

聚己内酯在 α 和 β 松弛过程中的微观结构演化

李许可^{a,b} 王 俏^a 姜志勇^a 门永锋^{a*}

(^a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;

^b中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 利用X射线小角散射和广角衍射技术,研究了晶胞体积、散射积分不变量 Q 和长周期在 α 和 β 松弛过程中的变化,发现晶体结构的演变与非晶区的 α 和 β 松弛有较强的关联性,而且不同相区在分子松弛变化过程中具有协同性。结果表明,晶胞体积变化在分子链段运动的 α 松弛和主链基团扭转的 β 松弛的激活和冻结过程中是可逆的。由于系带分子的 β 松弛行为被冻结或激活而引起晶胞体积收缩系数的改变,从而导致晶胞体积在 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现突变。散射积分不变量 Q 在整个过程中也是可逆变化的,在可逆过程中发生的突变主要是由于 α 松弛的冻结或激活引起的。因为样品在降温过程中发生插入式的结晶模式,在升温过程中这些二次结晶形成的片晶需要在较高温度下才能熔化,所以在整个过程中长周期变化不可逆。

关键词 聚己内酯,晶胞体积膨胀,长周期,小角X射线散射,不变量 Q

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)04-0388-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00192

聚己内酯是一种脂肪族直链聚酯,玻璃化转变温度 T_g 约为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。它在常温下非常柔软,具有很大的伸展性,目前主要用于改性剂、增塑剂、药物释放载体、细胞组织培养基架、全降解手术缝合线、附着剂和粘合剂,优点是无毒、生物相容性好和可生物降解^[1-3]。高分子材料的工程应用与温度密切相关。在较宽的温度范围内使用时,非晶区的松弛行为及其对晶区的作用对于材料的性能有很大的影响。聚己内酯是属于正交晶系的半结晶性高分子^[4-6],聚己内酯的晶态结构由片层状的晶区与非晶区交替排列形成。玻璃化温度是高分子链段从冻结到运动(或反之)的一个转变温度。晶区与非晶区的高分子链间排列方式和密度不同导致晶区与非晶区的热膨胀系数不同,因此在升温或者降温过程中晶区与非晶区的热膨胀(收缩)的程度不同。Harrison利用动态力学热分析仪(DMTA)发现聚己内酯在 $0\sim -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有 α 松弛行为,在 $-70\sim -120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在着 β 松弛行为^[7]。Boyd发现, α 松弛是由高分子链段运动引起的,而 β 松弛是由非晶相高分子主链基团扭转而引起的松弛行为^[8]。在力学松弛被冻结或者激活过程中,非晶区发生了明显的变化,由于晶区与非晶区之间存在着大量的系带分子,因此非晶区的松弛行为必然通过系带分子影响晶区的微观结构。利用液氮制冷、X射线小角散射仪(SMXS)能够进行低温下小角散射和广角衍射实验,对半结晶性高分子的晶态结构进行研究。本实验测量了聚己内酯在经历低温松弛转变过程中晶胞体积和长周期等晶体结构的变化,并分析了这些变化的内在原因。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DSC1型功率补偿型差示扫描量热仪(瑞士METTLER TOLEDO公司),利用液氮制冷来测量聚己内酯玻璃化转变温度,标准测量速率为 10 K/min 。SAXSess型线光源型小角X射线散射仪(奥地利Anton Paar公司),入射波长 λ 为 0.154 nm ,热台利用液氮制冷,温度波动范围为 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。实验过程是从室温降温至 $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后从 $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至室温。控制温度在某一个值稳定后,用X射线测量晶体结构衍射和散射信息。本研究选择了14个温度点分别进行小角散射和广角衍射测量,所测量小角散射数据进行了去模糊效应和减背景散射,广角衍射数据直接应用所测量得到数据。

聚己内酯样品(美国ALDRICH),由GPC测得其数均相对分子质量为 $80\,000$,其熔点为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,密度

为 1.145 g/cm^3 。

1.2 样品制备

将聚己内酯粒状样品夹在钢板间的 1 mm 厚的模具中,加热到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 20 MPa 压强下 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温 5 min 以消除热历史,然后将钢板连同模具内的样品减压后取出,并在室温下冷却结晶,至钢板冷却后取出样品。X 射线实验所用的样品是长宽厚分别为 $15\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的长方体样条。

