

·研究简报·

聚 β -羟基丁酸酯/超高分子量聚氧化乙烯 共混体系相容性和结晶行为*

李荣群² 安玉贤¹ 庄宇钢¹ 董丽松^{1**} 滕凤恩² 冯之榴

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

(² 吉林大学材料科学与工程学系 长春 130023)

关键词 聚 β -羟基丁酸酯, 聚氧化乙烯, 相容性, 结晶行为

为了解决废弃塑料引起的“白色污染”问题, 世界各国竞相研制开发可生物降解高分子材料, 其中, 有关聚 β -羟基丁酸酯[poly(β -hydroxybutyrate)(PHB)]的研究尤其活跃. 然而, 由于商品价格较高, 材料本身抗冲击性能较差、加工窗口较窄等限制了 PHB 的推广应用. 采用具有生物降解特性和水溶性的聚氧化乙烯[poly(ethylene oxide)(PEO)]与 PHB 共混, 可望既能拓宽 PHB 加工窗口, 改善 PHB 力学性能, 又能保证材料完全降解特性. 同时, 改变 PHB/PEO 共混组成还可能控制共混物的降解速度^[1].

意大利的 Martuscelli、日本的 Doi 及韩国的一些学者曾经研究了 PHB 与低分子量 PEO(分子量小于 10^4)共混体系的相容性和结晶行为^[1-6]. 他们的工作结果表明, 该体系只有一个随组成变化的玻璃化转变温度(T_g), 其值与 Fox 方程计算值相当, 并且体系中 PHB 平衡熔点随 PEO 组分增加而下降, 采用 Flory-Huggins 理论处理得到的相互作用参数小于零. 可见, PHB/低分子量 PEO 是完全相容的共混体系, 且 PEO 的加入降低了 PHB 熔点, 拓宽了 PHB 加工窗口. 然而, 我们知道低分子量 PEO(分子量小于 3×10^5)的力学性能差, 很难想象将其与 PHB 共混后, PHB 的力学性能会有所提高. 因此, 本工作选用具有较好力学性能的超高分子量 PEO(分子量 5×10^6)与 PHB 共混, 试图系统地研究该体系的相容性、相行为、结晶行为、力学性能及可生物降解特性. 本文作为系列工作之一, 将讨论 PHB 与分子量为 5×10^6 的 PEO 共混体系的相容性和结晶行为.

1 原料

PHB 为 Aldrich 公司商品, 以氯仿为溶剂, 在 30℃ 温度条件下测定其粘均分子量 $\bar{M}_v = 2.9 \times 10^5$; PEO 是 Polysciences 公司商品, 其重均分子量 $\bar{M}_w = 5 \times 10^6$.

2 样品制备

PHB 和 PEO 采用溶液共混, 溶剂为四氯乙烷. PHB 在 70℃ 条件下, 经 12h 溶解后在室温下与 PEO 溶液共混. 共混溶液在聚四氟乙烯模板上浇铸成膜, 待溶剂挥发后, 于 80℃ 真空干燥至恒重.

3 测试

DSC 测试采用 Perkin-Elmer DSC-7C 型示差扫描量热仪. 试样于 190℃ 熔融 2min 后, 淬火至 -50℃, 再以 10℃/min 的升温速率升温到 190℃. 试样量为 10mg 左右.

结晶行为和形态结构观察用配有控温热台的 Opton 通用偏光显微镜(POM).

图 1 是 PHB、PEO 及其共混物经熔融淬火后升温过程 DSC 谱图. 所得数据列于表 1. 其中, 将玻璃化

* 1998-06-17 收稿, 1998-09-23 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29774031)和攀登计划预选项目资助;

