

辐射交联聚己内酯的非等温结晶动力学研究

朱光明¹ 许硕贵² 费敬银¹ 秦瑞丰¹ 梁国正¹

¹ (西北工业大学应用化学系 西安 710072)

² (第二军医大学长海医院 上海 200433)

摘要 研究 γ 辐照对聚己内酯 (Polycaprolactone, PCL) 非等温结晶行为的影响, 利用 Ozawa 方程和莫志深方法对辐射交联 PCL 的非等温结晶过程进行了分析。结果表明, 辐射交联 PCL 的结晶过程为异相成核的单轴生长模式, 结晶速率变快, 结晶度也有所增加。辐射对 PCL 的结晶过程影响较复杂, 低剂量时, 结晶活化能随剂量的增加而下降, 更高剂量时, 结晶活化能随剂量反而升高, 由 Kissinger 方程计算出的结晶活化能为 54—64 kJ/mol。

关键词 聚己内酯, 辐射交联, 非等温结晶行为, 动力学

中图分类号 O63

聚己内酯 (Polycaprolactone, PCL) 是一种半结晶性的聚合物, 它的强度、模量、降解性、加工工艺等许多性能在很大程度上都和其结晶度的高低有十分密切的关系。辐射交联 PCL 在结晶熔点以上温度拉伸定型后, 具有形状记忆效应^[1]。形状记忆温度和 PCL 的结晶熔点直接关联; 而形变的储存和 PCL 的结晶度密切相关。因此, 研究 PCL 的结晶行为对于控制材料的最终性能具有十分重要的意义。

尽管等温结晶过程的研究比较简单, 也能反映聚合物的结晶行为, 但聚合物的加工过程如挤出、注塑等都是在非等温的条件下完成的。因此, 研究

聚合物的非等温结晶过程动力学对实际生产具有更现实的指导意义, 本工作研究了辐射交联 PCL 的非等温结晶动力学行为。

1 实验材料和方法

1.1 原材料及样品的制备

PCL-H5 日本大塚公司, 重均分子量 50000。3 官能团的聚酯丙烯酸酯 (PEA) 结构式如下, $n=2-5$, 分子量在 700—1200 之间。由天津天骄化工有限公司生产。



先将 PCL-H5 与三官能团 PEA 配制成 1:20 (mol) 的母料, 然后按 PCL 中含有 2% (mol) PEA 的配比, 在 70℃ 的双辊炼塑机上, 塑炼 15min, 在不锈钢模具中热压成 2mm 厚的试片。用 PEA 和 PCL 共混的目的是为了提高 PCL 的辐射交联效率。

1.2 辐射处理

将样品封装在塑料袋中, 在限量空气的条件下用 γ 射线分别辐照 50、100、300kGy。某辐照样品添加了 2% (mol) 三官能度 PEA 的 PCL-H5, 辐照剂量为 50kGy。则标记为 T2-50。辐照源为 ⁶⁰Co 板源, 剂量率为 20kGy/h。

1.3 凝胶含量的测定

将辐照不同剂量的样品剪碎, 包于不锈钢网中, 用甲苯作溶剂, 在脂肪抽提器中加热回流 48h 以上。取出后用无水乙醇洗涤两遍, 真空烘箱 50℃ 烘干 24h。冷却至室温后称重, 得凝胶含量 (Gel%) = 凝胶重/原试样重 × 100%。不同辐照剂量样品的凝胶含量如表 1 所示。

Table 1 The gel content of samples after different doses of γ -ray irradiation

Samples	H5-0	T2-50	T2-100	T2-300
Gel%	0	28.3	36.5	45.8

第一作者: 朱光明, 男, 1963 年 1 月出生, 1987 年在兰州大学获硕士学位, 应用化学专业, 教授

收稿日期: 初稿 2004-02-24, 修回 2004-04-12

1.4 DSC 分析

用差示扫描量热仪 (DSC, 美国, TA Instrument, 2910 型) 研究辐射交联 PCL 的非等温结晶行为。样品用量为 8—10mg。为消除热历史的影响, 先将样品以 10°C/min 升温到 80°C, 恒温 10min, 然后用高纯液氮分别以 2.5、5、10、20°C/min 的速度冷却到 -40°C, 记录从 80°C 至 -40°C 的降温扫描曲线。

绝对结晶度按比熔融热焓法计算:

$$X_c = \int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT / \Delta H_{m,c}$$

