

聚己内酯在聚己内酯/聚乙烯基甲基醚共混体系中的结晶研究*

蒙延峰^{1,2,3} 李宏飞¹ 温慧颖¹ 蒋世春^{1**} 安立佳¹

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 鲁东大学化学与材料科学学院 烟台 264025) (³ 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 通过示差扫描量热(DSC)、广角 X 射线衍射(WAXD)、小角 X 射线散射(SAXS)研究了聚己内酯(PCL)/聚乙烯基甲基醚(PVME)共混体系中 PCL 的结晶行为. 研究表明, 共混聚合物中 PCL 的结晶度几乎不随体系的组成而发生变化. 共混物中 PVME 的存在没有改变 PCL 的晶体结构, 但是随着 PVME 含量的增加, 片晶之间的距离则大, 这主要是由于非晶层增厚引起的.

关键词 聚己内酯/聚乙烯基甲基醚, 共混物, 结晶行为

近 20 年来, 人们对结晶聚合物和非晶聚合物所组成的二元共混物的结晶行为等进行了非常广泛的研究^[1,2]. 对于这样的共混聚合物材料来说, 材料的性能不仅与各组分间的相容性有关, 也与共混物的结构和结晶形态等有关. 同时共混物非晶组分的存在对于结晶组分的结晶度和聚合物的形态结构等也有影响. 所以对这样的二元共混聚合物的结晶行为及其结构的研究是非常有必要的. 同时也为高聚物材料的物理改性和材料设计提供科学的依据.

聚己内酯(PCL)是一种半结晶型聚合物, 以其无毒和优越的可生物降解性、记忆性, 开始得到广泛关注而且相关的研究也得到迅速发展. 尤其是在医疗方面如组织工程、绷带、缝合线、药物缓释剂等具有潜在的应用价值. 同时 PCL 与其他聚合物具有很好的相容性, 如聚烯烃或功能化的聚烯烃^[3~5]、聚醚^[6]、聚酯^[7,8]、共聚物^[9,10]、多聚糖^[11,12]等等. 对于 PCL/聚乙烯基甲基醚(PVME)共混体系, 该共混体系具有低临界共溶温度(约为 200℃)^[13], 即在共溶温度下体系中的两组分都是相容的. Bisso 等^[6,14]研究了该共混物的相容性以及不同热处理对结晶度的影响. Yam 等^[13]研究了该共混物的形态、结晶动力学以及 3 种不同热历史时结晶度的变化等. Oudhuis 等^[15]研究比较了 PCL/SAN 与 PCL/PVME 两种共混物中非晶组份对结晶度的影响以及片层结构的变化. 在该共混体系中两组分的玻璃化温度都远远低于 PCL 的结晶温度, 玻璃化温度的高低关系到结晶组分从熔

体中结晶时分子链运动和结晶单元迁移率的大小. 该体系中两个组分的玻璃化温度均低于结晶组分的结晶温度, 不像非晶组分的玻璃化温度远高于结晶组分的结晶温度. 共混体系那样明显影响结晶行为和结晶结构. 到目前为止, 人们对于这类共混物的结晶行为研究相对比较少. 本文主要利用 DSC、广角 X-射线衍射、小角 X-射线散射等研究了共混体系中非晶的 PVME 对 PCL 结晶行为的影响. 实际研究发现该体系除了对结晶组分的结晶度影响较小外, 玻璃化温度低的组分对结晶行为和结晶结构都有不同程度的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚己内酯(PCL)和聚乙烯基甲基醚(PVME)都为 Polysciences 公司产品. 通过 GPC 测得 PCL 的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)分别为 2.2×10^4 和 1.13×10^4 , 分子量分布指数 M_w/M_n 为 1.93, PCL 的熔点为 60℃左右. PVME 为 50% 的水溶液, 使用前先在 50℃ 的真空干燥箱烘干至恒重. DSC 测得 PVME 的玻璃化转变温度为 -25℃.

