

中国科学技术大学

---

硕士学位论文

---

脂肪酸聚酯无规共聚物结晶学研究

---

姓名：李向阳

---

申请学位级别：硕士

---

专业：同步辐射及应用

---

指导教师：李良彬

---

20080501

## 摘要

本论文利用傅立叶变换红外光谱和广角 X 射线衍射研究了脂肪酸聚酯类无规共聚物—丁二酸己二醇/己二酸己二醇酯，癸二酸己二醇/己二酸己二醇酯无规共聚物。第一章首先介绍了生物可降解高分子种类，研究进展以及研究不同尺度的高分子结构所使用的主要工具。

第二章研究丁二酸己二醇/己二酸己二醇酯无规共聚物 (P(HS-co-HA)) 的结晶行为。由于聚丁二酸己二醇酯和聚己二酸己二醇酯晶体结构非常相似，难以找到结晶后单体的 X 射线衍射特征峰来判断共聚物中各单体所处的状态。我们提出利用 FTIR 可以非常简便的准确判断组分不同的 P(HS-co-HA) 无规共聚物中 HS, HA 单体的状态。通过 FTIR 发现 P(HS-co-HA) 在组分不同时相图是不对称的。文章比较了 FTIR 与 WAXD 的优缺点，提出当共聚物单体间差别较小时 FTIR 是了解共聚物中各单体状态的重要工具。

第三章研究癸二酸己二醇/己二酸己二醇酯无规共聚物 (P(HSe-co-HA)) 中不同长度的单体对晶体结构的影响。利用 FTIR 发现在不同组分时共聚物代表各单体的结晶构象特征谱带都出现，并且代表结晶的 HSe 和 HA 单体的结晶构象特征谱带在升温过程中在同一温度发生突变，从而说明所有组分的 P(HSe-co-HA) 共聚物是共晶的。同时利用 WAXD 发现 P(HSe-co-HA) 共聚物随着组分的变化，有新的衍射点的产生。根据 P(HSe-co-HA) 共聚物的二维广角 X 射线纤维衍射，我们解出了共聚物的晶体结构，并且讨论了共晶时不同组分和不同长度的单体对晶体结构影响。

**关键词：**生物可降解高分子 傅立叶变换红外光谱 宽角 X 射线衍射 丁二酸己二醇/己二酸己二醇酯无规共聚物，癸二酸己二醇/己二酸己二醇酯无规共聚物

## ABSTRACT

In this paper biodegradable aliphatic polyester random copolymer — poly(hexamethylene succinate-co-hexamethylene adipate) copolymers and poly(hexamethylene sebacate-co-hexamethylene adipate) copolymers—were studied by FTIR and WAXD. In the first chapter, some kinds of biodegradable polymers and research tools according to different polymer's structures in different scales in the study of polymer science were introduced.

In the second chapter, poly(hexamethylene succinate-co-hexamethylene adipate) copolymers (P(HS-co-HA)) were studied. Because crystalline structures of PHS and PHA are very similar to each other, it was difficult to judge each comonomer's state by WAXD. So a new method with FTIR was proposed to make clear each comonomers' states in the copolymer. It demonstrates that P(HS-co-HA) has an asymmetric phase diagram. And FTIR spectroscopic method is demonstrated to be a powerful tool on studying phase behaviors of polymers with similar crystal structure.

In the third chapter, poly(hexamethylene sebacate-co-hexamethylene adipate) copolymers (P(HSe-co-HA)) were studied. The characteristic ordered conformational bands of HSe and HA comonomers appear in all P(HSe-co-HA) copolymers and disappear at a same temperature, which clearly shows all P(HSe-co-HA) copolymers can cocrystallize. Some new diffraction points in the X-ray fiber diffraction of P(HSe-co-HA) copolymers was found. Crystalline structures of all P(HSe-co-HA) copolymers were dissolved. It was found crystalline structures of all P(HSe-co-HA) copolymers are different from PHSe or PHA homopolymer, and even different from each other. The effects of different comonomer composition and different comonomer lengths on crystalline structures of all P(HSe-co-HA) copolymers were discussed.