相对结晶度按下式计算:

$$X_t = \int_{T_0}^T (dH_c / dT) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT$$

式中, H_c 为 DSC 分析所给出的熔融焓, T_0 为开始结晶的温度, T_∞ 为结晶完成时的温度。 $\Delta H_{m,c}$ 为 100% 结晶 PCL 的熔融焓, 依据文献[2]报道的数值 139.5J/g 来计算。

2 结果与讨论

2.1 辐射交联 PCL 的非等温结晶动力学基本参数

研究了添加 2%mol 三官能团 PEA、辐照至不同剂量的 PCL 样品的非等温结晶过程。图 1a—1d 是不同辐照剂量 PCL 样品的非等温冷却结晶过程的 DSC 扫描曲线。由其得到的不同辐射交联程度样品的非等温结晶动力学参数列于表 2。

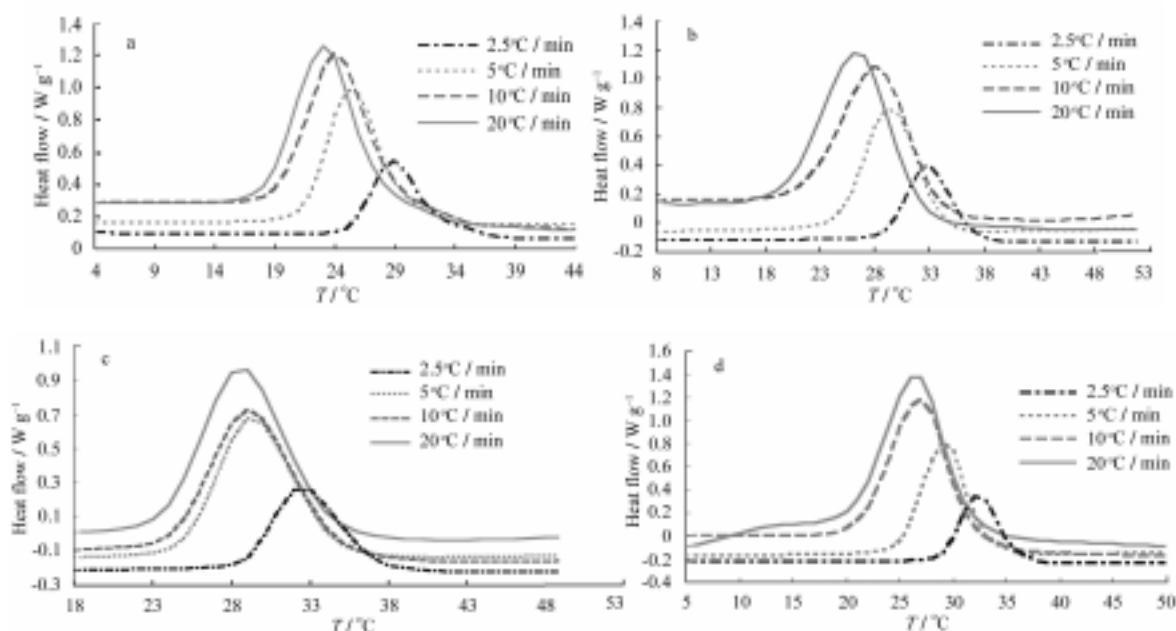


Fig.1 DSC curves of a. H5-0, b. T2-50, c. T2-100, d. T2-300 at different cooling rates

从表 2 和图 1a—1d 可以看出: (1) 随着降温速率加快, 冷却结晶峰温 (T_p) 朝着低温方向移动。因为随着降温速率的加快, 聚合物分子链折叠进入晶区的速度跟不上温度下降的速率, 聚合物需要更大的过冷度才能结晶。(2) 随着冷却速率的加快, 结晶度也略有降低。这是由于温度较低时, 分子链的运动排列慢于降温而冻结, 形成不完整结晶, 晶体缺陷也较多, 所以造成结晶度稍低。(3) 就不同辐照剂量的 PCL 样品来看, 在同一降温速率时, 未经辐照的 PCL 的结晶峰温比较低, 而辐照样品的结晶峰温比较高, 这说明辐射交联聚己内酯的结晶要比未交联的容易。(4) 在相同降温速率条件下, 辐

