

聚左旋乳酸-聚乙二醇二嵌段共聚物的 非等温结晶行为研究

阳军亮, 赵 婷, 崔继军, 刘雷静, 周云春,
李 杲, 周恩乐, 陈学思

(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;
中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 通过变温广角 X 射线衍射(WAXD)、差示扫描量热法(DSC)和偏光显微镜(POM)研究了聚左旋乳酸-聚乙二醇(PLLA-PEG)二嵌段共聚物的非等温结晶行为,并用 Ozawa 方程分析了 PLLA-PEG 的非等温结晶动力学. 实验结果表明,高熔点的硬段 PLLA 结晶符合 Ozawa 理论,而低熔点的软段 PEG 对 PLLA 的结晶起到了稀释剂的作用;当软段 PEG 开始结晶时,已经结晶完全的硬段 PLLA 限制了 PEG 的结晶,使得软段 PEG 的结晶不符合 Ozawa 理论. 此外,不同降温速率下的结晶形貌研究结果表明,随着降温速率的增加,晶体经历了从环带球晶、环带和十字消光的混合球晶到典型的十字消光球晶的转变,并且球晶的尺寸也明显变小.

关键词 聚左旋乳酸-聚乙二醇(PLLA-PEG); 非等温结晶; Ozawa 方程; 晶体形貌

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)06-1162-05

与均聚物相比,嵌段共聚物所表现出来的优异物理化学性能^[1]和一些新奇的实验现象^[2],已引起了科研人员的极大兴趣. 近年来,对结晶-非晶型嵌段共聚物体系的结晶研究较多,而对结晶过程复杂的结晶-结晶型嵌段共聚物体系的结晶及结晶动力学的研究相对较少. 同时由于等温结晶过程的可控性及实验数据处理的方便性,对聚合物材料的等温结晶的研究较多且深入,但聚合物材料的实际生产过程,如挤出、模压、吹塑等,常常是在动态和非等温条件下完成的,为了选择合适的加工条件,制备性能良好的材料,定量研究非等温结晶过程是非常必要的,因此日益受到研究学者的重视.

两嵌段都具有结晶性的 PLLA-PEG 二嵌段共聚物由于其两亲性、可生物降解性及生物相容性等性质,被作为生物材料而广泛应用于医学领域^[3],同时在其它领域中也有潜在的应用前景. 本文主要对 PLLA-PEG 二嵌段共聚物的非等温结晶动力学及结晶形貌进行了研究.

1 实验部分

1.1 PLLA-PEG 二嵌段共聚物的合成

在氩气保护下,通过 L-丙交酯(LLA, Purac 公司)在单甲氧基终止的分子量为 5 000 的 PEG (MPEG5000, Aldrich 公司)和催化剂辛酸亚锡[Sn(Oct)₂]及有机溶剂二甲苯的条件下开环聚合形成 PLLA-PEG 二嵌段共聚物^[4]. 二嵌段共聚物组成通过 ¹H NMR (Unity-400)谱确定,根据 PEG 的分子量得到 PLLA 的分子量为 5 000,即为 PLLA5000-PEG5000.

1.2 变温广角 X 射线衍射(WAXD)测定

用 Cu K α 作为辐射源($\lambda = 0.154$ nm),进行一维变温 WAXD(Rigaku D/max 2500v PC X-ray Scattering)测定,扫描速率为 8°/min,扫描范围为 5°~42°. 样品以 10 °C/min 的速率升温到 175 °C,充分熔融 5 min,然后以 5 °C/min 降温,对所选择的温度点进行扫描.

收稿日期: 2005-07-14.

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KJCX2-SW-H07)资助.

联系人简介: 李 杲(1968 年出生),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事功能高分子的结构与性能及高分子液晶研究.

E-mail: ydh@ciac.jl.cn

1.3 差示扫描量热(DSC)分析

通过 DSC(DSC-7 and Pyris 1, Perkin-Elmer 公司)研究非等温结晶动力学. 取约 8 mg 样品, 将其加热至 175 °C, 并充分熔融 5 min, 然后以不同的降温速率($R=2.5, 5, 10, 20$ 和 40 °C/min)降温.

