

聚(β -羟基丁酸酯)/聚双酚 A 羟基醚共混体系 相容性及结构的研究*

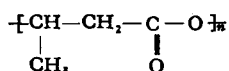
喻龙宝 张宏放 殷敬华 莫志深**

(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)

摘 要 DSC 和 FTIR 测试表明, 结晶/非晶共混体系聚(β -羟基丁酸酯)(PHB)/聚双酚 A 羟基醚(PBHE)是部分相容的。熔融结晶退火可以大大提高共混物的结晶度, 增加其相容性。75/25 组分 PHB 相结晶度最大, 50/50 组分(020)、(130)晶面微晶尺寸最大。SAXS 研究表明, 纯 PHB 的中间层约为 1.5nm, 片层厚约 4.0nm; 共混物的中间层在 2.0nm 左右, 片层厚在 5.0—7.2nm 之间, 50/50 组分片层最厚。75/25 组分晶相和非晶相的密度差最大。

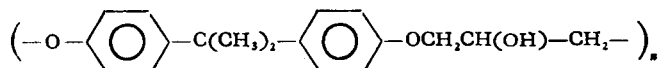
关键词 聚(β -羟基丁酸酯), 聚双酚 A 羟基醚, 共混物, 中间层, 相容性

聚(β -羟基丁酸酯)(PHB)是一种旋光性脂肪族生物聚酯, 结构式如下:



早在 1982 年帝国化学工业公司已开始小批量生产^[1]。现在 PHB 作为“来自生物技术的第 1 种热塑性塑料”越来越受到各国的重视^[2]。同聚乙烯、聚丙烯等相比, PHB 具有很好的生物相容性和生物降解性, 可用于制作农用薄膜、食品袋、缝合线、缓释药物胶囊等。但在熔融状态下 PHB 是不稳定的, 易降解为丁烯酸, 加工性能差, 加上冲击强度低, 制品脆, 这些缺点限制了它的应用。为了提高 PHB 的加工性能和冲击强度, 寻求合适的高聚物与之共混是一条有效的途径。

聚双酚 A 羟基醚(PBHE)是一种非晶高聚物, 重复单元为



由于分子链上含有一OH 侧基, 是一个强的质子给体, 极易与某些原子形成氢键。

1 实验部分

1.1 材料及溶剂

PBHE 为本所合成, $\bar{M}_w = 4.3 \times 10^5$ 。氯仿为分析纯, 北京化工厂产品。PHB 为 ICI 公司产品。

1.2 共混物试样的制备

将不同重量比的 PHB/PBHE 溶于氯仿中, 配成浓度约为 5g/100ml 的溶液。将溶液浇在聚四氟乙烯板上, 使溶剂缓慢挥发成膜。最后将膜置于真空烘箱, 温度保持在

* 1992-10-04 收稿; 国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人

50℃, 干燥直至恒重。

退火样品是将溶液浇铸的薄膜叠放在热台上, 在一定压力下加热使之熔融, 然后切断电源自然冷却至室温。

1.3 热分析

采用 Perkin-Elmer 2 型热分析仪。将样品从室温快速冷却至 -50℃ 后, 以 20℃/min 的速率升温至 200℃ (第一次升温, I); 然后再快速冷却至 -50℃, 再以 20℃/min 的速率升温至 200℃ (第二次升温, II)。

1.4 FTIR 试验

把共混物氯仿溶液涂在溴化钾窗上, 用红外灯加热, 使溶剂挥发直至样品干燥。仪器为 ALPHA-CENTAURI 型富里衰变换光谱仪, 分辨率为 1cm^{-1} 。

1.5 SAXS 及 WAXD 测试

SAXS 测试在带有 Kratky 狭缝的 Philips PW-1700X 射线衍射仪上进行。WAXD 采用日本理学 D/max-IIIc 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha_1$ 射线源, 石墨单色滤波器, 管压 40kV, 管流 20mA, 在 5—60° 范围内计数取点。

2 结果和讨论

溶液铸膜和退火样品 DSC 测试数据分别列于表 1 和表 2。由于 PHB 相的结晶度较高, 在第一次升温过程中没有观察到其玻璃化转变温度 (T_g), 可观察到 PBHE 的 T_g 在 50℃ 左右, 在共混物中随结晶组分增加其值增大, 熔融退火样品尤为明显。这可能因为 PHB 和 PBHE 链段之间发生了相互作用, PHB 相结晶度较高使 PBHE 链段运动

