

不同链结构的双酚 A 聚碳酸酯对脂肪族聚碳酸酯 结晶行为的影响*

宁 炜 刘琛阳 朱文祥 李春成 王笃金**

(中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

摘 要 脂肪族聚碳酸酯(APC)是一类可降解的高分子材料,因其生产工艺可固定温室气体的主要成分二氧化碳,这种可降解塑料得到了越来越多的关注.作为半结晶高分子材料,脂肪族聚碳酸酯的结晶性能和结晶结构对成型加工、力学性能和降解性能具有重要的影响.借助热分析(示差扫描量热仪 DSC)和形态学观察(偏光显微镜 POM)两种方法研究了不同链结构的双酚 A 型聚碳酸酯对半结晶脂肪族聚碳酸酯——聚碳酸 1,4-丁二醇酯结晶动力学行为的影响.实验发现质量分数 1% 的双酚 A 聚碳酸酯的加入促进了聚碳酸 1,4-丁二醇酯的成核,但不同链结构的双酚 A 聚碳酸酯对其晶体生长具有相反的作用,线形双酚 A 聚碳酸酯(PC-L)能够促进晶体生长,而支化双酚 A 聚碳酸酯(PC-B)则抑制晶体生长.用原子力显微镜在轻敲模式下研究了两种双酚 A 聚碳酸酯与 APC 共混物熔融状态下的相结构,发现熔体结构的不同是导致两种共混物与纯的 APC 相比,结晶速率呈现相反变化趋势的主要原因.

关键词 脂肪族聚碳酸酯, 双酚 A 聚碳酸酯, 共混物, 结晶

近 20 年来,塑料产生的环境污染问题日趋严重,生物可降解塑料越来越受到关注.目前常见的生物降解高分子有聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚 ϵ -己内酯(PCL)等.1969 年 Inoue 等^[1]发现二氧化碳与环氧化合物可以反应合成具有生物降解性能的脂肪族聚碳酸酯(APC)以来,APC 受到了极大的关注.除去 CO₂ 与环氧化合物在有机金属催化剂存在下的共聚之外,二元醇与碳酸酯或二元醇与氯甲酸酯的缩聚也是一种常用的方法.通过调整二元醇的种类,可以合成多种结构的二元醇类聚碳酸酯,具有相对分子质量的可调性高,催化剂使用量少,产品色度低等优点^[2].APC 具有良好的生物相容性和生物降解性,在手术缝合线、骨固定材料、药物控制释放等领域已经有广泛应用^[3-5].低分子量的 APC 还可用作聚氨酯的中间体,合成具有特殊性能的聚碳酸酯型聚氨酯(PCU)^[6-10].但是,已有的报道表明,APC 的力学性能和热稳定性较差,这限制了其在日常生活中的应用.

目前对于 APC 结构与性能关系的研究多集中在讨论分子链重复单元的化学结构对结晶性能^[2,11]、热稳定性^[2,12]等物理特性的影响. APC 重复单元内的亚甲基增加,玻璃化转变温度逐级

下降,而结晶温度和熔融热焓表现为奇偶波动^[2,11].对于 APC 与其他材料的复合物的结晶行为研究并不多^[13].于涛等用硬脂酸(OA)与 APC 的一种聚亚丙基碳酸酯(PPC)共混得到的 PPC-OA 复合物,是一种良好的耐热液晶材料,具有较好的热稳定性和加工性能^[14].本文考察了微量双酚 A 型聚碳酸酯(PC)的加入对聚碳酸 1,4-丁二醇酯(以下简称 APC)结晶形态和结晶动力学的影响.

1 实验部分

1.1 原料

本文研究的脂肪族聚碳酸酯是聚碳酸 1,4-丁二醇酯,以下简称为 APC4. APC4 重复单元的化学结构如图 1 所示,是由环状单体通过开环聚合制备.样品的分子量由凝胶渗透色谱(GPC)测试得到,数均分子量 40000,重均分子量 69000.