射交联 PCL 的结晶度也比纯 PCL 的结晶度有所提高。

辐射交联聚己内酯在冷却结晶过程中, 其交联网络不能熔融, 起到了异相成核剂的作用, 晶胚容易形成, 所以在较高的过冷温度下即可结晶。而未经辐照的 PCL, 纯度较高, 异相成核的几率较小, 而均相成核的速率较慢, 要在更低的过冷温度下才能结晶, 所以, 其结晶峰温比辐射交联样品要低。异相成核速率快, 但形成的晶体颗粒较小; 均相成核速率慢, 但形成的晶体颗粒较大; 这在对辐射交联聚己内酯的晶体形态研究中也得到了证实。

Table 2 The nonisothermal crystallization parameters of PCL with different radiation dose

	$Q / ^\circ\text{C min}^{-1}$	T_p / K	$(1/T_p)\times 10^3$	$\text{Log}(Q/T_p^2)$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	$X_c / \%$
PCLH5-0	-2.5	301.93	3.31	-4.56	58.21	41.73
	-5	299.57	3.34	-4.25	58.2	41.58
	-10	297.24	3.36	-3.95	55.79	40.00
	-20	296.26	3.38	-3.64	55.07	39.48
PCL-T2-50	-2.5	305.94	3.27	-4.57	61.39	44.01
	-5	302.55	3.30	-4.26	61.15	43.84
	-10	301.17	3.32	-3.96	59.22	42.45
	-20	299.45	3.34	-3.65	58.45	41.90
PCL-T2-100	-2.5	305.63	3.27	-4.57	59.81	42.87
	-5	302.5	3.30	-4.26	59.21	42.44
	-10	302.25	3.31	-3.96	58.91	42.23
	-20	300.77	3.31	-3.66	57.26	41.05
PCL-T2-300	-2.5	305.52	3.27	-4.57	60.98	43.71
	-5	302.34	3.30	-4.26	59.74	42.82
	-10	301.00	3.32	-3.96	59.55	42.69
	-20	299.65	3.34	-3.65	58.89	42.22

Q: cooling rates; T_p : peak temperature of crystallization

2.2 辐射交联 PCL 非等温结晶过程的 Ozawa 分析

用来描述聚合物结晶动力学的经典理论是 Avrami 的温结晶动力学方程^[3]：

$$1-X_t = \exp(-kt^n) \tag{1}$$

式中， X_t 为相对结晶度， k 是与温度有关的速率常数； n 为 Avrami 指数，与成核机制和结晶形态有关。

Ozawa^[4]考虑到降温速率 Q 对聚合物动态结晶的影响，于是在 Avrami^[3]温结晶动力学方程的基础上发展了由非等温过程求解动力学参数的方法。按 Ozawa^[4]理论，对于给定温度 T 时的结晶分数 X_t 与降温速率 Q 有如下关系：

$$-\ln[1-X_t] = k(T)/Q^m \tag{2}$$

式中， $k(T)$ 和 m 分别是结晶速率常数和 Ozawa 时间指数。从式（2）可以得到

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln k(T) - m \ln Q \tag{3}$$

由 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln Q$ 作图可得一直线，由直线的截距和斜率可分别求得 $k(T)$ 和 m 。从 m 值的大小可以推断结晶的生长方式，如在设定的不同温度 T 求得的 m 值相同，则说明结晶机制没有变化。

当含有明显的次级结晶过程时，Ozawa 图将偏离直线。

不同交联度的 PCL 的相对结晶度随温度的变化曲线分别示于图 2a—2d。从这些曲线可以更明显地看出，降温速率越慢，PCL 的相对结晶度随温度的变化曲线越陡峭，结晶温度范围较窄；降温速率越快，相对结晶度随温度的变化曲线趋缓，结晶温度范围变宽。这也是由于在降温速率较低条件下，PCL 分子链容易折叠排列形成结晶，而降温速率较快时则不利于分子链的折叠排布，所以要达到相同的结晶度，需要较大的过冷度。

从上述曲线可以得到同一温度、不同降温速率条件下的相对结晶度数据，依据 Ozawa 方程 $\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln k(T) - m \ln Q$ ，作 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln Q$ 的关系曲线，如图 3a—3d 所示。从这些图可以看出，不同交联度的 PCL 样品的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln Q$ 的关系基本上都为直线，说明 PCL 的非等温结晶动力学过程符合 Ozawa 关系。从直线的斜率可以得到 Ozawa 指数 m ，其值都接近于 1。Ozawa 指数与聚合物结晶成核的机理和生长方式有关，等于结晶生长的空间维数和成核过程的时间维数之和。异相成核以外来的杂质、未完全熔融的残余结晶聚合物或容器壁为中心，吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。因而异相成核与时间无关，其