1.4 偏光显微镜(POM)观察

用 POM(Linkam TM 600)研究样品的球晶形态. 以氯仿作溶剂配成质量分数为 1% 的溶液, 滴到玻璃片上, 于室温下放置 24 h, 让溶剂挥发. 将样品在 POM 热台上加热至 175 °C, 充分熔融 5 min, 再以不同的降温速率(2.5, 5, 10, 20 和 40 °C/min)降温至室温, 进行形态观察.

2 理论背景

对于聚合物等温结晶过程的研究常用 Avrami 方程^[5]进行分析,

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n)$$

式中, X_t 为 t 时刻的相对结晶度(结晶分数), K 为与温度有关的结晶速率常数, n 为 Avrami 指数, 与晶体的成核机制和结晶的生长方式有关. 考虑到降温速率的影响, Ozawa^[6]将 Avrami 方程推广到聚合物非等温结晶过程, 假定非等温结晶过程是由许多无限小的等温结晶步骤构成, 则提出了 Ozawa 方程:

$$1 - X_t = \exp[-K(T)/R^m]$$

式中, X_t 为温度 T 时的相对结晶度, R 为升温速率或降温速率, m 是 Ozawa 指数, $K(T)$ 与成核方式、成核速率及晶体生长速率等因素有关. 根据 Ozawa 方程分析, 如果给定某一温度下的不同降温速率的相对结晶度, 以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg R$ 作图, 应该得到一组互相平行的直线, $K(T)$ 和 m 可分别从直线的截距和斜率得到.

3 结果与讨论

PLLA-PEG 二嵌段共聚物的变温 WAXD 如图 1 所示. 在 175 °C 时, 两个嵌段都处于完全熔融态. 根据 Lai 等^[7]和我们的研究结果^[8]可知, PLLA 和 PEG 在完全熔融状态下是可混合的, 所以它们在 175 °C 时形成了一个互溶的均相体系. 当温度降到 115 °C 时, PLLA 嵌段已经结晶, 在 2θ 为 16.5° 和 19° 时出现 2 个衍射特征峰, 分别对应(200)或(110)和(203)晶面, 而 PEG 嵌段仍然保持熔融态, 当温度继续降到 40 °C 时, PEG 在 2θ 为 15° 和 23.2° 时出现衍射峰, 分别对应(110)和(032)晶面, 并且在 2θ 为 19° 处的峰值明显增强, 说明 PEG 在 2θ 为 19° 处也有一个特征衍射峰, 为(120)晶面. 变温 WAXD 谱说明 PLLA-PEG 二嵌段共聚物在降温过程中发生了结晶, 并且在 PLLA 结晶过程中, PEG 作为 PLLA 的稀释剂存在于体系之中.

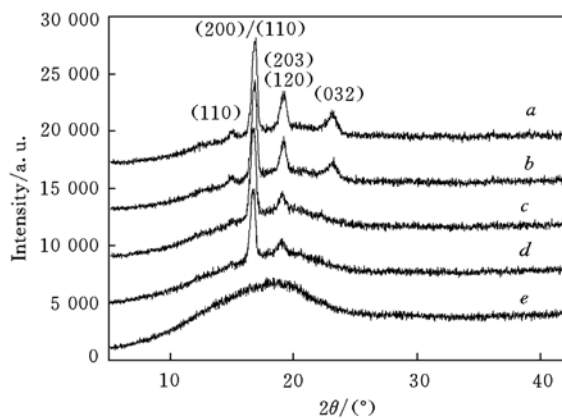


Fig. 1 WAXD of PLLA-PEG diblock copolymer measured at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$: a. 25; b. 40; c. 45; d. 115; e. 175.

