混有不同比例的非晶组分^[2], 而晶体生长前沿的非晶组分又在一定程度上阻碍了晶体的持续生长, 从而导致共混体系中各种不同晶体形貌的形成. 在低于和接近 T_g 的温度等温结晶时, PS、PMMA 链段作为非晶组分在共混体系中是基本无法运动的, 这时非晶组分相当于由相分离形成的杂质, 在 PHBV 生长过程中影响片晶的生长方向, 并最终被包裹在晶体中, 破坏了晶体的规整性, 所以在共混体系中形成的环带球晶其环带结构要比均聚物模糊一些. 而在 50°C 和 90°C 两个温度却又出现了不同的晶体形貌, 50°C 出现环带球晶而 90°C 形成了花瓣状的晶体形貌, 这应该归结于在这两个温度下 PHBV 的结晶动力学是不同的, 需要对片晶前端的生长状况做更进一步的分析和讨论. 在高于 T_g 的温度等温结晶的时候, PHBV 结晶速率 G 下降, 而非晶组分的链迁移速率 V_d 上升, 非晶组分更容易迁移出晶体生长区, 所以当片晶生长前沿遇到非晶组分时, 片晶更容易将非晶杂质对生长方向的影响消除, 也即是说非晶杂质挤出片晶的生长方向, 从而保持球晶的继续生长.

下面我们详细分析共混体系中花瓣状晶体形貌的形成, 以 PHBV/PS (PHBV% = 50 wt%) 共混体系为例, 由于组分相同, 晶体形貌主要是由于 PHBV 在这 3 个温度区间的结晶动力学改变了“非晶区粒子”(PS、PMMA 形成的杂质) 对片晶生长前端的影响而形成的. 根据纯 PHBV 结晶动力学的数据显示, 90°C 时结晶速率达到极大值, 在 50°C 时 PHBV 球晶成核速率高而扩散速率较低, 片晶生长时更容易绕过非晶杂质, 而在 90°C 时 PHBV 球晶成核速率与扩散速率相当, 成核速率

较 50°C 时降低了, 片晶增大, 非晶杂质使片晶直线生长受阻, 使得片晶生长方向偏移, 在片晶的前端出现了旋转, 当这个旋转连续地朝着一个方向的时候, 就出现了旋转状的球晶结构. 非晶组分对片晶生长的影响可以与 Granasy 等^[21] 运用相场模型所作的黏土粒子对聚氧乙烯 (PEO) 树枝晶的生长前端方向影响的结果相类比, 树枝晶在杂质粒子的作用下得到旋转的晶体形貌, 在 PHBV 共混体系中则观察到同心旋转的花瓣状晶体. 出现连续的顺时针方向旋转的原因应该归结于片晶的周期性协同扭曲, 使得片晶的生长方向偏移出现择优取向, 都是朝着一个方向旋转. 在较高的结晶温度 (115°C) 时, 片晶更容易将非晶杂质挤出片晶的生长方向, 从而保持球晶的继续生长, 但是由于高结晶温度时片晶扭曲需要更长的距离, 而此时非晶组分非常多, 使得片晶扭曲不能完成一个周期, 从而环带结构消失. 在较低的温度时, 片晶扭曲周期很小, 在 PHBV% 为 50 wt% 时是可以形成的, 所以在低温时出现了环带球晶, 但是由于非晶组分的影响, 混合体系没有纯 PHBV 形成的环带规整. 在 PHBV% 为 75 wt% 时, 形成的球晶与纯 PHBV 是相似的, 只不过环带变得不是非常的规整, 在此时非晶组分的含量比较少, 对 PHBV 片晶的生长没有造成太大的影响, 非晶组分基本上分布在片晶间或球晶非晶区, 所以 PHBV 片晶能够比较容易地形成周期性扭曲, 从而在这种组分下环带是存在的, 但是由于在片晶的生长过程中非晶组分对生长前沿的影响还是存在的, 从而导致相邻的片晶扭曲协同性不好, 甚至由于非晶区的阻碍作用使得部分片晶呈现生长方向的偏移, 造成球晶的环带不是非常的规整. 而在 PHBV 含量为 25 wt% 时, 非晶组分含量太多, 有限的 PHBV 均匀的分散在熔体中结晶, 形成不连续的片晶结构, 所以 PHBV 的结晶变得非常不规则, 甚至 PHBV/PMMA 共混体系在偏光显微镜下不能观察到晶体形貌.

