

丙烯酸十八酯共聚物的结晶和熔融行为研究*

杨 富^{1,2} 王小红² 周建军^{2**} 李 林² 张宝宏¹

(¹哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

(²中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 合成了丙烯酸酯(AAn, n 为侧链碳原子数)均聚物(PAA_n)以及 AA18 与其同系物的无规共聚物((P(AA18-co-AA_n))),并研究了 P(AA18-co-AA_n)的结晶和熔融行为. 结果表明,在 AA18 与结晶同系物 AA_n (n = 10, 12, 14, 16)的共聚物中,结晶度(X_c)随 AA18 含量的增加而增大,相应的熔程先增加后下降,存在一个最大值; P(AA18-co-AA14)和 P(AA18-co-AA16)的相对结晶度(X_c/X_{cmax})受 AA18 含量影响不大,而 P(AA18-co-AA10)和 P(AA18-co-AA12)的 X_c/X_{cmax} 随 AA18 含量增加先下降后上升. 随着 AA18 与共聚组份侧链碳原子数差别的增大,熔程的最大值明显增加. 在 AA18 与非结晶同系物 AA_n (n = 4, 6, 8)的共聚物中, X_c 和 X_c/X_{cmax} 值随 AA18 含量的增加而增大,而 X_c/X_{cmax} 值随 AA_n 侧链碳原子数的增加而减少,共聚物熔程的最大值差别不大.

关键词 聚丙烯酸酯, 侧链结晶, 结晶度, 熔程

侧链可结晶的丙烯酸酯聚合物(PAA_n)的主链不具有结晶能力,熔点(T_m)可由侧链碳原子数来调节,其物理性能在熔点附近会发生明显的转变^[1~6],因而在聚合物改性、药物缓释、种子包覆、材料包装等领域有着广阔的应用前景^[7~27]. 侧链的结晶过程一般认为是由同一主链上的侧链间先形成晶核,由于主链和侧链的热运动,使侧链逐渐排入晶格形成晶粒. 侧链可结晶的 PAA_n 由于侧链的结晶行为类似小分子结晶,因此对温度敏感,熔程较窄,其物理性质会在较窄的结晶和熔融区间内发生转变. 而对于不同侧链碳原子数的丙烯酸酯无规共聚物,其结晶和熔融温度分别介于相应均聚物的结晶和熔融温度之间,由于可结晶的侧链长短不均匀,导致共聚物的结晶中缺陷增多,熔程明显变宽,共聚物的物理性能也因较宽的结晶和熔融区间而展示出渐变特性. 因此,通过调节侧链碳原子数可达到对丙烯酸酯共聚物的温敏行为进行调控的目的. 自 Greenburg 等^[25] 首次研究了 P(AA1-co-AA18)和 P(AA1-co-AA16)共聚物的热性能以来,这种具有较好温敏特性的丙烯酸酯共聚物引起了人们的关注. Jordan 等^[5,6] 主要研究了 AA18 与 AA1、AA2、AA4、AA8 的共聚物体系中 T_m 、熔融焓和结晶度(X_c)随组成的变化关系,认为 AA18 晶粒尺寸的减小和分布变宽与 AA_n 非结晶性侧链碳原子数相关. 此外, O'Leary 等^[15,15] 研

究了丙烯酸酯无规共聚物中两组份含量的变化对 T_m 和熔融焓的影响,认为平均侧链碳原子数是决定共聚物热性能的关键因素, T_m 和熔融焓随着平均侧链碳原子数的增加而增大. Katsuhiko 等^[2,3] 还研究了 PAA_n 中添加脂肪酸对其结晶和熔融行为的影响,认为 PAA_n 的可结晶侧链和相同碳原子数的脂肪酸可以形成共晶,进而提高了 PAA_n 侧链的结晶能力. 以前的研究主要集中在共聚物的 T_m 和熔融焓与组成和结构间的关系上. 但是考虑到丙烯酸酯共聚物温敏特性与其 X_c 和熔程密切相关,而对于这种相关性的研究还不够深入,为此,本文系统地研究了 P(AA18-co-AA_n)中共聚组份及含量对其 X_c 、相对结晶度(X_c/X_{cmax})及熔程的影响.

