

·研究简报·

聚十二烷二元酸丁二酯及其共聚酯的结晶行为研究*

赵清香** 王玉东 刘民英 魏瑛辉

(郑州大学材料工程学院 河南 450052)

关键词 聚十二烷二元酸丁二酯, 共聚酯, 非等温结晶, 结晶动力学, 球晶

聚十二烷二元酸丁二酯是长碳链脂肪族聚酯中的一种新的聚合物材料. 近年来, 随着对环境问题的日益重视, 利用脂肪族聚酯容易水解的特性, 开发生物降解脂肪族聚酯材料的研究得到广泛开展^[1,2]. 目前脂肪族二元酸酯的研究大多是围绕聚丁二酸酯、聚乙二酸酯及其共聚酯这一类降解速度较快的材料进行的^[3-5]. 虽然这些聚酯已有部分商品化, 但远远不能满足对特定降解速率材料的需求. 长碳链脂肪族聚酯由于其具有类似 PE 的结构特征, 又兼具聚酯的结构特征, 有望在可降解包装材料、书籍装订、服装用热熔胶等方面获得广泛的应用.

黄发荣等^[6]研究发现, 在聚丁二酸丁二酯(PBS)的链段中引入一定比例的芳香族二元酸结构可显著改善 PBS 的生物降解性. 另外 Mochizuki 等^[7]的研究也表明脂肪族与芳香族共聚酯的生物降解性不但受共聚组成比例的影响, 而且与链段分布、结晶度、结晶结构及熔点等因素密切相关. 为了改善聚十二烷二元酸丁二酯的生物降解性, 本文在聚酯链段中引入对苯二甲酰结构, 合成了一系列共聚酯.

Yoo 等用 DSC 详细研究了不同结晶温度、结晶时间、结晶速度条件下 PBS 的熔融行为^[8]. Miyata 等用 DSC 和偏光显微镜研究了 PBS 的结晶行为, 认为 PBS 的结晶与降温速率密切相关, 另外在不同降温速率条件下, 得到了尺寸大小不同的负球晶^[9]. Mo 等研究了非等温结晶条件下, 聚羟基丁酸酯(PHB)的结晶动力学, 采用莫氏方法处理 PHB 非等温结晶数据, 计算得到 PHB 的结晶速率参数、半结晶期和结晶活化能^[10]. 有关长碳链聚十二烷二元酸丁二酯(PBDD)及其共聚酯的

结晶行为研究目前鲜见报道.

本文选用十二烷二元酸、对苯二甲酸和 1,4-丁二酯为反应单体, 采用直接熔融缩聚法合成了一系列具有较高分子量的 PBDD 及其共聚酯(P(BDD-co-BT)). 用差示扫描量热计 DSC 研究了该类聚酯的非等温结晶过程, 用偏光显微镜观察了球晶形态, 从结晶动力学角度对有关影响因素进行了讨论.

1 PBDD 及其共聚酯的合成

聚十二烷二元酸丁二酯及其共聚酯均采用直接熔融缩聚法合成. 十二烷二元酸、对苯二甲酸和 1,4-丁二醇按醇酸摩尔比 1.05 加入装有氮气导管、回流冷凝管、温度计的三口瓶中, 其中两种二元酸的摩尔比分别为 5:95、10:90、15:85 和 20:80, 同时加入 0.21% ~ 0.32% (与二元酸的摩尔比)的对甲苯磺酸与氯化亚锡二水合物的复合催化剂. 聚合反应分两个阶段进行. 首先整个反应物料在 160 ~ 190℃的硅油浴中加热熔化 30 min 后, 开动搅拌 4 h, 然后快速升温至 180 ~ 220℃, 抽真空(4000 Pa)继续反应 4 h 后得到低分子量预聚物. 在第二阶段的后缩聚反应中, 低分子量预聚物加入带有支管的聚合管中油浴加热至 200 ~ 240℃熔化后, 于高真空(< 4 Pa)条件下反应 7 ~ 8 h 得到较高分子量聚合物. 产物的部分特性列于表 1 中.

2 样品的制备

将聚十二烷二元酸丁二酯及其共聚酯夹于垫有聚四氟乙烷的两块玻璃片间, 于 120℃下熔融, 压片后室温冷却得到样品. 取 4 ~ 5 mg 样品直接用于 DSC 分析, 1 ~ 2 mm 厚的压片样品用于 X 射线衍射分析.