Tab. 1 The data of the casting films obtained by DSC measurement

PHB/PBHE		100/0	90/10	75/25	60/40	50/50	35/65	20/80	0/100
I Heating run	$T_g(^{\circ}\text{C})$	—	60.6	53.8	54.7	49.2	57.7	47.4	49
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	174.3	172.9	172.9	172.1	171.9	171.9	170.3	—
II Heating run	$T_g^1(^{\circ}\text{C})$	—	-13.8	-1.3	-2.2	-2.1	-3.0	—	93.3
	$T_m^1(^{\circ}\text{C})$	—	131.8	164.3	154.4	153.4	144.6	141.1	—
	T_g^1/T_m^1	—	0.64	0.62	0.63	0.63	0.65	—	—
	$T_g^2(^{\circ}\text{C})$	—	50.8	54.4	53.0	54.6	53.6	55.9	—

Tab. 2 The data of the annealing samples by DSC measurement

PHB/PBHE		100/0	90/10	75/25	60/40	50/50	35/65	20/80	0/100
I Heating run	$T_g(^{\circ}\text{C})$	—	62.9	68.4	69.2	67.2	67.1	56.2	55.9
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	174.8	176.4	176.9	174.6	178.3	179.4	168.6	—
II Heating run	$T_g^1(^{\circ}\text{C})$	2.5	2.4	2.2	3.4	-0.6	-5.4	-6.8	84.6
	$T_m^1(^{\circ}\text{C})$	173.4	170.0	171.9	170.8	160.1	145.7	158.5	—
	T_g^1/T_m^1	0.62	0.62	0.62	0.62	0.63	0.64	0.62	—
	$T_g^2(^{\circ}\text{C})$	47.5	51.2	55.1	57.7	53.8	54.1	48.1	—

更为困难。随着非晶组分的增加,溶液铸膜样品的熔点(T_m)下降不明显。

第二次升温过程中,铸膜和退火样品低温部分都出现了 PHB 相的玻璃化转变温度(T_g)。PBHE 相的玻璃化转变温度和 PHB 的冷结晶温度区重叠,从 DSC 图谱得知冷结晶温度区约为 30°C — 70°C ,比纯 PBHE 的 T_g 小,因此体系可能是部分相容的。对于退火样品,PHB 含量在 60% 以上时,共混物的玻璃化转变温度(T_g)在 2.2 — 3.4°C 之间,同纯 PHB 的玻璃化转变温度相当。当 PHB 含量在 50% 以下时,随着非晶组分的增加共混物的 T_g 降低,配比为 20/80 样品 T_g 为 -6.8°C 。这可能因为体系是部分相容的,非晶含量增大,使 PHB 分子之间混入了更多的 PBHE 链段,造成更多的空隙,即自由体积增大,因而玻璃化转变温度降低。在第二次升温过程中,铸膜和退火样品的熔点随着非晶组份的增加呈现明显的下降趋势。值得注意的是, T_g 和 T_m 的绝对温度比值为—常数,其值约为 0.62,铸膜样品稍大,同不对称高聚物的经验规则结果 $T_g/T_m \approx 2/3^{[3]}$

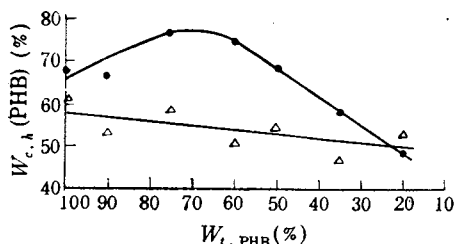


Fig. 1 Degree of crystallinity of PHB phase as function of blend composition

Casting Samples (Δ), Annealing samples ($\cdot$)

相比,很接近。共混物的冷结晶温度(T_c)较纯 PHB 高(表 2),表明 PHB 和 PBHE 分子链段之间发生了较强的相互作用,阻碍了 PHB 的正常结晶过程。

利用第一次升温过程中测得的热焓数据,根据下式计算 PHB 相的结晶度

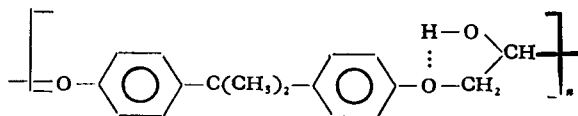
$$W_{c,h}(\text{PHB}) = \frac{\Delta H^*(\text{PHB})}{\Delta H(\text{PHB})}$$

