

聚己内酯在聚己内酯/苯乙烯丙烯腈共聚物共混体系中的受限结晶*

王淑云 蒙延峰 霍红 李宏飞 蒋世春** 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 通过示差扫描量热(DSC)、广角 X-射线衍射(WAXD)和小角 X-射线散射(SAXS)在不同尺度范围研究了聚己内酯(PCL)/苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)共混体系中 PCL 的结晶行为. 由于该体系中 SAN 的玻璃化温度高于 PCL 的熔点, 从而导致了 PCL 的结晶行为是一种受限结晶. 研究结果表明 PCL 的结晶行为从宏观(DSC 结果)、介观(SAXS 结果)到微观(WAXD 结果)都受到了高玻璃化温度 SAN 的限制.

关键词 聚己内酯/苯乙烯-丙烯腈共聚物, 多尺度, PCL 受限结晶

以高分子的结构与性能为研究对象的高分子科学, 特别是对其溶液和本体的结构和性能研究已进行了 70 余年, 并取得了惊人的成就, 被广泛地应用于工业、农业、信息产业等领域. 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]. 在更深层次的角度上研究高聚物的表面和界面也是高分子科学界关注的重要论题. 于是人们开始提出和研究受限高分子的问题, 现已发现受限高分子在许多方面的行为确与本体高分子的不同. 例如聚合物混合物和嵌段共聚物熔体的薄膜的相转变、在纳米孔内的柔性高分子的行为、聚合物-硅酸盐纳米复合材料等等都有重要研究和发展. 它涉及到粘接、润滑、涂层等许多问题, 在基础研究方面涉及界面宽度和结构、表面结构、润湿层等. 在这种薄膜中, 业已观察到许多有意义的动力学现象及相联系的结构形成, 例如, 表面端基富集现象和表面诱导不稳相分离都是在本体中观察不到的; 在二维薄膜的相分离的形态和动力学也有许多不同. 研究高分子的受限主要包括低维受限、几何受限、微环境受限等多种情况下高分子的结晶、玻璃化温度和相容性等物理性能的变化.

由于聚己内酯(PCL)可以生物降解和无毒性, 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 行为研究的还不是很多. 我们通过 Sol-gel 技术制备了 PCL/SiO₂ 杂化材料^[6-10], 并研究了无机网络中 PCL 的受限结晶行为. 本文主要研究一种高分子的结晶熔点低于另一种高分子的玻璃化转变温度的高分子共容体系中结晶高分子的受限结晶行为.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚己内酯(PCL)为 Polysciences 公司产品, 通过 GPC 测得的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)分别为 2.2×10^4 和 1.13×10^4 , 分子量分布指数 M_w/M_n 为 1.93. PCL 的熔点为 60℃ 左右. 丙烯腈含量为 25% 的苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)也是 Polysciences 公司产品, 其 M_w 和 M_n 分别为 1.97×10^5 和 1.06×10^5 , 分子量分布指数为 1.86. DSC 测得 SAN 的玻璃化转变温度为 105℃.

DSC 测试采用 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热扫描仪; WAXD 实验采用 Rigaku D/MAX 2000V PC 型 X 射线衍射仪, 配有 CuK_α 辐射源, $\lambda = 0.154$ nm, 石墨单色器; SAXS 测试采用 Philips PW-1700 型 X 射线衍射仪, 配有 Kratky 相机、逐步扫描装置和计数器.

* 2003-12-31 收稿, 2004-02-26 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50303017, 50373044, 50253002)和国家基础性重大项目基金(基金号 2003CB615600)以及杰出青年基金(基金号 59825113)资助项目; ** 通讯联系人

1.2 样品制备

不同组成的 PCL/SAN 共混物通过溶于二氯甲烷中在 25℃ 下搅拌 24 h 制得 5% 的溶液; 然后缓慢挥发溶剂, 待溶剂挥发完之后, 把样品放入 40℃ 的真空烘箱中烘干 24 h; 最后把烘好的样品在 80℃ 下加热 1 h, 冷却到 55℃ 等温结晶 1 周.

1.3 样品表征

DSC 谱, 将样品从 0℃ 加热到 100℃, 升温速率为 10 K/min; WAXD 谱, 将样品在工作电压 40 kV, 电流 200 mA, 2θ 角从 10° 扫描到 40°, 扫描步长为 0.02°; SAXS 谱, 测试前, 仪器由 Lupolen (聚乙烯, BASF, Ludwigshafen) 标样校正, 然后对测试样品进行小角 X 光扫描, 扫描步长 0.1 mm 和 0.5 mm.

2 结果与讨论

图 1 是 PCL/SAN 共混体系的 DSC 分析图谱, 从图中可以看出随着体系中 SAN 的增加, 体系中 PCL 的熔融吸收热越来越少, 意味着随着共混体系中 SAN 含量的增加, 共混物中 PCL 的结晶含量越来越少.

