

聚丁二酸丁二醇酯的多重熔融行为

张 诚¹, 王崇林², 唐卫东², 揣成智¹

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 天津市技术物理研究所, 天津 300192)

摘 要: 采用差示扫描量热仪(DSC)与广角 X 射线衍射仪(WAXD)研究了等温结晶条件下聚丁二酸丁二醇酯(PBS)样品的多重熔融行为,并对不同熔融峰的起源进行了详细讨论.典型的 DSC 曲线显示,PBS 最多可以呈现 4 个熔融峰.结果表明:在不同等温结晶条件下所获得的 PBS 样品晶型均未发生变化,始终保持为 PBS 的 α 晶,因此,熔融-再结晶模型可以用来解释 PBS 的多重熔融现象.峰 1、峰 2 和峰 4 分别来自于次级晶片、一级晶片以及最稳定晶片的熔融,而峰 3 则对应着由峰 2 熔融再结晶所形成的晶片,该晶片与峰 4 所对应的晶片在形成时存在着动力学上的竞争关系.

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 熔融行为; 多重熔融峰

中图分类号: TQ321.22

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)06-0031-04

Multiple Melting Behavior of Poly (butylene succinate)

ZHANG Cheng¹, WANG Chonglin², TANG Weidong², CHUAI Chengzhi¹

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China)

Abstract: The multiple melting behavior of poly(butylene succinate) (PBS) was investigated using differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle x-ray diffraction (WAXD) under isothermal crystallization conditions and the origin of multiple endotherms was discussed in detail. The representative DSC curves showed that PBS had up to four endothermic peaks. WAXD revealed that PBS has the same crystal structure as α -form over a wide range of crystallization temperatures. A melting and recrystallization model was, therefore, proposed to interpret the multiple melting peaks. Peaks 1, 2 and 4 were respectively ascribed to the melting of the secondary, primary and the most stable lamellar crystals. Peak 3, which had a competitive relationship with peak 4 in terms of kinetics, was assigned to the melting of crystallites recrystallized from peak 2.

Key words: poly (butylene succinate) (PBS); melting behavior; multiple melting peaks

近些年来,随着环境污染的逐步加重,脂肪族聚酯由于其良好的生物降解性能获得了人们的普遍关注.聚丁二酸丁二醇酯(PBS)被认为是目前最有前途的可生物降解材料之一,并且已经获得了实际应用^[1-2].PBS 的制备、改性,各项性能指标等在很多文献中都有详实的论述.然而,关于 PBS 的熔融行为,特别是对等温以及非等温结晶样品加热时所表现出来的多重熔融现象,目前仍存在很多矛盾的实验结论^[3-5].事实上,多重熔融行为并不是 PBS 所独有的,在很多其他的体系,诸如聚对苯二甲酸乙二醇

酯、等规聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚苯硫醚等体系中都可被观察到.尽管对这一现象的起因还存在争议,但是导致这一现象的可能原因,仍然可以被归结为如下几点^[6-7]: (1) 体系中存在两种不同的晶型(即多晶现象); (2) 熔融-再结晶过程; (3) 晶片形态学(例如晶片厚度、分布、稳定性)上的差异; (4) 老化与松弛过程; (5) 产物存在分子质量分布.

本文采用差示扫描量热仪(DSC)与广角 X 光衍射仪(WAXD)研究了 PBS 的多重熔融行为,对不同熔融峰的形成进行了细致的讨论,以期阐明不同熔融

收稿日期: 2012-03-20; 修回日期: 2012-05-31

基金项目: 天津市技术开发工作扶持经费资助项目(ysk2011-07)

作者简介: 张 诚(1985—),男,山东人,硕士研究生; 通信作者: 揣成智,教授, chuai@tust.edu.cn.

峰的形成机制.

1 材料与方法

1.1 原料

1,4-丁二酸,工业级,安徽安庆和兴化工有限责任公司;1,4-丁二醇,氯化亚锡,分析纯,天津市江天化工技术有限公司.

1.2 PBS合成

实验所用 PBS 采用熔融缩聚法合成,其过程可以分为酯化与缩聚两个阶段.

酯化阶段:将 1,4-丁二酸与 1,4-丁二醇按照物质的量比 1:1.1 投入到装有搅拌器及冷凝装置的三口烧瓶中,同时添加 SnCl_2 作为催化剂,在通 N_2 保护的条件下,升温至 140°C 反应 2 h,当收集瓶中不再有水流入时,酯化反应结束.