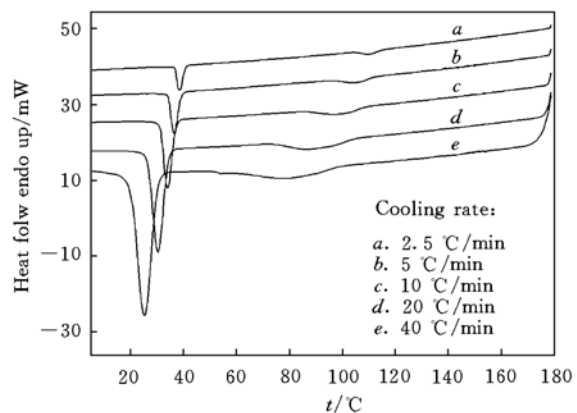


Fig. 2 DSC nonisothermal crystallization curves of PLLA-PEG diblock copolymer at different cooling rates

PLLA-PEG 二嵌段共聚物的非等温结晶 DSC 曲线如图 2 所示. 随着降温速率的增加, 结晶峰明显变宽, 峰值结晶温度和起始结晶温度向低温方向移动. 这是因为当降温速率增大, 分子链在较低的温

度下扩散到晶相结构的数量在增加,但在较低温度下分子链的活动性比较差,形成的晶体不完善,而且完善程度差异也较大,从而导致结晶温度范围变大,结晶峰变宽.

根据图 2, PLLA-PEG 在不同降温速率下的结晶过程中, PLLA 和 PEG 的开始结晶温度(T_s)、峰位结晶温度(T_{max})、峰位结晶时间(t_{max})和峰位相对结晶度(X_{max})的实验数据列于表 1.

Table 1 Characteristic parameters of PLLA block and PEG block in PLLA5000-PEG5000 diblock copolymer during nonisothermal crystallization process

Cooling rate/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	PLLA				PEG			
	T_s/K	T_{max}/K	t_{max}/min	$X_{max}(\%)$	T_s/K	T_{max}/K	t_{max}/min	$X_{max}(\%)$
2.5	388.35	383.28	2.03	48.50	313.50	311.45	0.82	48.77
5	385.39	378.10	1.46	47.48	311.79	309.36	0.49	50.88
10	382.07	371.49	1.06	48.17	309.93	306.78	0.32	52.94
20	377.78	362.90	0.74	48.54	307.04	302.94	0.21	54.15
40	373.49	352.15	0.53	47.96	302.95	297.83	0.13	51.97

对 PLLA 而言, 到达 T_{max} 时, X_{max} 约为 48%, 而 PEG 在 T_{max} 的 X_{max} 随着降温速率的增加而增加. 因为 PLLA-PEG 在 175 $^{\circ}\text{C}$ 充分熔融后, 形成一个均相的体系, 当降温到 PLLA 的结晶温度时, PLLA 首先从熔体均相中自由结晶, 而 PEG 仍然处于完全熔融的状态, 它是作为 PLLA 的结晶稀释剂而存在于体系之中. 温度进一步降到 PEG 的结晶温度点时, 由于 PLLA 已经结晶, PEG 只能在 PLLA 结晶后晶体的空隙中结晶, 即受限结晶. 随着降温速率的增加, PLLA 嵌段的结晶相对趋向于不完善, 这样可使得 PEG 在比较宽松的环境下结晶, PEG 的结晶受限程度减小, 从而 PEG 结晶比较完善, 结晶度有增大的趋势. 同时从图 2 和表 1 可知, PLLA 和 PEG 的 T_s 和 T_{max} 随降温速率的增加而降低, 这表明 PLLA 和 PEG 的非等温结晶过程是由成核控制的, 降温速率比较慢时, 在比较高的温度下有充足的时间去激发成核, 而降温速率比较快时, 只能在比较低的温度下激发成核. 降温速率越快, 分子链在结晶时排列的规则有序性就越差, 因而就会出现成核滞后, 并进而推迟初始结晶, 从而使初始结晶温度向低温移动, 降温速率越慢, 聚合物的分子链活动能力越强, 因而有充分的时间形成晶核并进行有序排列, 所以在较高的温度下也可以发生初级结晶.

图 3(A) 和 (B) 分别给出了 PLLA 嵌段和 PEG 嵌段的相对结晶度和温度的函数关系曲线. 在图 3(A) 中, 曲线呈不完整的反 S 形, 即不是聚合物完全结晶过程的反 S 形曲线, 在结晶的后期, 相对结晶度仍然增加很快, 表明 PLLA 在该条件下结晶过程主要是处于结晶的初级阶段. 而图 3(B) 中的曲线呈比较完整的反 S 形, 表现出很明显的快速初级结晶过程和缓慢的次级结晶过程.

