

聚己内酯在有机/无机杂化体系中的受限结晶行为*

蒋世春 姬相玲 安立佳 姜炳政

(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)

摘 要 通过 Sol-Gel 技术合成了聚己内酯(PCL)/二氧化硅(SiO_2)杂化材料,并对杂化样品进行了 DSC 和 WAXD 测试.实验结果表明杂化样品中 PCL 的结晶度随二氧化硅含量增加而减小,当样品中二氧化硅含量达到 60% 时,PCL 为非晶态;含有 PCL 结晶的杂化样品中 PCL 熔融温度基本相同,但是比纯 PCL 的熔融温度低.杂化样品中结晶 PCL 的结晶结构和微晶尺寸和纯 PCL 的一致.这说明杂化材料中 PCL 的结晶行为和结晶度受到了限制,含 PCL 结晶的样品中 PCL 的结晶结构和微晶尺寸并没有受到影响.

关键词 PCL/ SiO_2 杂化,DSC,WAXD,PCL 受限结晶行为

近一个世纪以来,对一般线性高分子在自由环境中的相结构和相行为已经有了基本的认识,科学体系已经建立.但是近年来随着对精细高分子的合成、结构与性能研究的深入发展及一些部门对一些特殊高分子材料的需求和应用的要求,同时伴随着微电子学的发展和超细超薄高分子材料乃至高分子器件的研究,高分子在受限环境中的相结构和相行为引起了国际上高分子科研工作者的注意和研究^[1~3].一些研究表明,受限高分子的相结构和相行为与非受限高分子有很多不同,受限高分子随受限位置、种类和程度不同,在热力学上,构象组合熵减小;在动力学上,链段运动不同程度受阻和受限,必然会引起这种受限高分子的相行为和相结构与一般不受限者的不同.交联网络高分子的结晶行为和结构与本体有不同.高分子混合物的相分离由三维转为二维时,也表现出许多不同之处.这些都说明受限高分子的行为与非受限存在相行为方面有不同之处,值得进一步研究和表征.

由于聚己内酯(PCL)可以生物降解和无毒害,人们对其在生物和医药方面的应用有着浓厚的兴趣;但是 PCL 的高结晶性和使用寿命短,使之在这些领域的应用受到限制^[4,5].人们对 PCL 本体的结构和性能已经进行了广泛而深入的研究,并取得了基本认识;但是对于受限环境中 PCL 行为研究的还很少.我们通过 Sol-Gel 技术制备了 PCL/ SiO_2 杂化材料^[6~8](见反应式 1),这

就使我们有条件研究受限环境中 PCL 的行为.本文主要研究受限环境中 PCL 的结晶行为.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚己内酯(PCL)为 Polyscience 公司产品,GPC 测得 PCL 的分子量为 $M_w = 1.2 \times 10^4$, $M_n = 1.02 \times 10^4$ ^[9].正硅酸乙酯(TEOS)为 Aldrich 公司产品.盐酸为分析纯,北京化学试剂厂生产.四氢呋喃(THF)为北京化学试剂厂生产.

DSC 测试使用 Perkin-Elmer DSC-7 示差量热扫描仪.

广角 X 射线衍射测试使用菲利普公司 PW-1700 自动粉末 X-射线衍射仪.

1.2 样品合成

首先将 PCL 溶入 THF 中,配成一定浓度的溶液,在溶液中加入一定摩尔比的 TEOS 和水以及催化剂量的盐酸,搅拌后得到均一透明溶液,溶液保持 40℃ 直至成为凝胶,将凝胶加热至 70℃ 并控制溶剂的挥发速度,一周后将样品放入 70℃ 的真空烘箱中直至得到衡重样品.

1.3 测试方法

1.3.1 DSC 谱 首先把样品从 0℃ 加热到 100℃,升温速度为 10℃/min,然后把样品从 100℃ 降温至 0℃,降温速度为 10℃/min.

1.3.2 广角 X-射线衍射(WAXD)谱图 采用 PW-1700 自动粉末 X-射线衍射仪,Cu 靶,Ni 片滤

* 1999-05-04 收稿,1999-07-22 修稿;得到国家自然科学基金委、国家重点基础研究专项经费(G 199064800)和国家基础性重大关键项目“高分子凝聚态基本物理问题研究”基金以及杰出青年基金资助

波, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 电压 30 kV , 电流 20 mA .