1 实验部分

偶氮二异丁腈,化学纯,北京化学试剂公司,乙醇重结晶处理. n -C₄H₉OH、 n -C₆H₁₃OH、 n -C₈H₁₇OH、 n -C₉H₁₉OH、 n -C₁₀H₂₁OH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司. n -C₁₂H₂₅OH、 n -C₁₄H₂₉OH、 n -C₁₆H₃₃OH、 n -C₁₈H₃₇OH,化学纯,北京益利精细化学制品有限公司,乙醇重结晶处理. n -C₂₀H₄₁OH,化学纯, Lancaster,乙醇重结晶处理. 丙烯酸、对甲苯磺酸和氢醌为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

AA n 单体参照文献用正烷基醇和丙烯酸反应制备^[28]. 利用核磁氢谱 (Bruker AV400MHz 核磁共振仪) 确定单体的结构. PAA n 和 P(AA18- co -AA n) 采用自由基聚合制备^[14], 引发剂为偶氮二异丁腈. 聚合物的重均分子量 (M_w) 和分散度 (PDI) 由 Waters 公司 1515 型凝胶渗透色谱仪测定, 以四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯作标样校正, 柱温 30℃. 共聚物的 $M_w = 1.60 \times 10^5 \sim 3.10 \times 10^5$, PDI = 1.75 ~ 3.01. O'Leary 等的研究表明, 由于不同侧链碳原子数的 AA n 单体的竞聚率相差很小, 故共聚产物中两组份的含量可近似用两种单体的投料比代替^[11].

聚合物的热性能采用 METTLER 公司的 DSC822^e 系统进行测试. 样品先升温至 T_m 以上 20℃ 保持 5 min 消除热历史, 然后以 5 K/min 的速率降温 and 再升温, 将 DSC 降温和再升温曲线分别作为结晶和熔融曲线. 熔程取 DSC 熔融曲线的 T_{onset} 和 T_{offset} 的差值, T_m 为熔融峰的峰值. 均聚物的组成、熔融焓、 T_m 、 M_w 、PDI 以及熔程见表 1.

Table 1 T_m , ΔH_f , melting range, X_p , M_w and PDI of n -alkyl acrylate homopolymers

Homo-polymers	Side-chain carbon number (n)	T_m (°C)	Melting range (°C)	ΔH_f (J/g)	X_p	M_w ($\times 10^5$)	PDI
PAA10	10	-28.44	20.48	23.56	0.07	1.34	2.30
PAA12	12	0.86	9.59	40.99	0.17*	2.56	2.83
PAA14	14	22.23	5.50	57.80	0.28*	2.05	2.11
PAA16	16	37.91	4.64	79.80	0.35*	2.94	1.86
PAA18	18	49.70	3.93	101.37	0.41*	1.86	1.79
PAA20	20	57.94	3.79	109.33	0.39	1.72	2.14

* From Ref. [5]

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯均聚物

从表 1 中可以看出, PAA n 的 T_m 和熔融焓随着侧链碳原子数的增加而升高, 熔程逐渐变窄. 这是由于 PAA n 主链对侧链碳原子的牵制, 阻碍了侧链结晶过程中链构象的自由调整, 增大了结晶过程的能垒. 随着侧链碳原子数的增加, 主链阻碍作用逐渐减弱, 同时还会起到内增塑的作用^[29], 使侧链的结晶更容易, 所形成的晶粒也更规整. 对于侧链碳原子数小于 10 的均聚物, 如 PAA9、PAA8、PAA6 和 PAA4 在 DSC 的升降温过程中观察不到结晶和熔融峰. 说明只有当侧链碳原子数大于 10 时, PAA n 的侧链才能结晶, 这与文献中的

结论吻合^[14]. PAA n 的结晶度 (X_p) 根据 Jordan 等^[5] 提出的方程 (1) 进行计算, X_p 值列于表 1.

$$X_p = \frac{\Delta H_f \cdot n \cdot 14.026}{C + k \cdot n} \quad (1)$$

式中 ΔH_f 为均聚物的熔融焓 (J/g); n 为侧链碳原子数; C 为侧链端基贡献值, 此处等于 0; k 为常数. 每摩尔亚甲基为 3971 J.