1.2 共混物制备

本实验是采用溶液共混的方法. 在室温下, 将不同质量比的 PCL 和 PVME 溶于一定量的甲苯中, 充分搅拌 24 h 制得 2% 的共混物溶液, 然后将溶液倒入培养皿中, 让溶剂缓慢挥发, 待溶剂挥发完之后, 把样品放入真空烘箱中室温条件下至恒

* 2006-01-13 收稿, 2006-04-20 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20574069, 50303017, 50373044)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: scjiang@ciac.jl.cn

重. 等温结晶样品, 把上面得到的样品在 100℃ 下加热 5 min, 冷却到 50℃ 等温结晶 1 周.

1.3 样品测试及表征

DSC 热分析采用 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热分析仪. 首先将样品加热升温到 90℃; 为了消除热历史及保证样品完全熔融, 在 90℃ 恒定 5 min; 再降温至 -20℃; 最后加热升温至 90℃. 升、降温速率都为 10 K/min. 记录两次升温过程的 DSC 曲线.

广角 X 射线衍射(WAXD)分析采用 Rigaku D/MAX2000V PC 型 X 射线衍射仪, 配有 CuK α_1 辐射源, $\lambda = 0.154$ nm, 石墨单色器. 将样品在工作电压 40 kV, 电流 200 mA, 2θ 角从 10° 扫描到 40°, 扫描步长为 0.02°.

小角 X 射线散射(SAXS)分析采用 Philips PW-1700 型 X 射线衍射仪, 配有 Kratky 相机、逐步扫描装置和计数器. 测试前, 仪器由 Lupolen (聚乙烯, BASF, Ludwigshafen) 标样校正, 然后对测试样品进行小角 X 光扫描, 扫描步长 0.1 mm 和 0.5 mm.

结晶过程中结晶形态的观察是采用配置 Linkam 热台的 Leica 偏光显微镜.

2 结果与讨论

2.1 PCL/PVME 共混物的结晶形态

图 1(a) 和 (b) 分别表示纯的 PCL 与含 70% PCL 共混物在 48℃ 等温结晶过程中的显微镜照

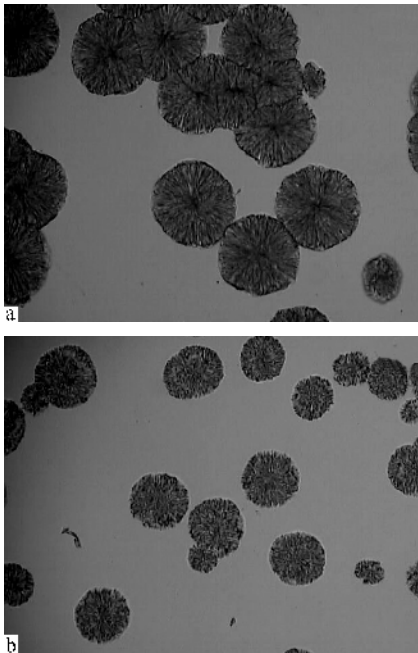


Fig. 1 POM images for pure PCL (a) and PCL/PVME(70/30) (b) blend during isothermal crystallization at 48℃

片. 由图中可以很明显地看出, 共混物中 PCL 的结晶形态与纯 PCL 的结晶形态都是典型的球晶. 共混体系中, PCL 的球晶生长速率随着体系中 PVME 含量的增加而降低.

2.2 PCL/PVME 共混物的熔融行为

图 2 是 PCL/PVME 共混物升温过程的 DSC 热分析图谱. 图 2(a) 是通过溶液共混直接得到的样品(溶液结晶样品)升温过程的 DSC 图. 图 2(c) 是等温结晶样品的升温 DSC 图, 由图中可以明显地看到无论是在溶液结晶还是等温结晶样品中, 随着 PVME 的增加, 体系中 PCL 的熔融吸收热越来

