

高低分子量聚环氧乙烷及其共混物的冷结晶行为研究

李 丽

(菏泽学院化学化工系, 菏泽 274015)

摘要:通过溶液共混法制备了不同重量比的相对分子质量为 10000g/mol (10k) 和 200000g/mol (200k) 的聚环氧乙烷(PEO)的共混物, 并利用偏光显微镜(POM)、广角 X 光衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)研究了 PEO 及其共混物的冷结晶现象。结果表明, PEO 共混物在冷结晶的过程中, 偏光显微镜图中同一球晶的内外部分亮度不同, 即形成内外双折射明显的球晶, 研究发现这种现象并不是因为晶型变化引起的, 推断是由于共混物在淬冷后升温至 20℃ 的过程中就开始结晶, 低温形成的片晶较薄, 在 20℃ 等温结晶时形成的片晶较厚, 厚度的差别导致了双折射现象。共混物中分子量为 200k 的 PEO 提供了结晶成核点, 10k PEO 起到了溶剂化作用, 有利于晶体的成核与生长, 所以共混物中大球晶出现的比例比纯物质高。而且随着共混物中 10k PEO 含量的增加, 升温过程中样品结晶的比例增大, 球晶中暗处的半径增大。

关键词:聚环氧乙烷; 共混物; 冷结晶; 双折射

聚环氧乙烷(PEO)作为一种生物可降解树脂材料, 是聚醚类物质的重要组成部分, 具有毒性低, 水溶性良好, 容易加工成型等特点, 可用于化妆品添加剂、涂料增稠剂、润滑剂、絮凝剂、抗静电剂等方面, 在学术及工业领域都被广泛关注。由于其分子结构简单, 结晶度高, 易于观察, 常被用作研究聚合物结晶的模型材料^[1~5], 如研究聚合物结晶时分子链折叠、结晶动力学、片晶增厚等问题。但目前对不同重量比高低分子量 PEO 共混结晶研究非常少^[6,7], 尤其是其冷结晶问题。高低分子量的 PEO 自相容性非常好, 二者共混可以在性能上互补, 在工业和学术上都有研究价值。本文通过溶液共混法制备不同重量比的高低分子量 PEO 共混物, 通过 POM、XRD、AFM 等手段研究其在冷结晶条件下的结晶问题, 探讨冷结晶形貌的不同, 以期待为制备高性能的 PEO 共混物奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验仪器

德国 CARL ZEISS 偏光显微镜 Axioskop 40 APol 及英国 Linkam 冷热台; Agilent 5500 型原子力显微镜; 日本理学公司(Rigaku) D/MAX 2500 VB2 +/PC 型广角 X 射线分析仪(Cu 靶 K, 波长 $\lambda = 0.154\text{nm}$, X-ray, 电压 45kV, 电流 200mA), 扫描速度 5deg/min, 扫描范围 5~50deg; 精密电子天平, BS124S, 北京赛多利仪器系统有限公司; 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。

1.2 样品制备及试剂

聚环氧乙烷(PEO) $M_w = 200000\text{g/mol}$ (200k) 和 $M_w = 10000\text{g/mol}$ (10k) 均由 Aldrich 公司提供。PEO 在使用前先用正己烷和乙醇提纯, 10k 和 200k 的 PEO 共混物使用三氯甲烷作为共溶剂, 分别配制成重量比为 30/70、50/50、70/30 (文中所有重量比均为 10k/200k), 溶液总浓度为 10mg/mL 的均匀溶液。通过溶液浇铸和溶液旋涂制备的样品在干燥后加热到 80℃ 保持 3min, 然后迅速放入液氮中淬冷, 样品取出后在 20℃ 保温 20min。