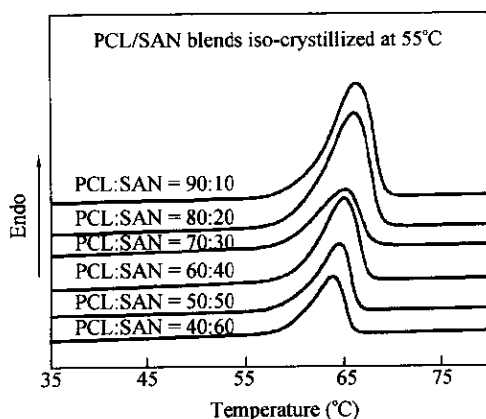


Fig. 1 DSC curves of PCL/SAN blends at a heating rate of 10 K/min

为了进一步了解该共混体系中 PCL 的结晶能力, 把 DSC 测得的结果用下式计算得到 PCL 的结晶度, 结果见图 2.

$$C_c = \Delta H_f / (x_A \times \Delta H_f^0) \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_c 为共混体系中 PCL 的结晶度 (重量百分比), ΔH_f 为实验测得的共混样品的熔融热焓, x_A 为共混样品中 PCL 的重量百分比, ΔH_f^0 为 PCL 完全结晶时的熔融热焓^[11]. 从图中可以看出共混体系中 PCL 的结晶度随着 SAN 的增加而降低. 从样品制备的实验过程知道, 本报告中的 PCL 是从熔融态结晶的. DSC 结果说明在共混体系中, 由于

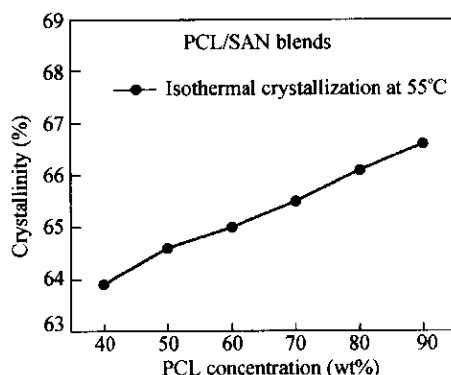


Fig. 2 PCL crystallinity against PCL wt% in the blends

SAN 的玻璃化温度高于 PCL 熔融温度, 这样在 PCL 等温结晶温度下, SAN 处于玻璃态而使得周围 PCL 在结晶过程中的分子运动受到了周围环境的限制. PCL/SAN 共混物是一个相容体系, 在 PCL 低含量的共混样品中, PCL 被包埋在 SAN 中或被牢固地吸附在富 SAN 相表面上, 这就使得 PCL 的结晶越来越困难, 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, 当然增加幅度是有限的. 从图 2 中可以看出在该体系中 PCL 的相对结晶度是随着共混体系中 SAN 含量增加而明显地降低. 我们把从溶液中得到不同组成的共混样品不经过等温结晶过程而直接进行 DSC 测试, 发现 PCL 的结晶度基本不随组成变化, 这就说明在该共混体系中高玻璃化温度的 SAN 的存在是 PCL 结晶度降低的主要原因.

为了进一步考察共混体系中 PCL 的结晶行为我们对样品进行了广角 X 射线衍射实验, 图 3 为样品广角 X 射线衍射图谱. 从图中可知, 共混样品中 PCL 和 SAN 的图谱中尖锐衍射峰的峰位和纯 PCL 的基本相同^[9], 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, 这意味着共混样品中的 SAN 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. 用 Scherrer 方程计算了共混样品中

结晶 PCL 的微晶尺寸^[12]

$$L_{hkl} = 5.73 \times \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

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 X 射线波长 (nm); θ 为 Bragg 角; 假设衍射峰形符合高斯函数从而得到 $\beta^2 = (B^2 - b_0^2)$. 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 $b_0 = 0.15$. 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 (2) 计算结果列表 1 (纯 PCL 的结果参见文献 [9]). 表 1 结果表明 (110) 晶面和 (200) 晶面的 PCL 微晶尺寸随着共混体系中 PCL 含量的增加而变化, 和纯 PCL 的微晶尺寸比较结果可以说明共混样品中高玻璃化温度的 SAN 为 PCL 提供的空间虽然不限制能结晶部分 PCL 的结晶结构但限制了其微晶尺寸, 这是由于共混物中高玻璃化温度的 SAN 的存在, 限制了部分 PCL 分子运动, 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.

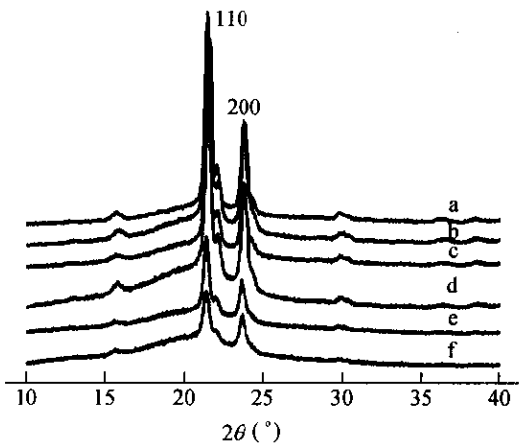


Fig. 3 WAXD patterns for PCL/SAN blends with different weight ratios

a) 90:10; b) 80:20; c) 70:30; d) 60:40; e) 50:50; f) 40:60 (PCL:SAN)

