

# 非晶高聚物对聚 ( $\epsilon$ -己内酯) 在其与 苯乙烯-丙烯腈共聚物相容共混物中 球晶生长速率的影响\*

李 巍 景遐斌 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放研究实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

## 摘 要

本文研究了聚 ( $\epsilon$ -己内酯) (PCL) 在其与苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 的相容共混物中球晶生长速率与共混组成和结晶温度的关系。发现聚己内酯的球晶生长速率随着 SAN 的含量增加而下降。由于 PCL 与 SAN 是相容共混物, 因此在用二次成核动力学方程描述 PCL 球晶生长速率时, 我们引进了相互作用参数  $\chi$ 。结果由共混体系的结晶动力学方程计算到的  $\chi$  值与由平衡熔点下降方法计算到的  $\chi_{23}$  值是相同的; 而 PCL 晶体的折叠表面自由能则随着 SAN 含量的增加而下降。这些结果说明非晶高聚物 SAN 有碍于 PCL 球晶的生长。

**关键词** 相互作用参数、球晶、折叠表面自由能、链段迁移

高聚物的结晶过程不仅能发生在包含有低分子量稀释剂形成的共混物中<sup>[1]</sup>; 而且也能发生在包含有无定形高聚物的共混物中。无定形高聚物混入到结晶高聚物中, 由于生长面前端的结晶组成发生变化, 使其结晶过程复杂化。特别是相容共混体系, 其组分间的相互作用使得结晶高聚物的平衡熔点下降<sup>[2,3]</sup>和晶体表面成核自由能的变化<sup>[4]</sup>。另外相容共混体系, 其玻璃化转变温度是共混物组成的函数, 因此两组分的分子链段运动相互受到制约, 对结晶高聚物的晶体生长是有影响的。近几年来, 对于高聚物共混物结晶动力学的研究已有许多报道<sup>[5,6]</sup>。但是对于相容高聚物共混物, 高聚物的结晶行为往往类似于均聚物。因此在许多报道中<sup>[7]</sup>, 都采用均聚物的球晶生长动力学方程来描述共混物的生长过程。正象前面所指出的, 对于共混体系的结晶过程, 不仅无定形高聚物的扩散有影响; 而且两高聚物之间相互作用也对结晶过程有着相当的影响。因此在研究高聚物共混物的结晶动力学时, 要考虑到相容共混物的特殊性。

本文在研究了 PCL/SAN 共混物的相容性及其形态的基础上<sup>[8,9]</sup>, 采用由 Alfonso 和 Russell 推导的包含有相互扩散系数, 结晶片层厚度和相互作用参数等因素的动力学方程<sup>[10]</sup>分析了 PCL/SAN 共混物的结晶过程。

## 实 验 部 分

本实验所使用的材料和样品处理已经在前面的文章中详细叙述<sup>[8]</sup>。

\* 1991 年 2 月 2 日收到; 中国科学院重大科研项目和国家自然科学基金资助项目

球晶生长速率,  $G = dR/dt$  ( $R$  = 球晶半径,  $t$  是时间) 是通过测量在结晶温度下, PCL 球晶尺寸作为时间函数而得到的。使用的是由两个恒温水浴所控制的热台偏光显微镜, 热台的温度精度是  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

共混薄膜被夹在两个盖玻片之间, 固定在偏光显微镜的热台上。样品在  $80^\circ\text{C}$  下熔融 10 分钟, 然后将温度迅速下降到给定的结晶温度 ( $T_c$ )。球晶的生长速率是由照像机 (MINOLTA) 在一定的时间间隔内跟踪某一个球晶记录的。测量的样品是包含 60% wt PCL 以上的 PCL/SAN 共混物, 结晶温度范围是在  $37.0\text{--}45.0^\circ\text{C}$  之间。