时间维数为零。不同交联度的聚己内酯的 Ozawa 指数接近 1, 说明它们在给定的温度范围内非等温结晶时, 主要是异相成核一维生长, 这与 PCL 辐射交

联后有许多不熔的交联网络、较多的分子链末端及催化剂残留等因素有关。

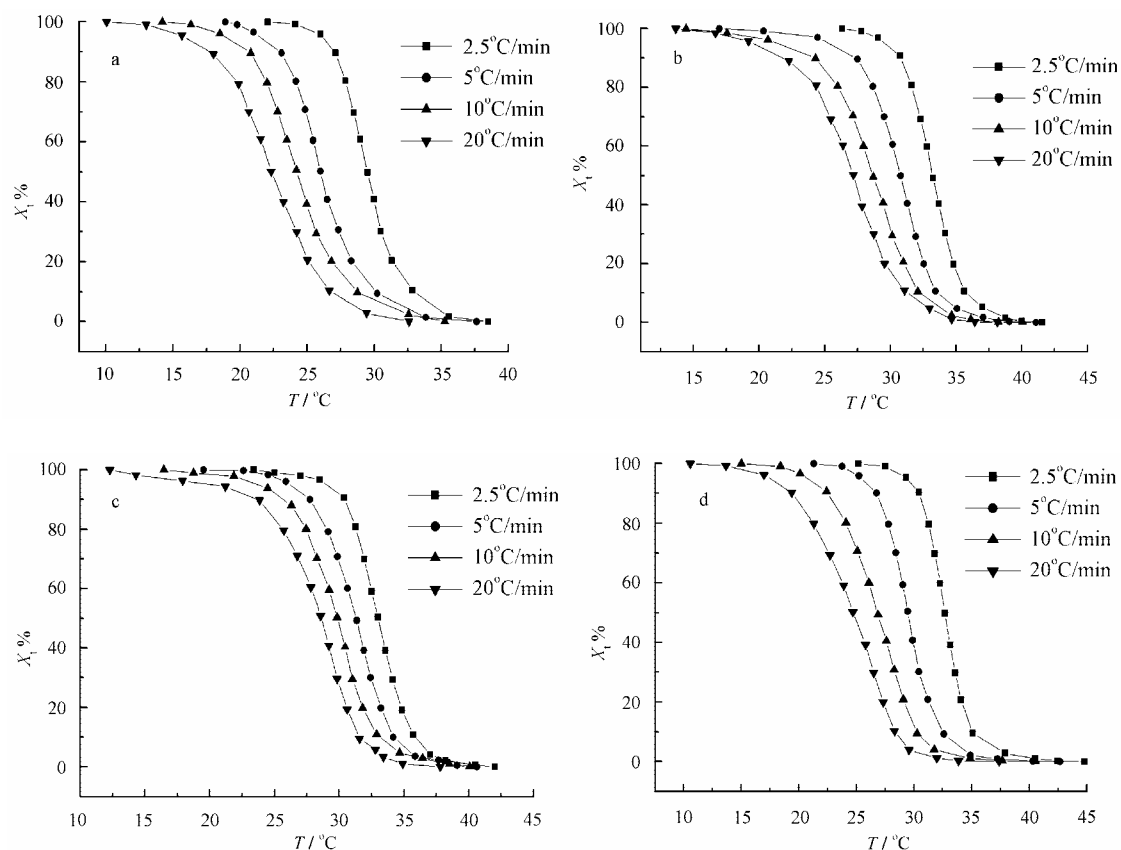


Fig.2 The effects of cooling rates on relative crystallinity of a. PCL-H5, b. T2-50, c. T2-100, d. T2-300