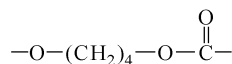


Fig. 1 Chemical structure of APC4

根据分子链的形状,PC 分为线形(PC-L)和长支化(PC-B)两种,为 Idemitsu(出光公司)的商

* 2011-11-24 收稿,2011-12-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 50873112,50925313)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: djwang@iccas.ac.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11372

业产品,牌号为 A2700 和 IB2700,化学结构和各项物性参数见图 2 和表 1.

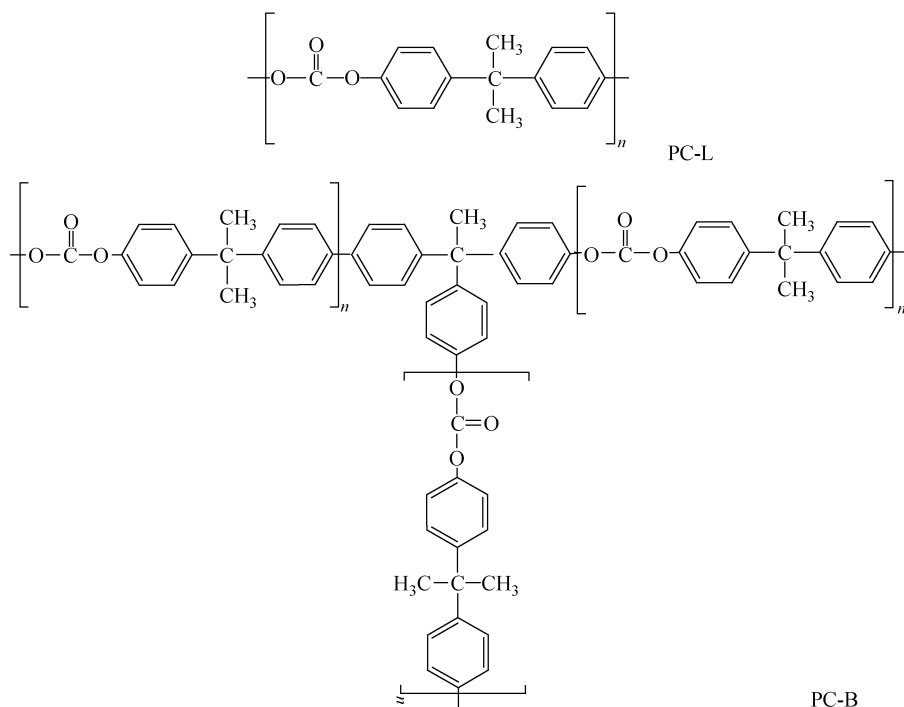


Fig. 2 Chemical structure of linear and long branched bisphenol A polycarbonates (PC-L, PC-B)

Table 1 Basic parameters of the polycarbonates

Polycarbonates	M_w	M_w/M_n	Branching agents	Degree of branching ^a (mol%)	T_g (°C)
C-L	35500	2.1	—	—	154.5
PC-B	37100	3.5	1,1,1-tris (4-dihydroxyphenyl) ethane	0.3	153.5

^a Estimated by using hydrolysis-HPLC

1.2 共混物制备

以二氯甲烷为共溶剂,将两种聚碳酸酯按照质量比 PC/APC4 = 1/99,在 25℃ 下配制成总浓度一定的共混物溶液,超声振荡 30 min,形成均匀分散的聚合物溶液.用于 DSC 测试的样品配制总浓度为 10 mg/mL,然后在洁净的玻璃表面制备共混物的薄膜样品.待溶剂基本挥发后,将载有样品的玻璃板移入 80℃ 真空烘箱,干燥 24 h,以除去残留溶剂.干燥后收集薄膜样品,称量质量并计算收率(收率在 85% ~ 90% 之间).将收集到的样品在真空模压机上于 80℃ 压制成厚度为 200 ~ 500 μm 的膜,用于 DSC 表征.共混物溶液用 KW-4A 型匀胶机进行旋转涂膜,将表面具有薄膜样品的硅片在真空烘箱内室温干燥 12 h,用于 AFM 测试.