2.2 丙烯酸十八醇酯共聚物

2.2.1 AA18 与可结晶同系物的无规共聚物

图 1(a) 为 P(AA18- co -AA12) 升降温过程的 DSC 曲线, AA18 与 AA10、AA14、AA16 共聚物的升降温曲线与图 1(a) 类似. 从图中可以看出, 随着 AA18 含量的增加, 结晶和熔融峰的峰高先下降后上升, 峰形先变宽后变窄. 这是因为当某一组份含量较高时, 另一组份对其影响较小, 高含量组份可以形成相对较完善的晶粒, 晶粒尺寸分布相对较窄. 随着共聚物中两组份含量逐渐接近, 聚合物侧链长短的不均匀性增加, 导致结晶过程中晶格发生畸变^[14], 缺陷增加. 同时, 侧链碳原子数差别越大, 这种不均匀性越明显, 结晶过程中双组份的相互影响也越大.

共聚物的结晶度 (X_c) 和相对结晶度 (X_c/X_{cmax}) 根据 Jordan 等^[6] 提出的方程 (2) 和方程 (3) 进行计算:

$$\frac{X_c}{X_{cmax}} = \frac{\Delta H_f}{w_a \cdot \Delta H_{fa0} + w_b \cdot \Delta H_{fb0}} \quad (2)$$

$$X_c = \left(\frac{X_c}{X_{cmax}} \right) (w_a \cdot X_{pa0} + w_b \cdot X_{pb0}) \quad (3)$$

式中 X_{cmax} 为共聚物的最大结晶度; ΔH_f 为 DSC 测定的共聚物的熔融焓 (J/g); ΔH_{fa0} , ΔH_{fb0} 为共聚物中 a 和 b 组份均聚物的最大熔融焓 (J/g); w_a , w_b 为共聚物中 a 和 b 组份的重量分数; X_{pa0} , X_{pb0} 为共聚物中 a 和 b 组份均聚物的最大结晶度.

共聚物的 X_c 和 X_c/X_{cmax} 值随 AA18 含量的变化见图 1(b) 和 1(c). 在图 1(b) 中, P(AA18- co -AA n) 的 X_c 介于双组份均聚物的 X_p 之间, 并随 AA18 含量的增加而增大. 由于 PAA18 的 X_p 明显高于其它共聚组份, 其含量的增加提高了共聚物的结晶能力, 因此共聚物的结晶度随 AA18 含量的增多逐渐增加. 由图 1(c) 可见, P(AA18- co -AA14) 和 P(AA18- co -AA16) 的 X_c/X_{cmax} 值变化并不明显, 其值近似等于 1.0, 这是由于 AA18 同 AA14 或者 AA16 的侧链碳原子数差别较

小,在结晶侧链六方堆积^[2~6,14,15]进入晶格过程中相互影响较小,同时由于 PAA18、PAA14 和 PAA16 的结晶速率相对较快^[5,6],因而共聚物的 X_c 与 X_{cmax} 相差不大.在图 1(d)中,P(AA18-co-AA14)和 P(AA18-co-AA16)的熔程曲线差别不大,熔程较窄,说明共聚物的晶粒尺寸分布较窄.而 P(AA18-co-AA10)和 P(AA18-co-AA12)的 X_c/X_{cmax} 值变化趋势明显不同于 P(AA18-co-AA14)和 P(AA18-co-AA16),随 AA18 含量的增加先下降后上升.虽然该无规共聚物中两种共聚单体单元的侧链都可以结晶,但是由于两者的侧链碳原子数相差较大,所以当它们以六方堆积的方式排入晶格时,会形成较多的缺陷;另一方面由于 AA10 或者 AA12 中侧

