www.scichina.com

chem.scichina.com



聚 3-羟基丁酸酯从熔体薄膜及溶液中形成的球晶结构及生长机理

曹启坤, 乔晓平, 王辉, 刘结平*

淮北煤炭师范学院化学系, 淮北 235000

* 联系人, E-mail: jpliu@hbcnc.edu.cn

收稿日期: 2008-01-06; 接受日期: 2008-04-01

教育部科技计划重点项目(批准号: 207051)及回国留学人员科研启动基金(批准号: 2005383)资助

摘要 研究了聚 3-羟基丁酸酯(PHB)分别从熔体薄膜和溶液中结晶时的球晶结构 和形态,提出了在两种不同结晶条件下环带球晶的形成机理. 当 PHB 从熔体薄膜中结晶时,由于二维生长的限制,晶体的不连续生长是球晶形成环带结构的主要原因,而当 PHB 从溶液中结晶时,片晶生长的扭曲取向导致了球晶环带结构的形成.

关键词 不连续生长 片晶扭曲 环带球晶 聚 3-羟基丁酸酯(PHB)

1 引言

球晶是高聚物最常见的结晶形态. 在不存在应力和流动的情况下,高聚物从浓溶液和熔体冷却结晶均倾向于生成球晶. 球晶的生长机理及球晶结构随结晶条件的改变而发生变化. 一般来说,当高聚物从熔体薄膜中结晶时,影响球晶形态与结构的主要因素是结晶温度. 高聚物从溶液中结晶,可以认为是从溶剂和高聚物形成的两组分体系中结晶,溶剂对高聚物的结晶起稀释作用并对球晶生长机理产生影响;另一方面,高聚物从溶液结晶,其球晶生长应是三维生长,而从熔体薄膜中结晶时是二维生长,两者的结晶机理应该有显著的差别.

聚合物球晶的环带结构(环带球晶)是球晶的一种普遍特征,近年来,越来越多的高分子物理学家对这种环带结构的形成机理产生了很大的兴趣,许多结晶型高聚物及其共混物在合适的条件下可形成环带球晶,如:聚ε-己内酯(PCL)^[1],聚乙烯(PE)^[2-5],聚偏氟乙烯(PVDF)^[6-8],聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)^[9],

聚偏氟乙烯(PVDF)/聚乙烯醇(PVA)¹¹⁰¹等.对于环带球晶的形成机理,至今提出了不少的理论模型,其中Keller等¹²¹,Keith等¹¹¹⁻¹³¹,Price¹¹⁴¹和Bassett等¹¹⁵⁻¹⁷¹提出的片晶扭曲模型;Keith等^{18,12,131}提出的球晶不连续生长模型,在球晶生长前沿存在着一个损耗带;Gan等¹⁸⁸¹提出环带球晶是由两种不同的晶体结构混合而成的;还有Owen¹¹⁹¹提出扭曲环带是由径向取向的片晶的弹性弯曲形成的,片晶的弹性弯曲是由其不同表面上两种近似垂直的链折叠方向造成的,这种观点尤其适用于手性分子.但球晶生长是个复杂的过程,最终的球晶形态取决于结晶条件和结晶过程.至今还没有一个完全有效的理论模型来解释所有的实验现象.本文研究了聚 3-羟基丁酸酯(PHB)分别从溶液和熔体薄膜结晶时的球晶结构和形态,提出了两种条件下球晶的形成机理.

PHB 作为线性饱和聚酯,具有优异的生物降解性和生物相容性,在药物载体、手术缝合线、外科移植、骨科手术固定等生物医学领域以及农业领域应用广泛. 尤其是 PHB 分子结构具有高度的规整性,是

研究高聚物结晶形态的理想材料.

