

聚(丁二酸丁二酯-co-丁二酸丙二酯)的等温结晶行为研究*

徐永祥 徐 军 孙元碧 刘德华 郭宝华** 谢续明

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 以1,4-丁二酸、1,4-丁二醇和1,3-丙二醇为原料通过直接熔融缩聚法合成了聚丁二酸丁二酯(PBS),聚丁二酸丙二酯(PPS)和聚(丁二酸丁二酯-co-丁二酸丙二酯)(PBSPS)等脂肪族聚酯.利用¹H-NMR, WAXD, DSC和POM等研究了聚酯的结晶结构和结晶动力学过程等结晶行为. PBSPS的结晶晶型与PBS一致,说明只有丁二酸丁二酯(BS)单元结晶而丁二酸丙二酯(PS)单元处于无定形区.聚酯等温结晶后,在升温熔融过程中出现了多重熔融峰.分析表明多重熔融峰主要来自于聚酯升温过程中的熔融-重结晶行为.利用Avrami方程分析了聚酯的等温结晶动力学,Avrami指数 n 为2.2~2.8,说明聚酯等温结晶时主要以异相成核的三维生长方式进行;随着PS单元的增多,聚酯的表现结晶活化能升高,也就是说BS单元的结晶变得困难. POM观察到聚酯等温结晶时都出现了环带球晶现象,球晶形态会随着结晶温度和化学结构差异而改变.

关键词 聚(丁二酸丁二酯-co-丁二酸丙二酯), 等温结晶, 结晶动力学, 环带球晶

近年来,随着废弃聚合物材料引起的“白色污染”等环境问题日益严重,环境友好的生物可降解高分子材料受到人们越来越多的关注.其中,以脂肪族聚酯为主的生物可降解材料尤受关注^[1].该类聚酯的原料大多可由微生物发酵等方法获得,且该类聚酯在使用一段时间废弃后,在自然界中又可完全生物降解^[2].目前研究者对丁二酸、己二酸、聚十二烷二元酸、丁二醇和乙二醇等合成的聚酯及共聚酯进行了较多的研究^[3~7].虽然一些聚酯如日本Showa Highpolymer开发的以聚丁二酸丁二酯(PBS)为主的“Bionolle”等已经商品化^[8],但是其性能仍然很难满足很多实际需求.生物发酵法生产1,3-丙二醇的成功^[9],为开发利用脂肪族聚酯提供了新的选择.

脂肪族聚酯的物理机械性能和生物降解性能等主要受其化学结构以及聚集态结构如结晶形态和结晶度等影响.结晶条件如温度和热历史等是影响聚合物结晶行为的重要因素,结晶条件不同导致的结晶行为差异将会对聚酯的性能产生很大影响^[3,4,10,11].在聚合物中引入共聚单元改变其化学结构时,结晶条件不同将会导致聚合物出现多种结晶形态,两种共聚单元形成共晶、分别结晶或者一种共聚单元结晶而另一共聚单元为无定形等.研究共聚单元和结晶条件等对聚酯结晶行为的影响,可以为制备不同性能的聚酯材料提供基

础数据.

目前,研究者对酯键间偶数重复单元聚酯的均聚和共聚以及聚集态结构的研究较多,而对奇数重复单元聚酯的制备及其物理形态研究涉及较少^[12].与相邻的偶数重复单元聚酯相比,奇数重复单元聚酯的熔点等会发生明显变化,也就是通常所说的“奇偶效应”^[13].在PBS类脂肪族聚酯中加入奇数重复单元的丙二醇共聚单体后,其结晶行为可能与加入乙二醇^[14]和己二醇^[15]等偶数重复单元的共聚单体有所差异,而目前对这些方面的研究还远不够^[16].本文以1,4-丁二酸,1,4-丁二醇和1,3-丙二醇为单体,采用直接熔融缩聚法制备了一系列的PBS、PPS及共聚酯PBSPS等.利用核磁共振波谱仪(¹H-NMR)、差示扫描量热仪(DSC)、X射线衍射仪(WAXD)和偏光显微镜(POM)等研究了PS共聚单元对共聚酯PBSPS的组成、热学性质、结晶形态结构以及结晶动力学等方面的影响.