链的亚甲基链段较短,主链的牵制作用影响较大,侧链的热运动受到限制,进而影响到侧链的结晶能力,导致在相同的降温速率下,共聚物的 X_c 明显降低.当 AA18 的摩尔分数增大到 0.4~0.6 时,由 AA18 和 AA10 或 AA12 所形成的晶粒含有较多缺陷,使得 X_c/X_{cmax} 很低.由图 1(d)还可见,在 P(AA18-co-AA10)和 P(AA18-co-AA12)体系中随 AA18 含量的增加,共聚物的熔程先明显增加后逐渐下降,也说明了在共聚物中某一组份含量较高时晶粒尺寸分布较窄.共聚物中 AA10 或者 AA12 组份的自由亚甲基链段的长度小,可进入晶格的亚甲基相对较短,不易形成尺寸较大、分布较窄的晶粒^[14],所以熔程明显变宽.

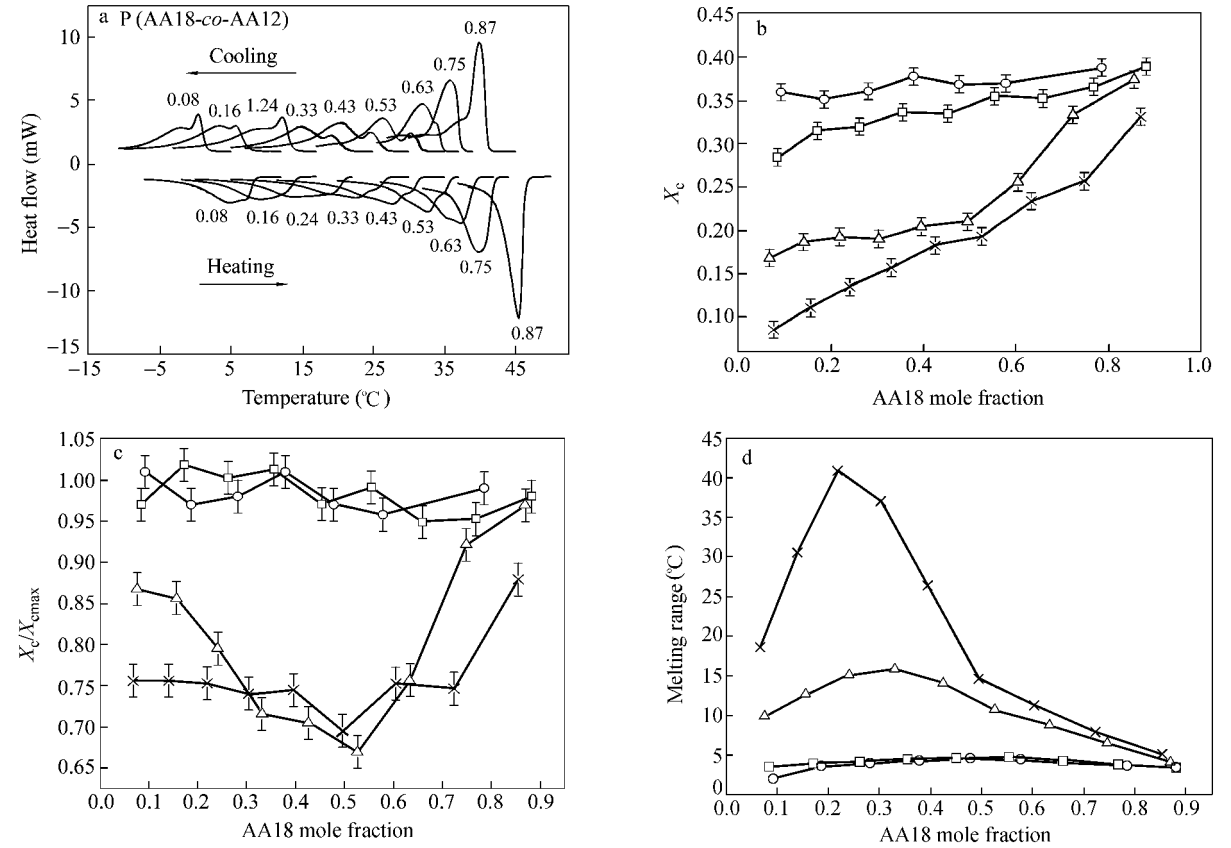


图 1 Crystallization and melting curves of AA18 copolymer with crystalline homologous AAn ($n = 10, 12, 14, 16$) series
a) Heat flow versus temperature with the AA18 mole fraction indicated ;b) Crystallinity ;c) The value of extent of equilibrium crystallinity ;d) Melting range versus the AA18 mole fraction
In Figs. 1(b), 1(c), and 1(d), —○— P(AA18-co-AA16), —△— P(AA18-co-AA14), —□— P(AA18-co-AA12), —×— P(AA18-co-AA10)

2.2.2 AA18 与非结晶同系物的无规共聚物

图 2(a)为 P(AA18-co-AA6)升降温过程的 DSC 曲线,AA18 与 AA4 或者 AA8 的共聚物升降温过程的 DSC 曲线与图 2(a)类似.由图中可见,AA18 和非结晶同系物的共聚物的结晶和熔融行为明显不

同于 AA18 与可结晶同系物的共聚物.因为在 AA18 与非结晶同系物的共聚物中只有 AA18 的侧链可结晶,随其含量的增加,共聚物中可结晶侧链的浓度逐渐增加,可结晶侧链可以进行更有效的堆积,形成相对完善的晶粒,因此峰高和峰面积

逐渐增大.