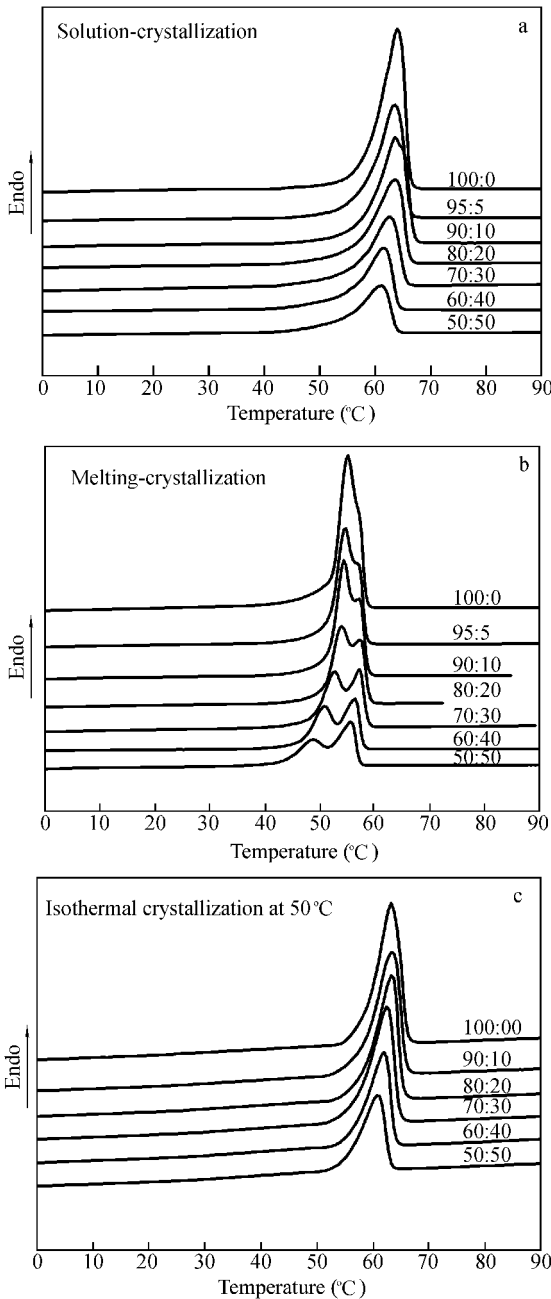


Fig. 2 DSC curves of PCL/PVME blends with a heating rate of 10 K/min

越小,意味着随着共混物中 PVME 含量的增加,共混物中 PCL 的结晶含量越来越少.并且在熔融过程中只会出现一个明显的熔融峰.图 2(b)是溶液结晶样品经退火后连续降温从熔体结晶的样品(熔融结晶样品)的 DSC 曲线,由图可以发现当共混聚合物中 PVME 的含量超过 5% 以后会出现很明显的双重熔融峰,同时发现随着 PVME 含量增加处于较低和较高温度的两个熔融峰的相对强度会发生明显的转变.我们认为双重峰的出现可能与该体系结晶后发生相分离,即 PCL 晶体和 PCL/PVME 相容的非晶相,在 PCL 熔融后由于停留时间较短,很难形成均相体系,降温后 PCL 结晶的时候就发生了共混区和 PCL 区的结晶,形成的片晶尺寸就会有差别从而导致二次升温出现双重熔融峰.

2.3 PCL/PVME 共混物中 PCL 结晶度的变化

为了了解该共混体系中非晶聚合物 PVME 对 PCL 的结晶能力的影响,我们通过 DSC 测得的熔融热焓利用下面两个式计算了 PCL 的结晶度,结果见图 3.

$$X_c(\text{blend}) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\% \tag{1}$$

$$X_c(\text{PCL}) = \frac{\Delta H_f}{w_A \times \Delta H_f^0} \times 100\% \tag{2}$$

式中 $X_c(\text{blend})$ 和 $X_c(\text{PCL})$ 分别为共混物中 PCL 的表观结晶度和相对结晶度(质量百分比), ΔH_f 为实验测得的共混样品的熔融热焓, w_A 为共混样品中 PCL 的质量百分比, ΔH_f^0 为 PCL 完全结晶时的熔融热焓^[16].图中可以看出共混物中 PCL 的表观结晶度都随着 PVME 的增加而降低;而其相对结晶度随着 PVME 浓度增加几乎不变,即 PCL/PVME 共混物中 PCL 的相对结晶度几乎不受体系组成的影响.

