

聚己内酯和酚氧树脂共混物的结晶行为和熔融转变*

王雪梅 马德柱

(中国科技大学,合肥)

摘 要

通过采用不同变温程序对溶液铸膜 PCL 与酚氧共混物进行了热分析。实验结果显示,在准平衡状态下,对 PCL 含量大于 30% 的共混对, PCL 均可从混合物熔体中降温结晶出来。进一步研究发现熔融温度随 PCL 含量减少而下降,此现象可藉结晶、非晶聚合物之间的热力学混容解释,并应用由 Scott 方程推导出的关系式计算,发现对该聚合物对,相互作用参数在 320 K 时为 -0.155 。从熔融态等速降温,对 PCL 含量大于 50% 的共混对均观察到结晶转变,转变温度强烈依赖于组成和降温速率,主要原因在于对这种“动力学”实验,熔体中 PCL 链段向晶体表面的扩散过程控制结晶,任何使 PCL 链段扩散能力减弱的因素,都将降低结晶温度。在等速降低温度过程中还发现,共混物产生双结晶峰。

关键词 准平衡态、热力学共混、动力学效应、平衡熔点、稳定常数、双结晶峰

聚己内酯 (PCL) 是一种结晶性聚合物,它与许多聚合物均有着良好相容性。PCL 与酚氧树脂 (Phenoxy) 共混可起到增塑作用。Koleske^[1] 用扭摆法测定了 PCL 和 Phenoxy 共混对的玻璃化转变,发现对各种比例的 PCL-Phenoxy 共混对仅有一个玻璃化转变,其 T_g 与组成关系满足 Fox^[2] 关系式。通过应用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对该共混体系的研究, Coleman^[3] 等证实 PCL 分子链中的羰基与 Phenoxy 分子中的羟基间存在氢键相互作用,且作用强度弱于纯 Phenoxy 中分子间的氢键作用强度。

本文采用 DSC 法,通过不同的变温步骤,对 PCL-Phenoxy 共混体系的结晶和熔融行为作了深入研究,发现正是这一共混体系的特殊的分子间相互作用,决定了其自身结晶和熔融行为的特征。

实 验 部 分

原料

聚己内酯 (PCL) 为 Daicel 化学股份有限公司产品,数均分子量 $\bar{M}_n = 10000$; 酚氧树脂由双酚 A 与环氧氯丙烷缩聚而成,重均分子量 $\bar{M}_w = 41800$ 。

* 1987 年 12 月 28 日收到。

样品制备

以四氢呋喃 (THF) 作溶剂, 配制不同重量比 PCL/Phenoxy 溶液, 浓度 1.5 g/100 ml. 室温下浇铸至聚四氟乙烯平板模上, 待溶剂挥发完毕, 样品置于真空烘箱中于 80℃ 抽空加热一小时, 缓慢冷却至室温, 保持二天. X-射线衍射表明 PCL 晶胞参数不因组成的改变而变化.

热处理和 DSC 测试

所用仪器为美国 Perkin-Elmer DSC-2C 型示差扫描量热仪. 以钢为标样进行温度校正. 样品称重 10 mg 左右. 实验步骤如下:

(1) 样品自 0℃ 以 20℃/min 速率升温, 观察不同放置时间、不同比例共混物的热行为;

(2) 样品于 100℃ 熔融 5 分钟后, 以 40℃/min 降至结晶温度 T_c , DSC 跟踪结晶, 待结晶完全, 同速降至 0℃, 观察无次结晶. 继而以 20℃/min 升至 100℃. 主要研究各种比例共混物的等温结晶熔融行为. T_c 在 5—48℃ 区间视 PCL/Phenoxy 比例而定, 每一组分至少在五个不同温度下结晶;

(3) 样品于 100℃ 熔融 5 分钟后, 按指定速率降至 0℃, 观察结晶行为, 再以同速升至 100℃. 主要研究升温速率对共混物结晶、熔融行为的影响. 升温速率由 1.25—40℃/min;

(4) 样品于 100℃ 熔融 5 分钟, 迅速降至 -100℃, 以液氮作致冷剂. 待淬火完毕, 以 20℃/min 升温观察玻璃化转变、冷结晶现象与熔融行为.

如无特殊说明, 无论结晶、熔融转变, 还是玻璃化转变, 均取转变的 ONSET 点作为转变点.