**Key Words:** biodegradable polymer, Fourier transform infrared, wide-angle X-ray

**Abstract**

---

**diffraction, poly(hexamethylene succinate-co-hexamethylene adipate),  
poly(hexamethylene sebacate-co-hexamethylene adipa)**

## 中国科学技术大学学位论文原创性和授权使用声明


本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

本人授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

作者签名: 李向阳

2008年5月22日

  
2008.5.27

## 第一章 绪论

高分子材料由于其价格便宜，性能优良，在汽车，航天以及人们的生产生活中得到了广泛的应用，给人们的生产生活带来了极大便利。但是由于高分子材料的难以降解性，使得高分子制品废弃物难以得到处理，严重污染了环境，越来越引起人们的关注。因此，研制可完全降解的高分子已经成为高分子材料研究的热点之一。但是目前研制的生物可降解高分子成本较高，同时性能还不能与常规高分子材料相媲美。因此利用无规共聚等方法提高可降解高分子材料的性能是目前高分子研究方向之一。本文利用广角 X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱研究聚酯类无规共聚物结晶行为，讨论共聚对高分子材料的结构和性能的影响。

### 1.1 生物可降解高分子

#### 1.1.1 生物可降解高分子的种类

随着石油化学工业的发展，高分子制品加工工业也相应迅速发展。至 2000 年末全世界高分子年总产量超过 1 亿吨，并以每年约 30% 的速度增长。目前高分子废弃物的处理方法有海洋倾倒法，掩埋法、焚烧法和再生利用法等。但海洋倾倒危害海洋动植物的生存，因而受到国际公约限制；掩埋首先是运输和减容均需经费，且由于在地下不易分解，既浪费土地又污染环境；焚烧虽可回收有效能量，但污染大气，且灰分又残留重金属。从根本上彻底解决这个问题，就必须研制性能优良的可降解高分子材料来代替现有高分子材料。

使高分子具有生物降解性的方法有两种，或是利用其本身具有易被微生物降解结构的高分子材料作为高分子，或是把生物可降解的高分子添加或掺混入普通高分子材料中。前者通常可完全被生物降解，称为完全生物可降解高分子，这些高分子材料包括天然的和合成的(人工合成或生物合成)；后者只可部分被生物降解，称为部分生物可降解高分子。完全生物可降解高分子分为三种类型，即天然高分子型，化学合成型和微生物合成型。天然高分子中来源于植物的有纤维素、半纤维素、果胶、木质素等，来源于动物的有虾蟹、昆虫等壳质材料中的甲壳素和壳聚糖等。它们经改性后可制成各种高分子制品。这种高分子天然资源丰富，容易降解，无毒，生物体适应性好，在美、日及欧洲国家很受重

视。化学合成高分子其实是用化学方法合成与上述天然高分子结构相似的物质,包括以下常见的五种:(1)脂肪族聚酯及其与聚酰胺或芳香族聚酯的共聚物;(2)聚酰胺;(3)多糖嵌段共聚物;(4)聚乳酸;(5)聚乙烯醇接枝共聚物。微生物合成的高分子主要是聚羟基脂肪酸酯(PHAs),已发现40余种,其中最常见的是聚 $\beta$ -羟基丁酸脂(PHB)和聚羟基戊酸酯(PHV)。部分生物降解高分子是将柠檬酸、琥珀酸、纤维素、淀粉、脂肪酸聚脂等天然的或聚己内酯等合成的可生物降解的物质与非生物降解性的合成树脂互相掺混制成,从而大大提高了它们的物理化学性能。<sup>[1-3]</sup>

在众多生物降解高分子中,聚酯类高分子材料由于其易被自然界中的多种微生物或动植物体内酶分解代谢,最终形成二氧化碳和水,而成为近来生物降解材料的热点。

本文文主要研究对象是脂肪酸聚酯类生物可降解高分子—聚丁二酸己二醇酯(PHS),聚己二酸己二醇酯(PHA),聚癸二酸己二醇酯(PHSe)及其共聚物。

### 1.1.2 脂肪酸聚酯的研究进展

脂肪酸聚酯已经被许多研究者做过系统的研究,其中西班牙的Jordi Puiggali<sup>[6-9]</sup>研究组对PHA, PHS以及PHSe做了系统的基础性工作。他们利用透射电子显微镜和广角X射线衍射仪确定了这些脂肪酸聚酯的晶体结构,并且利用计算机软件模拟了聚酯的X射线衍射,从而精确确定分子链在晶格中的排布。