通常情况下,结晶/非晶相容共混物中结晶组分的表观结晶度都会随着体系中非晶组分浓度的变化而变化.当非晶组分的玻璃化温度高于结晶组分的熔点时,结晶组分的结晶度会因非晶组分对结晶组分分子链运动的限制而降低;如果非晶组分对结晶组分有成核作用则结晶组分的结晶度会增大.体系中结晶组分的结晶度也与样品的制备方法有关,共混物从溶液结晶时,溶剂的存在使结晶过程处于相对自由的环境中,分子运动比较自由,所以结晶度比较高.而共混物样品从熔融状态结晶时会受到处于非晶状态分子的阻碍,所以

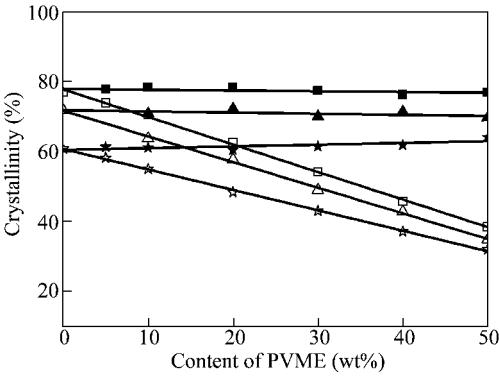


Fig. 3 The crystallinity of PCL for PCL/PVME blends crystallized from solution (■, □), melting (★, ☆) and isothermal process at 50°C (▲, △), respectively
Full symbols : $X_c(\text{PCL})$; Open symbols : $X_c(\text{blend})$

结晶过程相对比较困难,熔融结晶过程中的结晶度较低.样品在熔融结晶过程中的结晶度几乎不受体系组成的影响,这主要归于共混物中各组分的玻璃化转变温度比较低.在 PCL/PVME 共混体系中,PCL 和 PVME 的玻璃化转变温度分别约为 -60°C 和 -25°C ,远远低于 PCL 的结晶温度.所以共混物从熔体结晶时,PCL 的分子链还能保持一定的活动性,即分子链有比较足够时间进行组装排列,所以熔融结晶过程中的相对结晶度几乎不受体系组成的影响.等温结晶过程中,PCL 的结晶度介于前两种结晶形式的结晶度之间.相对于 PCL/SAN 共混物而言^[17],PCL 的相对结晶度会随着 SAN 含量的增加而下降,当体系中 SAN 浓度超过 40% 以后 PCL 的结晶度会下降为零.这主要是因为 SAN 的玻璃化转变温度约为 117°C ,随着体系中含量的增加共混物的玻璃化转变温度升高,以致体系的玻璃化转变温度会接近或高于 PCL 的结晶温度,这时结晶组分 PCL 分子运动会被冻结,结晶过程就会受到抑制.

2.4 PVME 对 PCL/PVME 共混物结构的影响

借助 WAXD 和 SAXS 实验技术,分别从微观以及亚微观的角度,考察了 PVME 对共混物结构的影响.所用样品是经等温结晶后的共混样品.图 4 是不同组成的共混物的 X 射线衍射图谱.由图谱可以看出共混体系的衍射图谱与纯 PCL 的几乎相同,在 2θ 分别为 $21.6^\circ, 22.2^\circ, 23.8^\circ$ 附近都有 3 个比较明显的衍射峰,说明样品中 PCL 结晶晶型没有改变,都属于正交晶系^[18],这意味着共混样品中非晶的 PVME 不能影响 PCL 的结晶结构,也不能进入 PCL 结晶的晶格中.同时也可以表明