3 结论

通过改变共混比例、结晶温度等条件, 研究了不相容 PHBV/PS、PHBV/PMMA 结晶/非晶共混体系中非晶组分 PS、PMMA 对 PHBV 球晶形貌的影响. 研究发现当 PHBV 含量为 75 wt% 时, 共混体系仍然和纯 PHBV 一样生成环带球晶, 只是环带结构模糊; 而当 PHBV 含量为 50 wt% 时, 共混

体系在略低于非晶组分玻璃化转变温度时呈现奇特花瓣状的球晶形貌;当 PHBV 含量为 25 wt% 时,PHBV/PS 体系出现不规则的晶体形貌,而 PHBV/PMMA 体系在偏光显微镜下没有观察到晶体.我们认为非晶组分对 PHBV 球晶的片晶前端生长的影响和 PHBV 的结晶动力学是形成各种不同的晶体形貌的主要原因.在这种不相容共混体

系中,非晶组分的分散状态以及共混比例对共混体系中 PHBV 环带球晶的形成起到决定性的作用,当非晶组分含量高时,只能在片晶扭曲周期很小时出现环带,即在低的结晶温度下出现环带,而当非晶组分含量低时,能形成环带球晶的温度范围较宽,而非晶组分对 PHBV 球晶的片晶前端生长的影响是出现花瓣状球晶的主要原因.

REFERENCES

- 1 Liu J P, Jungnickel B J. *J Polym Sci Polym Phys*, 2006, 44: 338 ~ 346
- 2 Liu J P, Jungnickel B J. *J Polym Sci Polym Phys*, 2007, 45: 1917 ~ 1931
- 3 Keith H D, Padden F J, Russell T P. *Macromolecules*, 1989, 22: 666 ~ 675
- 4 Wang Z G, Wang X H, Yu D H, Jiang B Z. *Polymer*, 1997, 38: 5897 ~ 5901
- 5 Wang Z G, An L J, Jiang B Z, Wang X H, Zhao H Y. *Polym J*, 1998, 30: 206 ~ 209
- 6 Wang Z G, An L J, Jiang B Z, Wang X H. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 131 ~ 133
- 7 Wang Z G, An L J, Jiang B Z, Wang X H. *J Polym Sci Polym Phys*, 1999, 37: 2682 ~ 2691
- 8 Wang Z G, Luo J, Jin J K, Jiang B Z. *Chem J Chin Univ*, 1998, 19: 664 ~ 666
- 9 Wang Z G, Jiang B Z. *Macromolecules*, 1997, 30: 6223 ~ 6229
- 10 Huang Y, Luo X, Ma D Z. *Eur Polym J*, 2001, 37: 2153 ~ 2157
- 11 Woo E M, Mandal T K, Lee S C. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 1032 ~ 1042
- 12 Ma Dezhu(马德柱), Huang Yiping(黄毅萍), Ren Xiaofan(任小凡), *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 1999, 16: 5 ~ 10
- 13 Hasan A, Salah A. *Polym Bull*, 1998, 41: 593 ~ 600
- 14 Koyama N, Doi Y. *Macromolecules*, 1996, 29: 5843 ~ 5851
- 15 Xing P X, Dong L S, An Y X, Feng Z L, Avella M, Martuscelli E. *Macromolecules*, 1997, 30: 2726 ~ 2733
- 16 Chun Y S, Kim W N. *Polymer*, 2000, 41: 2305 ~ 2308
- 17 Chun Y S, Kim W N. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 673 ~ 679
- 18 Lotti N, Pizzoli M, Ceccorulli G, Scandola M. *Polymer*, 1993, 34: 4935 ~ 4940
- 19 Siciliano A, Seves A, De Marco T, Cimmino S, Martuscelli E, Silvestre C. *Macromolecules*, 1995, 28: 8065 ~ 8072
- 20 Keith H D, Padden F J. *Macromolecules*, 1996, 29: 7776 ~ 7786
- 21 Granasy L, Pusztai T, Warren J A, Douglas J F, Borzsonyi T, Ferreira V. *Nature Materials*, 2003, 2: 92 ~ 96

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF INCOMPATIBLE PHBV/PS AND PHBV/PMMA CRYSTALLINE/AMORPHOUS BLENDS

YANG Jian¹, WANG Zongbao¹, WU Yang¹, WU Xiangfa^{1,2}, GU Qun¹

(¹ Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

(² Cixi Jieda Nanocomposite Materials Co., Ltd., Cixi 315303)

Abstract The crystallization behaviors of incompatible poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/PS, PHBV/PMMA crystalline/amorphous blends with different ratios and different crystallization temperatures were investigated, with particular emphasis on the effect of amorphous components, such as PS or PMMA, on the morphology of PHBV ring-banded spherulites. PHBV ring-banded spherulites with slightly fuzzy bands were obtained when the content of PHBV in blends was 75%, which was similar to pure PHBV. Petal shaped spherulites were obtained at the crystallization temperature slightly lower than T_g of amorphous components when the content of PHBV in blends was 50%. When the content of PHBV in blends was 25%, irregular crystal morphologies were obtained in PHBV/PS blends, whereas no crystal was observed under POM in PHBV/PMMA blends. In the incompatible blends, the dispersion state and blends ratio of amorphous content had the decisive effect on the formation of PHBV ring-banded spherulites; ring-banded spherulites developed only at low crystallization temperatures when amorphous component content was high, and ring-banded spherulites generated at a wide range of crystallization temperature when amorphous component content was low, whereas the effect of amorphous content on the growth of lamellae at the front of spherulites was the main cause of the formation of petal shaped spherulites.

Keywords Incompatible, Crystalline/amorphous blends, PHBV, Crystallization behavior