

聚己内酯/石墨烯的结晶形态及结晶动力学

边 策, 杨永芳, 温建国, 刘国栋

(河北工业大学高分子科学与工程系, 天津 300130)

摘要:采用溶液法制备了聚己内酯(PCL)/氧化石墨烯(GO)、PCL/石墨烯(GE)及PCL/接枝石墨烯(gGE)复合材料,采用偏光显微镜(POM)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)研究了复合材料的结晶形态、等温结晶动力学及耐热分解性。POM结果表明,GO、GE及gGE的加入能有效地增加PCL的成核密度,使其球晶生长速率增加。DSC结果表明,GO、GE及gGE作为成核剂能有效地加快PCL的结晶速率,当GO和gGE的质量分数为0.2%时,PCL的结晶速率达到最大值。TGA结果表明,PCL的最大失重速率温度为310℃,GO、GE及gGE的质量分数为0.3%时,复合材料的最大失重速率温度分别为320℃、300℃及280℃,GO的加入使PCL的耐热分解性增强,但GE及gGE的加入使PCL的耐热分解性降低。

关键词:聚己内酯; 石墨烯; 结晶动力学

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2013)08-0046-04

聚己内酯(PCL)是一种半结晶性脂肪族聚酯,降解性能优越,广泛用于人体植入材料、生物包装材料、药物缓释胶囊等领域^[1]。其降解受很多因素影响,其中关键因素是酯键的水解速率,水的侵蚀对其水解速率有很大的影响,侵蚀速率受聚合物中单体的亲水性、样品结晶度及尺寸^[2]的影响。有研究表明,PCL的降解首先从无定型区开始,然后是结晶区^[3],其结晶度越高降解越慢,所以PCL的结晶度对其降解性有重要影响。

近年来,基于层状填充材料的聚合物基复合材料引起了人们的广泛关注,与传统复合材料比,其具有更加优异的耐热性及力学性能^[4]。许多文章已经对此种材料进行了研究,曾有报道采用碳纳米管^[5]及改性石墨烯^[6]改善PCL的结晶性及热性能,其中基于石墨烯的聚合物基复合材料由于其具有出色的热性能及导电性能^[7],引起了人们广泛关注,石墨烯由于其优异的性能,能与PCL形成插层结构,适合改善PCL的结晶性能及热性能。

本文通过溶液共混法制备了PCL/氧化石墨烯(GO)、PCL/石墨烯(GE)及PCL/接枝石墨烯(gGE)复合材料,并研究了其结晶形态、结晶动力学及耐热分解性。

1 实验部分

1.1 原料及样品制备

PCL($M_n = 21200$): 购于济南岱罡生物工程有
限公司; GO、GE及gGE: 由本组制备^[8]。

分别将GO、GE及gGE于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中超声处理24h制得分散液(固含量约为0.005%,精确称量),然后将3种分散液分别与PCL的DMF溶液共混(质量分数约0.1%),再超声处理24h,用甲醇沉淀,自然蒸发并于真空干燥箱中干燥1周以去除残余DMF,制得PCL/GO、PCL/GE及PCL/gGE复合材料。

1.2 测试分析

1.2.1 偏光显微镜观测:将样品压制成片状,于英国Linkam公司THMS 600型热台上从20℃升到100℃,升温速率为100℃/min,在100℃停留10min,然后迅速降温到预定的结晶温度(47℃)进行等温结晶,用德国Zeiss公司Axioskop 40 Pol偏光显微镜观察样品的结晶形态,并测量球晶生长速率。

1.2.2 DSC分析:采用美国PE公司Diamond型DSC测试样品的结晶速率。将样品以100℃/min的速率从20℃升至100℃,在100℃停留10min,再以

收稿日期: 2012-10-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20904009)

通讯联系人: 刘国栋, 主要从事聚合物结构性能关系研究, E-mail: liugd@hebut.edu.cn

100 °C/min 的速率降温到预定的结晶温度进行等温结晶, 样品用量 10mg 左右, 精确称量, N₂ 保护。PCL 及其复合材料的相对结晶度由方程(1) 求取^[6]:

$$X_r = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^t (dH/dt) dt} \quad (1)$$