熔融结晶过程中没有新的晶型生成。

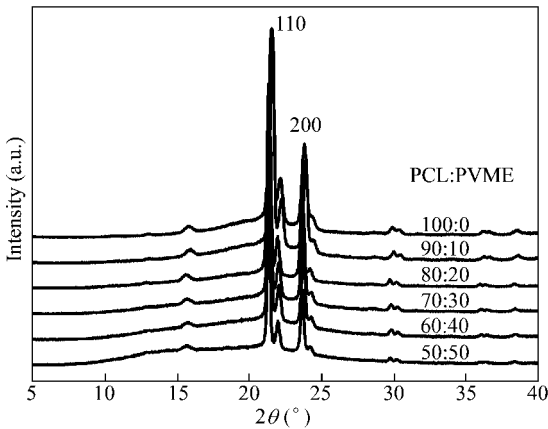


Fig. 4 WAXD patterns for PCL/PVME blends isothermally crystallized at 50°C

小角 X 射线散射反映了体系由于电子密度差存在而引起的比原子距离更大范围内的微观结构变化. 可以通过 SAXS 实验考察非结晶聚合物 PVME 对片层结构的影响. 实验结果如图 5 所示, 从图中可以看出随着共混体系中非结晶的高聚物 PVME 含量的增加, 散射峰的最高点向低角度移动, 这表明该体系片层结构的长周期越来越大. 对于两相模型, 高聚物长周期 L 由结晶区及非晶区交替组成. 图中 s 称为散射矢量, 可由下面公式计算:

$$s = 2\sin\theta/\lambda \tag{3}$$

具有片层结晶结构的高聚物长周期 L 的大小可由 Bragg 公式进行计算:

$$L = \lambda/2\sin\theta \tag{4}$$

所以有

$$L = 1/s_{\max} \tag{5}$$

根据图 5 以及一维电子密度相关函数^[19]的计算, 得到了等温结晶过程中 PCL 的结晶层平均厚度 (L_c)、非晶层平均厚度 (L_a) 和长周期 (L) 随共混体系中 PVME 含量的变化情况, 如图 6. 由图

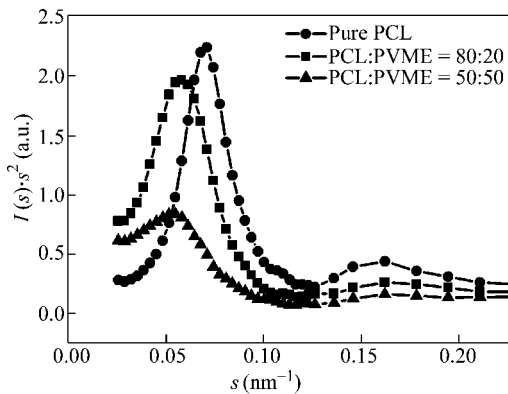


Fig. 5 Lorentz-corrected SAXS profiles of PCL/PVME blends isothermally crystallized at 50°C

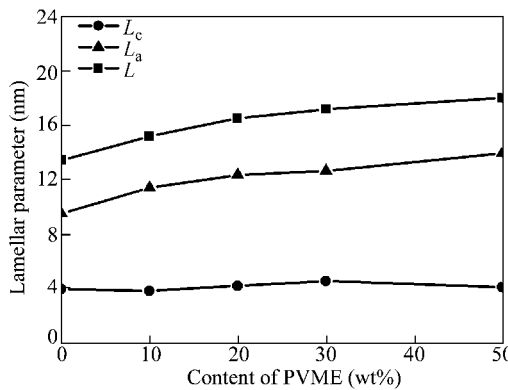


Fig. 6 Variation of lamellar parameters as a function of the content of PVME for the blends (L : long period, L_c : lamellar thickness, L_a : amorphous thickness)

可见, 共混体系中随着 PVME 含量的增加, 长周期、非晶层的平均厚度逐渐增大而结晶层的平均厚度几乎不发生变化, 这说明该共混体系长周期的增大并不是由于结晶层增厚引起的, 而是由于非晶层变厚引起的. 即非晶的 PVME 分子分散在 PCL 片层之间, 与没有结晶的 PCL 分子形成非晶层, 从而使非晶层变厚. 同时, 结晶层厚度基本不变是 DSC 结果中不同组成的高分子共混物的熔点基本不变的原因.