1.3 测试表征

APC 的相对分子量及其分布数据用 Waters 公司的 2414 型凝胶渗透色谱仪在 40℃ 下测定.

所有测试样品的浓度大约为 3.0 mg/mL,溶剂为四氢呋喃,溶液在管内的流动速率为 1.0 mL/min.分子量校正曲线用一系列分子量范围为 1000 ~ 100000 的聚苯乙烯单分散标准样品获得.

APC4 及其共混物样品的热分析测试使用 TA 公司的 Q2000 DSC.炉腔用氮气吹扫,氮气流量为 50 mL/min.在测试前,用蓝宝石、钢和锌作为标准物,对仪器的温度和热流进行校正.取 5 ~ 6 mg 聚合物样品封装在 Tzero 铝制坩埚内.非等温结晶测试以 10 K/min 速率升至 80℃,在此温度下停留 10 min,然后以 1 K/min 的速度降温到 -50℃,再以 10 K/min 升温至 80℃.等温结晶测试以 10 K/min 速率升至 80℃,在此温度下停留 10 min,然后以 100 K/min 淬冷到结晶温度,等温结晶完成后再以相同的速率(10 K/min)升温到 80℃.

用配备有 Linkam (Linkam THMS 600) 控温热台的光学显微镜观测 APC 样品球晶生长过程

和径向尺寸. 样品首先在 80℃ 下停留 10 min 以完全消除热历史, 然后以 100 K/min 降温至指定的结晶温度. 球晶径向生长速率 G 是球晶尺寸 R 对生长时间 t 的微分导数, 即 $G = dR/dt$.

APC4 及其共混物的微观相结构用 AFM 进行观察. 所用仪器为 NanoScope III MultiMode, 选用轻敲模式和 Si_3N_4 针尖, 选用高度和相位成像模式分别表征共混物形貌.

2 结果与讨论

2.1 PC 对 APC4 结晶温度的影响

图 3 给出了 3 个样品降温结晶过程的 DSC 曲线. 从图 3 中可以看出, 加入 PC-B, APC4 的结晶放热峰向低温移动; 加入 PC-L 后, 结晶放热峰向高温移动.

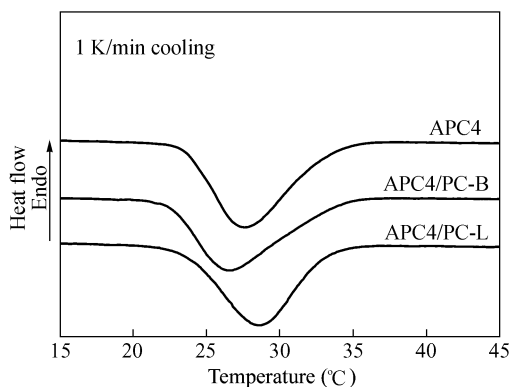


Fig. 3 Typical DSC curves of APC, APC/PC-B and APC/PC-L during non-isothermal crystallization at 1 K/min

通过 DSC 曲线获得样品在非等温结晶过程中的初始温度 T_i , 结晶峰温度 T_c 和结晶过程中的结晶热焓 ΔH_c . 等参数如表 2 所示. 从表 2 可以看到, 结晶初始温度 APC4/PC-B 的最高, APC4/PC-L 的最低, 这可能与加入 PC 后, APC4 成核行为变化有关. 比较结晶热焓发现, 加入 PC-L 和 PC-B 都会使结晶热焓小于纯 APC4 样品.