1 实验部分

1.1 PBS、PPS及共聚酯PBSPS的合成

PBS、PPS和PBSPS等聚酯均采用直接熔融缩聚法制备.在装有机械搅拌器和油水分离器的三口瓶中,氮气保护下按照酸醇比例为1:1.05加入1,4-丁二酸、1,4-丁二醇和1,3-丙二醇,其中丙二

* 2005-07-19 收稿, 2005-10-31 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50673050)和清华大学基础研究基金(基金号 YZ2002001)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: bhguo@mail. tsinghua. edu. cn

醇和丁二醇的摩尔比分别为 0:100、5:95、10:90、15:85、20:80、30:70、40:60、50:50 和 100:0。在 200℃ 左右进行缩聚反应,反应结束后在氮气保护下降温至 100℃ 左右,取出产物。

将产物首先溶于三氯甲烷中,然后用甲醇沉淀。抽滤后用甲醇洗涤,得到白色纤维状固体产物。室温下真空干燥 24 h 除去残留溶剂,密封备用。根据丙二醇与丁二醇的投料摩尔比,各聚酯依次记为 PBS、PBSPS-5、PBSPS-10、PBSPS-15、PBSPS-20、PBSPS-30、PBSPS-40、PBSPS-50 和 PPS。

1.2 聚酯的表征

1.2.1 ¹H-NMR 表征聚酯的组成 以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷(TMS)作内标,利用 Varian VXR-Unity(500 MHz)核磁共振波谱仪测定了共聚酯中 BS 单元和 PS 单元的组成比例。

1.2.2 DSC 测试聚酯的结晶行为 取制备的聚酯样品约 4~5 mg,以三氧化二铝为标样,在流速为 30 mL/min 的氮气气氛中,采用岛津 DSC TA-60 测试聚酯的热学性质。首先 10 K/min 升温至 160℃,恒温 5 min 消除热历史。然后 10 K/min 降至室温,再以 10 K/min 升温测得聚酯的熔点 T_m 。

和熔融焓 ΔH_m 。研究聚酯等温结晶动力学时,首先升温至 160℃,恒温 5 min 后快速降至结晶温度,恒温至无结晶热释放。然后以 10 K/min 升温测得聚酯的熔融行为。

1.2.3 X-ray 测试聚酯的结晶结构 将聚酯样品夹在聚四氟乙烯膜中,160℃ 恒温 5 min 后冷却到室温或者结晶温度。采用 Rigaku D/max-RBX 射线衍射仪(CuK α ,0.154 nm)在 2 θ 为 5~60° 的范围内,以步长 0.02° 进行连续扫描测得聚酯的结晶衍射峰。

1.2.4 POM 观察聚酯的球晶形态 配制一定浓度的聚酯氯仿溶液。在匀胶机上,采用 spin-coating 的方法在载玻片上成膜,室温真空除去溶剂。160℃ 恒温 5 min,冷却至室温或结晶温度。利用 Olympus BH-2 偏光显微镜观察聚酯的结晶形态。

2 结果与讨论

2.1 聚酯的物理性质

利用¹H-NMR、DSC 和乌氏粘度计等测定了聚酯的基本物理性质,结果如表 1 所示。

Table 1 Physical properties of polyesters

Polymer	Composition		Intrinsic viscosity ^b [η](dL·g ⁻¹)	T_m (℃)	T_m^0 (℃)	X_{C-DSC}^c (%)	X_{C-WAXD} (%)
	Feed ratio (1,4-Butanediol/1,3-Propanediol)(BS/PS)	Polymer ratio ^a (BS/PS)					
PBS	100.0/0	100.0/0	0.496	113.2	131.9	63.8	52.8
PBSPS-5	95.0/5.0	93.2/6.8	0.444	111.0	123.5	51.8	49.9
PBSPS-10	90.0/10.0	89.7/10.3	0.415	105.1	118.0	50.7	49.3
PBSPS-15	85.0/15.0	82.3/17.7	0.371	100.1	114.3	45.0	47.7
PBSPS-20	80.0/20.0	78.1/21.9	0.352	95.7	107.7	39.3	46.0
PBSPS-30	70.0/30.0	69.6/30.4	0.349	84.1	103.4	36.0	43.9
PBSPS-40	60.0/40.0	61.4/38.6	0.264	76.3	99.6	33.8	40.2
PBSPS-50	50.0/50.0	50.5/49.5	0.261	62.6	89.2	18.9	37.3
PPS	0/100.0	0/100.0	0.321	50.3	—	—	44.6