## 结果与讨论

图 1 和图 2 是纯 PCL 和 PCL/SAN(70/30) 共混物, 在不同的结晶温度下, 球晶半径对时间作图。除了由于球晶以较慢的速率生长使最初诱导期延长外<sup>[11]</sup>, 曲线在所实验的时间间隔内为直线。应该注意到在给定的温度下, 球晶的成核过程是偶然形成的。但是只要球晶从熔体中生成, 它就以相同的速率成长。类似的现象也在其他的相容共混物的研究中观察到<sup>[7, 12]</sup>。从图 1 和图 2 中得 PCL 的球晶半径是随时间线性增长的, 因此从这些直线的斜率可得不同温度下球晶半径生长速率  $G$ 。如果非晶组分从晶体中被排挤出来, 而导致 PCL 球晶生长前沿组成的局部变化, 那么由于在生长前沿 SAN 浓度的增加生长速率将随着时间而下降。而 PCL/SAN 共混体系, 球晶生长速率并不随时间而减小。这就说明在整个球晶生长过程中, 在 PCL 球晶生长前沿, SAN 的浓度保持不变。说明被排挤的非晶组分 SAN 的径向扩散速率被 PCL 的球晶生长速率所超过。即 SAN 分子被包含在 PCL 球晶的片层中, 这种结构已在用小角 X-射线散射方法研究的 PCL/SAN 共混体系形态的

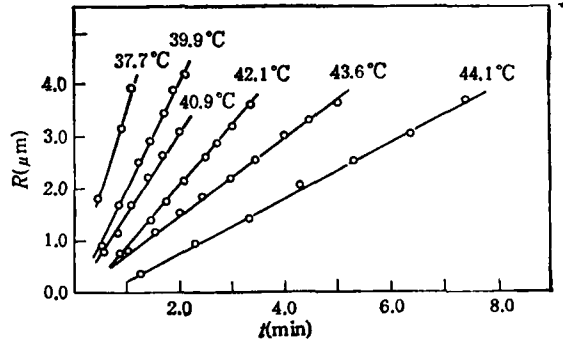


图 1 纯 PCL 在不同结晶温度下的球晶生长速率

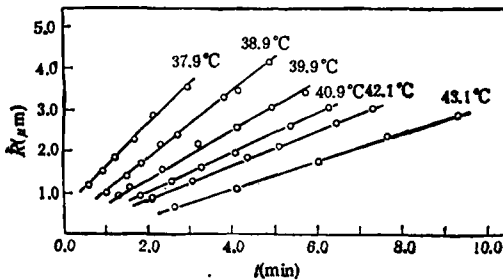


图 2 PCL/SAN (70/30) 共混物在不同结晶温度下的球晶生长速率

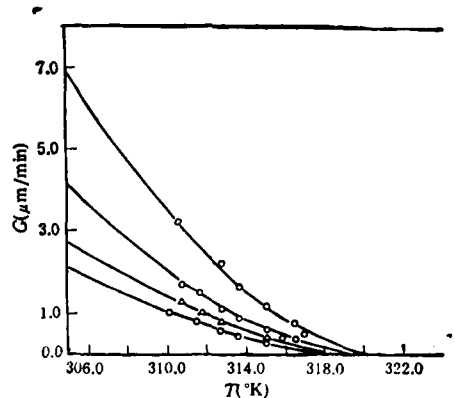


图 3 不同共混组成的 PCL/SAN 共混物在不同结晶温度下的球晶生长速率

研究中所证实<sup>[9]</sup>。图 3 显示了 PCL/SAN 共混物的球晶生长速率对于温度的依赖性。对于某一组成,球晶生长速率对温度的依赖性非常类似于均聚物。但是随着 SAN 浓度的增加,生长速率逐渐下降,并且在高过冷度下, $G$ 下降更大,这是由于 PCL/SAN 共混物的  $T_g$  变化所致。

晶体生长速率对于温度的依赖性可采用 Turnbull-Fisher 的晶体生长动力学方程来描述:

$$G = G_0 e^{-\Delta E/R(T-T_0)} e^{-\Delta F^*/k_B T} \quad (1)$$

$G_0$  是指前常数,依赖于高聚物的性质;  $T_0$  是分子粘流运动停止时的温度;  $T$  是结晶温度;  $k_B$  是 Boltzmann 常数。  $\Delta E$  是迁移链段通过固-液界面所需要的能量;  $\Delta F^*$  是在晶体表面形成临界晶核所需要的功。对结晶高聚物,生长速率在低过冷度下是由成核控制的;而在高过冷度下是由扩散所控制的。