2 结果与讨论

2.1 晶胞体积参数与温度变化关系

图 1 为聚己内酯(PCL)样品的 DSC 升温曲线。DSC 曲线给出聚己内酯的玻璃化转变温度 T_g 是 $-63.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在本文升降温实验过程中假定晶胞 c 轴不变(c 轴定义为沿分子链方向,降低温度基本上不能改变化学键长度,参见线状聚乙烯类似实验^[9]),且 c 在本实验中没有测量出。设定 V 是晶胞体积, c 是常数, V/c 是晶胞体积 V 的 $1/c$ 倍,可以用 V/c 来代替 V 研究晶胞体积随温度的变化。聚己内酯属于正交晶系,易于计算不同温度下的晶胞体积和 V/c 。

图 2A 为在降温过程中不同温度的广角 X 射线衍射曲线。随温度降低,(110)和(200)晶面衍射峰向大角度方向移动,说明在降温过程中晶面间距收缩。图 2B 为根据(110)和(200)衍射晶面计算出的聚己内酯晶胞体积参数 V/c 在升降温过程中的变化。当升降温过程在同一个温度值时,晶胞体积基本相同,升降温曲线基本重合。从图中还可发现,在 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$,晶胞体积参数发生突变。根据 Harrison^[7]的结论,在玻璃化转变温度以下非晶区参与 α 松弛的链段运动被冻结,且在 $-70\sim -120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间非晶区参与 β 松弛的主链基团也被冻结。由于在 高分子晶体中广泛存在着系带分子,这类分子贯穿于相邻的晶区,使得晶区和非晶区的联系非常紧密,相互影响。聚合物非晶区高分子链在 α 松弛冻结过程中,由于晶区和非晶区的协同收缩作用,因此晶胞随温度的变化仍然是线性的。而在 β 松弛发生起始温度以下时,由于非晶区的高分子链段和主链基团运动被冻结,使得系带分子“拉伸”固定紧了晶区,于是晶区的晶胞随着温度降低便不能再收缩,即出现了晶胞收缩突变,这个突变过程对应着非晶区的 β 松弛过程。

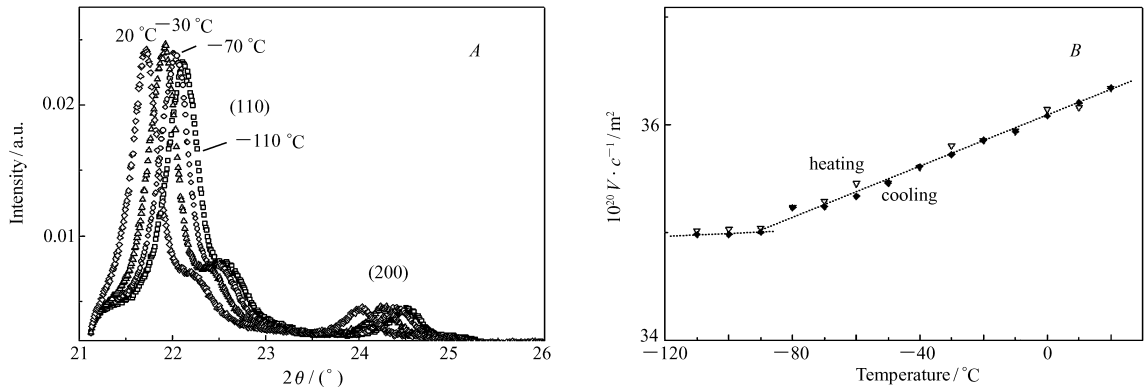


图 2 晶面(110)衍射角(A)和晶胞体积在升降温过程中的变化规律(B)

Fig.2 Relation between the diffraction angle of crystal plane(110) (A) and the unit cell volume and the temperature in the progresses of heating and cooling(B)

2.2 散射不变量 Q 和长周期与温度变化关系

Strobl 在利用小角 X 射线散射测量半结晶性聚合物的结构信息时,根据散射强度及其分布积分得

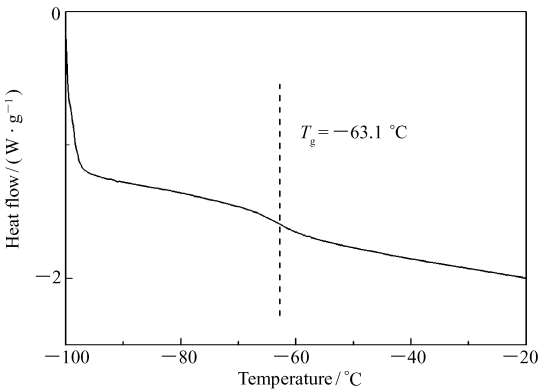


图 1 DSC 测量的聚己内酯玻璃化转变温度
Fig.1 Glass transition temperature of polycaprolactone characterized by DSC