式中 $\Delta H^*(\text{PHB})$ 为测得共混物中每克 PHB 的熔融热焓, $\Delta H(\text{PHB})$ 为理想结晶的 PHB

的熔融热焓,数值为 $146\text{J/g}^{[4]}$ 。计算结果示于图 1。

无论铸膜样品,还是退火样品,PHB/PBHE=75/25 配比的共混物 PHB 相结晶度最大。铸膜样品结晶度曲线近于直线,而退火样品结晶度曲线呈现明显的上凸状。这可能因为熔融退火可以增加体系的结晶度和相容性。利用第二次升温过程中的热焓数据计算共混物的结晶度,可以得到类似的结果。

PBHE 分子间和分子内很容易缔合形成氢键^[5],分子内氢键如下图



红外测试结果列于表 3。其中 $\nu_{\text{C=O}}$ 为 PHB 中 C=O 基团振动谱带, d 为其半高宽; ν_x 可能为 PHB 非晶相 C—O—C 基团伸缩振动谱带; $\nu_{\text{C—O—C}}$ 为 PHB 晶相 C—O—C 基团伸缩振动谱带; $\nu_{\text{C—O}}$ 为 PBHE 分子 C—OH 基团中 C—O 振动谱带; $\nu_{\text{C—O—C}}^1$ 为 PBHE 中 C—O—C 基团伸缩振动谱带。

随着非晶组分增加, $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带位置和宽度变化很小,这表明 PHB 的羰基和 PBHE 的羟基之间没有形成氢键。PHB/PBHE = 75/25 配比共混物 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带宽度最窄,可能和其结晶度最大有关。 ν_x 、 $\nu_{\text{C—O—C}}$ 、 $\nu_{\text{C—O}}$ 、 $\nu_{\text{C—O—C}}^1$ 谱带波数随着非晶组份的增加或增大,或减小,呈现一定的规律,表明 PHB 和 PBHE 链段之间发生了相互作用。由于这种相互

Tab. 3 The data of the casting samples obtained by FTIR measurement

PHB/PBHE	100/0	90/10	75/25	60/40	50/50	35/65	20/80	0/100
$\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$	1723.8	1723.3	1723.3	1722.9	1723.1	1722.9	1723.1	
$d(\text{mm})$	7.1	7.5	5.2	9.0	8.2	7.2	7.1	
$\nu_{\text{C-O-C}}(\text{cm}^{-1})$	1228.4	1228.9	1228.9	1229.6	1230.4	1232.5		
$\nu_{\text{C-O}}(\text{cm}^{-1})$				1046.4	1045.9	1045.7	1044.7	1041.8
$\nu_{\text{C-O-C}}^1(\text{cm}^{-1})$					1249.2	1247.5	1245.5	1243.6

作用,使得 PBHE 分子间、分子内的氢键减弱,因此 $\nu_{\text{C-O}}$ 、 $\nu_{\text{C-O-C}}^1$ 谱带波数随着 PHB 的增加而增大.相反地,由于部分相容发生非晶区,PHB 非晶相中含 C—O—C 链段受到的束缚增强,因而随着 PBHE 的增加, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 谱带的强度对 PHB 结晶度的变化很敏感^[6]. 其谱带波数增加表明,当 PBHE 增多时,PHB 晶相链段之间的作用减弱.由以上分析可见,此体系可能是部分相容的.前面提到熔融退火可以增加体系的相容性,可能因为加热熔融可以破坏 PBHE 分子内、分子间的氢键,有利于 PHB 和 PBHE 分子之间形成较强的作用.

比较图 2 和图 3,退火样品衍射图上峰较多,峰形尖锐.可见熔融退火使共混物的结晶度大大地提高.