结果与讨论

1. 原溶液成膜样品

图 1 为几种共混比的 PCL/Phenoxy 的熔融谱图, 升温速率 20℃/min, 成膜样品抽空后放置时间为一周. 由图可见, 各共混物(包括纯 PCL) 均出现双熔融峰, 高温峰随 Phenoxy 量的增加而移向高温, 低温尾峰无规律性位移. 可以明确, 高温峰并非缘于低温熔融部分的重结晶^[4]. 如样品放置 4 个月后再进行测试, 见图 2. 则双熔融峰皆向高温移动, 低温峰移尤为明显. 为比较说明, 我们观察 PCL 含量 70% 的样品在不同温度下等温结晶熔融谱图(图 3), 可见低温尾峰随 T_c 升高有明显变化, T_c 升高, 熔融峰变窄, 尾峰移向高温, T_c 在 316K 时, 两峰迭合. 其它共混比样品也有类似现象, 且对同一 T_c , 低温尾峰在同一区域出现. 显然, 体系中 Phenoxy 的加入确使晶体熔点降低, 但并不影响低温尾峰, 尾峰的位置仅与热处理条件有关. 我们认为 PCL 晶体结构有着完善程度的差别, 低温峰为 PCL 不完善微晶的熔融. 热处理温度升高, 结晶时间延长, 微晶的完善程度增加, 其 T_m 也升高, 直至两峰相迭.

表 1 列出不同比例共混物的熔融焓 ΔH 和结晶度 X_c , X_c 按下式计算

$$X_c = (\Delta H / \Delta H_u) \times 100 \quad (1)$$

其中 ΔH 为共混物中单位质量 PCL 熔融热, $|\Delta H_u|$ 为 100% 结晶的 PCL 熔融热, 其值

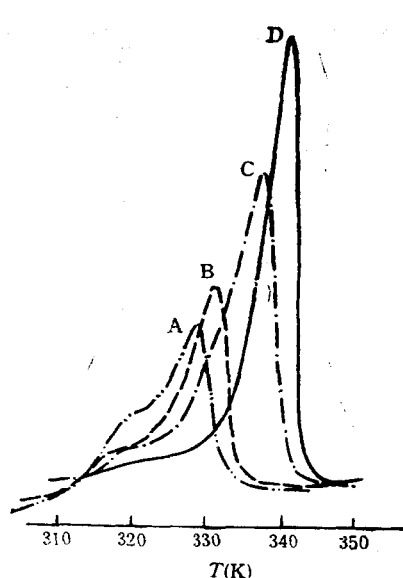


图1 原处理样品熔融谱图(室温放置一周)
PCL 含量(%): (A) 50; (B) 60; (C) 80;
(D) 100.

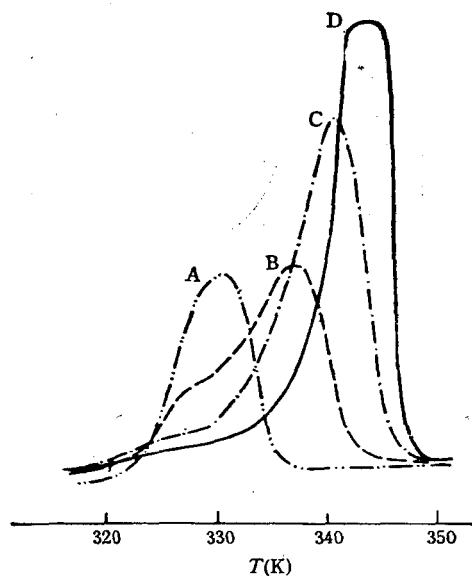


图2 原处理样品熔融谱图(室温放置4个月)
PCL 含量(%): (A) 50; (B) 70; (C) 80;
(D) 100.

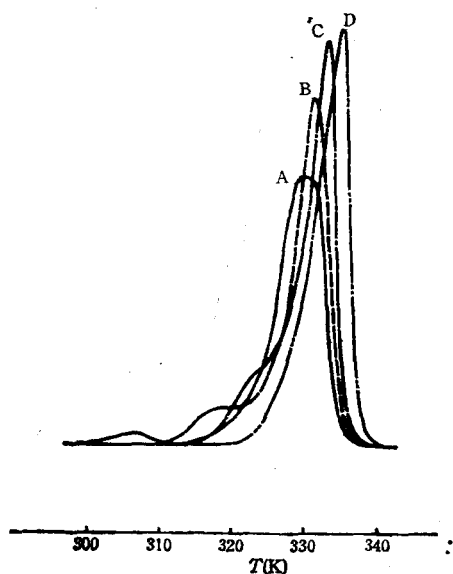


图3 PCL 含量为 70% 的共混对等温结晶熔融曲线
 T_c (K): (A) 293; (B) 303; (C) 308; (D) 316.