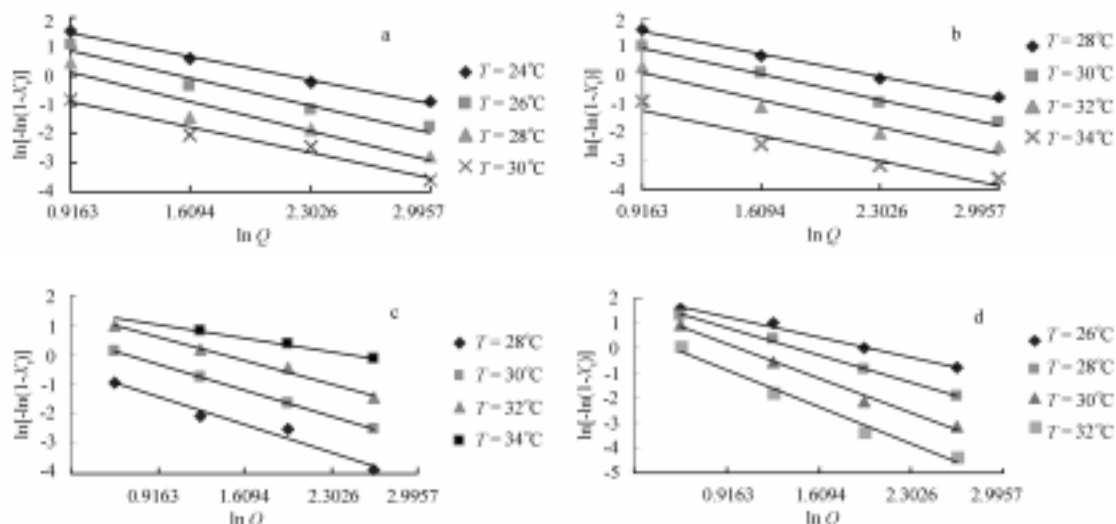


Fig.3 The Ozawa analysis of a. PCL-H5-0, b. T2-50, c. T2-100, d. T2-300

2.3 辐射交联 PCL 非等温结晶过程的莫志深分析

我国学者莫志深, 刘志平等^[5,6]考虑了非等温结晶过程中结晶时间与温度的关系:

$$t = (T_0 - T) / Q \quad (4)$$

式中, T 为 t 时刻的温度, T_0 为结晶开始 ($t=0$) 时的温度。于是, 将 Avrami 方程与 Ozawa 方程结合, 得到了如下关系:

$$\log Q = \log F(T) - a \log t \quad (5)$$

式中, $a=n/m$, $F(T) = [k(T)/k]^1/m$, 在数值

上等于单位时间内体系达到给定结晶度所需要的降温速率，具有明确的物理和实际意义。

样品在 t 时刻的相对结晶度 X_t 可由 DSC 曲线中 t 时刻之前的积分面积与总结晶峰面积相比得到。

因此，相对结晶度随时间的变化如图 4a—4d 所示。从这些图中可以直接得到样品的总结晶时间。可以看出，随着降温速率的增加，结晶时间变短。

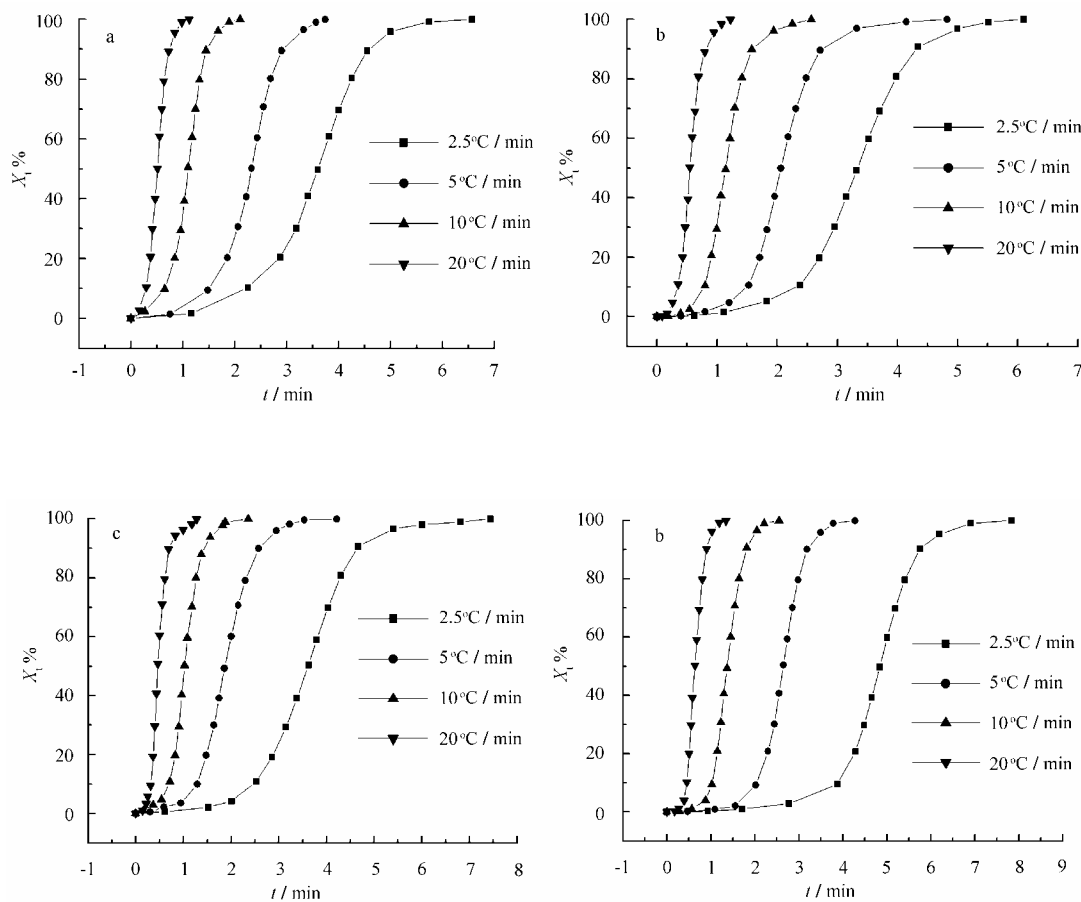


Fig.4 The change of relative crystallinity of a. H5-0, b. T2-50, c. T2-100, d. T2-300 with time at different cooling rates

从相对结晶度与时间的曲线上读出相对结晶度分别为 20%、40%、60%、80% 时所对应的时间，按式 (5) 以冷却速率 Q 的对数对结晶时间 t 的对数作图，可得到斜率为 $-a$ ，截距为 $\ln F(T)$ 的直线，如图 5a—5d 所示。从这些图可以看出， $\ln Q$ 与 $\ln t$ 的关系基本呈直线，说明可以用莫志深方法来求得辐射交联 PCL 非等温结晶时的动力学参数，所得 $F(T)$ 与 a 值列于表 3 中。在同一结晶度时，若样品 $F(T)$ 值越大，则说明该结晶过程困难，结晶速率低，单位时间内达到该结晶度所

需的冷却速率就越大。表 3 的数据显示，所有样品的 $F(T)$ 值均随结晶度的升高而增大，这说明随着结晶的生成，限制了分子链的运动，要生成更多的结晶变困难了。不同交联度的 PCL 的 $F(T)$ 值在 50、100kGy 时，有降低的趋势，这可能是由于降解后生成的链端增多，交联结构也提供了更多的晶核，使结晶变容易了。剂量在 300kGy 时，生成交联网络更密，交联网络限制分子链运动的因素起主导作用， $F(T)$ 值变大，结晶速率变慢。

Table 3 The nonisothermal crystallization kinetic parameters of radiation crosslinked PCL from Mo's analysis

	H5-0		T2-50		T2-100		T2-300	
$X_t / \%$	$F(t)$	a	$F(t)$	a	$F(t)$	a	$F(t)$	a
20	8.44	0.953	8.08	1.07	7.68	1.06	10.63	0.964
40	10.12	0.965	9.98	1.14	9.00	1.03	12.38	1.01
60	11.0	0.947	11.53	1.16	10.31	1.02	13.63	1.03
80	13.10	0.987	13.82	1.19	12.59	1.09	16.42	1.10

