

尿素对聚己内酯二醇结晶性能的影响研究

王婉婉 陈红祥* 代巧丽 赵 丹 王丽娟 周 瑜 曾丹林

(武汉科技大学化学与化工学院,煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室,武汉 430081)

摘 要 通过添加小分子尿素制备了聚己内酯(PCL)/尿素复合物,以期改变 PCL 的结晶性能。利用显微熔点、X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)、偏光显微镜(POM)等手段研究了 PCL/尿素复合物的熔程、结晶度、结晶形态以及结晶过程,通过傅里叶变换红外光谱仪分析了 PCL/尿素复合物的结构。结果表明:PCL 及其复合物的结晶形态均为球晶,复合物球晶的密集程度较纯 PCL 明显增加,随着尿素含量增加,球晶尺寸变小;PCL/尿素复合物的结晶度相比纯 PCL 略有降低;尿素的加入使 PCL 熔程变窄。这是由于尿素与 PCL 间产生了氢键,并起到了成核剂的作用。

关键词 聚己内酯,尿素,结晶

Influence of urea on crystallization of polycaprolactone

Wang Wanwan Chen Hongxiang Dai Qiaoli Zhao Dan Wang Lijuan Zhou Yu Zeng Danlin

(Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract PCL/urea complex was prepared by adding small molecular urea to improve the crystallinity of PCL. The melting range, crystallinity, crystal morphology and crystallization process of complex were studied by micro-melting point, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing microscopy (POM). The structure of complex was studied by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the crystal morphology of PCL and its complex were spherulite, and the density of spherulite in complex was higher than pure PCL. The size of spherulite became smaller with the increase of urea content. The crystallinity of complex was slightly lower than pure PCL. The adding of urea narrowed the melting range of PCL. This was due to the hydrogen bonding between urea and PCL, and urea played a role in the nucleating agent.

Key words polycaprolactone, urea, crystallization

聚己内酯(PCL)的重复单元包含 5 个非极性亚甲基和 1 个极性酯基,其主链柔性较好,易于结晶,是一种半结晶性的线性脂肪族聚酯^[1]。PCL 具有良好的生物相容性、生物可降解性、耐溶剂性等^[2],在药物载体、手术缝合线、骨折固定装置、器官修复材料、人工皮肤等领域具有广阔的应用前景^[3-6]。

关于 PCL 结晶行为的研究主要从无机填料、共混、共聚以及受限条件等方面展开。Lanfranconi 等^[7]研究了黏土对 PCL 结晶性能的影响,结果发现黏土的分散程度会引起 PCL 成核和生长速率的差别。López 等^[8]将相同相对分子质量的线性 PCL 与环状 PCL 共混,发现线性 PCL 含量对共混物的结晶行为产生了很大影响。Yilgör 等^[9]研究了 PCL-聚二甲基硅氧烷(PDMS)-PCL 三嵌段共聚物

的形态结构,结果表明 PCL 的含量和相对分子质量均会影响 PCL 的结晶行为。乔从德等^[10]研究了 PCL 在薄膜、超薄膜中的结晶行为,发现 PCL 的结晶形态与薄膜的厚度有关。但小分子对 PCL 结晶性能的影响还有待进一步探究。

本研究采用熔融法添加少量尿素制备 PCL/尿素复合物,研究了尿素对 PCL 熔程、结晶度以及熔融结晶行为的影响,同时对尿素影响 PCL 结晶性能的原因进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

PCL, Capa™ 2402(数均分子量为 4000),瑞典 Perstorp 公司;尿素(分析纯),天津市东丽区天大化

基金项目:国家自然科学基金(21473126)

作者简介:王婉婉(1992-),女,硕士研究生,主要从事智能聚氨酯材料研究工作。

联系人:陈红祥(1974-),男,教授,主要从事高分子材料研究。

学试剂厂。

1.2 PCL/尿素复合物的制备

取 10g PCL 于三口烧瓶中,在 110℃ 条件下抽真空除水 1h,加入一定量尿素,于 110℃ 混合,搅拌使之分散均匀,2h 后取出备用,所制 PCL/尿素复合物样品编号及组成见表 1。