2 结果与讨论

图 1 是 PCL/SiO₂ 杂化体系的 DSC 分析图谱, 从图中可以看出随着体系中二氧化硅含量的增加, 体系中 PCL 的熔融吸收热越来越少; 当二氧化硅含量增加到 40% 时, 该体系中已经没有 PCL 的熔融吸热峰. 这意味着随着杂化体系中二氧化硅含量的增加, 杂化材料中 PCL 的结晶含量越来越少, 当二氧化硅的含量达到 60% 时, PCL 已经处于完全非晶状态.

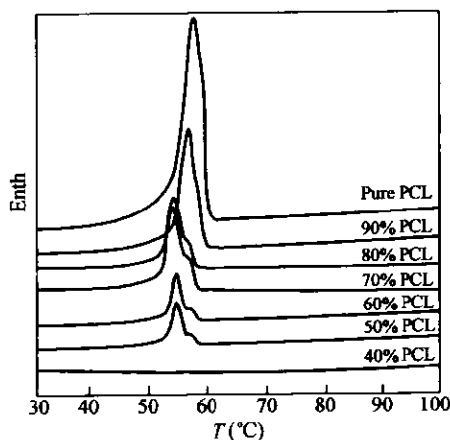


Fig. 1 DSC curves of PCL/SiO₂ hybrid materials at a heating rate of $10^\circ \text{C}/\text{min}$

为了进一步了解该杂化体系中 PCL 的结晶能力, 我们把 DSC 测得的结果用下式计算得到 PCL 的结晶度, 结果见图 2.

$$C_r = \Delta H_f / (\chi_A \times \Delta H_f^0) \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_r 为杂化体系中 PCL 的结晶度 (重量百分比), ΔH_f 为实验测得的杂化样品的熔融热焓, χ_A

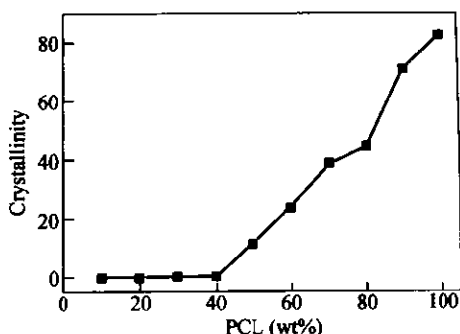
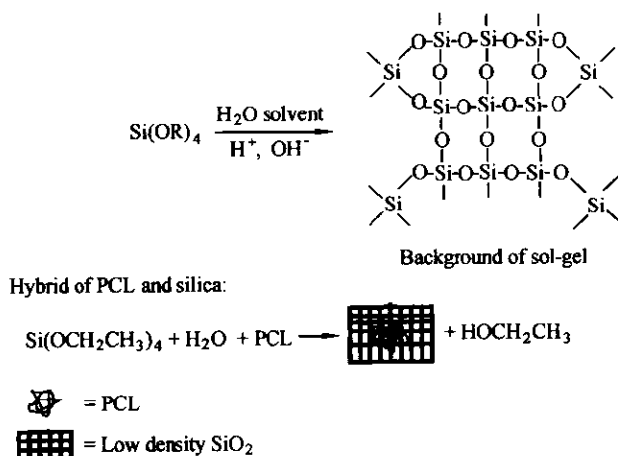


Fig. 2 The PCL crystallinity against PCL wt% in the hybrids

为杂化样品中 PCL 的重量百分比, ΔH_f^0 为 PCL 完全结晶时的熔融热焓^[10]. 从图中可以看出杂化体系中 PCL 的结晶度随着二氧化硅含量的增加而降低, 当二氧化硅含量为 60% 时, 杂化体系中的 PCL 已经完全不能结晶. 从材料合成的实验过程知道, 本报告中的 PCL 是从熔融态结晶的. DSC 结果说明在杂化体系中, PCL 的分子运动受到了周围环境的限制, 在 PCL 低含量的杂化材料中, PCL 被完全包埋在二氧化硅微孔中或被牢固地吸附在二氧化硅表面上 (当然不能排除在本实验过程中 TEOS 水解后生成的正硅酸和 PCL 发生化学反应的可能性, 但是就本实验而言, 这种可能性是很小的, 因为本实验是在温和的条件下完成的, 这也是 Sol-Gel 技术的特点. 我们认为本报告中所用样品在 PCL 和二氧化硅之间主要是物理作用而不是化学作用, 因为所有样品中的 PCL 都可以用氯仿洗掉), 这就使得 PCL 难以结晶, 而 PCL 高含量的杂化体系中, 这种包埋和吸附不能完全发生, 所以 PCL 能够部分结晶, 但是结晶度是随着组成变化而变化的.



