

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.021

PEO/PBS 共混物的共混结晶行为研究

李丽

(菏泽学院化学化工系, 山东菏泽 274015)

摘要: 通过差示扫描量热仪、偏光显微镜、原子力显微镜等研究了质量比 80/20 的聚环氧乙烷 (PEO) 与聚丁二酸丁二酯 (PBS) 的共混结晶热力学、结晶形貌、多次熔融重结晶行为。实验结果表明, 共混不利于二者的结晶, 但熔点低的 PEO 起到溶剂化作用, 使 PBS 分子链更加规整的折叠排列, 晶体完善度提高。共混物熔融结晶时 PBS 为 PEO 结晶提供了环带球晶框架: 过冷度低时 PEO 片晶沿着 PBS 片晶生长, 且晶体致密; 过冷度高时, PEO 片晶的生长不能完全复制 PBS 的片晶生长方式, 在遵循形成环带球晶框架的基础上, PEO 片晶按物质自身需求方式生长。此外, 共混物在多次经历 135℃→80℃→40℃的热处理时, PEO 会发生团聚, 共混物球晶不再是环带球晶, 球晶半径逐渐增大。而 PEO 在屡次加热中被氧化, 以无定形态聚集在两个共混物球晶之间。

关键词: 聚环氧乙烷; 聚丁二酸丁二酯; 共混; 结晶热力学; 结晶形貌; 熔融重结晶

中图分类号: O631.1+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0090-05

Crystallization Behavior of PEO/PBS Blends

Li Li

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China)

Abstract: Crystallization thermodynamics, crystallization morphology, recrystallization behavior of many times were investigated in blends of poly(ethylene oxide)(PEO) and poly(butylene succinate)(PBS) with weight ratio 80/20, by differential scanning calorimetry, optical microscope and atomic force microscope. Experimental results indicate that miscibility is unfavorable to the crystallization of PEO/PBS. But PEO, which serves as solvent, benefit for the chain fold of PBS, and make a more perfect crystal. The PBS component offers PEO banded spherulite framework during crystallization process. The PEO lamellae grow compactly and are almost aligned with the PBS lamellae under a small degree of undercooling, while the PEO lamellae grows by their own way in banded spherulite framework under a big degree of undercooling. The experiments also indicate that if the sample go through several times heat treatment, the crystal, with a bigger spherulite size, is no longer banded spherulite. The PEO component is oxidized during several times heat, and gathers in amorphous state between the two spherulites.

Keywords: PEO; PBS; blend; crystallization thermodynamic; morphology; melting-recrystallization

聚合物共混是一种制备具有特殊性能材料的有效手段^[1-3], 这种方法正在被广泛的研究。聚合物共混分为非结晶/非结晶、非结晶/结晶、结晶/结晶共混三种。三种共混类型中, 两种组分均可结晶的结晶/结晶共混物体系比较复杂。但结晶/结晶共混物可呈现出更丰富的形貌和结构^[4-7], 从而影响材料的使用性能。笔者拟通过研究结晶/结晶聚合物的共混结晶行为, 加深对其性质的理解。

聚环氧乙烷 (PEO) 是一种水溶性、低毒聚合物, 可用于水溶性包装材料、粘合剂、增稠剂、润滑剂、化妆品添加剂等方面, 而聚丁二酸丁二酯 (PBS) 是一种具有生物相容性和生物降解性的脂肪族聚酯, 其在药物控制释放、手术缝合线等生物医药领域有着

广阔的应用前景。正因为 PEO 和 PBS 应用广泛, 且均为结晶聚合物, 笔者选择 PEO 和 PBS 为研究对象, 研究二者共混后的结晶热力学、结晶形貌及其共混物的多次熔融重结晶行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS: $M_w=63\ 000$, Aldrich 公司;

PEO: $M_w=300\ 000$, Aldrich 公司;