* 2003-06-10 收稿, 2003-10-31 修稿; 河南省自然科学重点基金项目(基金号 0111040100); ** 通讯联系人

Table 1 Composition and average molecular weight of the synthesized polyesters

Samples	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	GPC results ^a			X_c^b (%)
		M_n	M_w	M_w/M_n	
PBDD	73	42000	72000	1.70	65.4
P(BDD-co-BT)-5	71	20000	43000	2.15	63.7
P(BDD-co-BT)-10	66	14000	31000	2.15	49.0
P(BDD-co-BT)-15	63	32000	59000	1.83	44.5
P(BDD-co-BT)-20	55	31000	55000	1.78	39.2

^a Gel permeation chromatography was performed using a Waters 515 with tetrahydrofuran as an eluent phase and a flow rate of 1 cm³/min. The number-averaged (M_n) and weight averaged molecular weights (M_w) were calculated by a calibration curve which was obtained from polystyrene standards with low polydispersity indices.

^b The degree of crystallinity was determined by the X-ray method.

3 DSC 测试分析

结晶过程的 DSC (NETZSCH-DSC204) 研究在非等温条件下进行. 非等温结晶测试条件, 以聚十二烷二元酸酯和共聚酯 P(BDD-co-BT)-20 为研究对象, 分别以 10 K/min 的升温速度从室温升温至 90 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 5 min 后分别以 2.5、5、7.5、10、15 K/min 的冷却速度降温至 30 $^{\circ}\text{C}$, 由 DSC 曲线研究其结晶的熔融状况.

4 球晶形态观察

使用 Leica DML 热台偏光显微镜进行观察. 将样品置于载玻片上, 120 $^{\circ}\text{C}$ 热台上熔融压片 10 ~ 15 min 后, 迅速移至另一设定温度的结晶炉中, 等温结晶一定时间后, 取出样品并在空气中冷却. 结晶炉与热台控温精确在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. 制备好的样品用偏光显微镜观察球晶形态.

5 非等温结晶

对聚合物非等温结晶动力学的研究, 文献报道有若干理论处理方法^[11-13]. 对于非等温结晶动力学过程, 可使用 Avrami 方程的改进形式进行分析. 假设聚合物结晶时的温度不变, 在一定的冷却速率下, 结晶过程用 Avrami 方程描述为:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t \cdot t^n) \tag{1}$$

式中 X_t 为时的相对结晶度, Z_t 为动力学常数, n 为 Avrami 指数, 它表征了结晶的成核和生长模式. 对(1)式两边取对数得:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg Z_t + n \lg t \tag{2}$$

考虑到聚合物的非等温结晶性质, 以冷却速率为校正因子, 得到表征非等温结晶动力学参数 Z_c :

$$\lg Z_c = (\lg Z_t) / R \tag{3}$$

R 为冷却速率. 本文主要采用 Avrami 方法对均聚酯 PBDD 和共聚酯 P(BDD-co-BT)-20 的非等温结

晶动力学行为进行了处理.

图 1、图 2 分别为聚十二烷二酸丁二酯与共聚酯 P(BDD-co-BT)-20 在不同冷却速率结晶的 DSC 曲线. 由图可见, 随冷却速率的提高结晶峰向低温移动, 且峰形逐渐变宽, 结晶温度范围变大. 这表明结晶过程受成核控制. 因为在较低的冷却速率下, 相对地有较充分的时间在较高的温度形成晶核, 因而最大结晶速率出现在较高的温区. 另外, 高分子链重排进入晶格是一松弛过程, 需要一定的时间来完成, 因而造成结晶过程相对于降温过程有一“滞后期”, 当降温速率增加时, 此“滞后期”也随之增加, 在 DSC 上表现为结晶峰向低温移动.