^a Determined by ¹H-NMR; ^b Measured by Ubbelohde viscometer in chloroform at 25℃; ^c Calculated from DSC method(110.5 J/g) for a 100% crystalline PBS^[17]

2.2 ¹H-NMR 测试结果分析

利用 PS 单元和 BS 单元在¹H-NMR 谱图中特征峰的面积比确定聚酯的化学组成。以 PBSPS-20 为例,由图 1 可知,PS 单元中丁二酸(—C(=O)—CH₂—)中 H 的化学位移为 δ 2.62;丙二醇(—C—CH₂—C—)中 H 的化学位移为 δ 1.98,(—O—CH₂—C—)中 H 的化学位移为 δ 4.17;BS 单元中丁二醇(—C—CH₂—C—)中 H 的化学位移为 δ 1.71,(—O—CH₂—C—)中 H 的化学位移为 δ 4.12。由化学位移为 δ 4.12 和 δ 4.17 处

共振峰的峰面积比可以计算得到聚酯组成。

2.3 WAXD 测试结果分析

结晶晶型是表征聚合物结晶的基本特征之一,受化学结构和结晶条件如结晶温度和结晶应力等多种因素影响。一般情况下,PBS 的结晶晶型为单斜 α 晶型^[18], (020)、(021)、(110)和(111)晶面衍射峰的 2 θ 分别为 19.4°、21.5°、22.5°和 28.8°。只有在拉伸等应力下才会出现第二种晶型——单斜 β 晶型。由图 2 可知,聚酯的结晶晶型为 PBS 的单斜 α 晶型,不受 PS 共聚单元的影响。聚

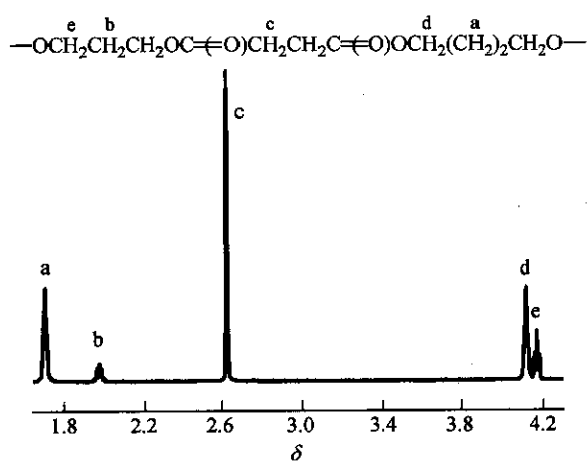


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of the PBSPS-20

酯的结晶度 $X_{\text{C-WAXD}}(\%)$ 如表 1 所示. 随着 PS 单元含量增大, 聚酯各结晶峰的相对面积变小即结晶度降低, 与 DSC 测试结果一致.

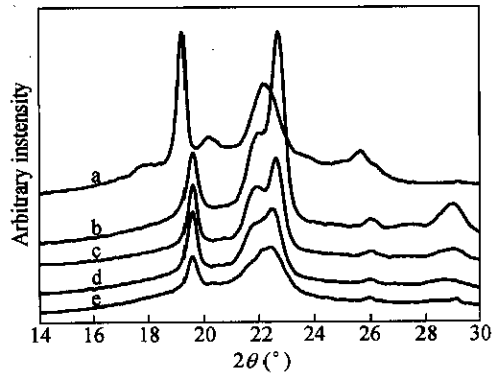


Fig. 2 WAXD of the polyesters melt-crystallized at room temperature
a) PPS; b) PBS; c) PBSPS-15; d) PBSPS-30; e) PBSPS-50