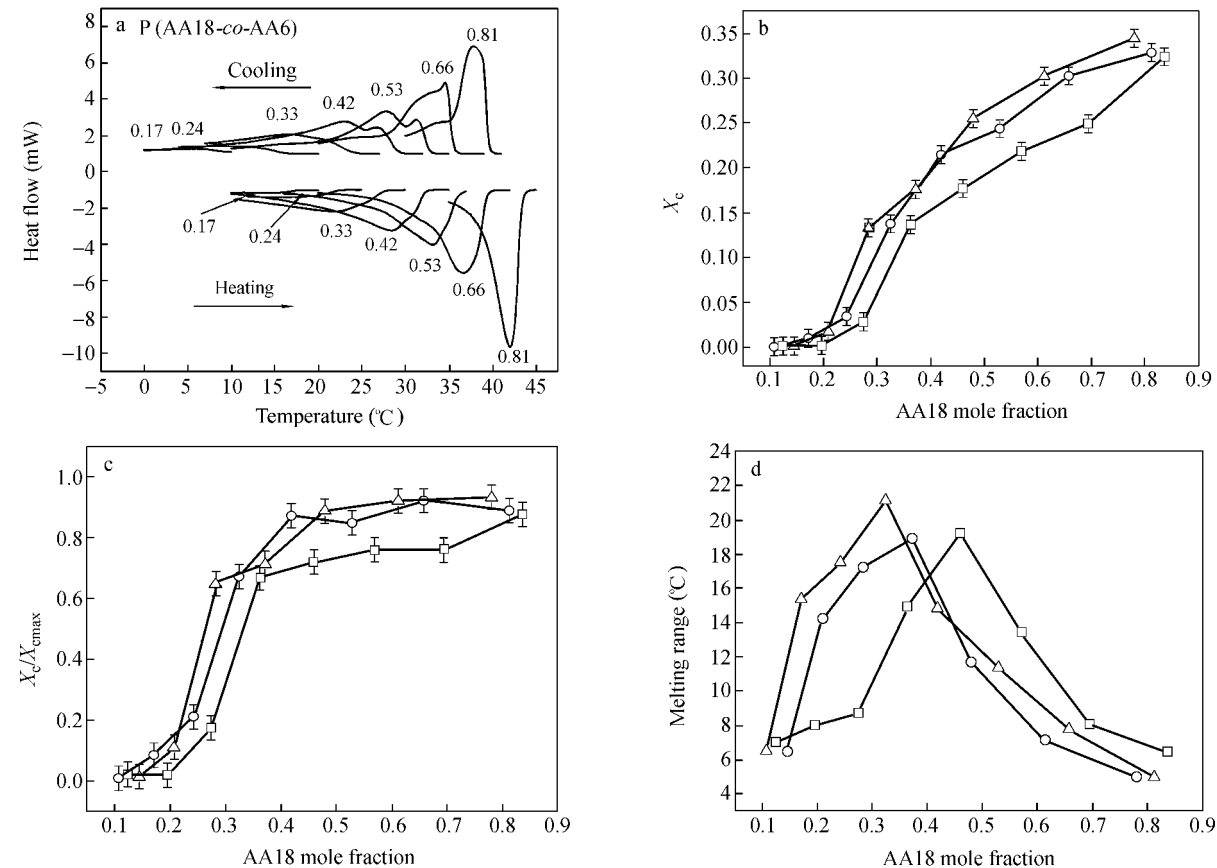


图 2 结晶化和熔融曲线 of AA18 共聚物 with 非晶同系物 AAn ($n=4,6,8$) 系列
a) 热流随温度变化的 AA18 摩尔分数指示; b) 结晶度; c) 平衡结晶度的值; d) 熔融范围随 AA18 摩尔分数的变化
在图 2(b), 2(c), 和 2(d) 中, $\square$ — P(AA18-co-AA8), $\circ$ — P(AA18-co-AA6), $\triangle$ — P(AA18-co-AA4)

P(AA18-co-AAn) 的 X_c 和 X_c/X_{cmax} 值根据方程(2)和方程(3)计算,见图 2(b)和图 2(c),对于非结晶组份其熔融焓和结晶度为零.由图中可见,共聚物的 X_c 随着 AA18 含量的增加而增大,当 AA18 的摩尔分数低于 0.2 时,由于结晶侧链的有效浓度较低,结晶能力受到非结晶组份的抑制,因此共聚物的结晶度很低.当 AA18 摩尔分数低于 0.1 时,甚至检测不到共聚物的结晶.当 AA18 摩尔分数高于 0.3 时,非结晶组份的影响减弱, X_c 和 X_c/X_{cmax} 随着 AA18 含量的增加迅速增大;当 AA18 摩尔分数高于 0.4 时,随着 AA18 含量的继续增加, X_c 和 X_c/X_{cmax} 的增大趋势明显减缓.上述结果说明在共聚物中,非结晶组份对 AA18 结晶能力的影响存在一个明显的临界值.在临界值以下时,AA18 的可结晶侧链被非结晶组份稀释,不易进行有效的堆积形成晶粒,结晶能力受到明显地抑制,因此 X_c 和 X_c/X_{cmax} 值较低;当 AA18 的含

量高于临界值时,非结晶组份的稀释对聚合物结晶能力的抑制作用减弱,所以聚合物的 X_c 和 X_c/X_{cmax} 值明显增大.进一步增加 AA18 的含量,共聚物的结晶速率开始接近 PAA18 的结晶速率^[6],因此 X_c 和 X_c/X_{cmax} 的增加趋势明显减缓.