为了了解 PCL/SAN 共混物体系在片晶尺寸上的受限情况, 对该体系进行了小角 X-散射实验, 实验结果如图 4 所示. 高聚物长周期 L 的大小可由 Bragg 公式进行计算

Table 1 Crystallite size of L_{110} and L_{200} of PCL in PCL/SAN blends at different ratios

	PCL (wt%)	$2\theta^a$	B^b	β^c	L_{hkl} (nm)
L_{110}	100	21.18	0.30	0.26	31.07
	90	21.36	0.37	0.34	23.85
	80	21.40	0.41	0.38	21.24
	70	21.34	0.44	0.41	19.71
	60	21.46	0.47	0.45	18.15
	50	21.50	0.48	0.46	17.57
L_{200}	100	23.54	0.40	0.37	21.92
	90	23.70	0.44	0.41	19.85
	80	23.72	0.46	0.43	18.89
	70	23.62	0.46	0.43	18.87
	60	23.76	0.47	0.45	18.22
	50	23.80	0.48	0.46	17.64
	40	23.64	0.46	0.43	18.87

^a Bragg angle;

^b Measured half-width of the experimental profile;

^c Pure line broadening

$$2L \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

式中 n 是反射级次, 对于两相模型, 高聚物长周期 L 由结晶区及非晶区交替组成.

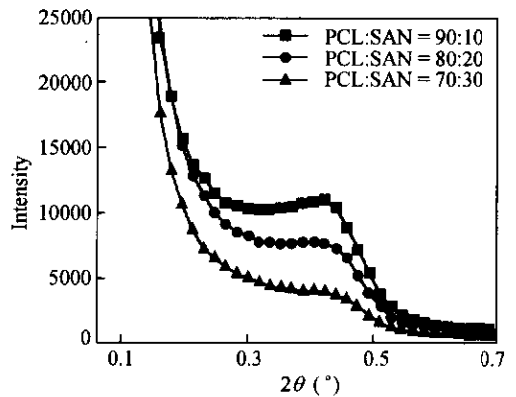


Fig. 4 SAXS patterns for PCL/SAN blends with the indicated weight ratios

根据小角散射公式 (3) 可以知道, 随着共混体系中 PCL 组分含量的增加, 该体系片层结构的长周期越来越大. 因为 SAN 是非晶聚合物, 从另一方面来说, 随着共混体系中 SAN 组分含量的减少, 长周期的增大是由于 PCL 形成片晶结构的增大而引起的. 这样证明了在纳米尺度上 PCL 的结晶行为也会受到共混体系中高玻璃化温度的非晶组分的影响.

REFERENCES

- 1 Sung L, Han C C. *Phys Rev Letters*, 1996, 76: 4368 ~ 4371
- 2 de Gennes P G. *Adv Polym Sci*, 1999, 138: 93 ~ 105
- 3 Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E. *Adv Polym Sci*, 1999, 138: 107 ~ 147
- 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. In: Baker R, eds. *Application of Contraceptive and Narcotic Antagonists in Controlled Release of Bioactive Materials*. New York: Academic Press, 1980. 78 ~ 95
- 6 Novak B M. *Adv Mater*, 1993, 5: 422 ~ 433
- 7 Burdon J, Szmaniz J, Calvert P. Organic-Inorganic hybrids with a crystalline Polymer. In: Mark J E, Lee C Y C, Bianconi P A, eds. *Hybrid Organic-Inorganic Composites*. Washington DC: American Chemical Society, 1995. 6 ~ 18
- 8 Brinker C J, Scherrer G. *Sol-gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. New York: Academic Press, 1990. 34 ~ 82
- 9 Jiang S C (蒋世春), Ji X L (姬相玲), An L J (安立佳), Jiang B Z (姜炳政). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, 18(4): 452 ~ 456
- 10 Jiang S, Ji X, An L, Jiang B. *Polymer*, 2001, 42: 3901 ~ 3907
- 11 Crescenzi V, Manzini G, Calzolari G, Borri C. *Eur Polym J*, 1972, 8: 449 ~ 463
- 12 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 POLY(ϵ -CAPROLACTONE) IN MIXTURES OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) AND POLY(STYRENE-*co*-ACRYLONITRILE)

WANG Shuyun, MENG Yanfeng, HUO Hong, LI Hongfei, JIANG Shichun, AN Lijia, JIANG Bingzheng

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

Abstract Confined crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone) was studied by DSC, WAXD and SAXS in the mixtures of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (SAN). Because the crystallization and melting temperatures of PCL are lower than the glass transition temperature of SAN, the experimental results indicated that multi-scale crystallization behavior of PCL is confined in the mixtures. DSC measurements showed that the crystallinity of PCL is reduced with increasing the SAN concentration in mixtures. WAXD and SAXS results indicated that both PCL crystallite size and lamellae structure are disturbed by SAN with high glass transition temperature in the mixtures.

Key words Poly(ϵ -caprolactone)/poly(styrene-*co*-acrylonitrile), Multi-scale, Confined crystallization behavior of PCL