Table 2 The initial and peak temperatures and exothermic enthalpy of non-isothermal crystallization

Sample	T_i (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
APC4	33.2	27.6	38.0
APC4/PC-B	33.6	26.6	34.9
APC4/PC-L	33.0	28.5	35.6

2.2 等温结晶动力学比较

为了进一步研究不同链结构 PC 的加入对 APC4 结晶的影响, 我们进行了等温结晶动力学

研究. 图 4 是 35℃ 下等温结晶热流-时间曲线. 同纯 APC4 相比, 该温度下含有 PC-B 的 APC4 结晶变慢, 而含有 PC-L 的 APC4 结晶速率加快, 这个结果同上一部分的非等温结晶相一致.

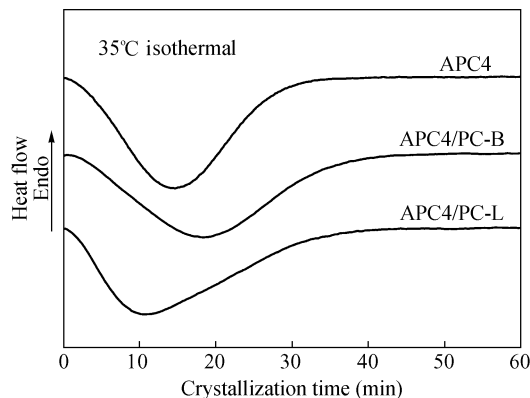


Fig. 4 Typical DSC curves of APC, APC/PC-B and APC/PC-L crystallized at 35°C

半结晶时间 ($t_{1/2}$) 是指相对结晶度达到 50% 时的时间, 其倒数用来代表本体总结晶速率的大小. 图 5 给出了不同样品的半结晶时间-结晶温度关系. 可以看出, PC-L 的加入促进结晶, 而 PC-B 的加入抑制结晶.

Avrami 方程常用来描述聚合物的本体结晶行为, 其形式如下:

$$X_t = 1 - \exp[-K(T)t^n]$$

这里 n 为 Avrami 指数, 同晶体生长维数和成核机理相关, $K(T)$ 是与结晶温度有关的结晶速率常数, X_t 是聚合物在结晶时刻 t 的相对结晶度. $X_t(t)$ 和 $X_t(\infty)$ 分别表示在结晶时刻 t 和 ∞ 样品的绝对结晶度, 在 t 时刻的相对结晶度可以用下式表示:

$$X_t = \frac{X_t(t)}{X_t(\infty)} = \frac{\int_0^t (dH(t)/dt) dt}{\int_0^\infty (dH(t)/dt) dt}$$

图 5 为 3 个样品在 35℃ 的 $\ln(-\ln(1-X_t))$ - $\ln t$ 曲线. 在相对结晶度 2% ~ 90% 范围内, $\ln(-\ln(1-X_t))$ 与 $\ln t$ 表现出线性相关. 表 3 是根据图 5 得到的不同温度下的 n 和 $K(T)$. 在测试的等温结晶温度下, n 值都在 2 ~ 3 之间, 表明均相成核和异相成核同时存在. 加入 PC 之后, n 值比纯 APC4 的要小, 说明异相成核的比例增加. 从这个结果来看, 不管是线形还是支化的 PC 对 APC4 都有异相成核作用.

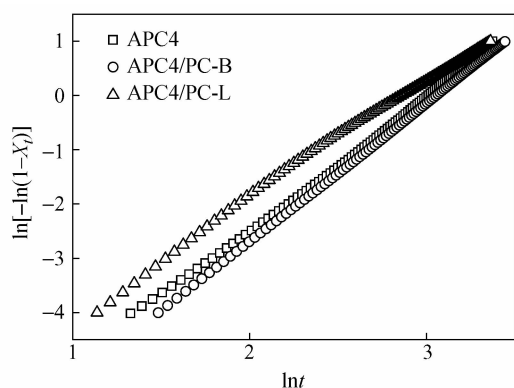


Fig. 5 Avrami plots for isothermal crystallization of APC and its blends at 35°C

Table 3 The crystallization kinetics parameters of APC4 and APC4/PC blends at 35°C