缩聚阶段:停止通入 N_2 并开始对体系抽真空,同时升温至 220°C 反应 1.5 h,当观察到产物有明显的“爬杆”现象后,停止反应.产物从三口烧瓶中取出并经过氯仿“溶解-沉淀”后,于真空烘箱中常温下干燥 24 h.凝胶渗透色谱(GPC)测试结果显示,产物 PBS 的重均分子质量为 1.1×10^5 ,多分散指数(PDI)为 2.0.

1.3 DSC测试

实验中采用 DSC 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热仪(德国 NETZSCH 公司)对样品的熔融行为进行测试,样品量均为 5 mg.实验进行前,先对仪器采用铟(In)来校正,随后整个实验过程在高纯氮保护下进行.首先将样品加热至 150°C 并保温 5 min 以消除热历史与机械历史,随后将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至指定温度,进行等温结晶.结晶过程完成后,将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 130°C 以上,记录所有 DSC 曲线.

1.4 WAXD分析

实验中采用 D8 GADDS 型衍射仪(BRUKER/AXS)测定样品的晶体结构.所使用的 X 光为经由镍(Ni)滤光的 Cu 靶, $K\alpha$ 射线(波长为 0.154 nm),扫描速率 $2^\circ/\text{min}$,采集 2θ 为 $10^\circ \sim 45^\circ$ 的数据.实验中样品的等温结晶温度分别为 72°C 、 82°C 、 92°C 、 102°C .

2 结果与讨论

2.1 不同温度下等温结晶 PBS 的多重熔融行为

为了防止体系在冷却过程中进一步结晶,因此样

品于指定温度下完成结晶过程后,直接以某一指定速率(实验中采用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)加热至熔点以上,以观察体系的熔融行为.从图 1 中可以看到,PBS 呈现明显的多重熔融行为,其熔融峰的数目取决于结晶温度:在 $87 \sim 94^\circ\text{C}$ 之间呈现 4 个熔融峰,低于 87°C 时,呈现 3 个熔融峰,而当温度高于 94°C 时,仅呈现两个熔融峰.

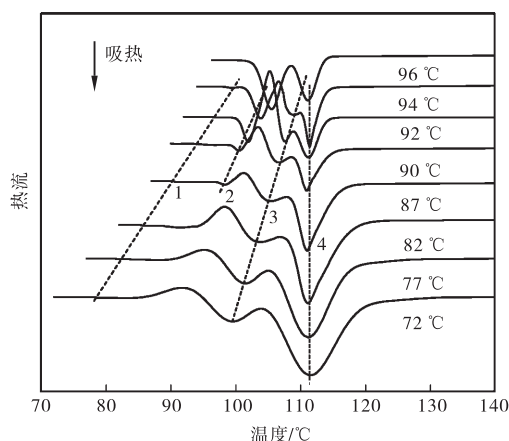


图 1 不同温度下等温结晶 PBS 样品的熔融曲线

Fig. 1 Melting curves after isothermal crystallization at different temperatures for PBS

WAXD 可以判断体系是否存在多晶现象. PBS 的衍射曲线如图 2 所示.

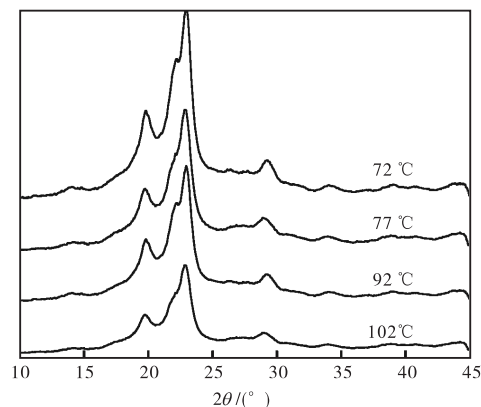


图 2 不同等温结晶条件下 PBS 样品的 WAXD 曲线

Fig. 2 WAXD patterns at different isothermal crystallization temperatures for PBS

从图中可以看到,在不同温度下等温结晶的 PBS 样品均拥有相似的衍射曲线,其特征峰对应的 2θ 值分别为 19.7° 、 21.9° 和 22.8° ,分别对应(020)、(021)与(110)面,即 PBS 的 α 晶型.这说明,PBS 在不同温度下进行等温结晶,并不改变 PBS 自身晶型.此外,根据 Ichikawa 等^[8-9]的报道,PBS 的 β 晶型仅存在于外界施加应力的情况下,并且一旦外力去除, β

晶会逐渐转变成 α 晶. 对于实验所研究的聚合物体系, 多重熔融现象并非来自于体系中的多晶现象. 因而, 可以尝试使用熔融-再结晶模型来分析 PBS 加热过程中的多重熔融峰现象.