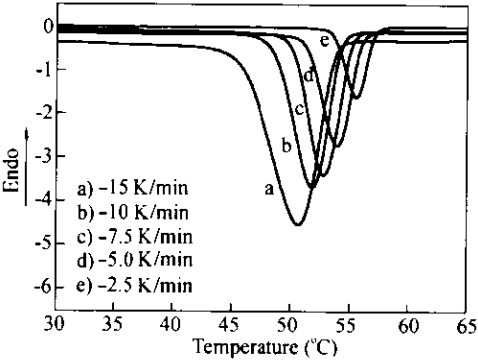


Fig. 1 DSC thermalgram of PBDD at different cooling rates

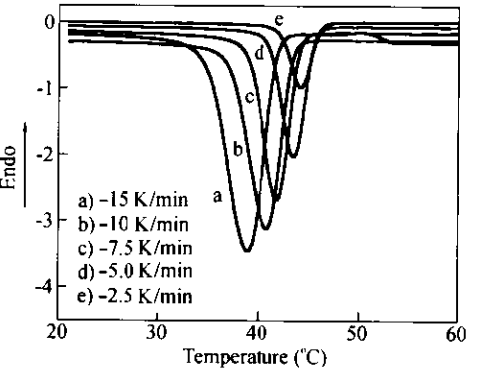


Fig. 2 DSC thermalgram of P(BDD-co-BT)-20 at different cooling rates

依据 DSC 实验数据, 在不同冷却速率下, 以 $\lg(-\ln(1 - X))$ 对 $\lg t$ 作图, 得到不同降温速率时的结晶动力学曲线, 如图 3、图 4 所示. 从图中可以看出, 共聚酯 P(BDD-co-BT)-20 在整个结晶阶段都得到很好的直线, 但 PBDD 的每个降温速率的结晶后期都有一明显的转折点. 这说明样品在结晶过程中存在二次结晶现象, 结晶初期与结晶

末期的成核机理有差异.结晶动力学数据在后期离开初始曲线而向低结晶度方向偏转的原因通常认为是球晶径一定时间增长后开始相碰,使球晶生长变慢.当球晶生长到与邻接球晶接触时,结晶过程终止,或只在球晶内的非晶区与缺陷部位进一步使结晶完善化.

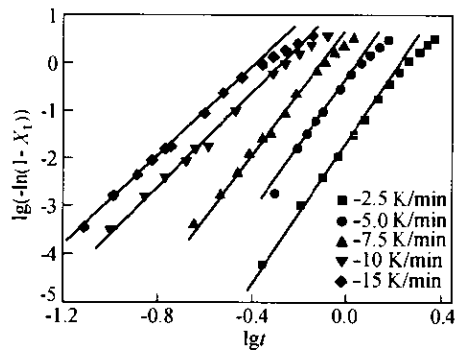


Fig.3 Plots of $\lg(-\ln(1-X_t))$ versus $\lg t$ of PBDD at different cooling rates

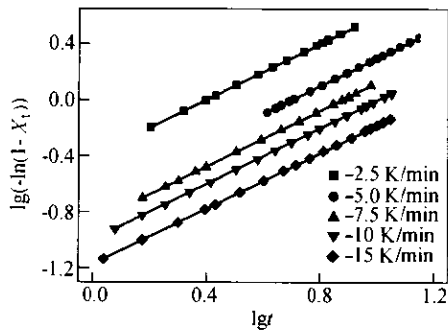


Fig.4 Plots of $\lg(-\ln(1-X_t))$ versus $\lg t$ of P(BDD-co-BT)-20 at different cooling rates

Avrami 指数 n 与成核机理和生长方式有关,等于晶体生长空间维数与成核过程时间维数之和.结晶的成核分为均相和异相成核两类,均相成核是以熔体中高分子链段由于热运动而形成有序排列的链束为晶核,而异相成核以外来杂质、未完全熔融的结晶聚合物及分散的小颗粒固体物质或容器壁为中心,诱导熔体中的高分子链做有序排列而形成晶核.均相成核有时间依赖性,时间维数为 1;异相成核与时间无关,时间维数为 0.高分子结晶过程分为晶核形成和晶体生长两步.由表 2、表 3 可知,PBDD 的 n 值为非整数,这可能与结晶过程中同时存在着不同的结晶机制或结晶过程中存在二次结晶现象有关.PBDD 的 n 值处于 4.6~7.3 之间,说明它主要以均相成核的三维生长方式结晶,同时也以异相成核的三维生长方式结晶.

共聚酯 P(BDD-co-BT)-20 的 n 值为 1,主要是异相成核一维生长,这显然与主链中苯环的引入有关.另外,何嘉松等报道了传统生产的聚乙烯的非等温结晶动力学 Avrami 指数趋于 1^[14],且聚十二烷二元酸丁二酯的结构性能与聚乙烯相似,由此可说明用 Avrami 方法处理本文的 DSC 数据是适宜的.一般来说 Avrami 指数越大,说明聚合物的结晶越完善,因此均聚酯 PBDD 的结晶更完善.