表 1 PCL/尿素复合物样品编号及组成

样品	PCL 质量/g	尿素质量/g	尿素相对含量/%
PCL	10	0	0
PCL-U-2	10	0.2	2
PCL-U-3	10	0.3	3
PCL-U-4	10	0.4	4

注:尿素相对含量指相对质量分数。

1.3 仪器及表征方法

采用数字显示显微熔点仪(X-4 型,巩义予华仪器有限公司)观察样品熔化过程并记录样品的熔程。使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 5700 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对样品进行红外表征,扫描范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描 32 次。采用差示扫描量热仪(DSC, DSC 200F3 型,德国耐驰公司)研究样品的热行为,将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 80°C ,于 80°C 停留 3min,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 -40°C 。利用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)对样品进行检测,采用 Cu-K α 靶($\lambda=0.1542\text{nm}$),管电压 40kV、管电流 40mA,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2 \sim 50^\circ$ 。使用偏光显微镜(POM, CP-602C 型,上海荼明光学仪器有限公司),在热台上将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从室温升至 80°C ,使材料完全熔融,然后以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降温至结晶温度 43°C ,采用透射模式观察样品的结晶形态,并测量其球晶尺寸。

2 结果与讨论

2.1 尿素对 PCL 熔程和结晶度的影响

PCL 及 PCL/尿素复合物的熔程、熔融焓(ΔH_m)和结晶度如表 2 所示。从表 2 可以看出:PCL/尿素复合物的熔点均低于纯 PCL;随着尿素含量增大,复合物的熔点呈上升趋势;PCL/尿素复合物的熔程均比纯 PCL 窄。由此说明,尿素的添加能缩小 PCL 的熔程范围,但是缩小的程度与尿素的含量无关。

表 2 PCL 及 PCL/尿素复合物的熔程、 ΔH_m 和结晶度

样品	熔程/ $^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	结晶度 ^① /%	结晶度 ^② /%
PCL	54~60	80.4	59.6	52.3
PCL-U-2	53~55	76.1	56.9	51.0
PCL-U-3	53~55	—	—	49.2
PCL-U-4	54~56	73.0	56.2	40.1

注:①DSC 计算得到的结晶度;②由 XRD 计算得到的结晶度。

物质的熔程与其结晶程度相关,DSC 和 XRD 能提供结晶程度相关信息。纯 PCL 和 PCL/尿素复合物的 DSC 曲线如图 1 所示。由图可见:升温过程中,PCL 及 PCL/尿素复合物均出现了熔融吸热峰,且 PCL/尿素复合物的熔融峰值温度均低于 PCL;降温过程中,PCL 及 PCL/尿素复合物均出现了结晶放热峰,且随着尿素含量增加,复合物的峰值温度逐渐升高。另外,PCL/尿素复合物结晶的起止温度区间均比 PCL 窄。为了量化结晶度,将 ΔH_m 与 PCL 的理论熔融焓值相比较,可以得到样品的结晶度,计算公式见式(1):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w_{\text{PCL}} \times \Delta H_{100}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, X_c 为结晶度,%; w_{PCL} 为 PCL 的质量分数,%; ΔH_{100} 为纯 PCL 的理论熔融焓,为 $134.9\text{J/g}^{[11]}$ 。