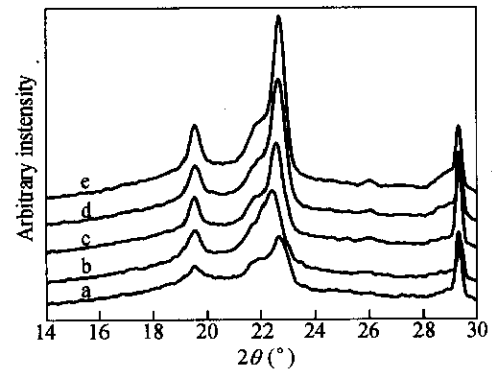


Fig. 3 WAXD of the PBSPS-15 melt-crystallized at different temperatures
a) 30°C; b) Liquid N₂; c) 70°C; d) 80°C; e) 90°C

结晶温度同样也是影响聚合物结晶晶型的主要因素之一^[19]. 由图 3 可知, 在从液氮淬冷至

90℃ 的温度范围内, PBSPS-15 结晶晶型不受结晶温度的影响. 虽然 PS 单元和 BS 单元的化学结构只相差一个亚甲基, 但是当 PS 单元含量低于 50 mol% 时, PS 单元无法结晶, 也不能进入 BS 单元的结晶晶胞中. BS 单元的结晶晶型不受 PS 单元的影响. 只是随着 PS 单元的减少, BS 单元结晶的各个衍射峰变得更加尖锐.

2.4 聚酯结晶行为研究

2.4.1 聚酯的平衡熔点及熔融行为 平衡熔点 T_m^0 是研究聚合物结晶动力学的一个重要参数, 可由结晶温度 T_c 和相应熔点 T_m 由 Hoffman-Weeks 公式计算:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma}$$

式中, γ 指折叠链片晶最终与最初厚度的比例, $T_m = T_c$ 时的温度为 T_m^0 . 本文对 PBS 和 PBSPS 的平衡熔点分别进行了研究.

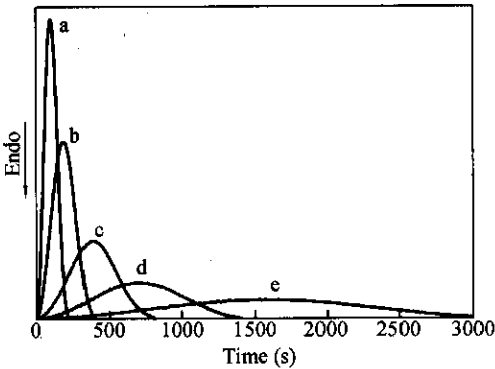


Fig. 4 DSC crystallization curves of PBSPS-10 at different temperatures
a) 72.3°C; b) 75.0°C; c) 78.7°C; d) 81.6°C; e) 84.5°C

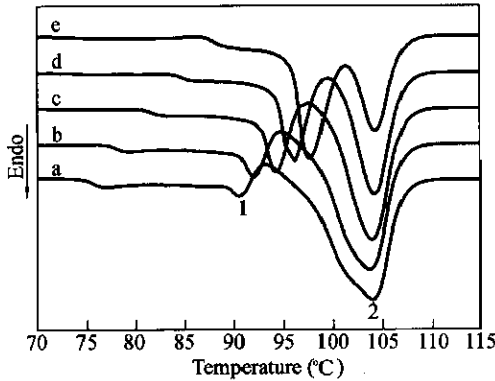


Fig. 5 DSC melting curves of PBSPS-10 melt-crystallized at different temperatures
a) 72.3°C; b) 75.0°C; c) 78.7°C; d) 81.6°C; e) 84.5°C

图 4 为 PBSPS-10 在不同温度结晶时的结晶曲线.可以看出,随着结晶温度升高,结晶完成的时间明显变长.聚酯在较高温度结晶时,升温熔融过程中都会出现以低温峰 1 和高温峰 2 为主的多重熔融峰,如图 5 所示.多重熔融峰的形状和峰值受结晶温度及升温速率等影响.随结晶温度升高,峰 1 向高温区移动,而峰 2 的位置基本不变.对 PBS 而言,多重熔融峰主要来自于聚酯升温过程中的熔融-重结晶行为,峰 1 来自于 T_c 结晶时原始片晶的熔融,峰 2 等来自于熔融-重结晶后片晶的熔融^[20].