一般而言,在结晶聚合物和非晶聚合物共混体系中,共混物的结晶度随非晶组分的增加而降低是正常的,但共混物中结晶聚合物的相对结晶度却随着非晶组分的增加而增加,当然增加幅度是很小的.从图2中可以看出在该体系中 PCL 的相对结晶度是随着杂化体系中二氧化硅含量增加而明显地降低,我们把没有 PCL 结晶的部分杂化样品保持在 40℃,48h,还有一部分没有 PCL 结晶的杂化样品用氯仿诱导 PCL 结晶,然后把热处理和溶剂诱导的样品进行 DSC 测试,也没发现 PCL 的熔融吸热.这说明在该杂化体系中 PCL 被牢固地吸附在二氧化硅表面,使得二氧化硅非但不能诱导 PCL 的结晶,反而限制 PCL 分子运动和链段运动,这就是 PCL 在该杂化体系中不能结晶或结晶度降低的主要原因.

我们假设当杂化体系中 PCL 和二氧化硅的重量百分比为 40:60 时,PCL 分子运动被完全限制在不能结晶的程度,即杂化体系中二氧化硅能以重量比 3:2 限制 PCL 分子运动使之不能结晶.从 DSC 测试结果和对杂化体系中 PCL 相对结晶度的计算结果可知这种假设是合理的.根据这个假设,杂化体系中的 PCL 可以分为受限部分和相对“无扰部分”,杂化体系的结晶正是来自相对“无扰部分”.相对“无扰部分”的结晶度可以用下列公式计算,计算结果见图 3.

$$C_r' = \Delta H_f / \left(\left(1 - \frac{1-x}{1-n} \right) \times \Delta H_f^0 \right) \times 100\% \quad (2)$$

其中 C_r' 为杂化体系中相对“无扰部分”状态的 PCL 结晶度; ΔH_f 为 DSC 测得的熔融热焓; x 为杂化体系中 PCL 的含量; n 为当杂化体系中 PCL 不能结晶时 PCL 的含量,这里 $n = 40\%$; ΔH_f^0 为 PCL 完全结晶时的熔融热焓^[10].从计算结果可以

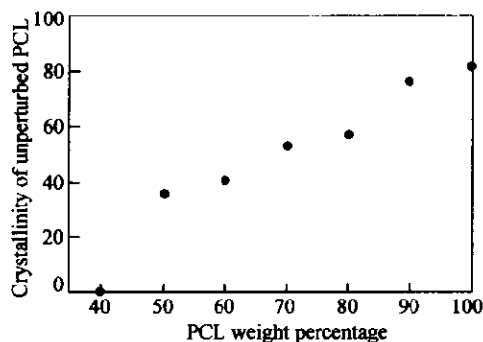


Fig. 3 The crystallinity of unperturbed PCL against PCL wt% in the hybrids

看出,在该体系中即使 PCL 相对“无扰部分”的结晶度也不是真正无扰的,这一部分的分子运动也会受到杂化体系中二氧化硅的影响,杂化体系中“无扰部分”PCL 的结晶度也随体系中二氧化硅含量的增加而减小,说明杂化体系中二氧化硅对 PCL 分子运动限制的效率随 PCL 含量增加而提高,也就是说在杂化样品中,二氧化硅含量较低时,相对于二氧化硅高含量的样品来说,二氧化硅和 PCL 之间相互作用的效率较高,这样我们就可以理解通过 Sol-Gel 技术制备的杂化材料中很低的无机含量就可以对材料有很大程度的改性.这也是杂化材料具有优良力学性能且无机、有机含量窗口大的主要原因.