2 实验部分

2.1 熔体薄膜结晶

聚 3-羟基丁酸酯(PHB)样品购自Aldrich($T_{\rm m}$ = 180 \mathbb{C} , $T_{\rm g}$ = 2 \mathbb{C}). 将厚度约为 20 μ m的薄膜样品,放置在盖玻片和载玻片之间并置于热台上,在大气环境中把样品加热到 190 \mathbb{C} 维持 10 \min 以形成平衡熔体,接着迅速将样品移入事先设好温度的另一个热台(Instec STC200)中进行等温结晶,用偏光显微镜(Nikon Eclipse E400)实时观察球晶形态及生长过程.

2.2 溶液结晶

配制不同浓度的 PHB 溶液(在比色管里将适量 PHB 完全溶解在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中), 然后将其迅速转移到设定好温度的油浴中等温结晶约 24 h, 待其完全结晶后, 用滴管将其滴在载玻片上去除溶剂(载玻片置于台式匀胶机中以 1200 r/min 的转速旋转), 用偏光显微镜 (Nikon Eclipse E400)观察球晶形态.

2.3 扫描电子显微镜观察

置于载玻片上的完全结晶样品,在离子溅射仪中进行表面喷金,然后转移至扫描电子显微镜中(SEM, KYKY 2800B),观察球晶的表面形态.

3 结果与讨论

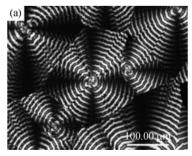
3.1 熔体薄膜结晶

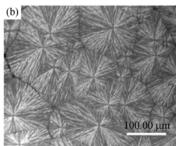
聚合物薄膜从熔体中的结晶过程是由结晶分子链的有序折叠过程和分子链从熔体到晶体生长前沿的扩散过程共同决定的. 当薄膜厚度相同时, 其结晶

形态依赖于结晶温度. 图 1 显示了 PHB 熔体薄膜在 3 种不同结晶温度下形成的球晶形态. 从图 1 中可以看出, 当结晶温度为 100℃和 115℃时, PHB 形成了环带球晶, 但两种环带球晶的表面形态有明显不同. 扫描电镜的结果显示, 在 100℃下形成的环带球晶表面有周期性的峰谷结构(图 2(a)), 所有片晶的折叠面均垂直于薄膜表面(edge-on), 但片晶的取向发生周期性变化(图 2(b)), 可明显看出沿球晶生长方向, 片晶呈 S型弯曲, 在低谷位置, 片晶沿生长方向取向, 而在高峰位置, 片晶取向垂直于生长方向. 可以肯定, 正是由于球晶的峰谷结构及片晶取向的周期性变化, 导致了在偏光显微镜下观察到的明暗相间的环带条纹.

当 PHB 在 115℃等温结晶时,在偏光显微镜下也能观察到球晶的环带结构,但环带周期明显降低,且球晶的表面形态与 100℃下形成的环带球晶明显不同.扫描电镜结果显示(图3(a)),球晶中片晶呈捆束状径向生长,可明显观察到片晶沿径向方向取向,片晶之间的堆积出现螺旋位错. 当结晶温度为 135℃时, PHB 形成典型的径向生长球晶,没有观察到环带结构(图1(c)),扫描电镜观察发现球晶表面较为平整(图 3(b)).

一般认为,当聚合物从均一厚度的熔融薄膜中结晶时,球晶生长过程主要由熔体分子扩散到结晶表面的扩散速率和结晶链段的结晶速率两个方面控制的,进而控制最终的球晶形态.在实验温度范围内,结晶链段的结晶速率随结晶温度的升高而降低,而分子的扩散速率则随结晶温度下,分子的扩散速率远远小于链段的结晶速率,在这种情况下,由于结晶引起的体积收缩及熔体分子的慢速扩散,在结晶生长前沿出现一个熔体损耗区,引起球晶的不连续生





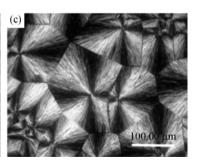
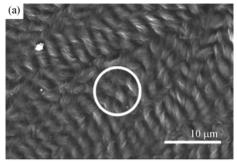