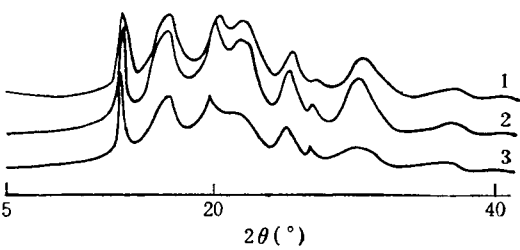


Fig. 2 WAXD curves of the casting samples PHB/PBHE 1~3: 100/0,90/10,75/25

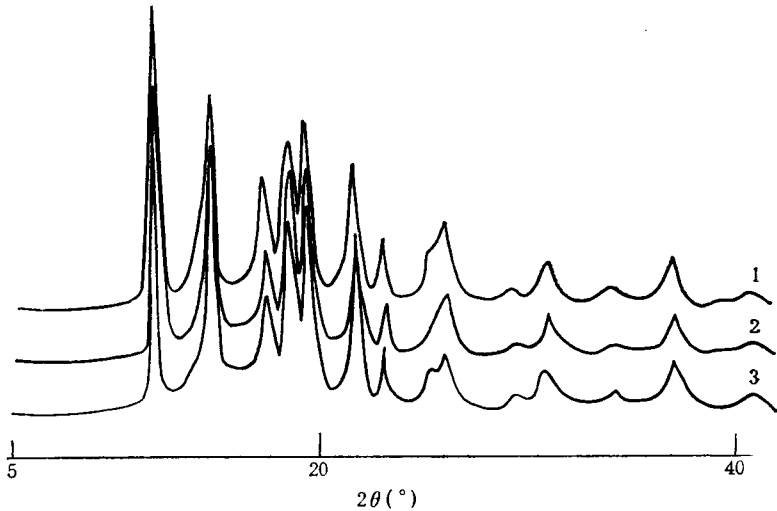


Fig. 3 WAXD curves of the annealling samples PHB/PBHE 1~3: 100/0, 90/10; 75/25

结晶度 ($W_{c,x}$) 采用下式^[7]

$$W_{c,x} = \sum C_{hkl}(\theta) I_{hkl} / [\sum C_{hkl}(\theta) I_{hkl} + k C_a(\theta) I_a]$$

计算结果列于表 4。当结晶组分在 50% 以上时,共混物的结晶度随组成变化较缓;而在 50% 以下时,随组成变化较快,退火样品尤为明显。应指出表 4 与图 1 结果有较大差别,原因是不同方法测得的结晶度其代表物理意义有所不同^[7]。

Tab. 4 Degree of crystallinity $W_{c,x}$ of the casting and annealing samples by WAXD

PHB/PBHE	100/0	90/10	75/25	60/40	50/50	35/65	20/80
$W_{c,x}$ casting samples	66.8	56.9	63.0	56.1	50.6	46.6	25.8
$W_{c,x}$ annealing samples	88.0	85.4	80.2	81.2	64.8	63.7	22.1

用 Scherrer 方程求得退火样品 (020)、(130) 晶面的微晶尺寸,列于表 5。

Tab. 5 Crystallite sizes for the annealing samples

PHB/PBHE	100/0	90/10	75/25	60/40	50/50	35/65	20/80
$L_{020}(\text{\AA})$	277.7	308.2	400.4	427.4	544.8	308.3	272.4
$L_{130}(\text{\AA})$	110.9	114.1	117.4	122.9	137.9	122.9	122.9

随着非晶组份的增加,微晶尺寸增大,当非晶组分增加到 50% 时,微晶尺寸增至最大;再增加非晶组分,微晶尺寸减小。

小角散射强度经吸收、形状因子、空气散射、去模糊和洛仑兹校正后,根据一维电子密度相关函数曲线可以得到长周期 (L)、结晶片层平均厚度 ($\bar{d}$)、中间层厚 (d_{lr}),以及晶相和非晶相的密度差 $\rho_c - \rho_a$ (表 6)。

Tab. 6 SAXS data of the annealing samples

PHB/PBHE	100/0	90/10	75/25	60/40	50/50	35/65
$L(\text{nm})$	10.3	11.5	12.1	12.1	14.5	14.6
$\bar{d}(\text{nm})$	4.1	5.6	5.5	6.2	7.2	5.2
$d_{lr}(\text{nm})$	1.5	1.8	2.0	1.9	2.0	2.2
$\rho_c - \rho_a(\text{g/cm}^3)$	0.136	0.143	0.156	0.123	0.093	0.072

长周期随着非晶组分的增加增大不明显。纯 PHB 结晶片层厚 4.1nm,与 Barham^[4]等报道的结果相近。增加非晶组分,片层厚度增大,当非晶组分达 50% 时,片层厚度增至最大 (7.2nm),非晶组分再增加,片层厚度反而减小,其变化规律同微晶尺寸相似。