Sample	n	$K(T)$	$t_{1/2}(\text{min})$
APC4	2.50	5.40×10^{-4}	15.39
APC4/PC-B	2.56	3.93×10^{-4}	18.69
APC4/PC-L	2.17	2.01×10^{-3}	13.27

2.3 等温结晶形貌

进一步对 APC4 及其共混物的等温结晶形态进行了观察. 图 6 是 35°C 下 APC4, APC4/PC-B 和 APC4/PC-L 结晶不同时间的偏光显微镜

(POM) 照片. 可以看出, 结晶 7 min 时, 3 个样品的结晶刚刚开始, 形成一定数量的不完善的晶胚. 至结晶 10 min 时, 3 个样品中已经出现较多球晶. 比较 3 个样品发现, APC4 形成的球晶数目最少, APC4/PC-B 中球晶数目最多, 且堆积在一起, 几乎难以分辨出单个球晶. 这说明, 两种 PC 都有一定的异相成核能力, 支化 PC-B 比线形 PC-L 的成核能力更强. 这也是 DSC 非等温结晶过程中 PC-B 加入后导致 APC 结晶起始温度升高的原因.

结晶过程分为两步, 分别是成核和晶体生长. 表 4 是对 APC 球晶的径向生长速率做出的统计结果. 在所有 3 个等温结晶温度 (25°C, 30°C, 35°C) 下, PC-L 在一定程度上加快了 APC4 的球晶生长速率, 而 PC-B 则大大降低了 APC4 的球晶生长速率. 尤其是 35°C 等温结晶时, APC4/PC-B 的球晶平均径向生长速率只有 APC4 的 1/2, 这说明长支化双酚 A 聚碳酸酯的加入, 降低了 APC4 晶体的生长能力. 聚合物结晶的快慢受成核和晶体生长速率的综合影响, PC-B 的加入虽然能显著提高 APC 的成核能力, 但是降低了晶体的生长速率, 导致 APC4/PC-B 总结晶速率下降.