图 2(d)为 P(AA18-co-AAn) 的熔程随共聚含量的变化趋势.从图中可以看出共聚物熔程的变化趋势相似,它们的最大值差别不大,但是与熔程最大值对应的非结晶 AAn 的含量则随侧链碳原子数的增加而减少.共聚物中非结晶 AAn 的侧链不具有结晶能力,它的引入一方面稀释了 AA18 侧链的浓度,使 AA18 的侧链不易形成尺寸较大、分布较窄的晶粒;另一方面又阻碍了 AA18 侧链形成的晶粒向三维方向生长,使晶粒尺寸减小、分布变宽,也使相应的熔程变宽^[5,6].随着非结晶 AAn 的侧链碳原子数的增加,这种稀释和阻碍作用增强,晶粒尺寸的分布也更宽,使 P(AA18-co-

AA8)熔程达到最大值时对应的 AA8 含量相对较低.

综上所述,研究了 P(AA18-co-AA n)的 X_c 、 X_c/X_{cmax} 和熔程与共聚组分以及 AA18 含量的关系.在 AA18 与可结晶同系物 AA n ($n = 10, 12, 14, 16$)的共聚物中,随着 AA n 侧链碳原子数的减少,对共聚物的 X_c 影响明显增大.在侧链碳原子数相近的 P(AA18-co-AA14)和 P(AA18-co-AA16)中, X_c/X_{cmax} 值在 1.0 左右,相应的熔程变化不大,而

对于 P(AA18-co-AA10)和 P(AA18-co-AA12)的体系, X_c/X_{cmax} 值随着 AA18 含量的增加表现出先减小后增大的趋势.随着第二组份与 AA18 侧链碳原子数差别的增大,熔程的最大值明显增加.在 AA18 与非结晶同系物 AA n ($n = 4, 6, 8$)的共聚物中,随着 AA18 含量的增加,共聚物的 X_c/X_{cmax} 均逐渐增大.而随着添加的 AA n 侧链碳原子数的增加,相同摩尔分数的 AA18 对应的 X_c 和 X_c/X_{cmax} 值均逐渐降低,它们的熔程最大值则差别不大.

REFERENCES

1 Rehberg C E, Fisher C H. J Am Chem Soc, 1944, 66 : 1203 ~ 1207
2 Inomata K, Sakamaki Y, Nose T, Sasaki S. Polymer J, 1996, 28 : 986 ~ 991
3 Inomata K, Sakamaki Y, Nose T, Sasaki S. Polymer J, 1996, 28 : 992 ~ 999
4 Hsieh H W S, Post B, Morawetz H. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1976, 14 : 1241 ~ 1255
5 Jordan E F, Jr, Feldelsen D W, Wrigley A N. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1971, 9 : 1835 ~ 1852
6 Jordan E F, Jr, Feldelsen D W, Wrigley A N. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1971, 9 : 3349 ~ 3365
7 Mogri Z, Paul D R. Polymer, 2001, 42 : 7765 ~ 7780
8 Mogri Z, Paul D R. Polymer, 2001, 42 : 7781 ~ 7789
9 Mogri Z, Paul D R. Polymer, 2001, 42 : 2531 ~ 2542
10 Zanuy D, Zazueta D A, Alemán C. Polymer, 2003, 44 : 4735 ~ 4745
11 O 'Leary K A, Paul D R. Polymer, 2004, 45 : 6575 ~ 6585
12 Agular-Vega M, Paul D R. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1993, 31 : 1577 ~ 1589
13 Mogri Z, Paul D R. J Membr Sci, 2000, 175 : 253 ~ 265
14 O 'Leary K A, Paul D R. Polymer, 2006, 47 : 1226 ~ 1244
15 O 'Leary K A, Paul D R. Polymer, 2006, 47 : 1245 ~ 1258
16 Paul D R, Clarke R. J Membr Sci, 2002, 208 : 269 ~ 283
17 Tiemle P, Fernández-Arizpe A, Riande E, Guzman J. Polymer, 2003, 44 : 635 ~ 641
18 Mogri Z, Paul D R. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2001, 39 : 979 ~ 984
19 Schult K A, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1996, 61 : 1865 ~ 1876
20 Wright C T, Paul D R. Polymer, 1997, 38 : 1871 ~ 1878
21 Ying L, Kang E T, Neoh K G, Kato K, Iwata H. J Membr Sci, 2004, 243 : 253 ~ 262
22 Fonseca S C, Oliveira F A R, Brecht J K. Journal of Food Engineering, 2002, 52 : 99 ~ 119
23 Zeng H, Zhang W, Li Z. J Appl Polym Sci, 1991, 43 : 919 ~ 924
24 Nielsen L E. Mechanical Properties of Polymers. New York : Reinhold, 1962. 22 ~ 23
25 Greenberg S A, Alfrey T. J Am Chem Soc, 1954, 76 : 6280 ~ 6285
26 Yokota K, Kougo T, Hirabayashi T. Polym J, 1983, 15 : 891 ~ 898
27 Yokota K, Kougo T, Hirabayashi T. Polym J, 1986, 18 : 177 ~ 180
28 Song Linhua(宋林花), Jiang Cuiyu(姜翠玉), Han Zheyin(韩哲茵). Petrochemical Technology(石油化工), 2002, 31 : 991 ~ 993
29 Dai Jingfang(戴静芳), Liu Shengli(刘胜利), Chen Yong(陈勇), Cao Chenzhong(曹晨忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3) : 343 ~ 347