为了方便讨论, 需要先对不同峰位进行标记, 以 87 °C 下等温结晶的 PBS 样品的 DSC 曲线为例来进行, 之所以选择这个温度, 是因为在该温度下, 所有的熔融峰都可以被观测到. 按照温度从低到高的顺序, 依次将曲线上出现的吸热峰标记为峰 1、峰 2、峰 3 和峰 4, 相应的温度记为 T_{m1} 、 T_{m2} 、 T_{m3} 和 T_{m4} .

对于峰 1, 其出现的温度仅仅高于结晶温度几度, 并且随着结晶温度的增高而增大, 通常这样的峰被认为是所谓的“退火峰”, 起源于次级晶片的熔融. 当结晶温度等于或高于 87 °C 时, 峰 2 出现, 并且随着结晶温度的提高, 逐渐移向高温区域, 同时峰面积不断增加, 并最终于 96 °C 占据统治地位. 峰 2 可以被认为是结晶过程中所形成的一级晶片熔融所致. 随着结晶温度的提高, 过冷度逐渐下降, 因此形成更厚的晶片, 更厚的晶片则对应着更高的熔点, 这导致了峰 2 逐渐向高温方向移动, 同时, 在 87 °C 以下, 由于所形成的晶片很薄, 熔融热与接下来发生的结晶过程所释放的结晶热相比很小, 故在低温下峰 2 并不出现, 同时, 当温度高于 96 °C, 由于此时形成的晶片足够厚, 亦即足够稳定, 因此随后的重结晶过程难以发生, 故在高温下峰 2 占据主导地位. 峰 3 仅仅出现在 94 °C 以下, 这是因为峰 3 随着结晶温度的提高逐渐移向高温区, 但峰 4 几乎保持不动, 因此最终在 94 °C, 峰 3 与峰 4 合并. 峰 4 由于位置几乎保持不动, 因此对应着体系熔融-再结晶过程中所形成最稳定晶片, 在热力学上拥有着最高的稳定性. 而峰 3 是由峰 2 所对应晶片(一级晶片)的熔融再结晶所致, 故峰 3 晶片在热力学上的稳定性超过峰 2, 但由于在后续过程中, 峰 3 晶片仍然可以进一步转化为峰 4 晶片, 故峰 3 晶片并不是热力学上最稳定的晶片. 综上所述, 峰 3 可以被认为是比峰 2 更加稳定但热力学上并不是最稳定的晶片.

2.2 升温速率对 PBS 多重熔融行为的影响

为了对多重熔融行为进行全面的了解, 升温速率的影响必须加以研究, 同样以 87 °C 下等温结晶样品为例. 实验所得曲线如图 3 所示. 从图中可以看到较慢的升温速率导致吸热峰的数目增多. 这是因为较慢的升温速率可以让熔融的晶片有充分的时间来完成再结晶过程. 与此同时可以发现, 峰 2 与峰 4 的比

例随着升温速率的增加而增大, 而熔融峰之间的放热峰面积在不断缩小, 这说明, 峰 2 是部分熔融再结晶形成峰 4 所对应的晶片, 因为较快的升温速率使得融化的晶片没有充分的时间完成结晶, 因此导致了峰 2 与峰 3 之间的放热峰面积减小, 并且导致峰 4 面积减小, 亦即峰 2 与峰 4 面积之比提高.

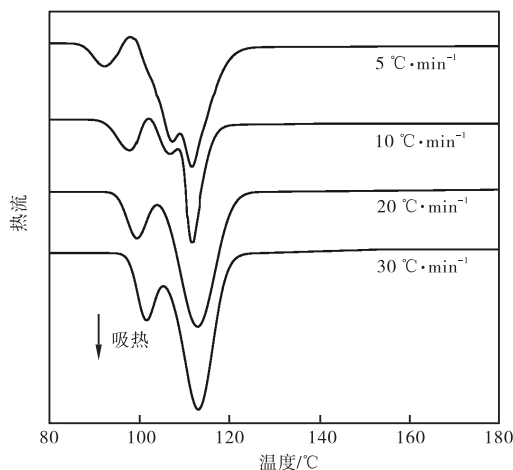


图 3 升温速率对 PBS 熔融行为的影响

Fig. 3 Effect of heating rate on melting of PBS

2.3 不同等温结晶时间对 PBS 多重熔融行为的影响

将样品在某一温度下进行不同时间的等温结晶, 之后加热观察其熔融行为可以进一步阐明多重峰的来源. 实验中仍以 87 °C 下等温结晶样品为例, 所得曲线如图 4 所示.