三氯甲烷、无水乙醇、正己烷均为分析纯, 由国药集团化学试剂北京有限公司生产。

2 结果与讨论

图 1 给出了 PEO 及其共混物的冷结晶偏光图,在图中我们发现,纯的 PEO 冷结晶偏光图没有发生双折射现象,而 10kPEO 与 200kPEO 共混后,冷结晶处理会出现双折射现象。共混物冷结晶时形成内外双折射明显的球晶,是因为 PEO 的玻璃化转变温度大约在 -65°C ^[8],低温下链段就可以蛇形运动,淬冷后在 -65°C 至 20°C 的温度间,共混物链段运动,已经开始结晶,但低温结晶部分,过冷度大,生长速率快,结晶不完善,形成的片晶比较薄;当升温至 20°C 后,继续结晶的部分片晶厚,高温结晶形成的晶体更完善,因此同一球晶中出现了两种不同的折射度,球晶中颜色较暗的部分是淬冷后升温至 20°C 的过程中形成的,而颜色较亮的部分是在 20°C 等温结晶时形成的。图 2 中给出了重量比 70/30 的共混样品在不同热处理条件下的熔融曲线,发现淬冷样品比常规样品的熔融开始的温度低。一般情况下,聚合物的熔点与片晶厚度成正比,淬冷样品熔融开始的温度低,说明样品结晶时生成了一些片晶厚度薄的晶体,即淬冷后升温至 20°C 过程中形成的晶体。此外,仔细观察图 1,还可以发现纯 PEO 球晶没有发生双折射现象,是因为 10kPEO 在低温下成核困难,200kPEO 虽然成核容易,但是链段运动困难,而样品从液氮中淬冷取出升温至 20°C 是十分快速的,纯 PEO 来不及完成晶体的成核和生长过程,所以纯 PEO 结晶较晚,开始结晶的温度已经接近 20°C ,片晶厚度变化小,从偏光显微镜图上观察不出双折射现象。

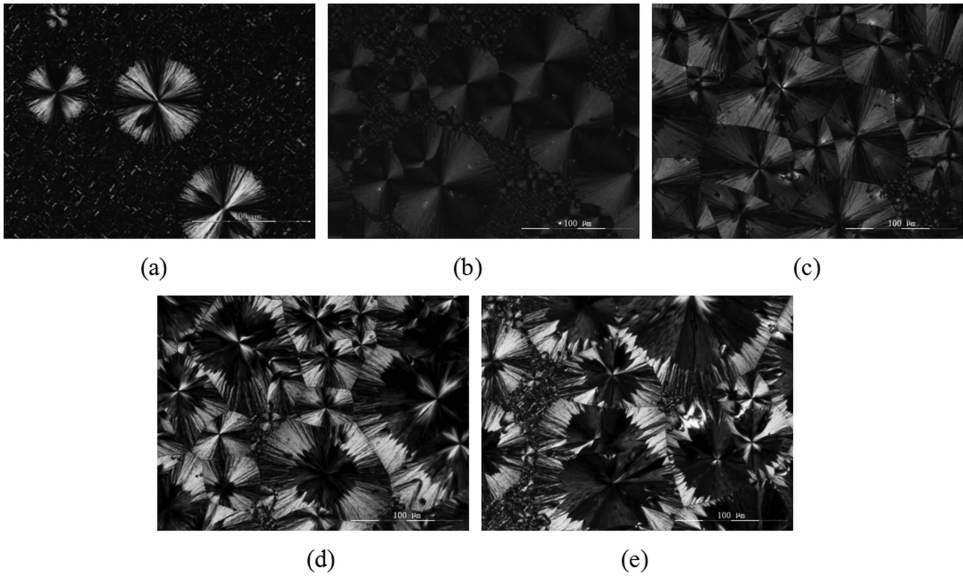


图 1 聚环氧乙烷及其共混物的冷结晶偏光显微镜照片
图(a)、(b)、(c)、(d)、(e)分别为 10k、200k、30/70、50/50、70/30 的偏光图。

Figure 1 Optical micrographs of spherulitic morphology of pure PEOs and their corresponding blends after cold crystallization
(a), (b), (c), (d) and (e) are figures of 10k PEO, 200k PEO, 30/70PEO, 50/50PEO, 70/30PEO, respectively.