对于 PCL/SAN 共混体系,由于该体系是相容的,PCL 的球晶生长速率不仅由于其晶体生长面的结晶组分被稀释而减慢;而且也由于两组分之间的相互作用将改变液相化学势,也将改变需要在晶体表面形成临界晶核的自由能和结晶和非晶组分的分子链段迁移。PCL 在 PCL/SAN 共混物中的球晶生长速率反映了结晶链通过液-固界面的迁移速率与非晶组分从生长前端被排挤的速率之间的竞争。这一竞争可采用 Keith 和 Padden 定义的长度参数  $\delta = D/G$  所表示<sup>[13]</sup>。  $D$  是非晶组分的扩散系数;  $G$  是晶体线性生长速率。正象前面所指出的,在 PCL 高含量的 PCL/SAN 共混物中,PCL 的生长速率远远大于 SAN 的被排挤速率。所以可以忽略 SAN 的扩散速率。

根据上面所讨论的结果,因为  $\Delta F^*$  是与晶体表面相关的,Flory<sup>[14]</sup> 等人使用格子理论估算了  $\Delta F^*$  在低分子量稀释剂中结晶高聚物在晶体表面形成临界晶核所需要的功  $\Delta F^*$ 。将这种处理推广到高聚物-高聚物共混物中,可得到:

$$\Delta F^* = \frac{2b\sigma_s}{\Delta h_u f \left( 1 - T/T_m^0 - \frac{RT}{\Delta h_u f} \chi \frac{V_{2u}}{V_{1u}} (1 - \varphi_2)^2 \right)} \quad (2)$$

$\Delta h_u$  是具有体积分数为  $\varphi_2$  的结晶组分的摩尔熔化热;  $V_{iu}$  是组分  $i$  的摩尔体积;  $\chi$  是 Flory-Huggins 相互作用参数;  $b$  是单分子层的厚度;  $\sigma_s$  是折叠链片晶的侧面和折叠面表面自由能之积。参数  $f$  表示为:

$$f = 2T/(T + T_m^0) \quad (3)$$

$T_m^0$  为平衡熔点。采用 Hoffman 和 Week 外推方法<sup>[15]</sup>求得。其结果已在前面的文章给出<sup>[9]</sup>。

在方程(1)中  $\Delta E$  是迁移活化能。在 Williams-Landel-Ferry<sup>[15]</sup> 方程中最为使用的值是:

$$\Delta E = 4120 \text{ cal/mol}$$

$T_0$  可用共混物的玻璃化转变温度  $T_{g12}$  与常数  $C$  表示。常数  $C$  也是与 WLF 方程中的  $C_2$  值有关, ( $C_2 = 51.6$ )。在这个研究中, $C$  值为 105.0 更适合于本实验数据。

将  $\Delta F^*$  和  $\Delta E$  代入到方程(1)中,并且将指前因子  $G_0$  前乘以  $\varphi_2$ , 这由于成核速率是与结晶单元的浓度成正比。高聚物-高聚物共混物的生长速率就能够被下面方程所

表示:

$$G = \varphi_2 G_0 e^{-\Delta E/R(T-T_g+C)} \exp \left[ -\frac{2b\sigma_s}{k_B T \Delta h_{uf} \left(1 - T/T_m^0 - \frac{RT}{\Delta h_{uf}} \cdot \frac{V_{2u}}{V_{1u}} \chi (1 - \varphi_2)^2\right)} \right] \quad (4)$$

将 PCL/SAN 共混物在不同结晶温度下的球晶生长速率实验值  $G$  代入到方程(4)中,对于 PCL,  $b = 4.38 \times 10^{-8} \text{cm}^3$ 。共混物的  $T_g$  来源于参考文献[8]。解方程(4)得出  $G_0 = 3.89 \times 10^8 \mu\text{m}/\text{min}$ ;  $\chi$  和  $\sigma_s$  值列入表 1 中。为了计算  $\sigma_s$  和  $\sigma_e$  值,利用经验关系式  $\sigma = ab\Delta h_{uf}^{1.6}$  和  $a = 0.1$ , 得  $\sigma = 6.7(\text{erg}/\text{cm}^2)$ 。这样可以计算出折叠表面自由能  $\sigma_e$  也列入表 1 中。