聚己二酸己二醇酯属于正交晶系,其晶格参数分别为 $a = 1.008 \text{ nm}$ ,  $b = 1.464 \text{ nm}$ ,  $c = 1.683 \text{ nm}$ ;聚丁二酸己二醇酯属于单斜晶系,其晶格参数分别为 $a = 1.612 \text{ nm}$ ,  $b = 1.464 \text{ nm}$ ,  $c = 1.440 \text{ nm}$ ,  $\beta = 38.6^\circ$ ;聚癸二酸己二醇酯属于单斜晶系,其晶格参数分别为 $a = 0.544 \text{ nm}$ ,  $b = 0.73 \text{ nm}$ ,  $c = 2.2 \text{ nm}$ ,  $\beta = 113.3^\circ$ 。图 1.1 是Jordi Puiggali研究组得到的PHS, PHA,以及PHSe的二维广角纤维X-射线衍射图像。图 1.2 给出了我们所测的PHS、PHA以及PHSe的二维广角粉末X-射线衍射图像。从图 1.2 中可以看到PHS、PHA以及PHSe的二维广角粉末X-射线衍射图像非常相似,说明这三种聚酯类生物可降解高分子所形成的晶体结构非常相似。Puiggali在利用高分辨二维X射线衍射发现PHS和PHA分辨出的新的衍射点难以利用包含有两个单体的小晶胞进行指标化,作者提出晶胞应该由八个单体组成。这三种脂肪酸聚酯单体间距离基本不变,而只是晶胞的 $c$ 轴长度不同。这三种均聚物单体在 $ab$ 面上的分布是非常相似的,图 1.3 给出了PHA所形成的晶体中在 $ab$ 面