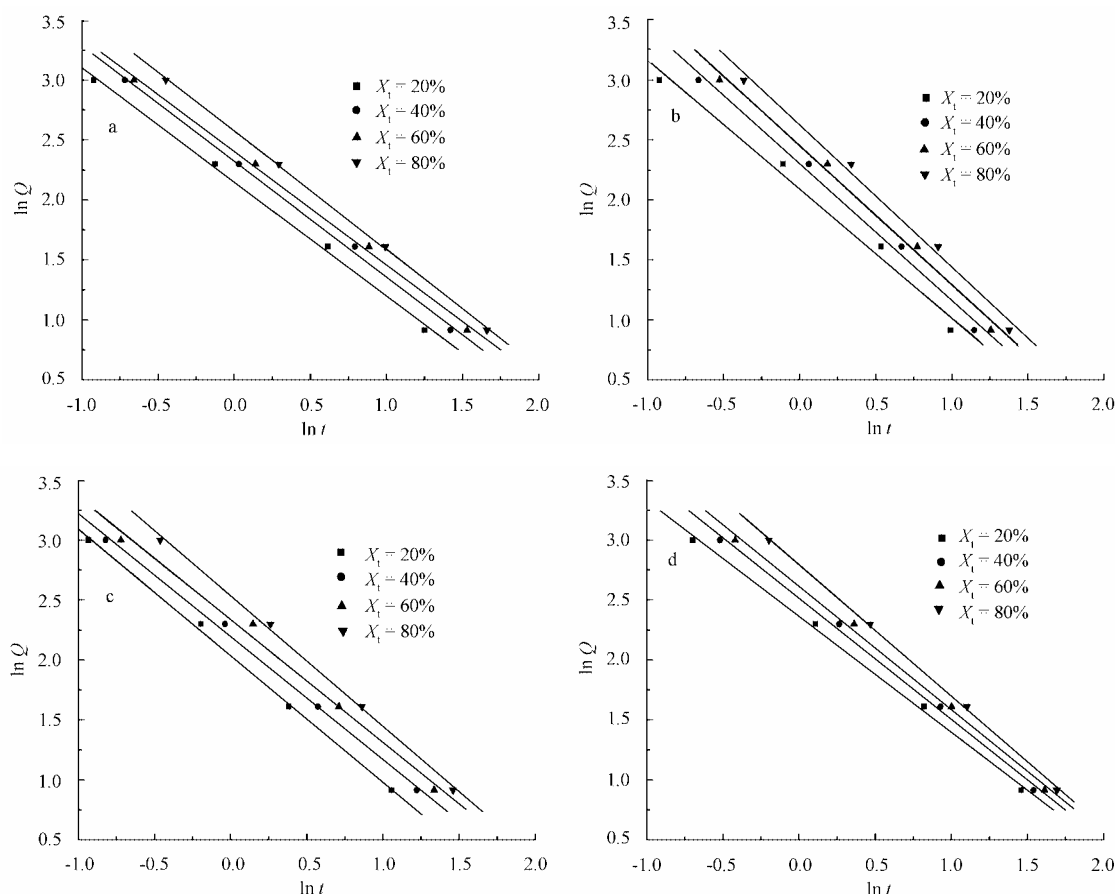


Fig.5 Linear fits of $\ln Q$ vs. $\ln t$ for non-isothermal crystallization of a. H5-0, b. T2-50, c. T2-100, d. T2-300

2.4 辐射交联 PCL 非等温结晶过程的活化能

由不同降温速率时所得到的结晶峰值温度, 利用基辛格 (Kissinger) 方程^[7]:

$$d[\log(Q/T_p^2)]/d(1/T_p) = -\Delta E/R \quad (6)$$

以 $\log(Q/T_p^2)$ 对 $(1/T_p)$ 作图, 从直线的斜率可以求得结晶活化能。式中, ΔE 为结晶活化能, R 为气体常数。不同样品的 Kissinger 关系曲线如图 6a—6d 所示。

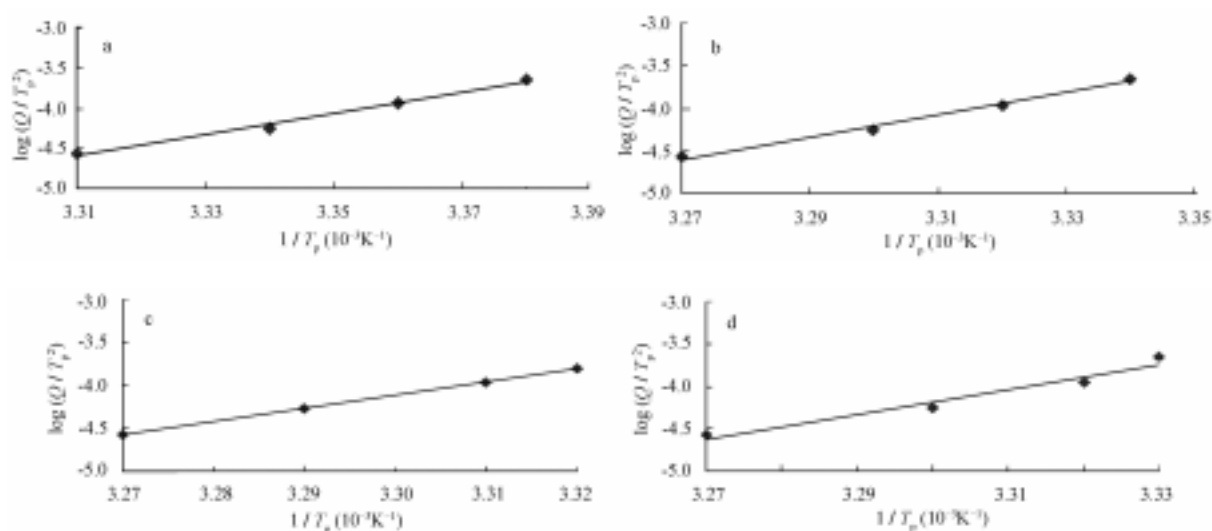


Fig.6 Kissinger plot for evaluating crystallization activation energy of a. H5-0, b. T2-50, c. T2-200, d. T2-300