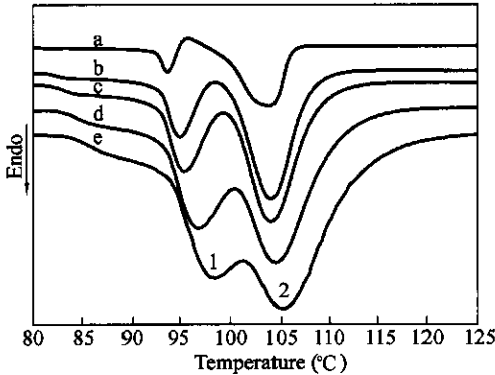


Fig. 6 DSC melting curves at different heating rates for PBSPS-10 crystallized at 75 °C.
a) 5 K/min; b) 15 K/min; c) 20 K/min; d) 30 K/min; e) 40 K/min

升温速率也会影响到聚酯的多重熔融峰行为.随着升温速率减小,峰 1 的温度降低,峰 2 基本不变,如图 6 所示.由多重熔融峰随结晶温度和升温速率的变化规律可知,共聚酯的多重熔融峰也是来自于升温过程中的熔融-重结晶行为.随着结晶温度的升高或者升温速率增大,峰 1 与峰 2 的面积比逐渐增大,说明在温度较高或者时间较短时,熔融-重结晶行为难以充分进行.

由于峰 1 来自于 T_c 结晶时最初片晶的熔融,根据 Hoffman-Weeks 公式可以求得 PBS 和 PBSPS 的平衡熔点,如图 7 所示.随着 PS 单元加入,聚酯的平衡熔点下降,结果如表 1 所示.

根据 Flory 方程:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \ln X_A$$

T_m 为共聚物熔点, T_m^0 为均聚物熔点; R 为气体常数, ΔH_u 为每摩尔重复单元的熔融热, X_A 为结晶单元的摩尔分数.由图 8 的线性拟合可以看出, PBSPS 系列共聚物的熔点符合无规共聚物的 Flory

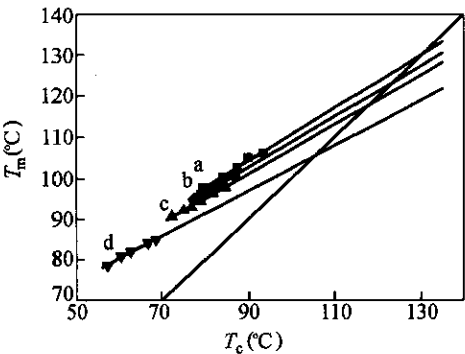


Fig. 7 Relationship between melting temperature and isothermal crystallization temperature of polyesters
a) PBS; b) PBSPS-5; c) PBSPS-10; d) PBSPS-20

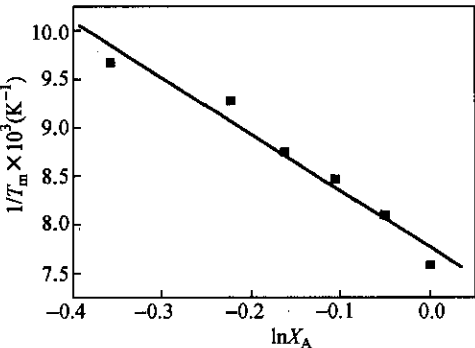


Fig. 8 Relationship between $1/T_m$ and $\ln X_A$ of PBSPS

方程.说明制备的共聚酯均为无规共聚物, PS 单元和 BS 单元在聚酯中以无规方式共聚.