中的单体排布<sup>[6-11]</sup>。

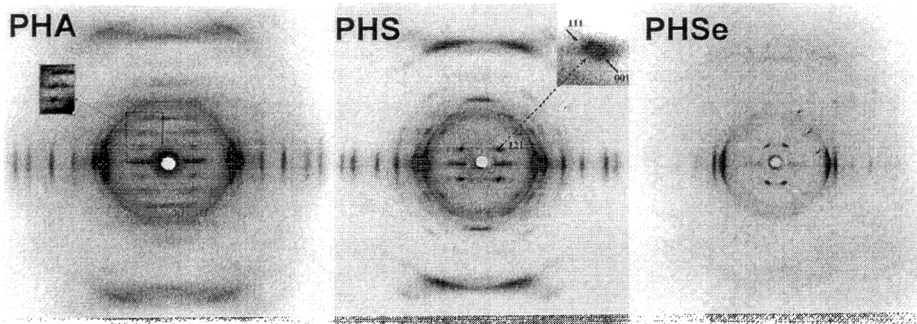


图 1.1 PHS, PHA,以及 PHSe 的二维广角纤维 X-射线衍射图像

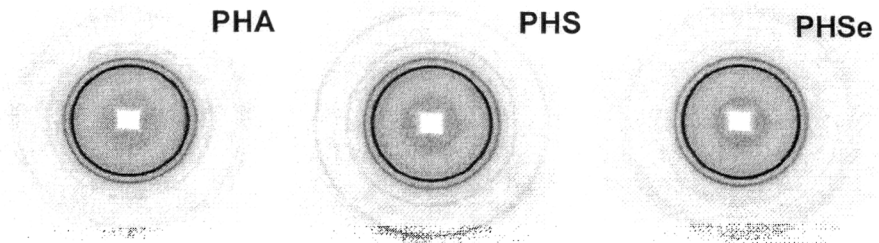


图 1.2 PHS, PHA,以及 PHSe 的二维广角粉末 X-射线衍射图像

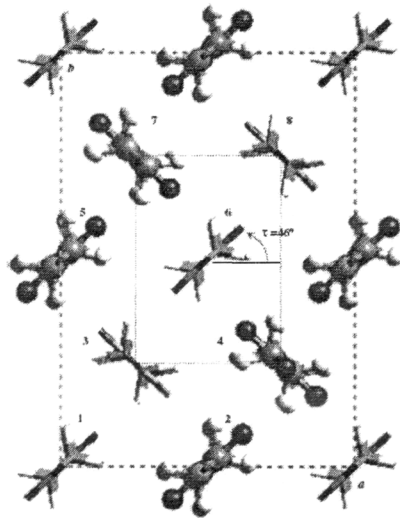


图 1.3 PHA 在  $ab$  面的单体排布



从三种脂肪酸聚酯的粉末衍射可以看出,组成晶胞的单体的支链或者说单体间的距离基本相同,而其差别主要是单体长度不同。这就决定了需要观察  $2\theta$  小于  $5^\circ$  的  $(00l)$  衍射来判断共聚物中单体的结晶状态。由于  $(00l)$  衍射一般比较弱,且由于在靠近小角度区域强的空气散射容易掩盖衍射峰,使得难以判定无规共聚物中单体的状态。因此寻找合适的方法准确的判定单体的状态,成为我们研究此类无规共聚物首先需要解决的问题。

通过对聚酯类的生物可降解高分子材料的系统研究,人们还发现脂肪酸聚酯晶体的  $c$  轴长度小于主链成锯齿形排列所算出的  $c$  轴长度,并且提出可能存在扭折等缺陷。<sup>[11]</sup>

### 1.1.3 脂肪酸聚酯类共聚物样品的合成及表征

P(HSe-co-HA)及P(HS-co-HA)无规共聚物样品是由中国工程物理研究院化工材料研究所的孙杰副研究员提供的。

P(HSe-co-HA)共聚物的合成方法如下:在装有机机械搅拌器,油水分离器,氮气管的三口瓶中加入 23.6g(0.20 mol)己二醇,不同比例的癸二酸、己二酸,使酸和醇的摩尔数相等。以 0.07g氯化亚锡(约 0.04 mol)为催化剂,加入 60mL十氢萘,油浴加热,先在  $150\sim 160^\circ\text{C}$ 下反应 1~2h后,再在  $190\sim 200^\circ\text{C}$ 反应 8~12h,停止反应,冷却后倒出十氢萘,加入 100~150mL三氯甲烷溶解后,用 1#滤杯过滤,再用 400mL甲醇沉淀,在  $60^\circ\text{C}$ 真空烘箱干燥 24h,得淡黄色固体产物。改变癸二酸、己二酸的比例,使  $n(\text{HSe}):m(\text{HA})$  分别为 8:2、6:4、4:6、2:8,分别记作 P(HSe-co-HA) (8/2)、P(HSe-co-HA) (6/4)、P(HSe-co-HA) (4/6)、P(HSe-co-HA) (2/8)。<sup>[12-14]</sup>

为测定共聚物分子量、熔点、结晶度等基本物理性质,样品经DSC、GPC、核磁共振谱仪和乌氏粘度计测试。JEOLAL2300型核磁共振谱仪(日本),溶剂为  $\text{CDCl}_3$ ;特性粘度采用  $\text{CHCl}_3$ 为溶剂,质量分数为 0.3%~0.5%,乌氏粘度计规格为 2 mL~0.39 mL,测试温度为  $20^\circ\text{C}$ ;PE-DSC7型示差扫描量热仪(美国),以 40 mL/min 的  $\text{N}_2$ 气流保护,从常温加热到  $150^\circ\text{C}$ ,停留 10 min,冷却至  $-20^\circ\text{C}$ ,再升温至  $150^\circ\text{C}$ ,升降温速率均为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,熔点、熔化热焓以第2次升温曲线为准。共聚物的数均分子量、重均分子量及分子量分布采用PE200型GPC测试,三氯甲烷为流动相,浓度 0.3%,流出速度 1 mL/min,温度  $40^\circ\text{C}$ 。标准样为窄分子量分布的聚苯乙烯。P(HSe-co-HA)共聚物部分物理性质列于表 1.1。