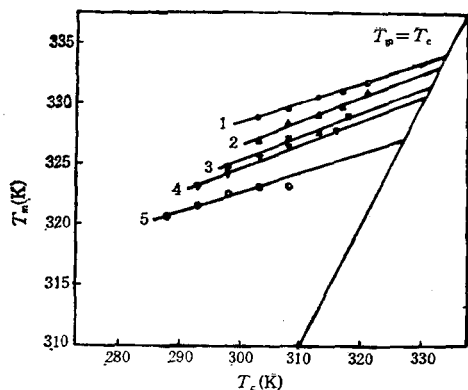


图4 共混物 PCL 熔融温度 T_m 与结晶温度 T_c 关系图
(1) PCL; (2) 90/10; (3) 80/20; (4) 70/30; (5) 60/40.

32.4 cal/g^[5]。据表 1, 对可结晶组分, 可认为只要结晶时间足够长, 结晶度均可达到文献给定值^[5]。当共混物中 PCL 含量 $\phi_w \leq 0.3$ 时, 无结晶迹象。

2. 等温结晶样品

假定有限晶体熔融时无重结晶现象, 则以熔融温度 T_m 对结晶度 T_c 作图(图 4)有

表 1 PCL/Phenoxy 共混对熔融焓和结晶度关系(样品放置四个月)

样 品 PCL/Phenoxy	$\Delta H(\text{cal/g})$ 按总重计	$\Delta H(\text{cal/g})$ 按 PCL 计	结晶度 X_c 按 PCL 计
100/0	22.58	22.58	69.7
90/10	21.57	23.97	74.0
80/20	18.36	22.95	70.8
70/30	16.26	23.23	71.7
60/40	13.11	21.85	67.4
50/50	10.54	21.08	65.1
40/60	7.03	17.58	54.2
30/70	0	0	0

表 2 PCL/Phenoxy 共混对的平衡熔点 T_m^0 和稳定常数 β

PCL/Phenoxy	$T_m(\text{K})$	β	PCL/Phenoxy	$T_m(\text{K})$	β
100/00	334.0	3.00	70/30	330.5	2.67
90/10	333.0	2.63	60/40	327.0	3.27
80/20	331.5	2.89			

线性关系^[6]

$$T_m = T_m^0(1 - 1/2\beta) + T_c/2\beta \tag{2}$$

将该直线延伸与 $T_m = T_c$ 相交,交点即为平衡熔点 T_m^0 。参数 β 为某一增长方向晶体尺寸与晶核尺寸的比值, β 越大, 晶体越稳定, 故称为稳定常数。表 2 给出几种共混对的 T_m^0 、 β 值。 T_m^0 随 Phenoxy 量的增加而下降, β 值无明显变化近似为 3, 由此说明共混体系中 Phenoxy 的存在并未影响 PCL 晶体的尺寸和稳定性。

3. 结晶、熔融行为的速率效应

图 5 标出部分共混物的 T_c 、 T_m 与变温速率的关系。变温速率增大, T_m 、 T_c 均有下

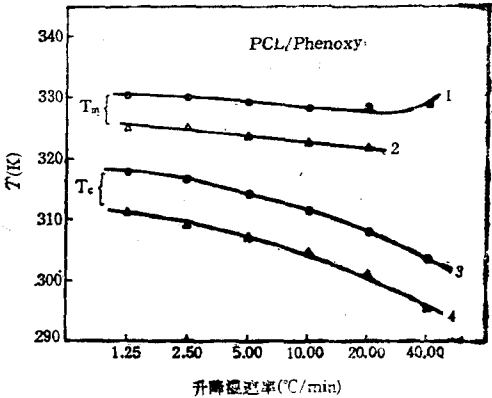


图 5 部分 PCL/Phenoxy 对的结晶、熔融温度与升降温速率关系图
(1) 90/10; (2) 70/30; (3) 90/10;
(4) 70/30。