从图 1 中还可以发现,PEO 共混物冷结晶处理后大球晶的比例明显高于纯 PEO 大球晶的比例。这是因为聚合物结晶由成核和生长两部分组成,共混物中 200kPEO 链段密度涨落剧烈,易于成核,10kPEO 动力学生长系数高和扩散限制度小,10kPEO 在共混物中可以起到溶剂化作用,使共混物的扩散能力增加,链段运动比纯 200kPEO 更容易,更利于分子链折叠排列成规整晶体;二者相互结合,200kPEO 提供了成核点,10kPEO 促进了晶体生长,共同导致共混物结晶在升温过程中成核点出现的时间比 10kPEO 早,晶体生长速率又比 200kPEO 快,所以共混物中出现大球晶的比例高。

共混物中高低分子量 PEO 的组成比例不同,共混物冷结晶得到的球晶形貌也有差别。通过对比图 1 中(c)(d)(e)三张图片可以发现,随着 10kPEO 组分的增加,球晶中黑色区域半径增加,即样品在升温

过程中的结晶比例增加。这是由于共混物中 200kPEO 提供了成核点后,升温过程中的球晶半径能达到多大,主要依赖于晶体的生长,即形成晶核后扩散成为影响结晶的主要因素。当共混物中 10kPEO 组分含量增加时,溶剂化作用使分子链流动性增强,晶体生长速率增加,所以升温过程中形成的晶体的半径增大。

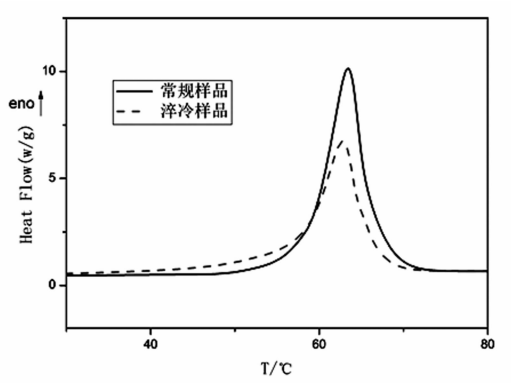


图 2 重量比 70/30 的 PEO 共混物熔融过程 DSC 曲线

常规样品热处理过程为:在 90℃保温 3min,以 30℃/min 快速降温至 20℃,保温 20 分钟,然后以 10℃/min 升温至 90℃;
淬冷样品热处理过程为:在 90℃保温 3min,放入液氮淬冷,取出后在 20℃保温 20min,然后以 10℃/min 升温至 90℃。

Figure 2 DSC thermograms of PEO blends whose weight ratio of 10k/200k is 70/30

The normal samples were heated to 90℃ for 3min and cooled at a rate of 30℃/min down to 20℃ for 20min, then were heated to 90℃ at a rate of 10℃/min; the quenching sample were heated to 90℃ for 3min and put into liquid nitrogen, then were heated to 90℃ at a rate of 10℃/min.

纯的 PEO 有单斜和三斜两种晶型^[9],二者的熔点有差别,接下来我们将研究共混后冷结晶出现双折射现象是否与晶型变化有关。图 3 中给出了重量比 70/30 的 PEO 共混物冷结晶后熔融时的偏光图,从图中看到随着温度的升高,球晶的亮处和暗处同时变暗,最后同时消失,说明二者的熔点温度非常接近,也间接证明共混物的冷结晶过程中并没有生成两种晶型。图 4 是 PEO 及其共混物的 XRD 图,最强峰均出现在扫描角 19°和 23°,19°对应的是(120)晶面,23°对应的是(032)(112)晶面^[10]。图 4 中 PEO 及其共混物的 XRD 图没有出现有区别的峰,出现峰值的 2θ 角基本一致,证明其在冷结晶过程中没有发生晶型的变化,而且共混物与纯物质生成的晶型相同。排除了晶型对共混物冷结晶双折射现象的影响,间接的支持了上文中对 PEO 共混物冷结晶偏光图双折射现象的解释。