式中: dH/dt —— t 时刻热流速率, 最大结晶度由样品的最大放热量与熔融焓理论值的比值计算得到。

1.2.3 热重分析: 采用美国 TA 公司 SDTQ600 型热重分析仪测试样品的耐热分解性, 升温速率为 10 °C/min, 扫描温度范围 25 °C~ 600 °C, 样品用量 10mg 左右, 精确称量, N₂ 保护。

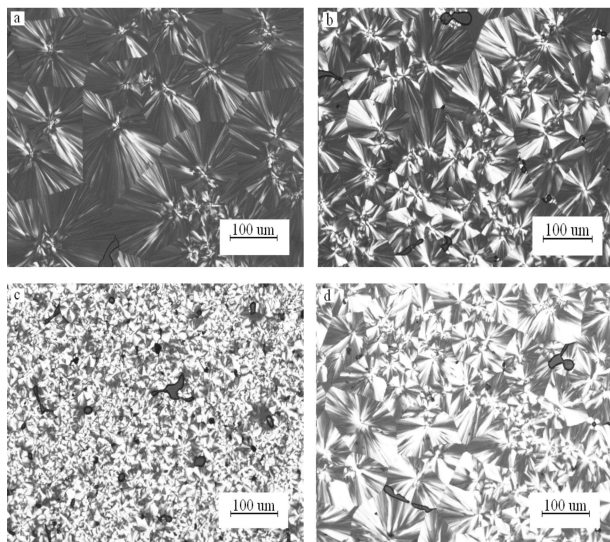


Fig. 1 POM Micrographs of (a) PCL and (b) PCL/GO, (c) PCL/GE, (d) PCL/gGE Composites Isothermally Crystallized at 47 °C the mass fraction of fillers is 0.1%

2.1 结晶形态

Fig. 1 为 PCL 及 3 种填料质量分数均为 0.1% 的复合材料 47 °C 等温结晶后的偏光显微镜照片。PCL 及其复合材料的结晶形态均为球晶, 呈现典型的马耳他十字消光图像, 但是复合材料的球晶密度较纯 PCL 明显增加, 球晶尺寸变小, 晶界面增大, 尤其是 PCL/GE 体系。另外, DSC 测试结果表明, 随 3 种填料含量增加, 复合材料最大结晶度 (X_{max}) 降低(见 Tab. 1), 同样是 PCL/GE 体系下降最多, 这有利于 PCL 的生物降解。

2.2 结晶动力学

采用 Avrami^[9] 方程描述 PCL 及其复合材料的等温结晶过程:

$$1 - X_r = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

式中: n —— Avrami 指数; K —— 结晶速率常数。以 $\ln[-\ln(1 - X_r)]$ 对 $\ln t$ 作图见 Fig. 2。由图可见, PCL 及其复合材料在主结晶期 $\ln[-\ln(1 - X_r)]$ 与 $\ln t$ 呈较好的线性关系, 在结晶后期直线发生偏离, 表明 PCL 及其复合材料在等温结晶过程中除主结晶过程外还存在二次结晶。Avrami 方程用于描述聚合物结晶时, 只适用于主结晶期, 对结晶后期不再适用^[10]。

用方程(2) 对 Fig. 2 中的直线部分进行处理得到 Avrami 方程的 n 值和 K 值见 Tab. 1。Tab. 1 中 $n \approx 3$, 所以 PCL 及其复合材料在等温结晶时成核方式主要为异相成核。 $t_{1/2}$ 数据表明, PCL 复合材料的结晶速率随 GO 含量的增加, 结晶速率先增大后减小, 在 GO 的质量分数为 0.2% 时结晶速率达到最大, 随 GE 含量的增加而逐渐加快, PCL/gGE 体系的结晶速率变化规律与 PCL/GO 体系类似。