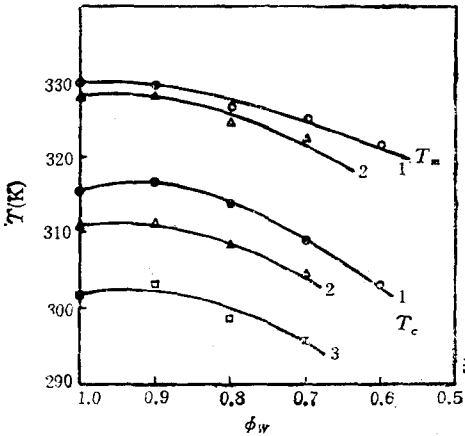


图 6 不同升降温速率下熔点、结晶温度与 PCL 重量分数 ϕ_w 关系图
(1) 2.5 (°C/min); (2) 10 (°C/min);
(3) 40 (°C/min)。

降, T_c 下降趋势不因组成而异。 T_m 变化不大, 在速率较快时有上升趋势, 为过热所致。 将不同变温速率下 T_c 、 T_m 对组成的依赖关系绘于图 6。 显然, 在同一变温速率下, T_c 、 T_m 随共混物中 PCL 量的减少而下降, 对 $\phi_w = 0.6$ 的共混物, 降温速率大于 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 观察不到结晶。

实验中发现, 在降温过程中出现双结晶峰, 实验事实总结为: (1) 双峰仅出现在含有酚氧的共混物中; (2) 双峰出现在较快的降温过程 (大于 $10^\circ\text{C}/\text{min}$); (3) 对样品反复测试, 发现低温峰变小, 直至消失, 若以同速降温, 则高温峰位置不变; (4) 样品结晶峰的总面积不变。

图 7 为含 PCL 80% 共混物以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温结晶谱图, 测试顺序 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 。

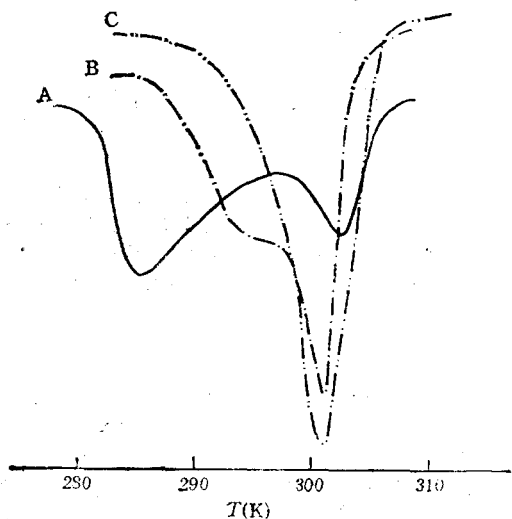


图 7 PCL 含量 80% 的共混对等速降温结晶谱图 $A \rightarrow B \rightarrow C$
降温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

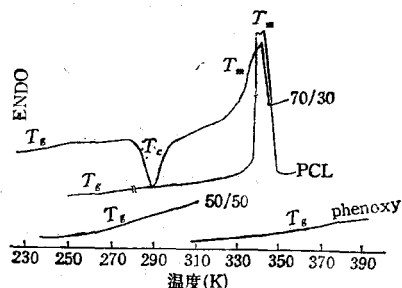


图 8 淬火样品温谱图
升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; (1) 70/30; (2) PCL;
(3) Phenoxy。

考虑到 PCL-Phenoxy 共混体系特殊的氢键相互作用, 我们认为高温峰为正常结晶放热峰, 低温峰为与 Phenoxy 存在氢键作用的 PCL 链段的结晶。 PCL 分子与 Phenoxy 分子间氢键的结合阻碍了 PCL 链的扩散, 延缓了 PCL 结晶分离, 使其较自由的 PCL 链段对过程的反应有一迟滞。

4. 淬火样品

图 8 为淬火样品的温度谱, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。 当样品中 PCL 含量为 50% 或更低时, 无结晶现象, 仅有一个介于 PCL 与 Phenoxy 之间的玻璃化转变。 将各 PCL/Phenoxy 共混物的 T_m 、 T_c 、 T_g 标于图 9, 明显可见随 Phenoxy 含量增加, T_m 下降, T_c 陡增, 玻璃化转变温度由纯 PCL 的 217K 逐渐上升到纯酚氧的 368 K。 图中实线为按 Fox^[3] 关系式计算曲线, 实验点与之很好吻合。