三氯甲烷、无水乙醇、正己烷: 分析纯, 北京北化精细化工厂。

* 联系人: 李丽, 助教, 主要从事聚合物结晶与结构、性能关系方面研究

收稿日期: 2015-03-24

1.2 主要设备和仪器

差示扫描量热 (DSC) 仪: Perkin Elmer DSC-7 型, 美国珀金埃尔默股份有限公司;

偏光显微镜 (POM): Axioskop 40 A Pol 型, 德国 Carl Zeiss 公司;

原子力显微镜 (AFM): Agilent 5500 型, 美国安捷伦公司;

超声波清洗器: SB-5200D 型, 上海新芝生物技术有限公司;

精密电子天平: BS124S 型, 北京赛多利斯仪器系统有限公司;

真空烘箱: DZF-6020 型, 上海恒一科技有限公司;

旋转涂膜机: KW-4A 型, 中国科学院微电子研究所。

1.3 PEO/PBS 溶液配制

PBS 和 PEO 在使用前分别先用正己烷和乙醇提纯, 二者的共混物使用三氯甲烷作为共溶剂, 配制 PEO/PBS 质量比为 80/20 的溶液, 溶液总浓度为 10 mg/mL。

1.4 性能测试

DSC 测试: 将配好的共混溶液在通风橱中挥发至干燥状态, 然后在真空烘箱中放置 24 h。测试中先将 5 mg 的样品升温至熔点以上熔融, 在 135℃ 保温 3 min 以消除热历史, 再以 10℃/min 的速率降温至 0℃, 再以 10℃/min 的速率升温至熔点。

POM 测试: POM 测试中所需样品需滴膜处理, 干燥后的样品在偏光热台上加热至熔点以上保温 3 min, 然后降温至所需温度, 观察结晶形貌。

AFM 测试: AFM 测试所需样品需经旋转涂膜机旋转涂膜, 得到表面平整的样品。样品升温至 135℃, 保温 3 min, 以 30℃/min 降温至 80℃, 等温 20 min, 然后降温至 40℃ 或 0℃。然后用 AFM 原位扫描上述热处理过的共混样品。

2 结果与讨论

2.1 结晶热力学

图 1 是 PEO, PBS 及其质量比为 80/20 的共混物的降温 and 升温 DSC 曲线图。从图 1a 可以明显看出, 共混后 PEO, PBS 开始结晶的温度 (T_0)、结晶峰值温度 (T_p) 均低于各自的纯净物。对于 PBS 出现这种现象的原因推断如下: PBS 的结晶温度高于 PEO 的熔点, 在 PBS 的结晶温度, PEO 仍处于熔融状态, 掺杂在 PBS 中间, 使 PBS 成核困难; 同时

PBS 分子链与 PEO 分子链相互缠结, PBS 结晶时需将 PEO 排出自身的晶格, 作为稀释剂的 PEO 可以有足够的时间扩散至远离晶体生长前沿的区域, 进而导致非晶母相中稀释剂浓度增加, 晶体生长速率降低。成核困难、生长速率慢的共同作用导致 PBS 结晶时间变长。PBS 结晶后, PEO 需要在已经结晶的 PBS 区域结晶, PEO 的成核及其熔体的流动性均受到 PBS 晶体的阻碍作用, 所以共混物中的 PEO 组分的 T_0 , T_p 均比纯 PEO 小。

图 1b 中纯 PBS 有 2 个熔融峰, 而共混物中 PBS 的熔点处只有一个峰。研究表明纯 PBS 在熔融时会出现两个熔融峰是由于存在处于亚稳态的晶片, 加热至熔点附近时会出现熔融重结晶现象^[8]。共混物中 PBS 结晶时 PEO 处于熔融状态, 熔融状态的 PEO 起到了溶剂化作用, 使 PBS 的分子链流动性增大, 有利于 PBS 分子链的有序折叠排列, 极少出现亚稳态的 PBS 晶片, 加热熔融时熔融峰就变成了一个。