** 通讯联系人

转变温度 T_g 与共混组成的关系示于图 2. 由图 2 可见, 当 PEO 含量 $\leq 20\%$ 时, 体系只有一个随 PEO 含量增加而单调下降的 T_g 转变, 其 T_g 值与由 FOX 方程计算的 T_g 值(图 2 中虚线值)相比, 呈现一定程度的负偏离. 此种 T_g 转变随组成变化的情况易于理解为 PHB/PEO 形成完全相容的共混体系. 当 PEO 含量 $> 20\%$ 时, 体系为部分相容共混体系. DSC 所检测到的 T_g 转变不随 PEO 含量增加而继续降低, 而是保持在 -14°C 左右. 虽然由于条件所限(DSC 只能降温到 -50°C) 没能检测到较低温度的 T_g 转变和纯 PEO 的 T_g 转变, 但是, 从高聚物共混的基本原理出发可以推测在 -14°C 之下, 体系还将有一个低温 T_g 转变, 并且可以认为, -14°C 处的 T_g 转变是 PHB 富集相的 T_g 转变, 另一低温转变是 PEO 富集相的 T_g 转变. 以下的实验结果支持我们的这一观点和推测.

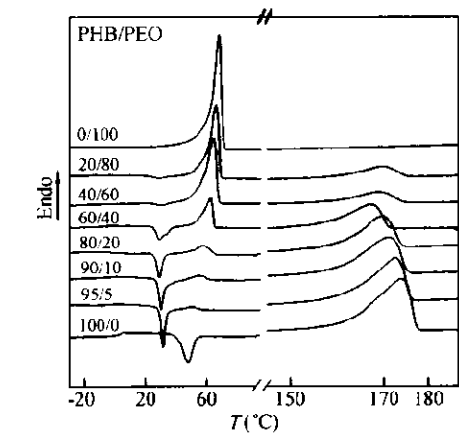


Fig.1 The DSC curves of melt-quenched PHB/PEO blends

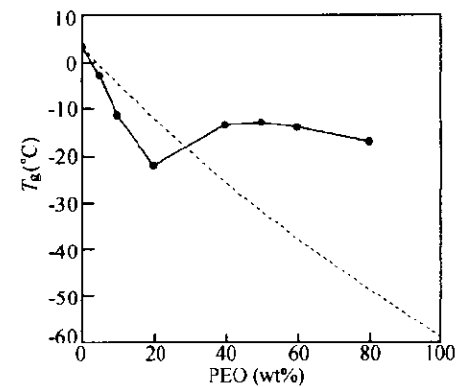


Fig.2 Curves of T_g versus blend components

—•— data from DSC measurement,

----calculated from Fox equation;

$T_{g_{\text{PEO}}} = -59^\circ\text{C}$ according to ref. 7

Table 1 The thermal data of PHB/PEO blends obtained from DSC measurement

PHB/PEO	$T_{m_{\text{PEO}}} (^{\circ}\text{C})$	$X_{c_{\text{PEO}}}$	$T_{m_{\text{PHB}}} (^{\circ}\text{C})$	$X_{c_{\text{PHB}}}$	$T_{c_{\text{PHB}}} (^{\circ}\text{C})$
100/0	---	---	174.1	0.59	48.1
95/5	50.9	0.41	173.1	0.59	32.2
90/10	55.2	0.45	171.9	0.58	30.8
80/20	59.4	0.51	169.5	0.59	29.5
60/40	62.5	0.60	167.4	0.60	29.8
40/60	63.6	0.61	169.8	0.60	31.4
20/80	65.9	0.62	169.9	0.58	28.9
0/100	67.7	0.65	---	---	---

$T_{m_{\text{PEO}}}$ and $T_{m_{\text{PHB}}}$ are the melting point of PEO and PHB, respectively; $X_{c_{\text{PEO}}}$ and $X_{c_{\text{PHB}}}$ are the crystallinity of PEO and PHB, $T_{c_{\text{PHB}}}$ is the cold crystallization temperature of PHB.