表 1.1 P(HSe-co-HA) 共聚物的部分物理参数

Materials	$M_n (\times 10^4)$	Melting point (°C)	HA comonomer compositions (mol %)
PHA	6.50	62	100%
P(HSe-co-75 mol% HA)	4.53	50	75%
P(HSe-co-55 mol% HA)	4.48	50	55%
P(HSe-co-35 mol% HA)	2.53	55	35%
P(HSe-co-20 mol% HA)	4.60	63	20%
PHSe	4.58	72	0%

为确认 PHSe, PHA 及 P(HSe-co-HA) 共聚物中各单体的含量, 以及共聚物的无规度, 我们将 P(HSe-co-HA) 样品进行了核磁测试, 核磁数据列于图 1.4 中。

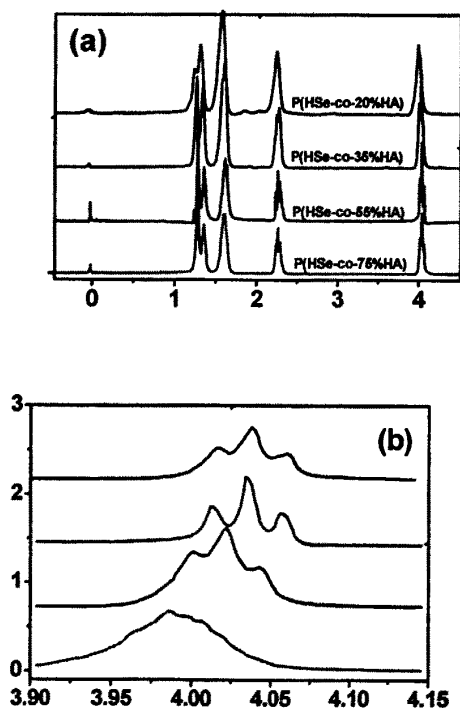
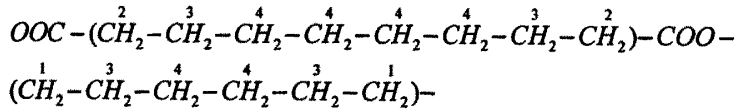
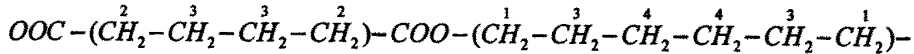


图 1.4 (a) P(HSe-co-HA) 共聚物的核磁共振谱图及 (b) 在 3.90-4.15ppm 的核磁共振峰的分裂

核磁共振谱显示 4 个峰, 其化学位移分别为  $\delta = 4.03, 2.26, 1.59, 1.40 \sim 1.20$ 。我们用 1、2、3、4 分别表示了引起不同化学位移的不同位置的 HSe 单体氢原子:



而引起不同化学位移的不同位置的 HA 单体氢原子为:



其中 1, 2, 3, 4 分别代表化学位移为 4.03, 2.26, 1.59, 1.40~1.20 的氢原子。HSe 与 HA 单体核磁共振谱的不同在于每个单体产生化学位移  $\delta = 1.40 \sim 1.20$  的氢原子数不同。因此可利用引起化学位移为 1.59 和 1.40~1.20 的 H 原子含量的比值求出 HA 单体的含量。易知

$$1.5x_{\text{HSe}} + 0.5x_{\text{HA}} = x \quad (1.1)$$

其中  $x_{\text{HSe}}$  为共聚物中 HSe 单体的含量,  $x_{\text{HA}}$  为共聚物中 HA 单体的含量,  $x$  为共聚物中引起化学位移为别为 1.40~1.20 和 1.59 的氢原子个数的比值。由  $x_{\text{HA}} = 1 - x_{\text{HSe}}$  可知 HSe 单体的含量可有以下式求出

$$x_{\text{HSe}} = x - 0.5 \quad (1.2)$$

仔细观察化学位移在 4 左右的核磁共振峰, 可以发现是由三个峰叠加起来的, 中间的峰是由 HSe 和 HA 单体相邻时共振造成的。由此可以算出无规共聚物的无规度。经计算 P(HSe-co-HA) 共聚物的无规度在 0.90-0.94 之间。