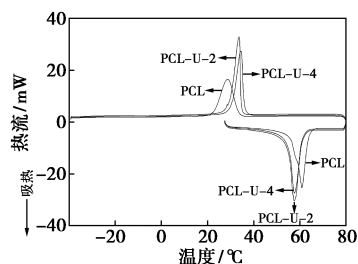


图 1 PCL 及 PCL/尿素复合物的 DSC 曲线图

根据图 1 的分析结果再结合表 2 可知,随着尿素含量的增加,PCL/尿素复合物的结晶度略有下降。

尿素、PCL 及 PCL/尿素复合物的 XRD 谱图见图 2。从图 2(a)可以看出,尿素存在 4 个明显的衍射峰,其衍射角 2θ 分别为 $21.8, 31.4, 35.3, 45.0^\circ$ 。从图 2(b)可以看出:PCL 存在 2 个明显的衍射峰,其衍射角 2θ 分别为 $21.3, 23.3^\circ$,对应于 PCL 的 110 和 200 晶面^[12];与 PCL 相比,PCL/尿素复合物主要衍射峰的位置基本不变,且没有出现尿素的衍射峰,但在 $23.3 \sim 30.0^\circ$ 范围内均出现了 3 个较小的衍射峰。这说明尿素分散于 PCL 中,并参与到 PCL 结晶中,形成了复合物。

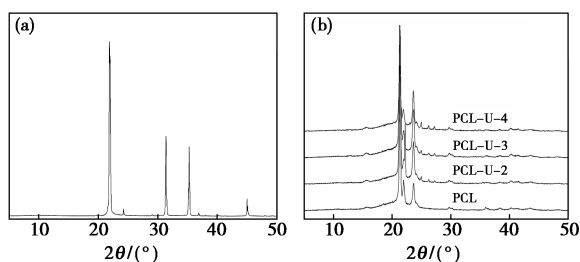


图 2 尿素(a)、PCL 及 PCL/尿素复合物(b)的 XRD 谱图

通过对比 XRD 衍射峰面积和积分总面积,可以估算 PCL 及其复合物的相对结晶度。从表 2 可知,PCL/尿素复合物的结晶度均低于纯 PCL 结晶度,且随着尿素含量的增大而降低。上述结果与 DSC 分析结果一致。

根据上述情况可以推断,尿素分散于 PCL 中,由于尿素中—NH₂ 可以提供 H 质子,而 PCL 中羰基氧的电负性较大,可以接受 H 质子,二者间形成氢键,这样尿素可充当成核剂促进 PCL 的结晶,即冷却时,PCL/尿素复合物比 PCL 在更高的温度开始结晶,而且结晶速率加快,结晶峰变窄。但 PCL 结晶时以尿素为晶核,会形成更多尺寸较小的结晶,且沿尿素表面取向,这样可能妨碍部分 PCL 分子链的有效移动,使得有序排列受阻,呈现无规卷曲构象,导致结晶度有所降低。而升温过程中这部分分子链更容易移动,而且结晶的尺寸相对较小,故熔融初始温度降低,且熔程变窄。

2.2 尿素对 PCL 结晶形态和结晶速率的影响

PCL 及 PCL/尿素复合物的 POM 图见图 3。从图可以看出:PCL 及其复合物的结晶形态为球晶;尿素在 PCL 中分散均匀,没有发生聚集;复合物的球晶密集程度较纯 PCL 增加;PCL/尿素复合物

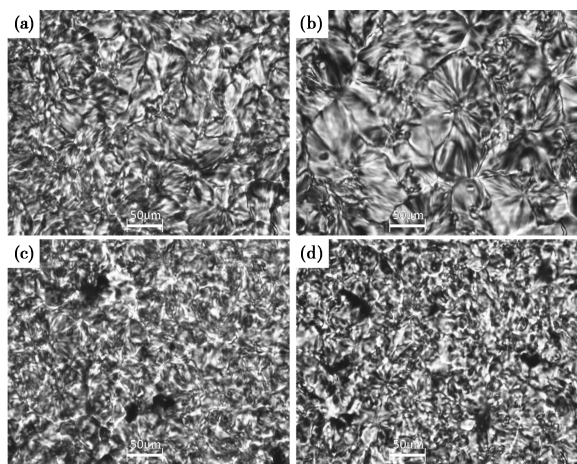


图 3 PCL 及 PCL/尿素复合物 POM 图

[(a)PCL;(b)PCL-U-2;(c)PCL-U-3;(d)PCL-U-4]

球晶尺寸随尿素含量增大而减小。

PCL 及 PCL/尿素复合物球晶生长的 POM 图见图 4。由图可见,PCL 等温结晶时,经历了成核和生长 2 个过程,成核过程相对较慢,之后以晶核为中心沿各径向方向生长,直到与邻近的球晶相连接。而 PCL/尿素复合物等温结晶时,是以尿素为核沿各径向方向生长。