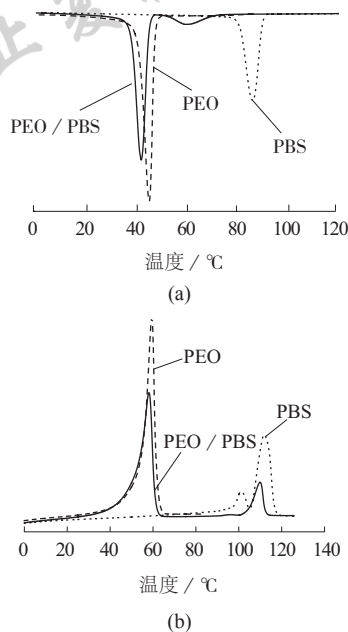


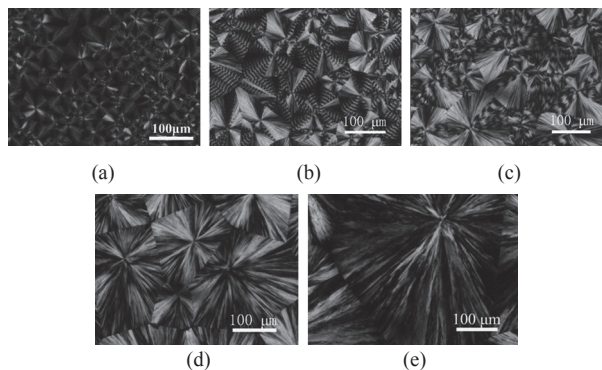
图 1 PEO/PBS 共混物的 DSC 曲线图

2.2 共混物的结晶形貌

(1) 纯 PBS 结晶形貌。

图 2 为纯 PBS 在不同温度下的等温结晶偏光图。由图 2 中 2a~2e 可看出, 纯 PBS 低温结晶时成核密度较大, 形成的球晶尺寸小, 高温结晶时成核密度小, 球晶尺寸大, 而且球晶表面随结晶温度升高变得粗糙。同时可看出 PBS 的球晶形貌随着等温结晶温度的升高, 经历了环带球晶—半环带球晶—正

常球晶三种变化, PBS 结晶温度到 75℃ 时, 就已经出现了半环带球晶, 证明高温不利于 PBS 环带球晶的产生。同时实验证明无论结晶温度高低, 纯 PEO 只能形成正常的球晶形貌。



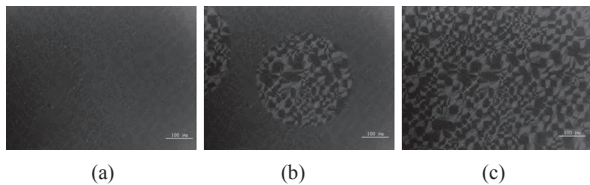
a—70℃; b—75℃; c—80℃; d—85℃; e—90℃

图 2 纯 PBS 在不同温度下的等温结晶偏光图

(2) PEO/PBS 共混物结晶形貌。

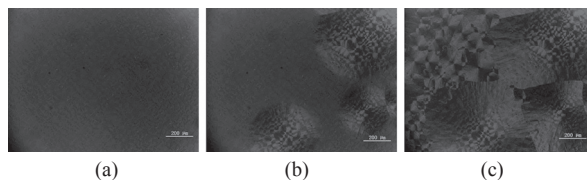
图 3、图 4 分别是加了 λ 滤光片的 PEO/PBS 共混物的两种两步法等温结晶过程图。其中, 图 3 的两步法等温结晶过程如下: 共混物在 135℃ 熔融 3 min, 降温至 80℃ 等温结晶 20 min, PBS 先生成环带球晶, 然后降温至 40℃ 结晶; 图 4 的两步法等温结晶过程如下: 共混物在 135℃ 熔融 3 min, 降温至 80℃ 等温结晶 20 min, PBS 先生成环带球晶, 然后降温至 0℃ 结晶。另外研究证明, 一步等温结晶, 即共混物 135℃ 熔融后直接降温至 40℃ 或 0℃ 等温结晶, 在结晶时也是先生成 PBS 环带球晶, 然后 PEO 在 PBS 环带球晶上附生结晶生长。