2 结果与讨论

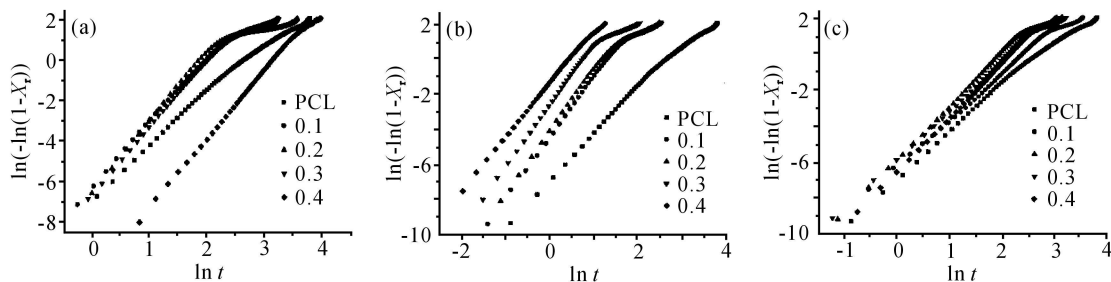


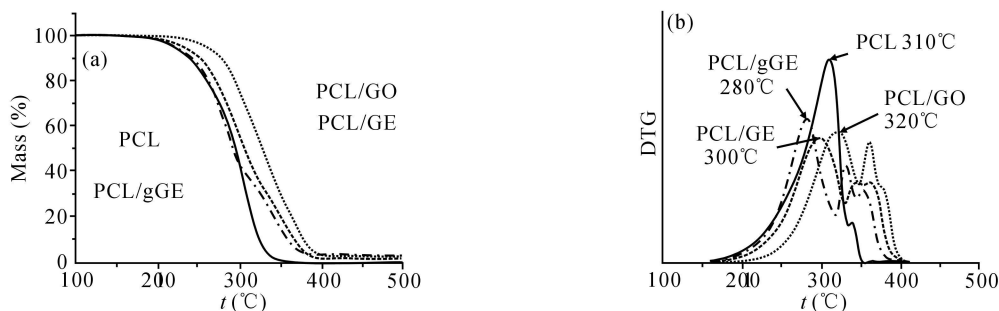
Fig. 2 Avrami Plots of $\ln[-\ln(1 - X_r)]$ vs. $\ln t$ for (a) PCL/GO, (b) PCL/GE and (c) PCL/gGE Composites

Tab. 2 为 POM 测得的 PCL 及其复合材料的球晶生长速率。复合材料球晶生长速率较纯 PCL 快, 而且最大生长速率温度向低温移动, 说明石墨烯填料的加入有利于 PCL 的分子运动, 这也将加快 PCL 在环

境中的降解速率。在 47 °C 时复合材料球晶生长速率比纯 PCL 略有降低, 因此复合材料总结晶速率的增大主要是填料起到成核剂的作用所致。

Tab.1 Avrami Parameters of PCL/GO, PCL/GE and PCL/gGE Composites

Sample	Mass fraction of filler(%)	n	$K \times 10^3 (\text{min}^{-n})$	$t_{1/2} (\text{min})$	X_{\max}	Induction period(min)
PCL/GO	0	2.71	1.01	11.07	0.46	1.19
PCL/GO	0.1	2.95	2.82	6.45	0.45	1.13
PCL/GO	0.2	3.08	4.04	5.31	0.44	0.99
PCL/GO	0.3	3.17	1.73	6.63	0.44	0.98
PCL/GO	0.4	3.45	0.02	20.81	0.42	3.28
PCL/GE	0	2.71	1.01	11.07	0.46	1.19
PCL/GE	0.1	3.31	13.80	3.26	0.45	0.91
PCL/GE	0.2	3.31	21.33	2.86	0.45	0.83
PCL/GE	0.3	3.49	79.27	1.86	0.42	0.52
PCL/GE	0.4	3.12	374.32	1.35	0.38	0.46
PCL/gGE	0	2.71	1.01	11.07	0.46	1.19
PCL/gGE	0.1	2.89	1.05	9.46	0.46	0.87
PCL/gGE	0.2	3.21	2.15	6.04	0.44	0.78
PCL/gGE	0.3	3.06	1.84	6.94	0.44	0.99
PCL/gGE	0.4	3.22	1.09	7.43	0.44	0.88

**Fig. 3 (a) TGA and (b) DTG Curves of Pure PCL, PCL/GO, PCL/GE and PCL/gGE Composites**

the mass fraction of fillers is 0.3%

Tab.2 Growth Rate of Spherulites in PCL/GO and PCL/gGE Composites in Isothermal Crystallization