P(HS-co-HA) 共聚物的合成方法与 P(HSe-co-HA) 共聚物的合成类似。P(HS-co-HA) 共聚物的部分物理参数同样由 DSC、GPC、核磁共振谱仪及乌式粘度计得到。P(HS-co-HA) 共聚物的部分物理参数列于表 1.2。

表 1.2 P(HS-co-HA) 共聚物的部分物理参数

Materials	PHA	P(HS-co-HA) (2/8)	P(HS-co-HA) (4/6)	P(HS-co-HA) (8/2)	PHS
$M_n (\times 10^4)$	6.50	5.82	6.04	6.22	4.65
$M_w (\times 10^4)$	13.67	11.19	13.88	14.12	10.07
$M_w/M_n$	2.1	1.92	2.3	2.27	2.17
Melting point (°C)	62	51	45	47	57
HA 含量 (mol %)	100%	80%	60%	20%	0

P(HS-co-HA)共聚物各单体的含量由核磁共振谱确定。图 1.5 是 P(HS-co-HA) 共聚物核磁共振谱。

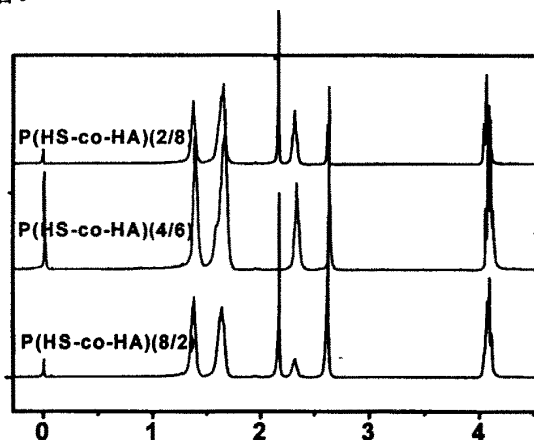
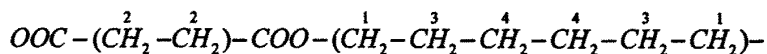
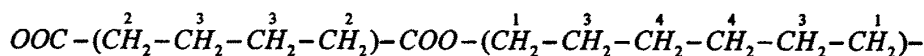


图 1.5 P(HS-co-HA)共聚物核磁共振谱

共聚物的核磁共振谱主要有六个峰。共聚物中 HS 单体不同位置氢原子所引起的化学位移是：



共聚物中化学位移为 2.65 是由 HS 单体中在上式中位置 2 处 4 个氢原子引起的。而 HA 单体不同位置氢原子可分为



共聚物中化学位移为 2.348 是由 HA 单体中在上式中位置 2 处 4 个氢原子引起的。因此 HS 单体的含量可由化学位移为 2.348 和 2.65 两个峰的面积之比求出。

## 1.2 无规共聚物研究进展

### 1.2.1 共聚物的种类

为了提高各种高分子材料的某些使用性能，往往将几种单体共聚，使其兼有几种均聚物的性能。产物共聚可分为无规共聚，嵌段共聚，接枝共聚和交替共聚。所谓无规共聚，是指单体无规则连接起来的高分子。而嵌段共聚物由化