共混物从 135℃ 迅速降温至 80℃ 并保持 20 min 使 PBS 完全结晶, 如图 3a 所示, 可以清楚地看到 PBS 呈现出的环带结构, 而图 2c 为纯 PBS 在 80℃ 等温结晶时只能形成明显的半环带球晶, 说明 PEO 的加入促进了 PBS 环带球晶的形成。在 PEO/PBS 共混物中, PEO 组分较低的熔点及与 PBS 组分良好的相容性, 使 PEO 可以作为 PBS 的稀释剂, 导致 PBS 分子链流动性的增大, 利于 PBS 片晶的扭转, 促进了 PBS 组分环带球晶的形成。



a—PBS 在 80℃ 形成环带球晶; b, c—PEO 在 40℃ 成核生长

图 3 PEO/PBS 共混物两步法结晶偏光图 (结晶过程 I)

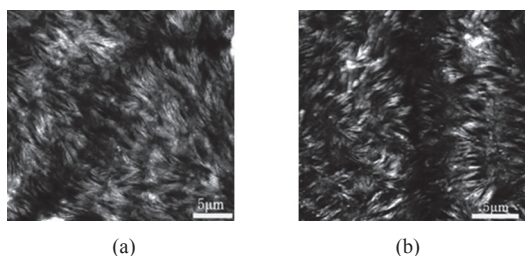


a—PBS 在 80℃ 形成环带球晶; b, c—PEO 在 0℃ 成核生长

图 4 PEO/PBS 共混物两步法结晶偏光图 (结晶过程 II)

纯 PBS、PEO 球晶均为负球晶, 加入滤光片后在球晶的一三象限显示黄色, 二四象限显示蓝色。从图 3a 可以看出, 共混物中 PBS 在 80℃ 等温结晶生成环带球晶, 球晶为负球晶, 而图 3b 和 3c 中在 40℃ 结晶的 PEO 也生成环带球晶, 球晶的颜色与 PBS 球晶的颜色完全重合, 在 PBS 环带球晶显示黄色的区域, PEO 球晶的颜色也显示黄色, 而 PBS 球晶显示蓝色的部分, PEO 球晶颜色也显示蓝色, PEO 的结晶增加了 PBS 环带球晶的亮度。这说明在 135℃ → 80℃ → 40℃ 结晶过程中, PBS 形成了共混物的结构框架, 而且 PBS 片晶的生长方向影响了 PEO 片晶的生长, PEO 片晶是沿着 PBS 片晶生长的。在图 4 中, PBS 仍然在 80℃ 等温结晶, 然后共混物迅速降温至 0℃, PEO 在 0℃ 等温结晶, PEO 结晶过冷度比图 3 要大。在这个结晶过程中, PBS、PEO 仍然是形成环带负球晶, 但 PEO 球晶虽然为负球晶, 球晶的颜色却不再与 PBS 完全一致, 如 PEO 球晶的一三象限的黄色可以覆盖 PBS 球晶的蓝色部分, 使数个 PBS 环带球晶均显示黄色。可以推测共混物中 PEO 在低温结晶时, PBS 只能提供一个大致环带球晶框架, PEO 因低温结晶生长速率快, 片晶的生长不能完全复制 PBS 的片晶生长方式, 在遵循形成环带球晶框架的基础上, PEO 片晶按物质自身需求方式生长。实验证明, 共混物中 PBS 在 80℃ 结晶后, PEO 在 25℃ 以下结晶时, 由于过冷度大, 生长速率快, 均会出现图 3c 中的情况。

图 5 为不同结晶过程后 PEO/PBS 共混物的 AFM 高度图。图 5a 为样品 135℃ → 80℃ → 40℃ 等温结晶后 PEO/PBS 共混物的 AFM 图。图 5b 为样品 135℃ → 80℃ → 0℃ 等温结晶后 PEO/PBS 共混物的 AFM 图。从图 5 可看出, 共混物在两种结晶条件下均形成环带球晶, 图 5a 中共混物中的 PEO 在 40℃ 结晶, 结晶温度较高, 球晶生长速率慢, 有更充足的时间复制 PBS 基底的片晶生长方式, 而且生长更加致密。图 5b 中共混物仍然形成环带球晶, 但生长更加疏松。