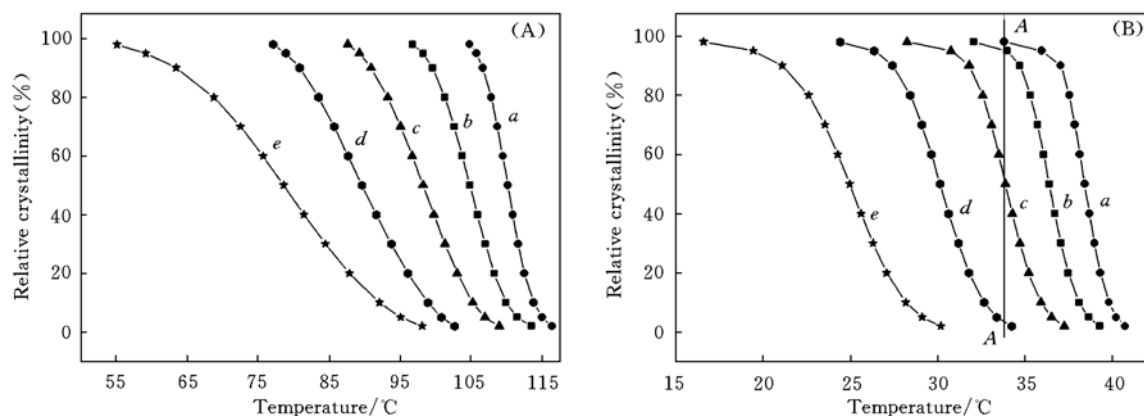


Fig. 3 Change of relative crystallinity of the PLLA block(A) and the PEG block(B) of PLLA-PEG diblock copolymers with variation of temperature for nonisothermal crystallization at different cooling rates

Cooling rate/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$: a. 2.5; b. 5; c. 10; d. 20; e. 40.

根据 Ozawa 方程, 以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg R$ 作图, PLLA 和 PEG 嵌段的结果分别见图 4(A) 和 (B). 图 4(A) 中有很好的线性关系, 说明 PLLA 的非等温结晶过程能够用 Ozawa 方程来分析. 因为在该实验条件下, 由于 PLLA 的结晶速率相对比较慢, 在降温的实验时间内, 初级结晶还没有完全完成,

PLLA 的次级结晶过程没有发生或表现得非常不明显. 从图 4(B) 可见, PEG 的非等温结晶过程不能用 Ozawa 方程来分析. 因为 Ozawa 假设在非等温结晶的后期阶段的次级结晶过程可以忽略, 但次级结晶过程受外部条件(如降温速率)的影响比较大, 所以一些聚合物的次级结晶过程不能忽略. 而此时 PEG 却体现出很明显的次级结晶过程, 这也证明图 3(B) 中的曲线关系是正确的.