表中 $t_{1/2}$ 为半结晶期,由式 $t_{1/2} = (\ln 2 / Z_c)^{1/n}$ 计算得到,它表征样品结晶速率的大小.从表 2、表 3 可知,均聚酯和共聚酯的半结晶期均随冷却速率的增加而减小,而它们的动力学速率常数 Z_c 随冷却速率的增大而增大,表明过冷度越大,样品的结晶生长越快.另外,在同一冷却速率下,PBDD 的 $t_{1/2}$ 值大于共聚酯,说明共聚酯的结晶速率较大,这一结果与后面由结晶活化能判断共聚酯更容易结晶的结论相一致.这主要是因为少量苯环的引入,苯环刚性较大,使分子链易规整排列,结晶容易,从而提高了 P(BDD-co-BT)-20 的结晶速率.

Table 2 Nonisothermal crystallization kinetic parameters of PBDD at different cooling rates

α (- K/min)	2.5	5	7.5	10	15
$t_{1/2}$ (min)	1.19	0.97	0.96	0.87	0.87
n	6.9	7.3	6.2	4.7	4.6
Z_t	0.019	0.437	3.63	15.1	47.8
Z_c	0.205	0.847	1.19	1.31	1.29

Table 3 Nonisothermal crystallization kinetic parameters of P(BDD-co-BT)-20 at different cooling rates

α (- K/min)	2.5	5	7.5	10	15
$t_{1/2}$ (min)	1.00	0.96	0.91	0.87	0.83
n	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Z_t	0.398	0.199	0.132	0.100	0.067
Z_c	0.692	0.724	0.764	0.794	0.836

另外,为了进一步研究聚十二烷二元酸丁二酯及其共聚酯的结晶能力,采用 Kissinger 方程求出了二者的非等温过程的结晶活化能分别为 307.4 kJ/mol 和 260.9 kJ/mol.共聚酯的结晶活化能低于聚十二烷二元酸丁二酯,说明共聚酯样品更容易结晶.

6 等温结晶

图 5 分别是 PBDD 和不同比例的共聚酯的偏光显微镜照片.各个样品的结晶温度都接近于各个聚酯熔点.从图中可以看出聚十二烷二元酸丁

二酯在熔点附近可得到直径较大的放射状负球晶,球晶之间界面清晰.随着共聚组分含量的增加,球晶的尺寸明显变小,最后只能得到小晶粒.共聚组分为 5:95 和 10:90 的两种共聚酯仍能够得到较大的放射状球晶,球晶的边缘不明显,相互

拥挤在一起,但放射状很清晰.当共聚组分增加到 15:85 时,已经不能得到形状完整的球晶,但仍可以观察到小的球晶生成.共聚组分为 20:80 时,仅得到细小的晶粒.