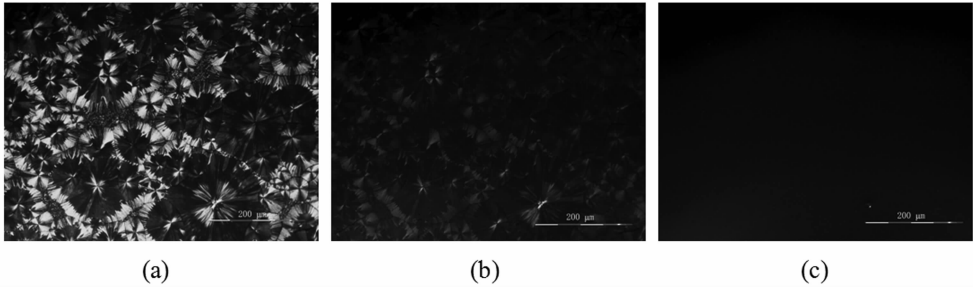


图 3 重量比为 70/30 的 PEO 共混物熔融过程的偏光显微镜照片

Figure 3 The melting process of PEO blends whose weight ratio of 10k/200k is 70/30

图 5 中可以清晰地看到重量比 70/30 的 PEO 共混物的球晶形貌图,共混物球晶高度从中间向四周逐渐增高,然后保持一定高度,在球晶边缘又变低,而且球晶中心部位粗糙。根据 Hoffman-Lauritze 理论,高分子熔体结晶就是分子链不断折叠进入晶区表面的过程。当 PEO 共混物从液氮中取出后,在升温

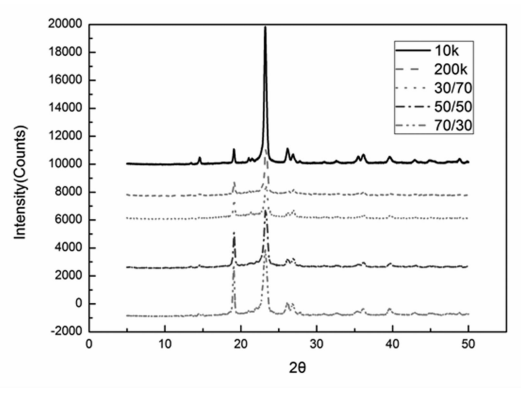


图 4 冷结晶处理的 PEO 及其共混物的 XRD 谱图

Figure 4 X-ray diffractions of cold crystallization of pure PEOs and their corresponding blends

至 20℃ 的过程中就开始结晶,此时结晶温度低,即过冷度高,此时晶体的分子链的沉积速率远大于晶体侧向生长速率,沉积在基底上的链段没有时间进行侧向生长,因此形成的球晶厚度薄,生长面非常粗糙。随着结晶温度的升高,分子链的沉积速率逐渐减小,晶体侧向生长速度逐渐增大,晶体侧向生长时间越来越充足,所以 AFM 中球晶的厚度逐渐增厚。当结晶温度达到 20℃ 时,结晶温度不再变化,球晶厚度就基本保持一致,球晶表面相对变光滑。当球晶继续生长,到球晶边缘处时,由于原料的缺失球晶厚度才又变薄。

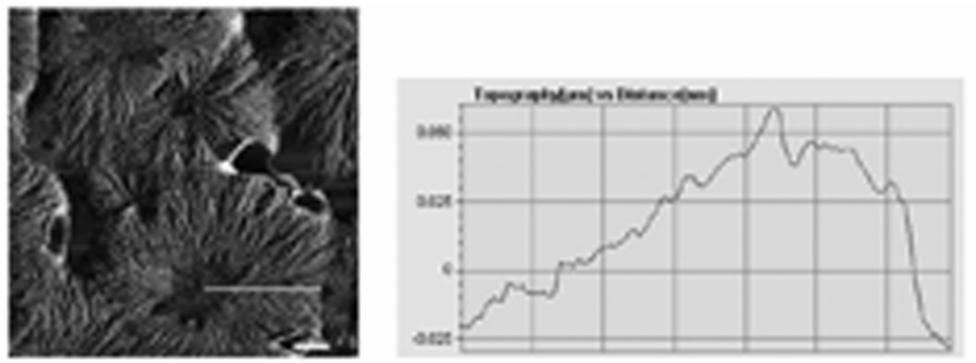


图 5 重量比为 70/30 的 PEO 共混物冷结晶样品的 AFM 相图及高度曲线

Figure 5 AFM phase image and height curve of PEO blends with weigh ratio 70/30

3 结论

通过对 PEO 及其共混物的冷结晶研究,可以得到以下结论:

(1)PEO 共混物在冷结晶处理后,偏光图上显示出内外双折射明显的球晶,而纯 PEO 球晶没有出现这种现象。PEO 共混物出现双折射并不是发生了晶型的转变,而是共混物在升温至 20℃ 的过程中就发生了结晶现象,此时结晶温度低,形成的球晶片晶厚度薄,当 20℃ 时,形成的片晶厚度较厚,厚度的差别导致了偏光图中的球晶出现双折射现象。纯 PEO 没有明显的双折射现象,是因为 10kPEO 成核困难,200kPEO 生长困难,二者开始结晶的温度较高,生成的片晶较厚,与 20℃ 等温结晶时形成的片晶厚度差别不大,所以同一球晶没有明显的双折射现象;

(2)PEO 共混物冷结晶偏光图中大球晶所占的比例比纯 PEO 比例高,这是因为共混物中 200kPEO 提供了成核点,10kPEO 起到了溶剂化作用,二者相互结合,非常有利于球晶的形成,在较低温度就开始成核生长,能得到大的球晶;

(3)PEO 共混物的组成也影响着其自身的结晶形貌,随着 10kPEO 含量的增加,溶剂化作用使分子链流动性增强,晶体生长速率增加,所以升温过程中形成的晶体的半径增大,即球晶中暗色区域的半径增大。

参考文献:

[1] Cheng S Z D, But H S, Wunderlich B. Polymer, 1988, 29(4): 579~583.
[2] Cheng S Z D, Zhang A, Barley J S, Chen J H, Habenschuss A, Zsack P R. Macromolecules, 1991, 24(13): 3937~3944.
[3] Wang H J, Schultz J M, Yan S K. Polymer, 2007, 48(12): 3530~3539.
[4] Zhai X, Zhang G, Ma Z, Tang X, Wang W. Macromol Chem Phys, 2007, 208(6): 651~657.
[5] Huo H, Guo C X, Zhou J J, Zhao X X. Colloid Polym Sci, 2014, 292(4): 971~983.
[6] Balijepalli S, Schultz J M, Lin J S. Macromolecules, 1996, 29(20): 6601~6611.
[7] Li L, Liu J T, Ren Z J, Yan S K. Chin J Polym Sci, 2014, 32(9): 1199~1209.
[8] Ratna D, Abraham T, Karger-Kocsis J. Macromol Chem Phys, 2008, 209(7): 723~733.
[9] Takahashi Y, Tadokoro H. Macromolecules, 1973, 6(5): 672~675.
[10] Zhang J F, Yang, D Z, Xu F, Zhang Z P, Yin R X, Nie J. Macromolecules, 2009, 42(14): 5278~5284.

Cold Crystallization of High and Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Blends

LI Li

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

Abstract:The disproportionately high and low molecular weight PEO blends were prepared by dissolving the two components in chloroform and then volatilizing the solvent. The cold crystallization of PEO and their blends were characterized by POM, XRD and AFM. The results show that PEO blends spherulites have birefringence. The reason is not the change of crystal type, but the thickness of the PEO lamellae are thin which crystallized during the heating process, while the lamellae are thick when crystallized at 20℃. It is the difference in lamellae thickness cause the brightness layered. The 200k PEO serve as nucleus, the 10k PEO play a role of solvent in blends. So the appearance ratio of big spherulites in blends is higher than the pure PEO. The radius of dark area increase as the ratio of 10k PEO increase in blends.

Key words:Poly(ethylene oxide); Blend; Cold crystallization; Birefringence