图 4 为 DSC 测得的 PCL/SiO₂ 杂化体系中结晶 PCL 的熔点和结晶温度.该结果表明不同组成的杂化材料中结晶 PCL 的熔点和结晶温度基本相同,但是都比纯 PCL 的熔点和结晶温度要低.这说明在杂化体系中的 PCL 的分子运动和结晶行为受到二氧化硅的严格限制,使得 PCL 的结晶很不完善,不能长成比较大的片晶结构,所以 PCL 的熔点和结晶温度都低于纯 PCL,同时杂化体系中 PCL 的熔点和结晶温度基本相同,说明该体系中 PCL 结晶部分,相对于不同组成来说是相对“无扰部分”.虽然结晶度不同但是结晶行为都是一样的,这就使得杂化体系中 PCL 的熔点和结晶温度都基本相同.

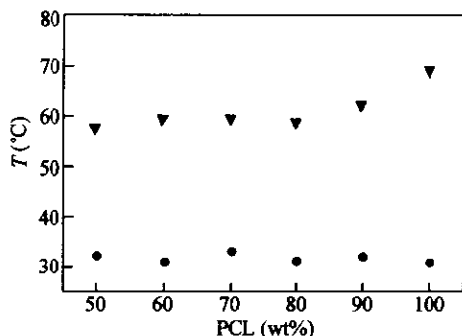


Fig. 4 Melting temperature and crystallization temperature against PCL wt% in the hybrids during heating and cooling process

为了进一步考察杂化体系中结晶 PCL 的结晶行为我们对样品进行了广角 X 射线衍射实验,图 5 为样品广角 X 射线衍射反射图谱.从图中可知,当杂化样品中 PCL 和二氧化硅的组成为 40:60 时,样品的图谱中没有尖锐的衍射峰,说明该

样品中的 PCL 没有结晶,而当样品中的 PCL 能结晶时,图谱中尖锐衍射峰的峰位和纯 PCL 的基本相同,所不同的只是峰强的变化,这和 DSC 的测试结果一致.说明样品中 PCL 结晶晶型没有改变,这意味着杂化样品中的二氧化硅不能影响 PCL 的结晶结构,也不能进入 PCL 结晶的晶格中,在这一点上来说,该体系中 PCL 的结晶行为还是相对自由的,但是 PCL 的结晶度还是受到了限制.我们用 Scherrer 方程计算了杂化样品中结

$b_0 = 0.15$. 利用上面对 B 和 b_0 的定义和对衍射峰形的假定得到 $\beta^2 = (B^2 - b_0^2)$. 不同组成比例的样品中垂直于 110 晶面和 200 晶面的 PCL 微晶尺寸根据方程(3)计算结果列表 1.

Table 1 Crystallite size of L and L_{110} of PCL₂₀₀ in silica network at different ratios

	PCL(wt %)	$2\theta^a$	B^b	β^c	$L_{hkl}(\text{nm})$
L_{110}	100	21.18	0.30	0.26	31.07
	90	20.97	0.30	0.26	31.06
	80	20.87	0.30	0.26	31.06
	70	20.85	0.30	0.26	31.06
	60	20.95	0.30	0.26	31.06
	50	20.88	0.30	0.26	31.06
L_{200}	100	23.54	0.40	0.37	21.92
	90	23.30	0.40	0.37	21.91
	80	23.21	0.40	0.37	21.91
	70	23.18	0.40	0.37	21.91
	60	23.29	0.40	0.37	21.91
	50	23.28	0.40	0.37	21.91

^aBragg angle
^bMeasured half- width of the experimental profile
^cPure line broadening

表 1 结果表明 110 晶面和 200 晶面的 PCL 微晶尺寸并不随着杂化体系中 PCL 含量的增加而变化,这说明杂化样品中低密度的多孔二氧化硅为 PCL 提供的空间并不能限制能结晶部分 PCL 的结晶结构和微晶尺寸,但是杂化材料中二氧化硅网络的存在,限制了部分 PCL 分子运动而不能结晶,同时也限制了 PCL 结晶部分的微晶进一步长成完善的片晶结构,从而限制了 PCL 的宏观结晶度. DSC 和 WAXD 结果都证明了这一结果.