到散射不变量 Q , Q 是对散射强度在整个倒易空间积分得到的, 它不随着详细的晶体结构而改变, 只对高分子两相的体积分数和电子密度差有依赖性^[10]。根据这个特征, 可以借助 Q 值的变化来表征半结晶性高聚物结构变化。图 3 为降温过程中散射曲线随温度的变化趋势。纵坐标是经过洛伦兹校正的散射强度 $I \times q^2$ 对散射矢量 q 作图, 其中 $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ 。根据图中曲线变化特点, 发现随着温度的降低, 散射峰最大值的位置向散射矢量大的方向移动, 并且散射强度减小, 说明体系的长周期随着温度降低减小, 并且两相密度差减小。

图 4 为在 20 ~ -110 °C 的升降温过程中长周期和不变量 Q 随着温度变化趋势。由图 4A 可发现, 长周期 d_{ac} 在升降温过程中不重合。根据晶区和非晶区的高分子链排列特点可知, 长周期的收缩主要是由非晶区的收缩引起的。长周期随温度下降而收缩的线性关系在 -60 °C 发生突变, 根据 Harrison^[7] 的结论和本文图 1 中 DSC 测量的玻璃化转变温度, 可推断这个突变是由于在降温过程中发生的玻璃化转变即 α 松弛引起的。另外, 由于 β 松弛主要是主链上基团扭转运动, 一般不会显著改变聚合物所占体积, 因此对于长周期的改变影响不大。而在升温过程中的突变发生在 -20 °C, 且长周期的变化与降温过程在相同温度下不一致。这个差别原因在于, 当在降温过程中由于温度的降低发生二次结晶, 即在周期性排列的片晶与非晶区之间发生了插入片晶结晶, 造成了长周期的减小。当温度再从 -110 °C 升温至室温的过程中, 由于熔掉在低温下形成的晶体结构需要更高的温度, 所以长周期随温度变化在升降温过程中不重合。而最终在 -20 ~ 20 °C 升温过程中新形成的插入式片晶熔化, 即长周期变化再次重合在一起。从图 4B 可以发现, 不变量 Q 随温度变化线性关系在 -70 °C 时发生突变。 Q 值变化主要由非晶区密度由于收缩而增大造成与晶区的密度差减小而引起的。 Q 值变化在升降温过程中重合, 在 -70 °C 有一个共同突变点。由于 Q 值变化主要是由于非晶区的密度变化引起的, 所以可以推断在此处的突变是由聚己内酯的 α 松弛引起的, 即非晶区玻璃化转变。

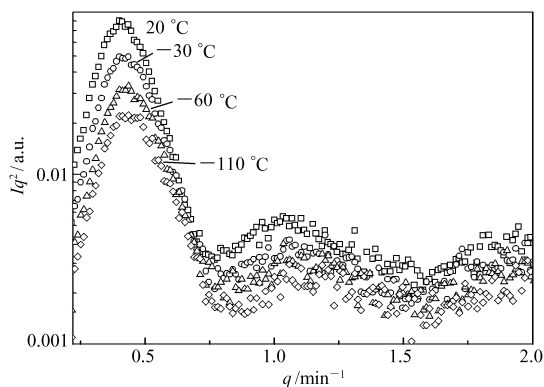


图 3 不同温度下的 Lorentz 校正散射曲线

Fig. 3 Evolution of the scattering intensity distribution after Lorentz correction as a function of temperature in the progress of cooling

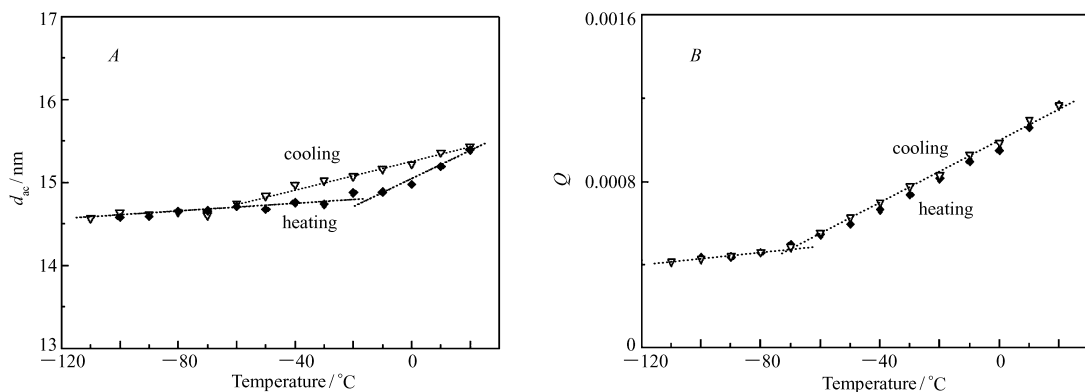


图 4 长周期和不变量 Q 随着温度的变化规律

Fig. 4 Relation between long period(A)/invariant Q (B) and temperature in the progresses of heating and cooling