2.4.2 聚酯等温结晶行为研究 采用 Avrami 方程研究了聚酯的等温结晶行为.以 PBSPS-15 为例,根据 DSC 实验数据以相对结晶度 $X_{(t)}$ 对结晶时间 t 作图可以得到结晶动力学曲线.

由图 9 所示看出,随着结晶温度升高,聚酯的结晶速率变小.聚酯等温结晶过程中, $\lg(-\ln(1 - X_{(t)}))$ 与 $\lg t$ 为线形关系.根据 Avrami 方程求得聚酯在不同温度结晶时的 n 值、 Z_1 值及半结晶时间 $t_{1/2}$ 等列入表 2 中.

PBSPS 等温结晶时的 Avrami 指数 n 为非整数,其值处于 2.2 ~ 2.8 的范围内,说明聚酯结晶方式不受共聚单元含量和结晶温度的影响,主要以异相成核的三维生长方式进行.

进一步利用 Arrhenius 方程计算了聚酯的表观结晶活化能 ΔE , PBS、PBSPS-15 和 PBSPS-30 的 ΔE 分别为 214、289 和 392 kJ/mol.表观结晶活化能表明了结晶单元结晶能力的大小, PS 单元的引入使得聚酯结晶能力下降. PS 单元和 BS 单元的

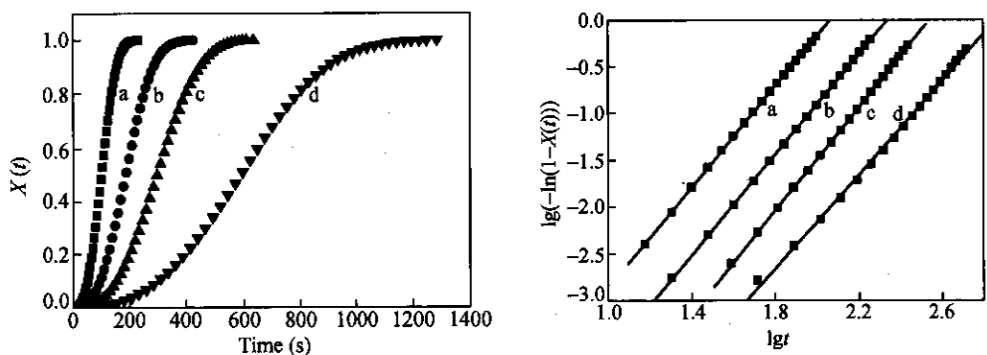


Fig. 9 Isothermal crystallization from the melt of PBSPS-15 at (a) 70.0℃; (b) 72.5℃; (c) 74.4℃; (d) 77.2℃
A) Relative crystallinity versus crystallization time; B) Avrami analysis

Table 2 The parameter of isothermal crystallization of copolyesters

	PBS					PBSPS-15			PBSPS-30		
T_c	84.0	88.7	91.5	93.4	70.0	72.5	74.4	77.2	47.3	53.0	58.1
n	2.64	2.66	2.51	2.30	2.68	2.67	2.76	2.51	2.44	2.40	2.23
$Z(\times 10^{-6})$	7.88	0.676	0.263	0.142	2.88	0.549	0.0955	0.0645	7.18	2.69	1.66
$T_{1/2}/(s)$	75	183	355	508	102	188	300	592	109	178	327

链段结构基本相同,PS单元的引入对聚酯分子链的柔顺性等影响不大.但是,PS单元的共聚引入使得聚酯分子链的结构规整度下降,而且也使聚酯分子链上BS单元的序列长度变短,从而使共聚物的结晶能力下降.

2.5 球晶形态研究

共聚单元PS加入对聚酯结晶行为的影响不仅表现为熔点、结晶度和结晶动力学等变化上,同

时也影响了聚酯的结晶形态.利用POM观察了结晶温度和PS单元含量对聚酯球晶形态的影响.将聚酯样品首先在160℃恒温5 min,然后快速转移到恒温热台上进行等温结晶.观察到结晶形态不再变化时结晶完毕,室温下观察聚酯的球晶形态.图10中依次为PBS、PBSPS-5、PBSPS-10和PBSPS-20在60℃和80℃等温结晶的球晶形态.