表 1 不同组成的 PCL/SAN 共混物中的  $\chi$ ,  $\sigma_s$  和  $\sigma_e$  值

PCL/SAN	$\varphi_2$	$T_g(\text{K})$	$\chi$	$\sigma_s(\text{erg}^2/\text{cm}^4)$	$\sigma_e(\text{erg}/\text{cm}^2)$
100/0	1.0	213.0	0.00	$5.74 \times 10^2$	85.7
90/10	0.89	223.4	-0.34	$5.60 \times 10^2$	83.6
80/20	0.78	234.7	-0.33	$5.22 \times 10^2$	77.9
70/30	0.68	247.2	-0.33	$4.82 \times 10^2$	71.9

从表 1 中发现利用球晶生长速率对温度的依赖性计算的相互作用参数  $\chi$  与从平衡熔点下降方法计算出的相互作用参数  $\chi^0$  是基本相同的。这一结果说明相互作用参数对相容共混体系中高分子的结晶过程确有影响,而其影响可定量地按上式描述。另一方面随着 SAN 含量的增加, PCL 晶体的折叠表面自由能  $\sigma_e$  下降。而  $\sigma_e$  是决定高聚物结晶动力学的参数之一,即  $\sigma_e$  是分子链发生折叠并把链排入晶格所需要能量大小的一种表征。

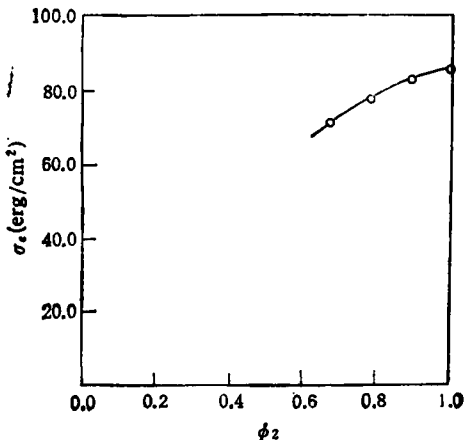


图 4 PCL/SAN 共混物的折叠表面自由能  $\sigma_e$  与共混物组成的关系

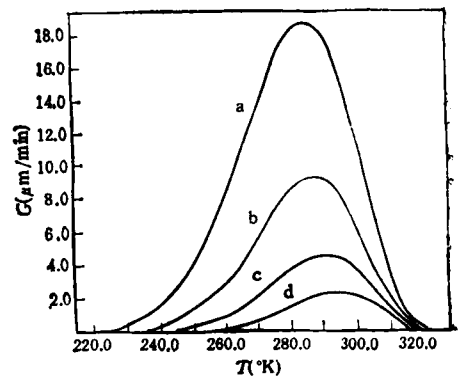


图 5 纯 PCL 和 PCL/SAN 共混物的球晶生长速率计算值与实验值的比较

图 4 是折叠表面自由能  $\sigma_s$  作为共混物中 PCL 的体积分数的函数。  $\sigma_s$  随着 SAN 含量的增加而下降。在结晶学上,  $\sigma_s$  值主要反映了将高分子链段上的“生长链段”结合到晶格格子上所需要功的分布。对于晶体状态, 这个参数是与高聚物的堆积系数 ( $K_s$ ) 有关的<sup>[17]</sup>。一般规律是随着晶体的侧面积 (即为垂直于分子链轴方向的面) 增加,  $K_s$  值下降, 结果导致  $\sigma_s$  的下降。对于 PCL/SAN 共混体系, 由于 PCL 分子链上包含着羰基, Phillips 等人曾确定羰基位于沿分子链轴的这个端面上<sup>[18]</sup>; 并且在我们的 PCL/SAN 共混物的相容性的研究中<sup>[9]</sup>, 就已经指出 PCL 中的羰基和 SAN 中的  $\alpha$ -氢之间存在着氢键相互作用, 这种氢键作用很容易导致这个端面积的增加, 相应地堆积系数  $K_s$  下降, PCL 的折叠表面自由能  $\sigma_s$  下降。但是正象表 1 所指出的,  $\sigma_s$  随 SAN 含量增加下降较小。折叠表面自由能的浓度依赖部分仅是每平方米几个尔格, 比链折叠所需要的功小的多。