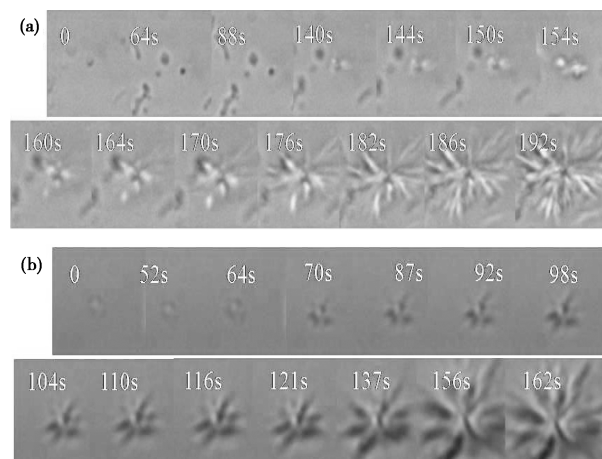


图 4 PCL 及 PCL/尿素复合物球晶生长的 POM 图

[(a)PCL;(b)PCL/尿素复合物]

晶体形成过程中球晶尺寸随时间变化的关系曲线见图 5。由图可知:PCL 及 PCL/尿素复合物结晶生长过程中,球晶尺寸与时间之间均可近似为线性相关;PCL/尿素复合物球晶的生长速率略小于 PCL,但总速率大于 PCL。

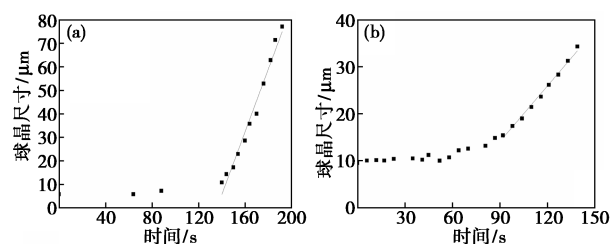


图 5 球晶尺寸随时间变化的关系曲线图

[(a)PCL;(b)PCL/尿素复合物]

上述结果表明,在 PCL 结晶过程中,尿素起到成核剂的作用,加快了 PCL 的结晶速率。另外,随着尿素含量增大,复合物形成的球晶数量增多,与 2.1 节推导相吻合。

2.3 尿素对 PCL 结晶性能的影响

PCL 及 PCL/尿素复合物的 FT-IR 谱图见图 6。从图可以看出:PCL 中 3547,3435cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于游离和氢键化 O—H 的伸缩振动峰;2945,2866cm⁻¹ 则归属于 C—H 的反对称和对称伸缩振动峰;1731cm⁻¹ 处的强吸收峰对应于酯

C=O 的伸缩振动; 1190cm^{-1} 处吸收峰归属于 C—O 键的伸缩振动。与 PCL 相比, PCL/尿素复合物中出现了新的吸收谱带, 其中 $3361, 3221\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于氢键化 N—H 的伸缩振动峰; 1653cm^{-1} 处吸收峰则归属于脲 C=O 的伸缩振动; 1596cm^{-1} 处吸收峰对应于 N—H 弯曲振动吸收峰。结果表明, 复合物即为 PCL 与尿素的混合物。