从直线的斜率求得的活化能数据列于表 4。可以看出, 未交联样品的结晶活化能比交联的样品要高, 这可能是由于辐射在引起交联的同时, 也引起较多的断链反应, 使分子链变短, 反而有利于分子链的运动折叠, 增加的链端和交联结构也提供了更多的晶核, 因此活化能降低。但 PCL 的结晶活化能也并不是随着辐射剂量和交联度的增加而一直降低。辐照 300kGy 样品的活化能比辐照 50kGy 样品和 100kGy 样品的活化能要高, 规律性和 $F(T)$ 值随剂量的变化类似, 其原因也是由于更密的交联网络结构使聚合物分子链的运动排布更加困难, 所以需要更大的活化能才能结晶。

Table 4 The activation energies of nonisothermal crystallization for radiation crosslinked PCL

Samples	H5-0	T2-50	T2-100	T2-300
Dose / kGy	0	50	100	300
Gel%	0	28.3	36.5	45.8
$\triangle E$ (kJ/mol)	63.1	57.8	54.7	60.9

3 结论

辐射交联对聚己内酯的结晶速率、结晶温度等结晶行为有显著的影响, 用 Ozawa 方程和莫志深方法分析非等温条件下的 DSC 数据是有效的, 这些分析表明, 交联 PCL 的结晶过程属于异相成核的一维生长模式, 比纯 PCL 的结晶容易且结晶速率更

快。利用 Kissinger 方程可以估算出 PCL 的结晶活化能在 54—64 kJ/mol 之间, 但辐射交联对 PCL 结晶活化能的影响比较复杂, 既有交联对分子链的限制作用, 也有辐照所造成的分子链变短、端基增多等因素, 在不同的条件下, 要看那种因素的影响更大。

参考文献

1 朱光明, 梁国正, 徐前永, 等. 高分子学报, 2003, (5): 631-636
ZHU Guangming, LIANG Guozheng, XU Qianying, *et al.* Acta Polym Sin, 2003, (5): 631-636

2 Pitt C G, Chasalow F I, Hibionada Y M. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(11): 3779-3787

3 Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8(1): 212-224

4 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150-158

5 Liu T, Mo Z. Polymer Engineering Science, 1997, 37(3): 568-575

6 乔秀颖, 孙再成, 赵晓江, 等. 高分子学报, 1999, (6): 649-655
QIAO Xiuying, SUN Zaicheng, ZHAO Xiaojiang, *et al.* Acta Polym Sin, 1999, (6): 649-655

7 AN Y, DONG L, Zhizhen M O. Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics, 1998, 36(8): 1305-1312

Nonisothermal crystallization kinetics of radiation crosslinked polycaprolactone

ZHU Guangming¹ XU Shuogui² FEI Jingyin¹ QIN Ruifeng¹ LIANG Guozheng

¹(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

²(Department of Orthopedics, Changhai Hospital, The Second Military Medical University, Shanghai 200433)

ABSTRACT The nonisothermal crystallization kinetics of radiation crosslinked poly(ϵ -caprolactone) (PCL) were investigated by differential scanning calorimetry with different cooling rates. The features of crystallization process were analyzed using Ozawa equation and Mo Zhishen method developed by combining Avrami equation and Ozawa equation. The results showed that the crystal fraction and crystallization rate were related to the cross-linking degree and radiation dose, the relation between $\ln[-\ln(1-X_c)]$ and $\ln Q$ follows the Ozawa equation and the plot of $\ln Q$ vs. $\ln(t)$ follows Mo's formula. The way of crystalline growth of radiation crosslinked PCL belongs to heterogeneous nucleation and single-dimension model. By using an evaluation method proposed by Kissinger, activation energies of nonisothermal crystallization for radiated PCLs with different radiation dose have been evaluated to be between 54 kJ/mol and 64 kJ/mol.

KEYWORDS Polycaprolactone, Radiation cross-linking, Nonisothermal crystallization, Kinetics

CLC O63