图 1 聚 3-羟基丁酸酯在不同结晶温度下从均匀的熔体薄膜中形成的球晶形态

(a) $T=100^{\circ}\text{C}$; (b) $T=115^{\circ}\text{C}$; (c) $T=135^{\circ}\text{C}$



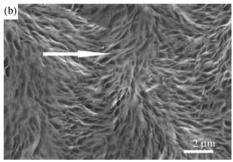
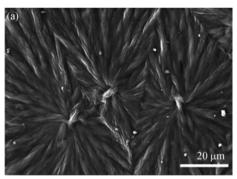


图 2 聚 3-羟基丁酸酯在 100℃下形成的环带球晶的表面 形态(a); 图(a)中圆形区域的放大图像(b), 箭头所指为球 晶生长方向



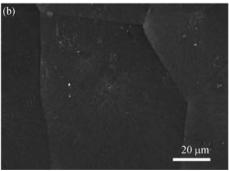


图 3 聚 3-羟基丁酸酯在 115℃(a)和 135℃(b)下形成的球晶表面形态

长. 已经有一些研究通过AFM实验证实了这种现象[20-23]. 当温度升高时, 分子的扩散速率增大但仍略

小于链段的结晶速率,此时,结晶前沿的损耗区变小,但由于结晶速率快,片晶仍出现S型弯曲而使片晶间的堆积出现螺旋位错,从而仍可观察到球晶的环带结构. Bassett等^[17,24]曾报道过在环带聚乙烯球晶中发现了片晶间的螺旋位错导致环带结构的形成. 当温度继续升高,结晶速率降低,扩散速率加快,使得扩散速率大于链段的结晶速率,损耗层完全消失,球晶表面平整,不再形成环带结构.因此,在球晶生长前沿熔体损耗层的形成引起的晶体不连续生长及片晶呈周期性弯曲是聚合物熔体薄膜结晶时环带结构形成的原因.

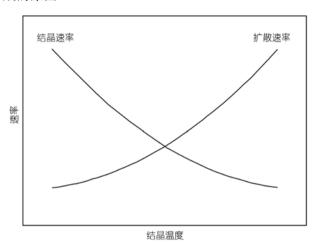


图 4 聚合物在结晶过程中结晶链段的结晶速率和熔体分子的扩散速率与温度的对应关系示意图

3.2 溶液结晶

当PHB从溶液中结晶时,其球晶形态与结晶温度密切相关,图 5显示了PHB在浓度为 5×10⁻¹ g/mL 的DMF溶液中不同结晶温度下形成的球晶形态.观察发现,随结晶温度的不同,PHB在溶液中也可以形成环带和非环带两种不同形态的球晶,但值得注意的是,当PHB从熔体薄膜中形成球晶时,低温有利于环带结构的形成(如图 1 所示);而当PHB从溶液中形成球晶时,高温有利于环带结构的形成(如图 5 所示),两种不同的结果应该来自于不同的球晶生长机理.

与熔体薄膜结晶不同,高分子从溶液中结晶时,球晶是三维生长(高分子薄膜结晶可认为是二维生长),扫描电镜观察发现,无论是环带球晶还是非环带球晶,在电镜下均显示球状(图 6),因而可以肯定,在溶液中形成的环带结构应该来自于球晶中片晶的

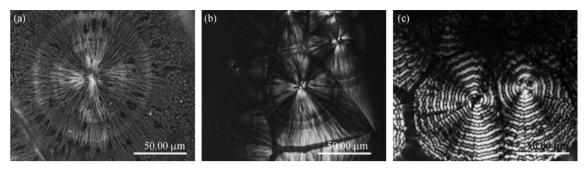


图 5 聚 3-羟基丁酸酯从浓度为 5×10^{-1} g/mL的DMF溶液中形成的球晶结构与形态 (a) $T_c = 70$ °C; (b) $T_c = 105$ °C; (c) $T_c = 152$ °C