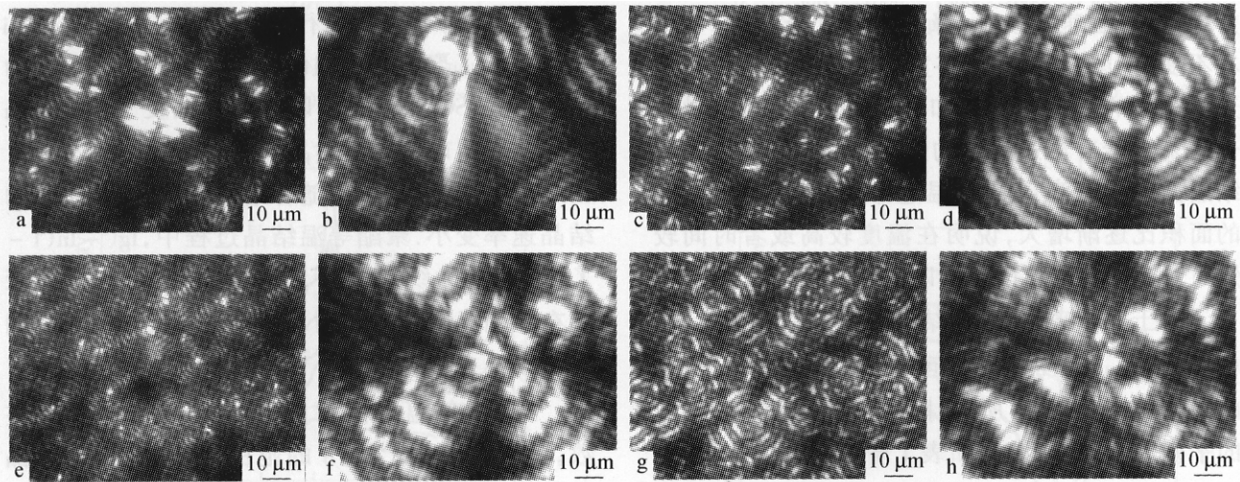


Fig. 10 Polarized optical micrographs of polyesters melt-crystallized isothermally at different temperatures
a) PBS 60℃; b) PBS 80℃; c) PBSPS-5 60℃; d) PBSPS-5 80℃; e) PBSPS-10 60℃; f) PBSPS-10 80℃; g) PBSPS-20 60℃; h) PBSPS-20 80℃. All the pictures have the same scale.

PBS和PBSPS在偏光显微镜下都观察到了明显的环带球晶现象.球晶形态受结晶温度和聚酯组成结构影响.对同一聚酯样品而言,随结晶温度

的升高,球晶的尺寸变大,环带间距增大.相同结晶温度下,随着PS单元含量增大,球晶尺寸和环带间距都增大.关于球晶中环带间距的变化规律

和形成机理等的研究正在进行中。

综上所述,通过直接熔融缩聚反应由丁二酸和丁二醇及丙二醇制备了聚(丁二酸丁二酯-co-丁二酸丙二酯)系列脂肪族聚酯。共聚单元 PS 的加入影响了聚酯的结晶行为。在丙二醇投料量小于总二醇(丁二醇加丙二醇)投料量的 50 mol% 时,共聚酯的结晶晶型和 PBS 相同,即只有 BS 单元可以结晶,而 PS 单元处于无定形态。但是,聚酯的熔点、平衡熔点、结晶速率和结晶度等都会随着

PS 单元含量增大而降低。聚酯等温结晶后的升温熔融过程中出现了多重熔融峰现象。研究表明,多重熔融峰来自于聚酯升温融过程中的熔融-重结晶行为。结晶动力学研究表明,聚酯等温结晶的 Avrami 指数 n 都在 2.2 ~ 2.8 的范围,说明主要以异相成核的三维生长方式进行结晶。POM 观察到聚酯中都形成了环带球晶。球晶形态随着结晶温度和聚酯组成结构改变而改变。