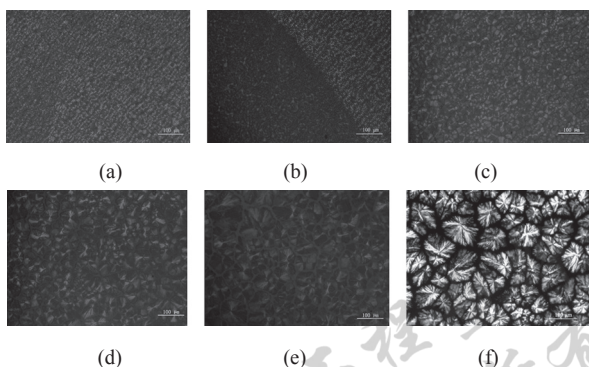
(a) (b)

a—135℃→80℃→40℃等温结晶; b—135℃→80℃→0℃等温结晶

图5 PEO/PBS 共混物的 AFM 高度图

2.3 共混物多次熔融结晶

图6是 PEO/PBS 共混物多次熔融结晶得到的偏光图,每次的热处理过程均为升温至 135℃保温 3 min,然后以 30℃/min 的速率降温至 80℃,保温 20 min,再以 30℃/min 降温至 40℃,保温 10 min。



a~e—分别为熔融重结晶 1,2,3,4,5 次的偏光图;

f—第 5 次熔融重结晶时去掉 λ 滤光片偏光图

图6 PEO/PBS 共混物熔融重结晶偏光图

通过观察发现,第一次结晶时,在基底的部分 PEO, PBS 均结晶,而再次热处理降温结晶后 PBS 铺满基底,而在基底的边缘处观察不到 PEO 的结晶,后续的热处理也出现类似的情况。而且随着热处理次数的增加,球晶由环带球晶变为普通球晶,球晶半径逐渐增大。这是由于 PEO 的表面张力比 PBS 的表面张力大,在熔体状态时,PEO 更易发生团聚,向基底中间靠拢,边缘的 PEO 浓度降低,中间部分 PEO 浓度变大,相当于稀释了基底中间部分 PBS 的浓度。众所周知,聚合物密度的涨落导致了晶体成核, PBS 浓度降低造成了 PBS 成核困难,成核点减少,所以球晶半径增大。PBS 浓度太低也导致了环带球晶不能形成。从图6中第 3,4,5 次熔融重结晶可以看到,球晶间出现了无定形态物料,而且随热处理次数增加,无定形区域增加。推测出现这种现象的原因是 PEO 分子链上存在大量的醚键,很容易受到氧的攻击而发生氧化降解,降解的 PEO 不能结晶,被排出到两个球晶之间,热处理次数越多,

PEO 被氧化量越多,球晶之间无定形物料就越多。

3 结论

通过 DSC 仪、POM、AFM 等仪器研究了质量比为 80/20 的 PEO/PBS 共混物的结晶热力学、晶体形貌、晶体生长方式及多次熔融结晶行为。

实验结果表明,共混后 PBS 与 PEO 的 T_0 , T_p 均低于各自的纯树脂,说明共混不利于这两种物质的结晶,但是 PEO 熔点低,在 PBS 结晶时起到了溶剂化作用,有利于 PBS 分子链的规整折叠排列,晶体完善度提高, PBS 熔融峰由纯物质的两个峰变为一个。PEO 与 PBS 共混后有利于 PBS 环带球晶的出现, PBS 为 PEO 的晶体生长提供了一个大致的环带球晶框架,在 40℃结晶的 PEO 生成致密的环带球晶, PEO 能复制 PBS 片晶的生长方式,而在 0℃结晶的 PEO 也生成环带球晶,但由于过冷度大,生长速率快,片晶只能按自身需求方式生长。在共混物经历多次熔融结晶过程时, PEO 表面张力大,易发生团聚,向基底中间靠拢,相当于稀释了 PBS 的浓度,使成核点减少,共混物晶体半径变大。多次的熔融也使 PEO 被氧化,被氧化的 PEO 不能结晶,就聚集在了两个共混物晶体的间隙中。