根据文献 [7], 可将前两个实验称为“准平衡”实验, 后两个则称为“动力学”实验。“准平衡”实验中最特征现象便是混合物中 PCL 熔融行为对组成的强烈依赖关系, “动力学”效应则影响结晶。

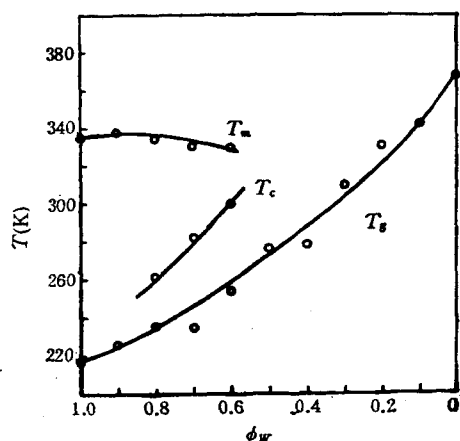


图9 淬火样品的玻璃化转变温度 T_g 、结晶温度 T_c 、熔融温度 T_m 对 PCL 重量分数 ϕ_w 关系图

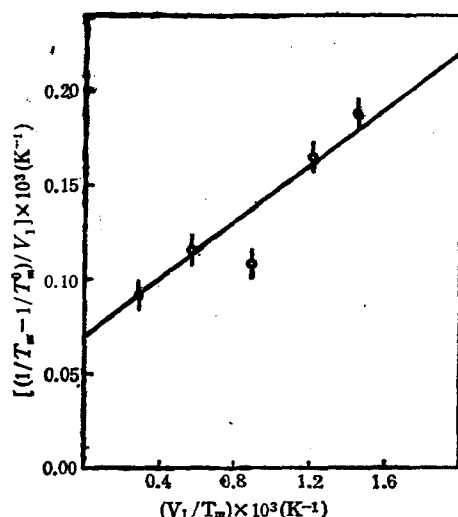


图10 $(1/T_m - 1/T_m^0)/V_1 - V_1/T_m$ 图
 T_m 为共混物中 PCL 熔点、 T_m^0 为纯 PCL 熔点、 V_1 为共混物中 Phenoxy 的体积分数。
 $a = 7.2 \times 10^{-5}$; $b = 7.4 \times 10^{-2}$.

5. 聚合物共混物的熔点降低

通过上述实验,我们发现随着共混物中 PCL 含量下降, T_m 降低;其次,实验(2)所得稳定常数 β 不因 PCL 含量的变化而改变,图4中各直线有近似相同的斜率且延长并不给出单一的 T_m^0 ;再者,实验(3)说明升温速率对共混物的 T_m 仅有极微弱的影响。总之,可以认为 PCL-Phenoxy 共混体系随 PCL 的 ϕ_w 下降熔点降低现象,不是由于结晶尺寸的大小和晶体完善程度,即非形态效应所致,而应归因于一种热力学效应^[7]。

Nishi 和 Wang^[7] 应用 Flory-Huggins 格子理论,推导出热力学上相混的两个聚合物体系中,可结晶聚合物熔点 T_m 随非晶组分的混入而下降的关系

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} X_{12}(1 - V_2)^2 \quad (3)$$

其中 1 指非晶聚合物, 2 指结晶性聚合物, V 为体积分数, V_u 为重复单元的摩尔体积, X_{12} 为相互作用参数, R 为气体常数, T 为绝对温度。忽略熵效应^[8]和 $V_1^{[9]}$, 且设 X_{12} 为下式:

$$X_{12} = BV_{1u}/RT \quad (4)$$

B 为聚合物共混物相互作用能量密度, 将(4)式代入(3)式得

$$\frac{1}{V_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = - \frac{BV_{2u}}{\Delta H_{2u}} \cdot \frac{V_1}{T_m} \quad (5)$$

援引表 2 数据, 以 $\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) / V_1$ 对 V_1/T_m 作图(图 10), 线性拟合, 得截距

$$a = 7.2 \times 10^{-5},$$

斜率 $b = 7.4 \times 10^{-2}$ 。已知 $\rho_1 = 1.18 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 = 1.15 \text{ g/cm}^3$ ^[11], $\Delta H_{2u} = 2.32 \text{ KJ/mol}$ ^[10],