由 DSC 测得的体系热学数据列于表 1. 由表 1 中 PHB 和 PEO 的结晶度可见, PHB 的结晶度($X_{c_{\text{PHB}}}$)基本上不受共混组成影响, 保持在 0.60 左右, 而 PEO 的结晶度($X_{c_{\text{PEO}}}$)则随共混组成变化而变化, 尤其是在 PEO 含量 $\leq 20\%$ 的范围内, PEO 结晶度随其含量减少而显著下降. PEO 的熔融温度($T_{m_{\text{PEO}}}$)以及 PHB 的熔融温度($T_{m_{\text{PHB}}}$)和冷结晶温度($T_{c_{\text{PHB}}}$)也在 PEO 含量 $\leq 20\%$ 范围内发生了较大的变化, 表明在此共混组成范围内 PHB 和 PEO 间相互影响较大. 然而, 当 PEO 含量超过 20% 后, 共混物中 PHB 和 PEO

的热学参量变化不明显,基本上维持在 PEO 含量为 20% 的程度.这说明 PEO 含量 20% 是 PHB/超高分子量 PEO 共混体系的一个临界组成.

采用 POM 观察 PHB/PEO 共混物的形态结构,我们发现当 PEO 含量超过 20% 时,体系出现了分相现象.图 3 是 PHB 在 90℃ 等温结晶形态结构的 POM 照片.在此温度条件下,PEO 处于熔融态,而 PHB 处于较理想的结晶温度条件,体系属于结晶/非晶共混体系.由图可见,当 PEO 含量 $\leq 20\%$ 时,共混物中 PHB 球晶与纯 PHB 球晶结构十分相似(图 3a, b),黑十字消光和环带结构十分明显,整个视场没有观察到分相现象.可以认为,此时 PEO 分布在 PHB 晶片层或片层束之间,与 PHB 非晶部分形成共溶区;当 PEO 含量为 40% 时(图 3c),在 PHB 球晶内有另一相区出现,PHB 球晶织态结构开始变得不完善;随着 PEO 含量进一步增加(图 3d, e),相分离现象越来越严重,体系呈现典型的多相结构,并且 PHB 球晶织态变得越来越不规整,直至最后,零碎的 PHB 晶体分散在连续的非晶相中.