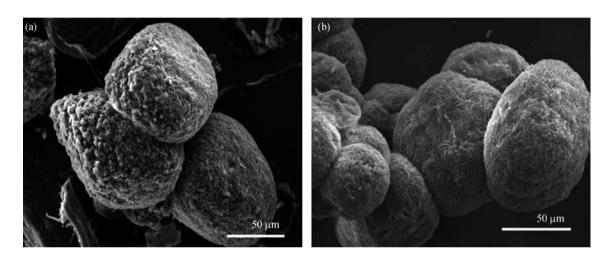


图 6 聚 3-羟基丁酸酯在结晶温度分别为 70℃(a)和 152℃(b)条件下从浓度为 5×10⁻¹ g/mL的DMF 溶液中形成球晶的扫描电镜照片

扭曲取向,而不可能在球晶生长前沿形成损耗区产生不连续生长.另外,这个结果也进一步证实了图 5 中环带结构是在溶液中形成的,而不是在溶剂扩散过程中形成的.

对于熔体薄膜结晶, 当温度较低时, 由于扩散速率小于结晶速率, 在结晶生长前沿出现周期性的损耗层而使球晶出现周期性的峰谷结构, 当温度升高时, 这种峰谷结构消失, 峰谷结构的形成是熔体薄膜结晶时环带结构形成的主要原因. 对于溶液结晶, 由于球晶的三维生长, 且溶液中链段的扩散速率较大, 球晶生长前沿的损耗层不再出现, 环带结构应该完全来自于片晶的扭曲, 而这种片晶的扭曲是由于片晶的两个折叠面之间的内应力而产生的, 随着结晶温度的升高, 折叠链趋于规整, 这种折叠面间的内应力增大[25-27],

片晶易于扭曲而在高温下形成环带结构.

4 结论

聚合物球晶不同的生长机理导致不同的结构和形态,而球晶的生长机理又受结晶条件的制约. 当聚合物从熔体薄膜中形成球晶时,其球晶形态依赖于结晶链段在晶体生长前沿的结晶速率与熔体分子的扩散速率. 当链段的结晶速率大于扩散速率时,受薄膜厚度的限制,在结晶生长前沿周期性地出现熔体损耗带而导致球晶的不连续生长,从而形成球晶的环带结构. 由于结晶温度升高,结晶速率降低而扩散速率增大,因而在较高结晶温度下球晶的环带结构消失. 而当聚合物从溶液中形成球晶时,由于在溶液中聚合物分子的扩散速率较大,同时在溶液中球晶

是三维生长,因此不会出现球晶生长前沿的损耗区, 其环带结构的形成是由片晶的扭曲取向而形成的, 而这种片晶的扭曲来源于片晶折叠面间的应力,当 结晶温度较高时,由于折叠规整,片晶的两个折叠面 间的应力较大而导致片晶的扭曲,在这种条件下,高温有利于环带结构的形成,而在较低温度下环带结构消失.因此,聚合物从熔体薄膜和从溶液中球晶形态随结晶温度的不同变化来源于其不同的生长机理.