REFERENCES

- 1 Runt J P. In Polymer Blends. New York John Wiley & Sons, 2000. 167 ~ 187
- 2 Di Lorenzo M L. Prog Polym Sci, 2003, 28 663 ~ 689
- 3 Kwak S Y. J Appl Polym Sci, 1994, 53 1823 ~ 1832
- 4 Wang J, Cheung M K, Mi Y L. Polymer, 2002, 43 1357 ~ 1364
- 5 De Kesel C, Lefevre C, Nagy J B, David C. Polymer, 1999, 40 1969 ~ 1978
- 6 Basso G, Casarino P, Pedemonte E. Macromol Chem Phys, 1999, 200 376 ~ 383
- 7 Guo Q P, Zheng H F. Polymer, 1999, 40 637 ~ 646

- 8 Sivalingam G, Karthik R, Madras G. *Polym Degrad Stabil*, 2004, 84: 345 ~ 351
- 9 Li Wei (李巍), Jing Xiabin (景遐斌), Jiang Bingzheng (姜炳政). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1990, (4): 385 ~ 390
- 10 Sanchis A, Prolongo M G, Salom C, Masegosa R M. *J Polym Sci Polym Phys*, 1998, 36: 95 ~ 104
- 11 Ciardelli G, Chiono V, Vozzi G, Pracella M, Ahluwalia A, Barbani N, Cristallini C, Giusti P. *Biomacromol*, 2005, 6(4): 1961 ~ 1976
- 12 Yang A L, Wu R J, Zhu P F. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 3117 ~ 3123
- 13 Yam W Y, Ismail J, Kammer H W, Schmidt H, Kummerlowe C. *Polymer*, 1999, 40: 5545 ~ 5552
- 14 Bisso G, Casarino P, Pedemonte E. *Thermochimica Acta*, 1998, 321: 81 ~ 87
- 15 Oudhuis A A C M, Thiewes H J, Hutten P F, Brinke G. *Polymer*, 1994, 35: 3936 ~ 3942
- 16 Crescenzi V, Manzini G, Calzolari G, Borri C. *Eur Polym J*, 1972, 8: 449 ~ 463
- 17 Wang Shuyun (王淑云), Meng Yanfeng (蒙延峰), Huo Hong (霍红), Li Hongfei (李宏飞), Jiang Shichun (蒋世春), An Lijia (安立佳), Jiang Bingzheng (姜炳政). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (2): 203 ~ 206
- 18 Hu H, Dorset D L. *Macromolecules*, 1990, 23: 4604 ~ 4607
- 19 Stroble G R, Schneider M S. *J Polym Sci Polym Phys*, 1980, 18: 1343 ~ 1359

STUDY ON CRYSTALLIZATION OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) IN POLY(ϵ -CAPROLACTONE)/POLY(VINYL METHYL ETHER) BLENDS

MENG Yanfeng^{1,2}, LI Hongfei¹, WEN Huiying¹, JIANG Shichun¹, AN Lijia¹

⁽¹⁾ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

⁽²⁾ School of Chemistry & Material Science, Ludong University, Yantai 264025)

⁽³⁾ Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The crystallization behaviors of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) in poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(vinyl methyl ether) (PVME) blends were investigated by POM, DSC, WAXD, SAXS. POM results indicated that spherical crystal morphology was present during isothermal process, and the spheric growth rates were reduced with increasing the contents of PVME in PCL/PVME blends. It was found that the crystallinity of PCL in the blends remained almost constant regardless of the blend composition, but it was dependent on preparation technique. Solution-crystallization was found to be a technique capable of increasing crystallinity levels for some compositions. The melting behavior of the blends is a rather complex process. Both solution-crystallized samples and isothermal-crystallized samples exhibited a single endotherm. Oppositely, melting-crystallized samples exhibited dual-melting endotherms whose magnitudes vary with blend compositions. On the basis of WAXD and SAXS experiments, it is found that the crystal structure is unchanged, but the long period increases with increasing the content of PVME because of the thickening of the amorphous layers.

Key words Poly(ϵ -caprolactone)/poly(vinyl methyl ether), Polymer blends, Crystallization behavior