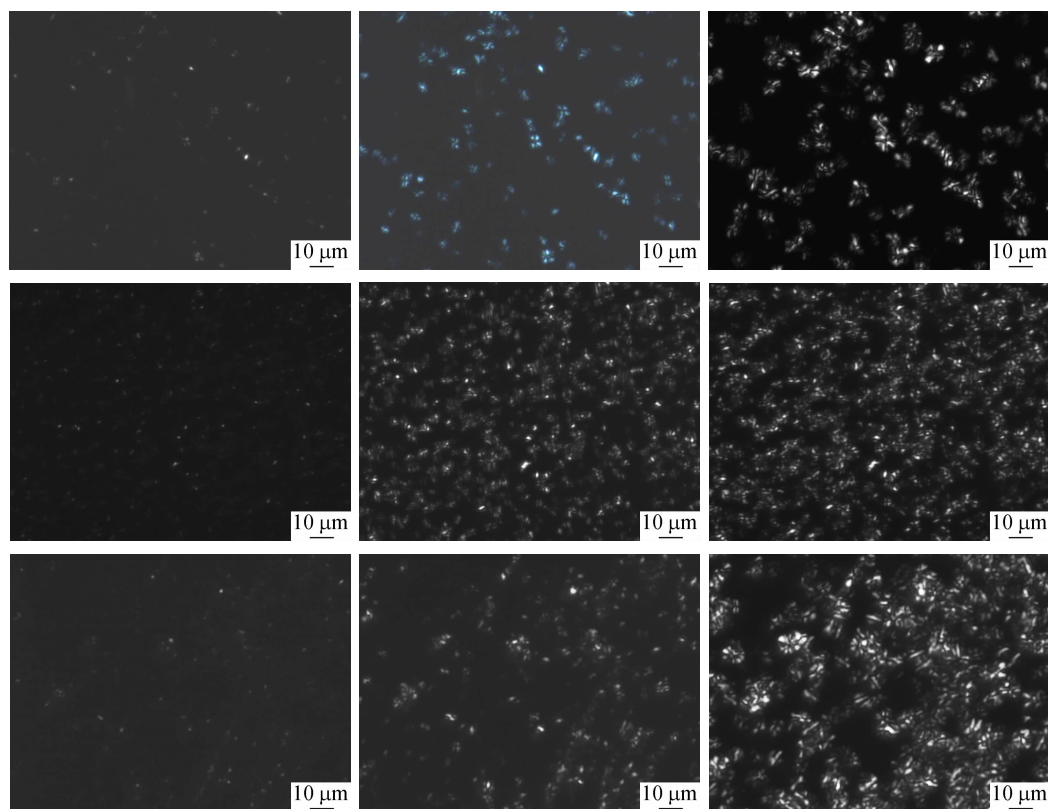


Fig. 6 Polarized optical micrographs of the spherulite morphology at 35°C

The rows from top to bottom are of APC, APC/PC-B and APC/PC-L;

The columns from left to right are snaps at crystallization time of 7, 10 and 15 min.

Table 4 The average radial growth rate G ($\mu\text{m}/\text{min}$) of the spherulites of APC, APC/PC-B and APC/PC-L at different crystallization temperature

Crystallization temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25	30	35
APC4	1.2	1.1	0.6
APC4/PC-L	1.4	1.2	1.0
APC4/PC-B	1.1	0.6	0.3

2.4 双酚 A 聚碳酸酯的凝聚态结构与 APC/PC 共混物结晶行为的关系

DSC 和 POM 研究都发现链结构不同的双酚 A 聚碳酸酯对 APC4 结晶行为的影响不同,这可能与 2 种 PC 的链结构及其在 APC4/PC 共混物中

的凝聚态结构和分散状态有关.图 7 是 APC4 和 APC4/PC 共混物加热至 80°C 时的 AFM 相位图.考虑到加热温度最高为 80°C ,远低于 PC 的玻璃化转变温度(约 150°C),所以可以忽略酯交换的影响.共混物样品恒温在 80°C 时,APC 完全熔融,而 PC 处于玻璃态.共混物的 AFM 相位图的亮度表示模量的差异,可以判断亮色的为 PC.图 7 的结果说明 2 种 PC 在 APC4 中具有不同的分散状态,PC-L 为“海岛”状结构,而 PC-B 为连续的网状结构.有理由相信,PC-B 的这种网状结构在 APC4 结晶时起到了空间上的“阻碍”作用,不利于 APC4 分子链的运动,从而降低了 APC4 的球晶生长速率.

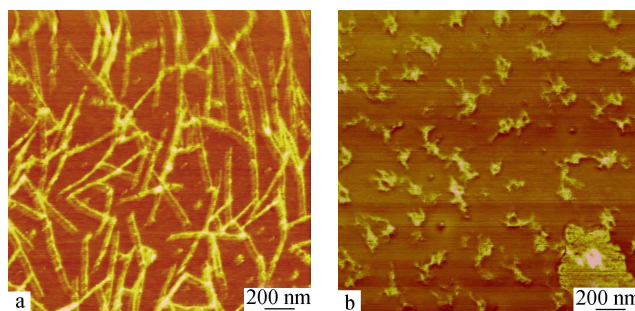


Fig. 7 The AFM phase images of APC/PC-B (left) and APC/PC-L (right) observed at 80°C

3 结论

本文考察了不同链结构的双酚 A 型聚碳酸酯(PC)对半结晶脂肪族聚碳酸酯-聚碳酸 1,4-丁二醇酯(APC4)结晶行为的影响.发现少量(1 wt%)PC 的加入都会促进 APC4 结晶的成核,但线性双酚 A 聚碳酸酯(PC-L)的加入促进了 APC4 结晶生长,而等量的支化双酚 A 聚碳酸酯(PC-B)

的加入则抑制了 APC4 的结晶,在 35°C 下晶体生长速率只有 APC4 的 $1/2$.用原子力显微镜在轻敲模式下观察共混物的相结构,发现线性双酚 A 聚碳酸酯在聚碳酸 1,4-丁二醇酯内形成海岛相结构,相尺寸大约 200 nm;而长支化双酚 A 聚碳酸酯在聚碳酸 1,4-丁二醇酯中形成了网络状结构,刚性网络的存在限制了聚碳酸 1,4-丁二醇酯分子链的运动,从而降低了其球晶生长速率.