参考文献

- 1 Phillips P J, Rensch G J, Taylor K D. Crystallization studies of poly(ε-caprolactone). I. Morphology and kinetics. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1987, 25(8): 1725—1740 [DOI]
- 2 Keller A. Morphology of crystallizing polymers. Nature, 1952, 169 (4309): 913—914 [DOI]
- 3 Keller A. The spherulitic structure of crystalline polymers. 1. Investigations with the polarizing microscope. J Polym Sci, 1955, 17(84): 291—308 [DOI]
- 4 Keller A. The spherulitic structure of crystalline polymers. 2. The problem of molecular orientation in polymer spherulites. J Polym Sci, 1955, 17(85): 351—364 [DOI]
- 5 Keller A. Investigations on banded spherulites. J Polym Sci, 1959, 39(135): 151—173 [DOI]
- 6 Morra B S, Stein R S. Morphological-studies of poly(vinylidene fluoride) and its blends with poly(methy methacrylate). J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1982, 20(12): 2261—2275
- 7 Braun D, Jacobs M, Hellmann G P. On the morphology of poly(vinylidene fluoride) crystals in blends. Polymer, 1994, 35(4): 706—717 [DOI]
- 8 Kyu T, Chiu H W, Guenthner A J. Rhythmic growth of target and spiral spherulites of crystalline polymer blends. Phys Rew Lett, 1999, 83(14): 2749—2752 [DOI]
- 9 Ho R M, Ke K Z, Chen M. Crystal structure and banded spherulite of poly(trimethylene terephthalate). Macromolecules, 2000, 33(20): 7529—7537 [DOI]
- Okabe Y, Kyu T, Saito H, Inoue T. Spiral crystal growth in blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinyl acetate). Macromolecules, 1998, 31(17): 5823—5829 [DOI]
- 11 Keith H D, Padden F J Jr. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. 1. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation. J Polym Sci, 1959, 39(135): 101—122 [DOI]
- 12 Keith H D, Padden F J Jr. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. J Polym Sci, 1959, 39(135): 123—138 [DOI]
- 13 Keith H D, Padden F J Jr. A phenomenological theory of spherulitic crystallization. J Appl Phys, 1963, 34(8): 2409—2421 [DOI]
- 14 Price F P. On extinction patterns of polymer spherulites. J Polym Sci, 1959, 39(135): 139—150 [DOI]
- 15 Bassett D C, Olley R H. On isolated lamellae of melt-crystallized polyethylene. Polymer, 1988, 29(9): 1539—1543 [DOI]
- Patel D, Bassett D C. On the formation of S-profiled lamellae in polyethylene and the genesis of banded spherulites. Polymer, 2002, 43(13): 3795—3802 [DOI]
- 17 Bassett D C, Hodge A M. On the morphology of melt-crystallized polyethylene. Proc R Soc Lond, 1981, 377(1768): 25—61
- 18 Zhao L F, Wang X B, Li L, Gan Z H. Structural analysis of poly(butylene adipate) banded spherulites from their biodegradation behavior. Polymer, 2007, 48(20): 6152—6161 [DOI]
- 19 Owen A J. A note on twist-banding in spherulites of poly(3-hydroybutyrate). Polymer, 1997, 38(14): 3705—3708 [DOI]
- Wang Z B, Hu Z J, Chen Y Z, Gong Y M, Huang H Y, He T B. Rhythmic growth-induced concentric ring-banded structures in poly(ε-caprolactone) solution-casting films obtained at the slow solvent evaporation rate. Macromolecules, 2007, 40(12): 4381—4385 [DOI]
- 21 Xu J, Gou B H, Zhang Z M. Direct AFM observation of crystal twisting and organization in banded spherulites of chiral poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydrohexanoate). Macromolecules, 2004, 37(11): 4118—4123 [DOI]
- 22 Duan Y X, Jiang Y, Jiang S D, Li L, Yan S K, Schultz J M. Depletion-induced nonbirefringent banding in thin isotactic polystyrene thin films. Macromolecules, 2004, 37(24): 9283—9286 [DOI]
- 23 Duan Y X, Zhang Y, Yan S K, Schultz J M. *In situ* AFM study of the growth of banded hedritic structures in thin films of isotactic polystyrene. Polymer, 2005, 46 (2005): 9015—9021 [DOI]
- Abo el Maaty M I, Bassett D C. On foid surface ordering and re-ordering during the crystallization of polyethylene from the melt. Polymer, 2001, 42 (11): 4957—4963 [DOI]
- 25 Keith H D, Padden F J Jr, Lotz B, Wittmann J C. Asymmetries of habit in polyethylene crystals grown from the melt. Macromolecules, 1989, 22(5): 2230—2238 [DOI]
- 26 Keith H D, Padden F J Jr. Twisting orientation and the role of transient states in polymer crystallization. Polymer, 1984, 25(1): 28—42 [DOI]
- 27 Liu J P, Zhang F J, He T B. Observation of twisting growth of branched polyethylenesingle crystals formed from the melt. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(16): 1340—1343 [DOI]