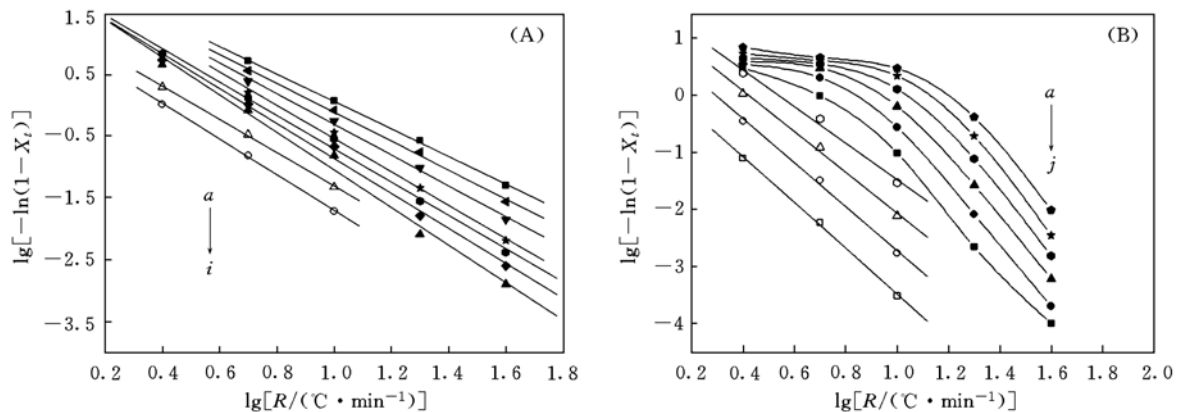


Fig. 4 Plots of $\lg[-\ln(1-X_t)]$ versus of R at the indicated temperature of the PLLA block (A) and the PEG block (B) of PLLA-PEG diblock copolymers

Temperature/°C: (A) a. 95; b. 97; c. 99; d. 101; e. 102; f. 103; g. 104; h. 107; i. 109. (B) a. 31; b. 32; c. 33; d. 34; e. 35; f. 36; g. 37; h. 38; i. 39, j. 40.

另外一个导致 Ozawa 方程不能适合 PEG 非等温结晶过程的原因可能是因为 Ozawa 假定非等温结晶过程是由许多无限小的等温结晶步骤构成的, 但在 PEG 非等温结晶过程中不能适应. 用 Ozawa 方程分析时, 选定某一恒定的温度, 以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg R$ 作图, 在图 3(B) 中直线 AA 与曲线的交点表示 34 °C 时不同降温速率的相对结晶度, 在每一个降温速率的结晶温度范围之内, 水平移动 AA 直线, 可以得到不同的相对结晶度. 但如果对该实验体系中所有的降温速率而言, 直线 AA 与降温速率为 20 °C/min 的曲线相交时, PEG 尚处于结晶的早期阶段, 但与降温速率为 2.5 °C/min 的曲线相交, PEG 的次级结晶即将完成. 而在聚合物的结晶过程中, 早期结晶阶段和晚期结晶阶段的结晶机理是不同的. 由图 4(B) 可知, 当温度比较高时, 能呈现很好的线性关系, 即 Ozawa 方程在较高温度下可用来很好地分析 PEG 嵌段的结晶, 这是因为当直线 AA 向右移动到 37 °C 以上时, 与曲线的交点反映的基本都是结晶的初级阶段, 此时的次级结晶尚未发生.

PLLA-PEG 的非等温结晶形貌见图 5. 当降温速率为 2.5 和 5 °C/min 时, 得到很好的环带球晶, 这与孙敬茹等^[9]的实验结果相似. 降温速率为 10 °C/min 时, 可以得到环带球晶和典型的具有十字消光的球晶的混合晶体形貌, 当降温速率继续增大时, 得到的全是典型的具有十字消光的球晶, 而且降温速率为 40 °C/min 时, 球晶的尺寸也明显变小. 这些球晶是在 PLLA 的结晶过程中, 即在 PEG 作为 PLLA 的结晶稀释剂时形成的, 温度降到 PEG 的结晶温度时, 晶体的形貌并未发生明显的改变或者用 POM 观察不到形貌的改变, 但是 PEG 对该晶体形貌的形成有非常重要的影响, 因为它们的均聚物在该条件下都不能形成环带球晶形貌.

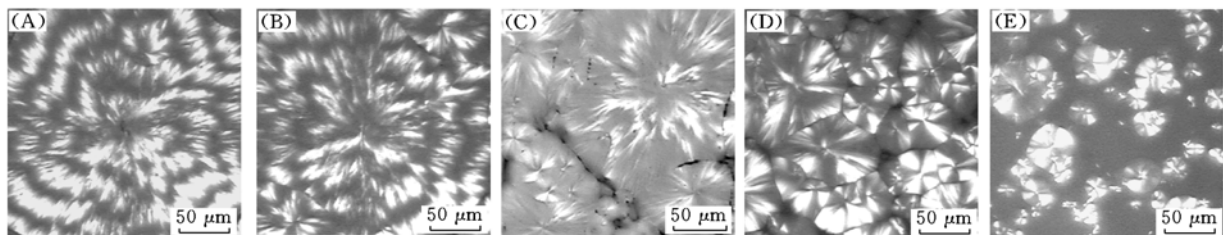


Fig. 5 Nonisothermal crystallization morphology of PLLA-PEG diblock copolymer by POM at different cooling rates

(A) $R=2.5$ °C/min; (B) $R=5$ °C/min; (C) $R=10$ °C/min; (D) $R=20$ °C/min; (E) $R=40$ °C/min.