REFERENCES

- Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1969, 7: 287 ~ 292
- Zhu W X, Huang X, Li C C, Xiao Y N, Zhang D, Guan G H. Polym Inter, 2011, 60: 1060 ~ 1067
- Schappacher M, Fabre T, Mingotaud A F, Soum A. Biomaterials, 2001, 22: 2849 ~ 2855
- Fabre T, Schappacher M, Bareille R, Dupuy B, Soum A, Bertrand-Barat J, Baquey C. Biomaterials, 2001, 22: 2951 ~ 2958
- Zhu Guixiang(祝桂香), Shen Zhiqian(沈之荃). Polymer Bulliten(高分子通报), 2004, (2): 1 ~ 5
- Wei X, Ying Y, Yu X. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 1621 ~ 1626
- Lim J W, Oh H J, Kim Y, Jeong K E, Yim J H, Ko Y S. Polymer-Korea, 2010, 34: 507 ~ 510
- Helou M, Carpentier J F, Guillaume S M. Green Chem, 2011, 13: 266 ~ 271
- Kozakiewicz J, Rokicki G, Przybylski J, Sylwestrzak K, Parzuchowski P G, Tomczyk K M. Polym Degrad Stabil, 2010, 95: 2413 ~ 2420
- Kojio K, Nonaka Y, Masubuchi T, Furukawa M. J Polym Sci Part B-Polym Phys, 2004, 42: 4448 ~ 4458
- Su W, Feng J, Wang H F, Zhang X Z, Zhuo R X. Polymer, 2010, 51: 1010 ~ 1015
- Thorat S D, Phillips P J, Semenov V, Gakh A. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 1163 ~ 1176

13 Artham T, Doble M. *Macrom Biosci*, 2008, 8: 14 ~ 24

14 Yu T, Zhou Y, Zhao Y, Liu K P, Chen E Q, Wang D J, Wang F S. *Macromolecules*, 2008, 41(9): 3175 ~ 3180

EFFECT OF BISPHENOL A POLYCARBONATE WITH DIFFERENT CHAIN STRUCTURE ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF ALIPHATIC POLYCARBONATE

Wei Ning, Chen-yang Liu, Wen-xiang Zhu, Chun-cheng Li, Du-jin Wang

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract In the present investigation, the effect of the chain structure and aggregation state of bisphenol A polycarbonate (PC) on the crystallization kinetics and morphology of the poly(butylene carbonate) has been studied by DSC and POM. It was found that the addition of bisphenol A polycarbonate A promoted the nucleation of the poly(butylene carbonate), while the chain structure of PC had the opposite influence on the crystal growth rate of the poly(butylene carbonate). The linear bisphenol A polycarbonate polycarbonate accelerates the crystal growth rate of poly(butylene carbonate), while the long chain-branched bisphenol A polycarbonate decelerates it. The phase images of the blends of aliphatic polycarbonates and bisphenol A polycarbonate were obtained under the tapping mode by atomic force microscopy (AFM). The linear bisphenol A polycarbonate shows isolated irregular aggregation with phase size of *ca.* 200 nm in the poly(butylene carbonate), while the formation of condense and continuous network structure by long branched bisphenol A polycarbonate might explain the deceleration effect on the crystal growth rate of the poly(butylene carbonate).

Keywords Aliphatic polycarbonates, Bisphenol A polycarbonate, Blends, Crystallization