计算可得 $V_{1u} = 239 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{2u} = 99.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 则由斜率 b 可得

$$B = -1.73 \text{ J/cm}^3$$

$$X_{12} = -0.155(320\text{K})$$

显然, 相互作用参数 X_{12} 为负值是体系具有很好相容性的原因, 体系熔点降低也应归因于组分间负的相互作用。

6. “动力学”效应

从热力学方面考虑, $\phi_w > 0.3$ 的共混物均有结晶可能, 若 PCL 含量太少, 由于体系具有极好的相容性, PCL 均匀分散在 Phenoxy 基质中不足以形成晶核; 其次, 体系的 T_g 太高, PCL 链段被冻结, 因此, 无结晶迹象。

过冷高聚物熔体的结晶包括两个步骤——晶核的形成和晶粒的生长, 凡使任一步骤变慢的因素, 均使结晶过程变慢, 即使热结晶温度下降。共混物中 Phenoxy 量的增加, 一方面 PCL 为酚氧所稀释, 熔体中 PCL 链段扩散到晶体表面的过程受阻, 另一方面, 使该共混物的 T_g 上升, PCL 链段的活动能力下降; 降温速率过快, 共混物在 T_m 与 T_g 间驻留的时间减少, 从而进一步限制了聚合物链段的迁移, 致使热结晶温度下降 ($\phi_w \geq 0.6$) 或无法结晶 ($\phi_w < 0.6$)。实验 (3) 中 $\phi_w < 0.6$ 的共混物均无结晶迹象, 处于非晶态。但对于热力学上可结晶的共混对 ($\phi_w > 0.3$), 该非晶态为一种冻结状态, 是一种介稳态, 一旦选择适当的热处理条件, 如在 T_m 与 T_g 间某一温度长期放置, 或使降温过程极其缓慢, 仍应能观察到结晶。

致谢 王淑香老师在 DSC 测试中提供极大的方便和热心指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Brode G. R. and Koleske J. V., *J. Macromol. Sci. -Chem*, **1972**, A6(6), 1109.
- [2] Fox T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1956**, 2, 123.
- [3] Coleman M. M. and Moskela E. J., *Polymer*, **1983**, 24, 251.
- [4] Ong C. J. and Pride F. P., *J. Polym. Sci.: Polym. Symposium*, **1978**, 63, 45.
- [5] Crescenzi V., Manzini G., Calzolari G. and Borri C., *Eur. Polym. J.*, **1972**, 8, 449.
- [6] Hoffman J. D. and Weeks J. J., *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **1962**, 66, 13.
- [7] Nishi T. and Wand T. T., *Macromolecules*, **1975**, 8, 909.
- [8] Scott R. L., *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17, 279.
- [9] Koningsveld R., Kleintjens L. A. and Shultz A. R., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **1970**, 8, 1261.
- [10] Wunderlich B., "Macromolecular Physics", Academic Press, New York, **1973**, (1).

CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR AND MELTING TRANSITION IN POLY (ϵ -CAPROLACTONE) AND POLY (HYDROXY ETHER OF BISPHENOL A) MIXTURES

WANG Xuemei and MA Dezhu

(*University of Science and Technology of China, Hefei*)

ABSTRACT

Thermal analysis of solution cast mixtures of PCL and phenoxy has been carried out with various programmed temperature profiles. Results from experiments conducted in a quasi-equilibrium state show that PCL crystallizes in the mixtures upon cooling. Furthermore, depressions were observed in melting and crystallization temperatures. The melting point depression phenomenon is found to be explicable in terms of thermodynamic mixing of a crystalline polymer with an amorphous polymer. To this end, an analytical expression appropriate to the crystalline-amorphous polymer pair derived from Scott's equation for thermodynamic mixing of two polymers was used. From this expression the interaction parameter for this polymer pair is calculated to be -0.155 at 320 K , indicating that the system is well compatible. The crystallization temperature which depends strongly on both the composition and the cooling rate is attributed to the migrate of the PCL segments. Any factor which retards the migration will depress the crystallization temperature. Double crystallization peaks were also observed in the process of cooling.

Key words Quasi-equilibrium state, Thermodynamic mixing, Kinetic effects, Equilibrium melting point, Stability parameter, Double crystallization peaks