综上所述,通过 DSC 研究了两段均具有结晶性的可生物降解的 PLLA-PEG 二嵌段共聚物的非等温结晶动力学, Ozawa 方程可用来成功地分析硬段 PLLA 嵌段的非等温结晶过程,但不能用来很好地分析软段 PEG 的非等温结晶过程,其本质原因是由于 PEG 嵌段发生次级结晶. PLLA 嵌段和 PEG 嵌段的晶体生长过程不同, PLLA 的结晶是从完全熔融的均相体系向结晶-非晶体系转变的过程,而 PEG 的结晶是从结晶-非晶体系向结晶-结晶体系转变的过程,所以 PLLA 是一个自由结晶的过程, PEG 是一个受限结晶的过程. 通过 POM 研究了在不同降温速率下的结晶形貌,当降温速率为 2.5 和 5 °C/min 时,得到环带球晶,降温速率为 10 °C/min 时,可以得到环带和具有十字消光的混合晶体形貌,降温速率继续增大时,得到的全是典型的十字消光球晶,而且球晶的尺寸也明显变小.

参 考 文 献

- [1] Nace V. M. . Surfactant Science Series[M], New York: Marcel Dekker, 1996
- [2] Thurn Albrecht T. , Schotter J. , Kastle G. *et al.* . Science[J], 2000, **290**: 2126—2129
- [3] Gref R. , Mibamitake Y. , Peracchia M. T. *et al.* . Science[J], 1994, **263** : 1600—1603
- [4] Lee C. W. , Kimura Y. . Bull Chem. Soc. Jpn. [J], 1996, **69**: 1787—1795
- [5] Avrami M. . J. Chem. Phys. [J], 1939, **7**: 1103—1112
- [6] Ozawa T. . Polymer[J], 1971, **12**: 150—158
- [7] Lai Wei-Chi, Liu Wen-Bin, Lin Tai-Tso. Polymer[J], 2004, **45**: 3073—3080
- [8] Sun Jing-Ru, Chen Xue-Si, Jing Xia-Bin *et al.* . Polymer[J], 2004, **45**: 5969—5977
- [9] SUN Jing-Ru(孙敬茹), ZHUANG Xiu-Li(庄秀丽), CHEN Xue-Si(陈学思) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(5): 956—959

Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(*L*-lactide)- Poly(ethylene glycol) Diblock Copolymer

YANG Jun-Liang, ZHAO Ting, CUI Ji-Jun, LIU Lei-Jing, ZHOU Yun-Chun,
LI Gao* , ZHOU En-Le, CHEN Xue-Si

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Changchun 130022, China; Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The nonisothermal crystallization behavior of poly(*L*-lactide)-poly(ethylene glycol) (PLLA-PEG) diblock copolymer was studied by means of real-time WAXD, DSC and POM, and Ozawa equation was used to analyze the kinetics of PLLA-PEG under nonisothermal crystallization conditions. During the crystallization of the high- T_m block (PLLA), the low- T_m block(PEG) acts as a noncrystalline diluent, and the crystallization behavior of PLLA obeys the Ozawa theory. When the PEG block begins to crystallize, the PLLA phase is always partially solidified and the presence of the spherulitic microstructure of PLLA profoundly restricts its crystallization behavior, which results in that the overall crystallization process does not obey the Ozawa equation. Furthermore, the study of the crystalline morphology of PLLA-PEG at different cooling rates indicates that when the cooling rate is from low to high, the crystalline morphology undergoes a transformation from the ring-banded spherulites to the typical Maltese cross spherulites, which experiences the mixed crystalline morphologies of ring-banded and typical Maltese cross spherulites, and the spherulitic size becomes smaller.

Keywords PLLA-PEG; Nonisothermal crystallization; Ozawa equation; Crystalline morphology

(Ed. : W, Z)