参考文献

- [1] Minkova L, Yordanov H, Filippi S. Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes[J]. *Polymer*, 2002,43(23):6 195-6 204.
- [2] Wang Xiuyan, Peng Shuwen, Dong Lisong. Effect of poly(vinyl acetate)(PVAC) on thermal behavior and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) / poly(propylene carbonate)(PHB / PPC) blends[J]. *Collid Polym Sci*, 2005,284(2):167-174.
- [3] 钱薇,李颖,王霞,等. 聚丙烯对 SEBS 弹性体的改性作用与结晶行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014,30(4):50-54.
Qian Wei, Li Ying, Wang Xia, et al. Crystallization behaviors of polypropylene in SEBS elastomer compounds[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014,30(4):50-54.
- [4] Qiu Zhaobin, Yan Chunzhu, Lu Jiaoming, et al. Miscible crystalline / crystalline polymer blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(butylene succinate-co-butylene adipate): spherulitic morphologies and crystallization kinetics[J]. *Macromolecules*, 2007,40(14):5 047-5 053.
- [5] Wang Tianchang, Wang Haijun, Li Huihui, et al. Banded spherulitic structures of poly(ethylene adipate), poly(butylene succinate) and in their blends[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009,11(10):1 619-1 627.
- [6] Wang Tianchang, Li Huihui, Wang Feng, et al. Morphologies and deformation behavior of poly(vinylidene fluoride) / poly(butylene succinate) blends with variety of blend ratios and under different

preparation conditions[J]. Polym Chem., 2011, 2(8):1 688-1 698.

- [7] Gao Min, Ren Zhongjie, Yan Shouke. An optical microscopy study on the phase structure of poly(l-lactide acid) / poly(propylene carbonate) blends[J]. J Phys Chem, Part B: 2012, 116:

9 832-9 837.

- [8] Yoo E S, IM S S. Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC[J]. J Polym Sci., Part B: Polym Phys., 1999, 37(13):1 357-1 366.

帝斯曼推出 Stanyl® For Tii™材料用于小米 4 手机天线隔断条

作为全球生命科学与材料科学领先企业,荷兰皇家帝斯曼集团日前推出 Stanyl® For Tii™高性能聚酰胺产品,被中国智能手机领域的创新企业北京小米科技用作小米 4 手机的金属边框天线隔断条。Stanyl® For Tii™高性能聚酰胺产品之所以成为小米科技的最终选择,得益于该材料优异的机械性能、无与伦比的高流动性、出众的颜色稳定性、极佳的耐化学品性,以及帝斯曼研发团队强有力的技术支持。

采用金属边框设计是当前高端手机时尚、质感、坚固的重要特征。金属边框手机面对的一大挑战是兼顾美学设计的同时,实现信号的可靠释放与接收。塑料隔断条是解决这一问题的有效途径。天线隔断条作为手机的外观件,所选用的材料不仅要满足手机结构件的机械性能要求,还要求具有优异的流动性、在高温加工与化学品处理过程中优异的颜色稳定性等。在小米 4 手机天线隔断条测试的多种竞争材料中,帝斯曼的 Stanyl For Tii XS85 作为唯一符合全部性能要求的材料而成为小米科技的最终选择。

小米 4 手机采用金属边框,其天线隔断条的应用与加工制造过程中,对所用材料有以下性能要求:

- 因为隔断条两端的金属是完全断开的,需要依赖塑料件把它们连接在一起,对材料的强度和韧性都有很高的要求,要求拉拔不能断,落摔不能裂。
- 隔断条和金属件之间有抓紧结构,但通道非常狭窄,要实现嵌件注射成型,对材料的流动性要求极高。
- 由于塑料隔断条是外观件,对表面质量,如颜色等要求极高。
- 最终部件要经历 80℃ ~ 100℃ 的高温制程,并在强碱溶液中进行长时间清洗,要求材料不能变色,力学性能不能下降。
- 加工后制件要经历数控加工,材料还需要抗切削液腐蚀。

Stanyl For Tii 具有优异的尺寸稳定性,高温下的高刚度和高力学强度。另外,高流动性也是该系列材料的一个重要特征。

小米科技机械设计经理 Michael Li 表示:“在项目研发过程中,我们发现帝斯曼是一个很专业,反应迅速的公司,给我们的新项目很大的支持。未来,我们希望跟帝斯曼有更深入,更广泛的合作,特别是,期望可以给我们提供更丰富的先进材料技术解决方案。”

帝斯曼工程塑料业务部亚太区总裁 Ivo Lansbergen 先生对这一项目的成功给予高度认可:“小米项目体现了帝斯

曼积极拓展中国本土以及海外市场,包括为中国市场提供增值服务,以本地化研发团队服务本地市场这一战略的成功。自 1963 年开始对华贸易以来,帝斯曼始终致力于中国业务的发展,我们坚信中国拥有巨大发展机遇。”(中塑在线)

帝斯曼与新和成组建合资公司

全球领先的生命科学与材料科学企业荷兰皇家帝斯曼集团宣布将与浙江新和成股份有限公司组建一家合资公司,主要从事高性能聚苯硫醚(PPS)改性材料的生产和市场开发。凭借 Stanyl® 聚酰胺 46 和 Stanyl® For Tii™聚酰胺 4T,帝斯曼在高性能工程塑料领域享有领导地位,而 PPS 改性材料的加入将进一步提升帝斯曼在该领域的产品实力。合资公司的所有销售事宜(包括中国地区)将由帝斯曼的营销团队负责,以 Xytron™ PPS 的商标进行销售。

该合资公司定名为帝斯曼新和成工程塑料(浙江)有限公司,位于中国浙江,其中帝斯曼持有 60% 股份,新和成持有 40% 股份。合资公司将以新和成生产的 PPS 树脂为基料,生产一系列高性能工程塑料。对于协议中的具体财务细节和新公司的产能等信息,合作双方未予以公开。新公司的产品将主要面向汽车、电气电子及工业领域的应用。

该交易尚须通过有关部门的反垄断审批和其他审批,有望在数月内完成。

新和成承诺,其既有的浙江工厂将为此次合作长期供应 PPS 树脂。该工厂将利用其成熟技术,为改性材料提供优质的基料。新和成还将现有的改性材料产能注入该合资企业。而帝斯曼方面则将提供其在应用开发和材料科学方面长期积累的专业知识,并通过其遍布全球的客户网络支持新产品的推广。

帝斯曼工程塑料总裁 Roelof Westerbeek 表示:“新合资企业将帮助帝斯曼实现发展战略,同时将为我们的性能塑料产品系列提供更多支持,使其成为公司增长的关键动力。PPS 与我们目前的系列材料契合度很高,尤其能帮助我们为重点市场的客户提供全面的解决方案,特别是在汽车、电气电子等领域。PPS 已在各个行业成功应用多年,未来发展前景广阔,我们非常乐意将其展示给新老客户。相信 PPS 产品的推出将受到全球主要客户的热烈欢迎,从而进一步巩固帝斯曼作为首选材料解决方案供应商的地位,同时也将使我们目前的产品线更完善。”

帝斯曼中国区总裁蒋惟明表示,帝斯曼很高兴能与新和成这样有实力的伙伴建立合作。新和成在开发 PPS 等新型聚合物方面拥有强大的技术基础和能力。这一重大举措也彰显了帝斯曼对中国市场的承诺,希望通过与本土企业合作推动中国市场的长期发展。(塑料新闻中国)