3 结 论

利用 X 射线小角散射和广角衍射原位测量了聚己内酯的晶态结构在 α 、 β 松弛过程中发生的变化, 利用 X 射线散射和衍射检测多尺度范围的优势, 跟踪晶体体积, 片晶长周期和散射不变量在升降温过程中的演化。发现晶胞体积参数随温度线性变化的突变是由于 β 松弛引起的。长周期在降温过程中由于热收缩和二次结晶而减小, 同时也由于 α 松弛而随温度线性变化发生突变。长周期在升温过程中, 由

于二次结晶生成的片晶需在相对较高温度下熔化而引起转变温度升高,因此长周期在升降温过程中不重合。不变量 Q 值随温度线性变化并在 α 松弛冻结后发生转变。以上晶体结构变化随非晶区的松弛冻结与激活影响了晶区的收缩与膨胀,这种影响作用是通过广泛存在的系带分子而引起的。因此本实验证明了晶体结构变化是与无定形区的 α 和 β 松弛有关联,不同相区结构变化具有一定的协同性。

参 考 文 献

- [1] Kweon H, Yoo M K, Park I K, *et al.* A Novel Degradable Polycaprolactone Networks for Tissue Engineering[J]. *Biomaterials*, 2003, **24**(5): 801-808.
- [2] Woodruff M A, Hutmacher D W. The Return of a Forgotten Polymer: Polycaprolactone in the 21st Century[J]. *Prog Polym Sci*, 2010, **35**(10): 1217-1256.
- [3] Peltola S M, Melchels F P W, Grijpma D W, *et al.* A Review of Rapid Prototyping Techniques for Tissue Engineering Purposes[J]. *Ann Med*, 2008, **40**(4): 268-280.
- [4] Bittiger H, Marchessault R H, Niegisch W D. Crystal Structure of Poly- ϵ -caprolactone[J]. *Acta Crystallogr Sect B: Struct Sci*, 1970, **26**(12): 1923-1927.
- [5] Chatani Y, Okita Y, Tadokoro H, *et al.* Structural Studies of Polyesters: III. Crystal Structure of Poly- ϵ -Caprolactone[J]. *Polym J*, 1970, **1**(5): 555-562.
- [6] Hu H, Dorset D L. Crystal Structure of Poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Macromolecules*, 1990, **23**(21): 4604-4607.
- [7] Harrison K L, Jenkins M J. The Effect of Crystallinity and Water Absorption on the Dynamic Mechanical Relaxation Behaviour of Polycaprolactone[J]. *Polym Int*, 2004, **53**(9): 1298-1304.
- [8] Boyd R H. Relaxation Processes in Crystalline Polymers: Experimental Behaviour—A Review[J]. *Polymer*, 1985, **26**(3): 323-347.
- [9] Swan P R. Polyethylene Unit Cell Variations with Temperature[J]. *J Polym Sci*, 1962, **56**(164): 403-407.
- [10] Strobl G R, Schneider M. Direct Evaluation of the Electron Density Correlation Function of Partially Crystalline Polymers[J]. *Polym Sci J: Polym Phys Ed*, 1980, **18**(6): 1343-1359.

Microstructural Evolution of Polycaprolactone in the Process of α and β Relaxations

LI Xuke^{a,b}, WANG Qiao^a, JIANG Zhiyong^a, MEN Yongfeng^{a*}

(^aState Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bGraduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The volume of unit cell, the scattering invariant Q , and the crystalline lamellar long period of polycaprolactone in the processes of cooling and heating covering α and β relaxation were studied using X-ray small angle scattering and wide angle diffraction. Experimental results indicate that the behavior of crystalline and amorphous regions is interlinked in the whole process. It was found that the variation of the unit cell volume is reversible. An abrupt variation of the unit cell volume at $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ was caused by the freeze or activation of the β relaxation of tie molecules, and thus the change of expansion coefficient of the unit cell volume. The variations of scattering invariant Q with temperature are also reversible but having a transition point due to α relaxation. Because of the occurrence of insertion crystallization mode in the amorphous regions in the process of cooling, the temperature required to melt the crystals becomes higher with respect to the crystallization temperature. Therefore, the long period is not fully reversible in the processes of cooling and heating.

Keywords polycaprolactone, expansion of unit cell volume, long spacing, small angle X-ray scattering, invariant Q