Sample	Mass fraction of filler(%)	Spherulites growth rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)				
		43 °C	45 °C	47 °C	49 °C	51 °C
PCL/GO	0	5.9	3.65	5.26	1.21	0.48
PCL/GO	0.1	12.76	7.76	4.85	2.54	1.39
PCL/GO	0.2	12.33	7.09	4.39	2.61	1.25
PCL/GO	0.3	7.18	4.82	1.98	1.03	0.43
PCL/GO	0.4	11.6	8.49	4.57	2.76	1.21
PCL/gGE	0	5.9	3.65	5.26	1.21	0.48
PCL/gGE	0.1	12.73	7.29	4.59	2.48	1.38
PCL/gGE	0.2	12.46	8.39	6.33	2.23	1.16
PCL/gGE	0.3	12.95	9.09	4.99	2.41	1.25
PCL/gGE	0.4	14.43	8.81	4.67	2.42	1.23

2.3 热重分析

Fig. 3 为 PCL 的 TGA 和 DTG 曲线。PCL 的最

大失重速率温度为 310 °C, GO、GE 及 gGE 质量分数为 0.3% 时复合材料的最大失重速率温度分别为 320 °C、300 °C 及 280 °C, 这说明 GO 的加入使 PCL 的耐热分解性略有增强, 但 GE 及 gGE 的加入使 PCL 的耐热分解性降低, 这有利于 PCL 的降解。

3 结论

综上所述, GO、GE 及 gGE 能较好地分散在 PCL 基体中, 使 PCL 的成核密度增加, 总结晶速率加快。GO 的加入使 PCL 的耐热分解性增强, GE 及 gGE 的加入使 PCL 的耐热分解性降低。

参考文献:

- [1] Corden T J, Jones I A, Rudd C D, *et al.* Initial development into a novel technique for manufacturing a long fiber thermoplastic bioabsorbable composite: In-situ polymerization of poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Composites Part A*, 1999, 30(6): 737-746.
- [2] Bei J Z, Li J M, Wang Z F, *et al.* Polycaprolactone poly(ethylene glycol) block copolymer IV: Biodegradation behavior in vitro and in vivo[J]. *Polym. Adv. Technol.*, 1997, 8(11): 693-696.
- [3] van der Elst M, Klein C P A T, de Blicke-Hogervorst J M, *et al.* Bone tissue response to biodegradable polymers used for intra medullary fracture fixation: A long-term in vivo study in sheep femora[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(2): 121-128.
- [4] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2000, 28(1): 1-63.
- [5] Chen E C, Wu T M. Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly(ϵ -caprolactone)/ multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92(6): 1009-1015.
- [6] Hua L, Kai W H, Inoue Y. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/ graphite oxide composites[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106(6): 4225-4232.
- [7] Xu J Y, Hu Y, Song L, *et al.* Thermal analysis of poly(vinyl alcohol)/ graphite oxide intercalated composites[J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 73(1): 29-31.
- [8] Yang Y F, Wang J, Zhang J, *et al.* Exfoliated graphite oxide decorated by PDMAEMA chains and polymer particles[J]. *Langmuir*, 2009, 25(19): 11808-11814.
- [9] Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory[J]. *J. Chem. Phys.*, 1939, 7: 1103-1112.
- [10] Gopakumar T G, Lee J A, Kontopoulou M, *et al.* Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites[J]. *Polymer*, 2002, 43(20): 5483-5491.

Crystal Morphology and Crystallization Kinetics of Poly(ϵ -Caprolactone)/ Graphene Composites

Ce Bian, Yongfang Yang, Jianguo Wen, Guodong Liu

(Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

ABSTRACT: Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/ graphene composites were prepared by ultrasonically mixing PCL with graphene oxide, graphene or graft graphene in N, N-dimethylformamide (DMF). The crystalline morphology, isothermal crystallization and thermal stability of PCL and PCL/ graphene composites were investigated by polarized optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyzer (TGA). The results reveal that the nucleation densities increase after graphene oxide, graphene or graft graphene was added. The results of isothermal crystallization kinetic investigated by DSC show that graphene oxide, graphene and graft graphene accelerate the crystallization rate of PCL effectively due to their nucleation effect. Maximum crystallization rate is obtained when the mass fraction of graphene oxide or graft graphene is 0.2%. From TGA data, the thermal stability of PCL is enhanced about 10 °C when 0.3% graphene oxide was added, but decreases when graphene or graft graphene was added.

Keywords: poly(ϵ -caprolactone); graphene; crystallization kinetics