REFERENCES

- 1 Ann C A, Indra K V. *Adv Polym Sci*, 2002, 157: 1 ~ 40
- 2 Margaretha S L, Yan L, Ann C A. *Adv Polym Sci*, 2002, 157: 139 ~ 161
- 3 Gan Z, Abe H, Kurokawa H, Doi Y. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 605 ~ 613
- 4 Gan Z, Abe H, Doi Y. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 313 ~ 321
- 5 Annika L, Ann C A, Minna H. *J Chromatogr A*, 2004, 1022: 171 ~ 177
- 6 Masatsugu M, Katsuyuki M, Kenji Y. *Macromolecules*, 1997, 30: 7403 ~ 7407
- 7 Zhao Qingxiang(赵清香), Wang Yudong(王玉东), Liu Mingying(刘民英), Wei Yinghui(魏瑛辉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3): 429 ~ 433
- 8 Takashi F. *Polym Degrad Stab*, 1998, 59: 209 ~ 214
- 9 Bieb H, Menzel K, Zeng A P, Deckwer W D. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1999, 52: 289 ~ 297
- 10 Ahmed A, Sebastia G, Lourdes F. *Macromolecules*, 2004, 37: 5300 ~ 5309
- 11 Wang B J, Li C Y, Jennifer H, Cheng Stephen Z D. *Polymer*, 2001, 42: 7171 ~ 7180
- 12 Witt U, Mueller R J, Decker W. *J Environ Polym Degrad*, 1995, 3(4): 215 ~ 223
- 13 Zhang Xingxiang(张兴祥), Zhang Hua(张华), Hu Ling(胡灵). *Synthetic Technology and Application(合成技术及应用)*, 1997, 12(3): 10 ~ 14
- 14 Cao A M, Okamura T, Nakayama K. *Polym Degrad Stab*, 2002, 78: 107 ~ 117
- 15 Sun Jie(孙杰), Tan Huimin(谭惠民), Luo Yunjun(罗运军), Zhang Dalun(张大伦). *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*, 2004, 32(4): 14 ~ 16
- 16 Ranucci E, Liu Y, Lindblad M S, Albertsson A C. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(10): 680 ~ 684
- 17 Van Krevelen D W. *Properties of Polymers*, 3rd. Amsterdam: Elsevier, 1990. 627 ~ 639
- 18 Ihn K J, Yoo E S, Inn S S. *Macromolecules*, 1995, 28: 2460 ~ 2464
- 19 Gan Z, Kurokawa H, Doi Y. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 371 ~ 378
- 20 Yoo E S, Im S S. *J Polym Sci: Part B: Polym Physic*, 1999, 37: 1357 ~ 1366

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(BUTYLENE SUCCINATE-*co*-PROPYLENE SUCCINATE)S

XU Yongxiang, XU Jun, SUN Yuanbi, LIU Dehua, GUO Baohua, XIE Xuming

(*Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Biodegradable polyesters based on 1,4-succinic acid and different ratios of 1,4-butanediol and 1,3-propanediol units were synthesized from polycondensation of the appropriate mixture of the monomers. The crystal structure and melt crystallization kinetics of poly(butylene succinate-*co*-propylene succinate) (PBSPS) copolyesters have been investigated by means of $^1\text{H-NMR}$, WAXD, DSC and POM. The copolyester composed of BS and PS units has been identified to have the same crystal structure as that of poly(butylene succinate) (PBS) homopolymer, suggesting that only PBS sequences crystallize while the PS units are in an amorphous form. Multiple melting peaks on the melting curves were observed during heating process, and DSC analysis has demonstrated that melt-recrystallization takes place during heating process. Isothermal crystallization kinetics of PBSPS has been analyzed by the well known Avrami equation. The 2.2 ~ 2.8 range of Avrami exponential values n of PBSPS in isothermal crystallization indicated that the mechanism of crystallization was a heterogeneous nucleation with spherical growth geometry. The banded spherulites were observed in PBSPS and the spherulitic morphology was affected by the crystallization temperature and the composition of copolyesters.

Key words Poly(butylene succinate-*co*-propylene succinate), Isothermal crystallization, Kinetics of crystallization, Banded spherulites