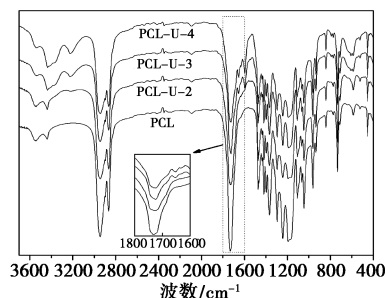


图 6 PCL 及 PCL/尿素复合物的 FT-IR 谱图

除此之外, 尿素与 PCL 形成复合物后, PCL 中 C=O 包含的 2 个吸收峰分别出现在 $1731, 1723\text{cm}^{-1}$ 处(见插图), 以 2947cm^{-1} 处 CH_2 的吸收峰为内标, 通过分峰拟合发现 2 个吸收峰的强度随着尿素含量的变化而变化。随着尿素含量增大, 1723cm^{-1} 处吸收峰强度相对变大, 这说明 PCL 中 C=O 与尿素形成了氢键。由此说明, 尿素影响 PCL 的结晶性能, 可以归因于尿素一方面充当了 PCL 结晶的成核剂, 促进了结晶; 另一方面尿素与 PCL 间的相互作用使得 PCL 结晶时沿着尿素表面进行, 但这样会使部分 PCL 分子链的有序排列受到一定程度的限制。

3 结论

在熔融 PCL 中添加尿素制备了不同含量 PCL/尿素复合物, 研究了尿素对 PCL 结晶性能的影响。PCL 及 PCL/尿素复合物的结晶形态为球晶, 随着尿素含量的增加, PCL 球晶的密集程度明显增加, 球晶尺寸变小。尿素的加入使得 PCL 结晶的成核方式转变为异相成核, 尿素起到成核剂的作用, 促进复合物的结晶, 由此使得 PCL 在更高温度下开始结晶, 而且结晶总速率加快。这是由于 PCL 与尿素间能形成氢键, 结晶会沿着尿素表面生长。与此同时限制了部分 PCL 分子链的有序排列, 因而使得 PCL/尿素复合物结晶度、熔点降低, 熔程变窄。

参考文献

- [1] Coombes A G A, Rizzi S C, Williamson M, et al. Precipitation casting of polycaprolactone for applications in tissue engineering and drug delivery[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(2): 315-325.
- [2] Potrč T, Baumgartner S, Roškar R, et al. Electrospun polycaprolactone nanofibers as a potential oromucosal delivery system for poorly water-soluble drugs[J]. *Eur J Pharm Sci*, 2015, 75: 101-113.
- [3] Karuppuswamy P, Venugopal J R, Navaneethan B, et al. Polycaprolactone nanofibers for the controlled release of tetracycline hydrochloride[J]. *Mater Lett*, 2015, 141: 180-186.
- [4] Pilipchuk S P, Monje A, Jiao Y, et al. Integration of 3D printed and micropatterned polycaprolactone scaffolds for guidance of oriented collagenous tissue formation in vivo[J]. *Adv Healthc Mater*, 2016, 5(6): 676-687.
- [5] Chen C H, Chen S H, Shalumon K T, et al. Prevention of peritendinous adhesions with electrospun polyethylene glycol/polycaprolactone nanofibrous membranes[J]. *Colloid Surface B*, 2015, 133: 221-230.
- [6] Gao X, Song J, Zhang Y, et al. Bioinspired design of polycaprolactone composite nanofibers as artificial bone extracellular matrix for bone regeneration application[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(41): 27594-27610.
- [7] Lanfrancini M, Alvarez V A, Ludueña L N. Isothermal crystallization of polycaprolactone/modified clay biodegradable nanocomposites[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 126(3): 1273-1280.
- [8] López J V, Pérez-Camargo R A, Zhang B, et al. The influence of small amounts of linear polycaprolactone chains on the crystallization of cyclic analogue molecules[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(53): 48049-48063.
- [9] Yilgör E, Isik M, Sözcü K, et al. Synthesis and structure-property behavior of polycaprolactone-polydimethylsiloxane-polycaprolactone triblock copolymers[J]. *Polymer*, 2016, 83: 138-153.
- [10] 乔从德, 蒋世春, 姬相玲, 等. 聚 ϵ -己内酯薄膜的受限结晶行为研究[J]. *高分子学报*, 2006(8): 964-969.
- [11] Borsacchi S, Paderni K, Messori M, et al. Insights into shape-memory poly(ϵ -caprolactone) materials by solid-state NMR[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(11): 3544-3552.
- [12] Alvarado-Tenorio B, Romo-Urbe A, Mather P T. Microstructure and phase behavior of POSS/PCL shape memory nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(14): 5682-5692.

收稿日期: 2017-07-28

修稿日期: 2018-07-08