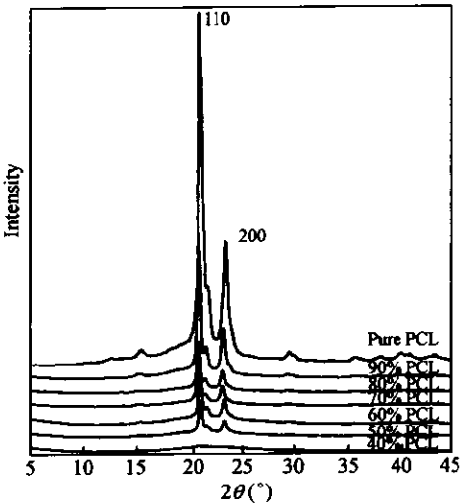


Fig. 5 WAXD patterns for PCL/SiO₂ hybrid system with different weight ratios

晶 PCL 的微晶尺寸^[11]:

$$L_{hkl} = 5.73 \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(3)

式中 L_{hkl} 系垂直于反射面(hkl)方向微晶尺寸(nm); K 通常称为微晶的形状因子,这里 $K = 0.9$; λ 为所用单位 X-射线波长(nm); θ 为布喇格角.定义 B 为实验测得的衍射峰的半高宽; b_0 为仪器角度增宽,这里从扫描标准硅的实验中得到

REFERENCES

- 1 Sung L, Han C C. *Phys Rev Letters*, 1996, 76: 4368~4371
- 2 Russell T P. Preprint of IUPAC World Polymer Congress, Gold Coast, Australia, 1998. 62
- 3 Kajiyama T. Preprint of IUPAC World Polymer Congress, Gold Coast, Australia, 1998. 698
- 4 Tian D, Dubois P, Viville P, Lazzaroni R, Bredas J L. *Chem Mater*, 1997, 9: 871~873
- 5 Pitt C G, Schindler T A. *Biodegradable Drug Delivery Systems based on Aliphatic Polymers: Application of Contraceptive and Narcotic Antagonists in Controlled Release of Bioactive Materials*. Boker R, ed. New York: Academic Press, 1980
- 6 Novak B M. *Adv Mater*. 1993, 5: 422~433
- 7 Mark J E, Lee C Y C. *Hybrid Organic-Inorganic Composites*. Bianconi P A, ed. Washington DC: ACS Symp Ser, 1995
- 8 Brinker C J, Scherrer G. *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. In: *Sol-gel Science*. New York: Academic Press, 1990
- 9 Wang Z, Jiang B. *Macromolecules*, 1997, 30: 6223~6229
- 10 Crescenzi V, Manzini G, Calzolari G, Borri C. *Eur Polym J*, 1972, 8: 449~463
- 11 Mo Z S, Lee K B, Moon Y B, Kobayashi M, Heeger A J, Wudl F. *Macromolecules*, 1985, 18: 1972~1977

CONFINED CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PCL IN ORGANIC-INORGANIC HYBRID SYSTEM

JIANG Shichun, JI Xiangling, AN Lijia, JIANG Bingzheng

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

Abstract poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and silica (SiO_2) organic-inorganic hybrid materials have been synthesized by sol-gel approach and the crystalline behavior of PCL in the silica networks has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and wide angle X-ray diffraction (WAXD). The degree of PCL crystallinity in the PCL/ SiO_2 hybrid networks reduces with the increase of SiO_2 content. PCL is in an amorphous state when the concentration of PCL is lower than 40wt% in the hybrid materials. The melting points of PCL in the networks are lower than that of pure PCL, but they almost have a same value. WAXD results show that when the PCL weight percentage is higher than 40wt% in the hybrid samples, part of PCL can crystallize and the PCL crystallites are almost in a same size. That means the crystalline movement of PCL molecular chains is strictly confined by the porous gel. The crystalline PCL in the hybrid samples is relatively free from the composition of the materials, because the crystallization temperature and melting point of PCL of the samples are almost equal, and the crystalline PCL of different samples has the same crystalline structure and the same crystallite sizes L_{110} and L_{200} , that means the crystalline part of PCL in the hybrid samples is unperturbed and the porous silica gel gives enough space for PCL to crystallize into the same crystalline structure and the same size crystallites.

Key words PCL/ SiO_2 hybrid materials, Sol-gel, PCL confined crystallization behavior