利用表 1 中的参数, 模拟 PCL 在 PCL/SAN 共混物中的整个球晶生长速率过程如图 5 所示, 并且将计算值与实验值比较 (如图 3), 基本上是一致的。图 5 显示了 PCL 的最大球晶生长速率和最低结晶温度随着 SAN 含量的增加而逐渐移向高温, 并且结晶温度范围缩小。这种移动是由于 PCL/SAN 共混物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和熔点 ( $T_m$ ) 变化的结果。特别是  $T_g$  变化较大, 对其影响较大。此外, 对不同组分, 最大球晶生长速率, 随 SAN 组分含量的增加而下降, 下降的幅度远比 SAN 的介入减少了成核几率的作用要大, 这是由于 PCL 分子与 SAN 分子之间的相互作用所致。

对于 PCL/SAN 共混物, 球晶生长速率对温度的依赖性非常类似于均聚物, PCL/SAN 共混物的生长速率是随着共混物中 SAN 含量的增加而下降的。其主要原因是 PCL 与 SAN 分子之间的相互作用所致。事实上, 良好的相互作用有利于将 PCL 链拖入无定形相中, 从而阻碍了 PCL 链的运动。最大球晶生长速率移向高温区, 主要是由于共混物的玻璃化转变温度提高所致。

### 参 考 文 献

- [1] Boon, J., Azcue, J. M., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1968, 6, 885
- [2] Nishi, T., Wang, T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909
- [3] Rim, P. R., Runt, J. P., *Macromolecules*, 1984, 17, 1520
- [4] Mandelkern L., *J. Chem. Phys.* 1949, 17, 223
- [5] Yeh, G. S. Y., Lambert, S. L., *J. Polym., Sci., A-2*, 1972, 10, 1185
- [6] Calahorra, E., Cortazar M., Guzman, G. M., *Polymer* 1982, 23, 1322
- [7] Ong, C. J., Price, F. P., *J. Polym. Sci., Polym. Sym.*, 1978, 63, 59
- [8] 李 巍、景运斌、姜炳政, *高分子学报*, 1990, 4, 385
- [9] 李 巍、姜炳政, *高分子学报*, 1989, 4, 454
- [10] Alfonso, G. C., Russell, T. P., *Macromolecules* 1986, 19, 1143
- [11] Hoffman, J. D., Weeks, J. J., *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 1723
- [12] Wang, T. T., Nishi, T., *Macromolecules*, 1977, 10, 421
- [13] Keith, H. D., Padden, F. J., *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, 1270
- [14] Flory P. J., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 223
- [15] Williams, M. L., Landel R. F., Ferry, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3701
- [16] Kressler, J., Kommer, H. W., *Polymer Bulletin* 1988, 19, 283
- [17] Privalko V. P. *Polymer J.* 1978, 10, 607
- [18] Phillips, P. J., Rensch, G. J., Taylor, K. D., *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, 1987, 25, 1725
- [19] Hoffman, J. D., *SPE Trans.*, 1964, 4, 315

# THE INFLUENCE OF NONCRYSTALLIZABLE POLYMER ON THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLY ( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) IN ITS COMPATIBLE MIXTURES WITH POLY (STYRENE-CO-ACRYLONITRILE)

LI Wei, JING Xiabin, JIANG Bingzheng

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

## ABSTRACT

The crystallization kinetics in mixtures of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) and poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN) has been investigated as a function of composition and crystallization temperature. The isothermal growth rates of PCL spherulites decrease with increasing concentration of SAN. The radial growth rates of the spherulites were described by the kinetic equation including the interaction parameter, because of miscible mixtures of PCL/SAN. The interaction parameter obtained from the fitting of kinetic equation with experimental data is in good agreement with that obtained from melting point depression method. The folding surface free energies  $\sigma_e$  decrease with the increase of SAN content. In light of these results, it is suggested that, for these mixtures, the noncrystallizable polymer SAN reduces the mobility of crystallizable polymer PCL.

**Key words** Interaction parameter, Spherulite, Fold surface free energy, Mobility of the chain segments