CRYSTALLIZATION AND MELTING BEHAVIOR OF POLY(*n*-ALKYL ACRYLATE-*co*-OCTADECYL ACRYLATE)S

YANG Fu^{1,2}, WANG Xiaohong², ZHOU Jianjun², LI Lin², ZHANG Baohong¹

(¹ College of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics & Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A series of poly(*n*-alkyl acrylate)s (PAA*n*) and poly(octadecyl acrylate-*co*-*n*-alkyl acrylate)s (P(AA18-*co*-AA*n*)) (*n*, the side chain carbon number) were synthesized with AIBN as initiator at 60°C for 24 h in nitrogen atmosphere. The molecular weight of the polymers and the polymer dispersity index were measured with gel permeation chromatography (GPC). The thermal behaviors of PAA*n* and P(AA18-*co*-AA*n*) were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results manifest that, for homopolymers, there is a gradual increase of fusion heats and melting points with the side-chain carbon number ranging from 10 to 20, because more units of methylene enter into the crystal lattice for PAA*n* with longer side chains length. At the same time, the melting endothermal peak of PAA*n* was not detected in DSC running as the *n* was less than 10, which meant that 10 was the critical side chain carbon number for the discrimination of crystallizable and non-crystallizable PAA*n*. For copolymers of AA18 with crystalline homologous AA*n* (*n* = 10, 12, 14, 16) series, the crystallinity (X_c) of copolymers was between the values of the corresponding homopolymers, and it increased with increasing the content of AA18, and the corresponding melting ranges had a maximum value at certain AA18 content. The value of extent of equilibrium crystallinity (X_c/X_{cmax}) of P(AA18-*co*-AA14) and P(AA18-*co*-AA16) changes little with increasing content of AA18, because the side chain carbon number of monomers has little difference and the affection of the other side chain is small. While the X_c/X_{cmax} of P(AA18-*co*-AA10) and P(AA18-*co*-AA12) increases at first and then decreases. The more difference of side chain carbon numbers (18/12, 18/10) led to the interactional disturbing effect, and many defects would occur during crystallization. At the same time, the shorter side chain length of AA10 and AA12 decreased the crystallizing ability obviously resulting in much less X_c . For the copolymers of AA18 with non-crystalline homologous AA*n* (*n* = 4, 6, 8) series, both X_c and X_{cmax} increased with increasing content of AA18, since AA18 was the only crystallizable component. With increasing the side chain carbon number of non-crystalline homologous AA*n* series (*n* = 4, 6, 8) of the same AA18 mole fraction, the values of X_c/X_{cmax} decreased, while the maximum values of melting range almost kept constant.

Keywords Polyacrylate, Side-chain crystallization, Crystallinity, Melting range