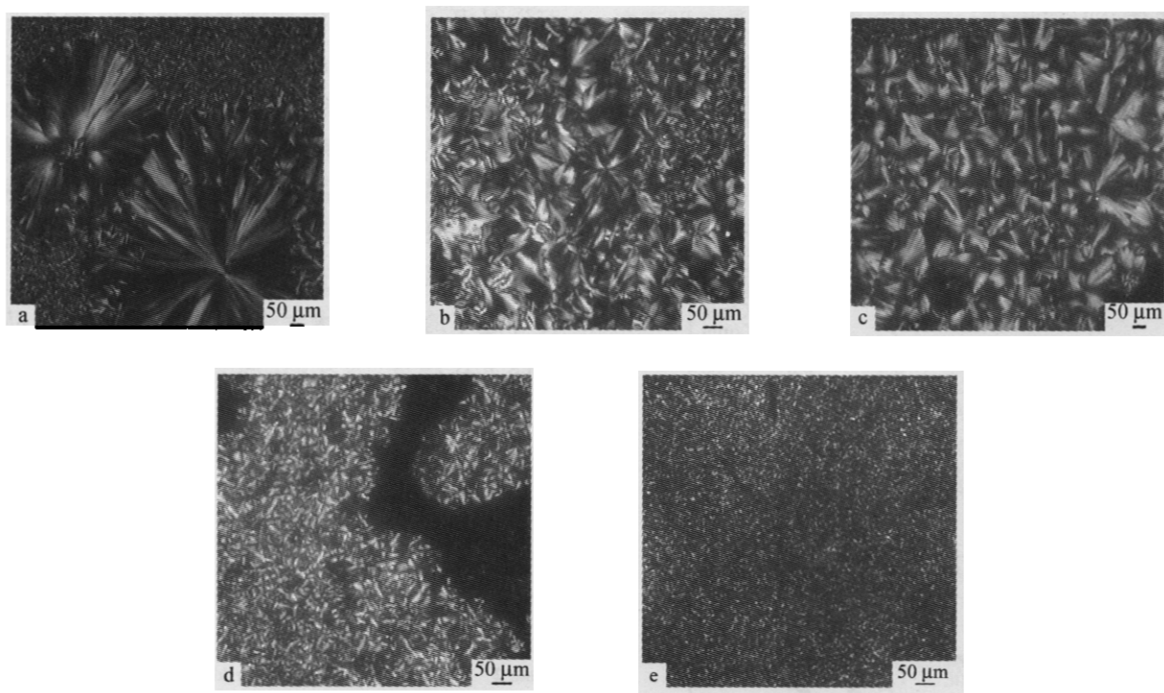


Fig.5 Polarized optical micrograph of polyesters

a)PBDD at 70℃ for 4 h; b)P(BDD-co-BT)-5 at 68℃ for 4 h; c)P(BDD-co-BT)-10 at 65℃ for 4 h;
d)P(BDD-co-BT)-15 at 63℃ for 4 h; e)P(BDD-co-BT)-20 at 54℃ for 4 h

共聚酯球晶形态的这些特征主要受以下因素的影响,其一,PBDD 分子链中少量苯环的引入,可以起到成核剂的作用,形成大量晶核迅速同时结晶,使共聚酯的结晶尺寸减小,且相互拥挤.其二,

苯环是刚性链段,进入柔性脂肪族聚酯链段后,随比例的增加,逐渐由成核剂的促进结晶作用,转化为对 PBDD 大分子链规整排列起较强的阻碍作用,使 PBDD 难于形成大的、结构完整的球晶.

REFERENCES

- 1 Mohamed A, Francois B. *Macromolecules*, 1999, 32: 7741 ~ 7752
- 2 Nagata M, Morooka T, Sakai W, Tsutsumi N. *J Polym Sci: Polym Chem*, 2001, 39: 2896 ~ 2903
- 3 Eiichiro T, Takashi F, Shigekatsu S. *Eur patent*, C08G, 0572256. 1993-05-27
- 4 Thomas A R. *Eur patent*, C08G, 0448079. 1992-02-12
- 5 Fujimaki T. *Polym Degrad Stab*, 1998, 59: 209 ~ 214
- 6 Zhang Peina(张培娜), Huang Farong(黄发荣). *Chemistry World(化学世界)*, 2000, S1: 212 ~ 213
- 7 Mochizuki M, Mukai K, Yamada K, Ichise N, Murase S, Iwaya Y. *Macromolecules*, 1997, 30: 7403 ~ 7407
- 8 Yoo E S, Im S S. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 1999, 37: 1357 ~ 1366
- 9 Miyata T, Masuko T. *Polymer*, 1998, 39: 1399 ~ 1404
- 10 An X, Dong L S, Mo Z S, Liu T X, Feng Z L. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 1998, 36: 1305 ~ 1312
- 11 Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12: 150 ~ 158
- 12 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142 ~ 1144
- 13 Бороховский В А, Гаспарян К А, Мцрзоев Р Г. *Высокомолекулярное Соединение КРА СООВ*, 1975, 17(1): 35 ~ 37
- 14 Zeng Jijun(曾继军), Li Yuying(李育英), He Jiasong(何嘉松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (3): 280 ~ 286

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(BUTYLENE DODECANEDIOATE) AND COPOLYESTER

ZHAO Qingxiang, WANG Yudong, LIU Minying, WEI Yinghui

(College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract The nonisothermal crystallization of poly(butylene dodecanedioate) was studied by differential scanning calorimetry, crystals of polyesters were observed through polarized optical microscope, and an Avrami method was used to analyze the kinetics of nonisothermal crystallization. The results showed that the crystallization temperature decreased slowly with an increase in the cooling rate. Furthermore, secondary nucleation was observed in the process of PBDD nonisothermal crystallization, and the Avrami exponential values n of PBDD indicated that the mechanism of crystallization was a tridimensional growth with heterogeneous and homogeneous nucleation. Meanwhile, the Avrami values n of P(BDD-co-BT)-20 is 1, which indicated that their mechanism of crystallization was a one-dimensional growth with heterogencous nucleation. Crystallization activation energies implied that it is easier to crystallize for copolyester. From the observed results of spherulites, it can be concluded that the size of spherulites decreases with increasing the content of terephthalic acid.

Key words Poly(butylene dodecanedioate), Copolyester, Nonisothermal crystallization, Kinetics of crystallization, Spherulites