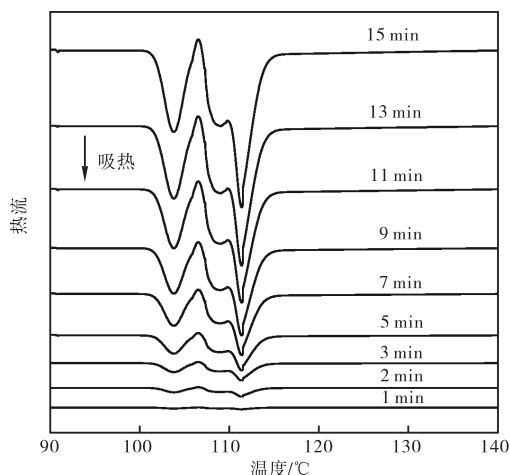


图 4 不同等温结晶时间对 PBS 熔融行为的影响

Fig. 4 Effect of crystallization time on melting of PBS

从图中可以看到, 对于 PBS, 经历诱导期之后(即结晶时间大于 1 min), 峰 2、峰 3、峰 4 同时出现, 并且随着时间的延长峰面积不断增加但温度维持不

动,而峰1则经历了更长的时间(7 min)以后才出现.这说明,峰1是来自与次级晶片的熔融而非一级晶片的熔融,因为二者在时间尺度上存在差异,只有当一级结晶过程完成之后,次级晶片才有可能形成.同时,我们还可以得出这样的结论,峰2与峰3并不是由于冷结晶形成的晶片熔融所致,因为峰2与峰3面积均随着时间的延长而发生演化.

关于峰3的起源,推测存在动力学上的形成机制:峰3来自于峰2所对应的一级晶片的熔化再结晶,虽然相比于一级晶片而言有一定程度的增厚,但其热力学上的稳定性不如峰4所对应的片晶,之所以还能形成该类亚稳态的片晶,是由于晶片厚度取决于动力学控制而非热力学因素,这已经被大量的实验事实所证明.从现象学的角度说来,亚稳态可以由于它较快的动力学过程而优先于稳定态形成,尽管它在热力学上不是最稳定的.在本文实验中,相转变以片晶增厚的形式进行,在一级晶片熔融再结晶的过程中,有两条途径位垒相对较低,即峰3与峰4所对应的片晶厚度,当二者形成速率差不多的时候,就存在竞争关系,因此,峰3与峰4在DSC曲线上同时出现.

3 结 论

熔融-再结晶模型成功解释了PBS的多重熔融行为.其中,峰1对应着次级晶片的熔融,峰2对应着一级晶片的熔融,峰3对应着再结晶过程中所形成的亚稳定晶片,优先形成的原因是基于动力学上的考虑,峰4对应着等温结晶过程以及后期熔融-再结晶过程所形成的最稳定的晶片.

参考文献:

[1] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic

polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59(1/2/3): 209-214.

- [2] Scherer T M, Fuller R C, Lenz R W, et al. Hydrolase activity of an extracellular depolymerase from *Aspergillus fumigatus* with bacterial and synthetic polyesters[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 64(2): 267-275.
- [3] Yoo E S, Im S S. Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999, 37(13): 1357-1366.
- [4] Qiu Z, Komura M, Ikehara T, et al. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate) [J]. *Polymer*, 2003, 44(26): 7781-7785.
- [5] Wang Xiaohong, Zhou Jianjun, Li Lin. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate) [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3163-3170.
- [6] Liu T, Yan S, Bonnet M, et al. DSC and TEM investigations on multiple melting phenomena in isotactic polystyrene [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(20): 5047-5055.
- [7] Liu T, Petermann J. Multiple melting behavior in isothermally cold-crystallized isotactic polystyrene [J]. *Polymer*, 2001, 42(15): 6453-6461.
- [8] Ichikawa Y, Suzuki J, Washiyama J, et al. Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate) [J]. *Polymer*, 1994, 35(15): 3338-3339.
- [9] Ichikawa Y, Kondo H, Igarashi Y, et al. Crystal structures of α and β forms of poly(tetramethylene succinate) [J]. *Polymer*, 2000, 41(12): 4719-4727.

责任编辑:周建军