纯 PHB 的中间层约为 1.5nm,而 PHB 晶胞 C 轴方向周期为 0.60nm^[8],因此中间层大约包含三层晶格层,同 Flory 理论计算结果相符^[9]。共混物的中间层在 2.0nm 左右,随着非晶组份的增加,变化不大。根据 Kumer 等^[10]提出的公式,估算两种高分子之间的相互作用参数 X_{AB} 。

$$z_{lat} = \frac{3}{(-X_{AB})^{1/2}}$$

式中 t_{1st} 是用晶格层数表示的中间层厚度。结果算得不同组分的共混物相互作用参数约在 -0.99 — -0.90 之间。

PHB/PBHE=75/25 配比共混物晶相和非晶相密度差最大, 与 DSC 法测得该组成下结晶度最大相一致。

参 考 文 献

- [1] Howells E R. *Chem Ind*, 1982, 508
- [2] Cragi J B, Llonud D R. Proceedings of CHEMRAWN III Conference, The Hague, IUPAC, Section 3 IV (Alternative carbon sources), 1984
- [3] 何曼君, 陈维孝, 董西侠编. 高分子物理, 第 1 版, 复旦大学出版社, 上海, 1990, P. 247
- [4] Barham P J, Keller A, Otun E L, *et al.* *J Mater Sci*, 1984, 19:2781
- [5] 莫志深, 薛小美, 郭其鹏, 等. 高分子学报, 1991, 1: 1.
- [6] Yoshiharu Doi. *Macromolecules*, 1986, 19:2860
- [7] 莫志深. 高分子学报 1992, 1: 26
- [8] Yokoichi M, Chatani Y, Tadokoro H. *Polymer*, 1973, 14:267
- [9] Flory Paul J, Yoon Do Y. *Macromolecules*, 1984, 17:862
- [10] Kumer Sanat K, Yoon Do Y, *Macromolecules*, 1989, 22:4098

POLY(3-HYDROXYBURATE)/POLY(HYDROXY ETHER OF BISPHENOL A) BLENDS: PHASE STRUCTURE AND MISCIBILITY

YU Longbao, ZHANG Hongfang, YIN Jinghua, MO Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract Poly (3-hydroxyburate) (PHB) and its copolymer with 3-hydroxyvalerate (P(HB-HV)) have attracted much attention because they are thermoplastic biopolyesters. It has been reported that Poly (3-hydroxyburate) (PHB) and Poly (ethylene oxide) (PEO), Poly (vinyl acetate) (PVA_c) or Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) are miscible in the melt, they all exhibit a single glass transition temperature.

In this paper, we report the results of an investigation concerning the phase structure and miscibility of blends obtained by mixing PHB with uncrystallized component Poly (hydroxy ether of bisphenol A) (PBHE). It is found that PHB and PBHE are partially miscible by the results obtained from DSC and FTIR measurements. In comparison with the samples cast from solution, the annealed samples display higher degree of crystallinity and better miscibility (Fig. 1).

The results of FTIR measurements indicate that there are no hydrogen bonds between the carbonyl groups of PHB and hydroxy groups of PBHE in the cast samples. But some interaction between the segments of two polymers are formed, because the wave numbers of some groups of PHB and PBHE change regularly with the increase in the content of PHB in the blends (Tab. 1).

The crystallite sizes of the annealed samples are listed in Table 2. Increasing the uncrystallized component in the blend from PHB/PBHE=100/0 to PHB/PBHE=50/50. It is observed that the crystallite sizes of (020) and (130) crystal faces become larger, and larger, which reach the largest sizes at the composition of PHB/PBHE=50/50. On the contrary, increasing the uncrystallized component from PHB/PBHE=40/60 to PHB/PBHE=20/80, the crystallite sizes get smaller.

Data from SAXS experiments indicate that the thickness of the interphase of pure PHB is 1.5nm and that of the blends are about 2.0nm; the period of C axis of a PHB orthorhombic cell is 5.96 Å, therefore the interphase consists of three lattice layers. This agrees with the results predicted theoretically by Paul J. Flory and Do Y. Yoon. The lamellae of PHB/PBHE=50/50 is the largest in thickness in all blends. With the increase in uncrystallized component, the lamellae of the blends change similarly as the crystallite sizes discussed above. In all blends, the density difference of PHB/PBHE=75/25 composition between crystalline and amorphous phases is the biggest. This agrees with that the degree of crystallinity for PHB/PBHE=75/25 composition, obtained by DSC measurements, (Tab. 3).

Key words Poly (3-hydroxyburate), Poly(hydroxy ether of bisphenol A), Blend, Interphase, Miscibility