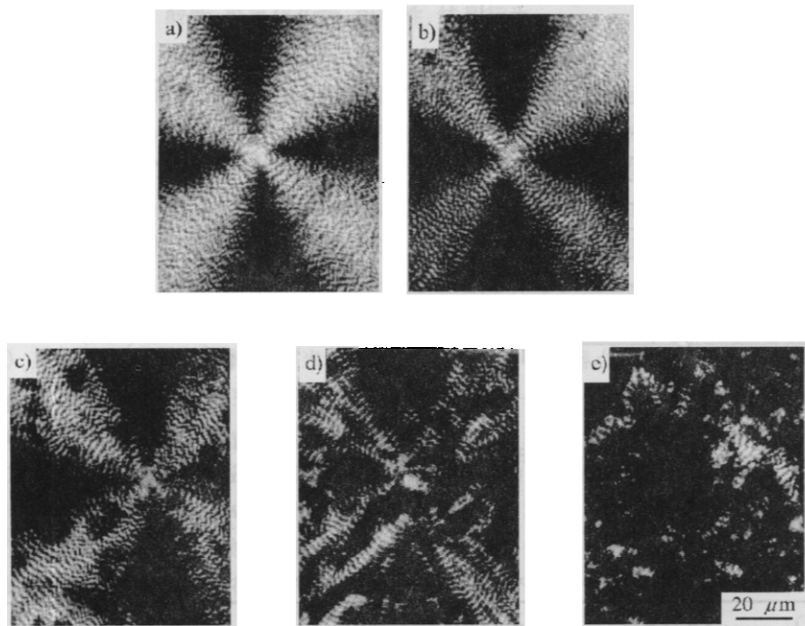


Fig. 3 POM micrographs of PHB/PEO blends crystallized at 90℃

a)100/0, b)80/20, c)60/40, d)40/60, e)20/80

用 POM 跟踪共混体系中 PHB 等温结晶时球晶生长速率与温度和组成的关系,我们发现少量 PEO 的引入,不仅没有因为稀释作用使 PHB 球晶生长变慢,反而在一定程度上加快了 PHB 的球晶生长,使共混物中 PHB 的最大球晶生长速率较纯 PHB 快,其所对应的温度也向低温方向移动,如图 4 所示. Martuscelli 有关高聚物共混的工作曾经从理论上预测了这种现象的存在^[8].他认为,共混体系中玻璃化转变温度较低,分子活动能力较强的非晶组分可能增强可结晶组分的分子运动能力,从而加快可结晶组分的结晶速度,但是,随着非晶组分含量进一步增加,非晶组分的解释作用可能逐渐取得优势,使得共混物中可结晶组分的结晶生长速度变慢.此外,PEO 分子链较高的运动能力也有利于 PHB 结晶产生的热量及时扩散,降低结晶面的实际温度,从而对加快 PHB 球晶生长有一定帮助.从共混物中 PHB 球晶生长速度与温度的关系可见,温度在 90℃ 以上时,PEO 的稀释作用占优,所有共混物中 PHB 球晶生长速率都较纯 PHB 慢;温度在 90℃ 以下、PEO 含量为 20% 和 40% 时,PEO 的引入明显增加了 PHB 分子链的运动能力,使共混物中 PHB 球晶生长较纯 PHB 快;而 PEO 含量进一步增加时,由于 PEO 稀释作用加强,共混物中 PHB 球晶生长明显变慢.

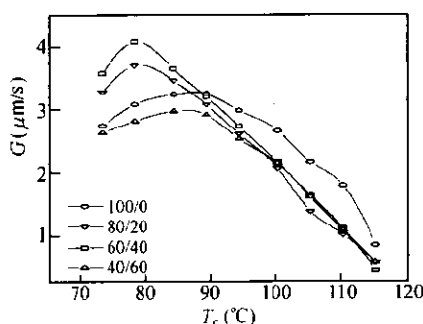


Fig. 4 Radial growth rate of PHB spherulites as a function of T_c for various blend compositions

综上所述,本工作结果表明:在 PHB/超高分子量 PEO 共混体系中,当 PEO 含量 $\leq 20\%$ 时,体系是均匀的相容共混体系;当 PEO 含量 $> 20\%$ 时,体系发生了相分离,表现为部分相容。另外,少量 PEO 的加入能在一定程度上加快 PHB 球晶生长,改变 PHB 结晶行为,使得 PHB 自玻璃体结晶的冷结晶温度下降近 20°C 。

REFERENCES

- 1 Kumagai Y, Doi Y. *Polymer Degradation and Stability*, 1992, 35: 87 ~ 93
- 2 Avella M, Martuscelli E. *Polymer*, 1988, 29: 1731 ~ 1737
- 3 Avella M, Martuscelli E, Greco P. *Polymer*, 1991, 32: 1647 ~ 1653
- 4 Avella M, Martuscelli E, Raimo M. *Polymer*, 1993, 34: 3234 ~ 3240
- 5 Yoon J S, Choi C S, Maing S J, Choi H J, Lee H S, Choi S J. *Eur Polym J*, 1993, 29: 1359 ~ 1364
- 6 Choi H J, Park S H, Yoon J S, Lee H S, Choi S J. *Polym Eng Sci*, 1995, 35: 1636 ~ 1642
- 7 Read B E. *Polymer*, 1962, 3: 529 ~ 531
- 8 Martuscelli E. *Polym Eng Sci*, 1984, 8: 563 ~ 586

MISCIBILITY AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(β -HYDROXYBUTYRATE)/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

LI Rongqun², AN Yuxian¹, ZHUANG Yugang¹,
DONG Lisong¹, TENG Fengen², FENG Zhiliu¹

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

(² *Department of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130023*)

Abstract The miscibility and crystallization behavior of poly(β -hydroxybutyrate) (PHB)/poly(ethylene oxide) (PEO) blends were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing microscopy (POM). It is found that the miscibility is related to the composition of the blends. When the PEO content is over 20 percent, the miscible blends turn into partially miscible and the phase separation can be observed with POM. The addition of the PEO influences not only the morphology of PHB crystals and the radial growth rate of spherulites, but also the cold crystallization temperature.

Key words Poly(β -hydroxybutyrate), Poly(ethylene oxide), Miscibility, Phase separation, Crystallization behavior, Spherulite growth