学结构不同和较短的聚合物链段接替结成的线性共聚物。

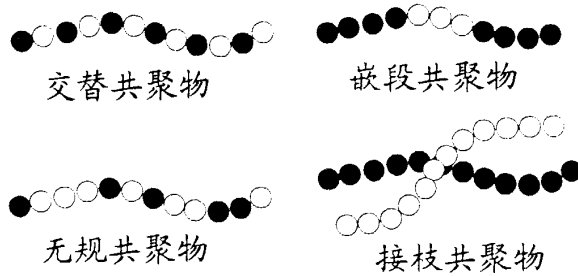


图 1.6 不同类型的共聚物

对于嵌段共聚物，例如由A, B段形成的两嵌段共聚物，由于A, B段形成的长度以及含量的不同，会形成丰富多彩的介观尺度的有序结构。嵌段共聚物不同单体由于有化学键相连，不同单体间排斥时只能形成纳米尺度的周期性结构，常被称为“微相分离”。构成共聚物的A, B单体之间的排斥作用 $\chi$ 总是使不同单体相互排斥。在高温下，由于熵效应起主导作用，系统形成类似于液体的无序结构；在低温下，由于A, B单体间的排斥作用形成一系列有序相结构，随着某一单体组分的增加，微相分离结构也会发生转变。而位形熵 $S$ 与链段数 $N$ 成反比，因此可以利用 $\chi N$ 来表示嵌段共聚物中内能和熵效应的竞争。当 $\chi N$ 远远小于10时，熵效应起主导作用，共聚物以均匀态无规的分布；当 $\chi N$ 大于10，单体间的排斥起主要作用，形成高度有序的相。<sup>[15-18]</sup> 图 1.7 给出了AB嵌段共聚物的微相分离相图。随着A单体组分的增加，分别形成体心立方的圆球，六方密堆的圆柱状微结构，双连续金刚石互联结构以及层状微结构。因此可以通过控制温度，各单体的含量形成不同的微相分离结构从而制造理想的高分子材料。

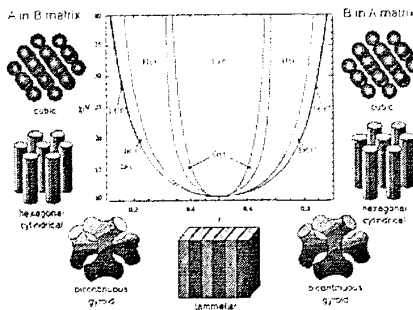


图 1.7 不同组分的单体形成的微相分离结构

而由于无规共聚物是单体通过化学键无规连接起来的，因此从分子链上难以找到的一个确定的周期性单元，从而使人们认为无规共聚物难以形成规则的晶体结构。当一种单体占有绝大多数时，这种单体可能会结晶，形成类似于均聚物的晶体结构的晶体，而另一种单体会被排入非晶区。当两种组分所占比例差不多时，两种组分很难结晶，其共聚物的结晶度也会下降。甘志华<sup>[19]</sup>和 Kuwabara<sup>[20]</sup>的工作证明了这一点。

但也有一些实验却使人们惊奇的发现，某些无规共聚物在所有组分都可以结晶。人们提出了许多模型解释这些现象，但迄今为止还没有一个普遍认可的解释。<sup>[21-32]</sup>对无规共聚物在所有组分都可以结晶现在主要有两种观点。一种是由 Windle<sup>[21-22]</sup>及其同事提出的非周期性层模型(non-periodic layer model)，另一种是由 Biswas和Blackwell<sup>[33]</sup>提出的“平面起始模型”(plane start model)。非周期性层模型认为不同单体在链的方向上滑动，同时链之间会分开一段距离。从而使支链可以相互匹配形成规整的晶体。

### 1.2.2 无规共聚物的研究手段

只有选择和熟练运用合适的研究手段，才能够得到高分子材料不同尺度的结构信息。在 高分子研究中，广角 X 射线衍射(WAXD)，傅立叶变换红外光谱(FTIR)，小角 X 射线散射(SAXS)，小角激光散射(SALS)等是高分子研究中常用的工具。

#### 1.2.2.1 广角 X 射线衍射

广角 X 射线衍射(wide-angle X-ray diffraction)是高分子研究过程中最常用最重要的方法之一。它能反映聚合物 0.1nm-1nm 范围内高分子的结构，使人们能够在分子尺度了解高分子材料在外场下的结构变化。

当高速电子轰击金属 Cu 靶(0.154nm)或者 Mo 靶(0.07107nm)时会产生 X 射线，当 X 射线通过样品时 X 射线会发生相干散射，散射出的 X 射线被成像板(CCD)接收形成二维 X 射线衍射图像。

利用二维广角X射线能够使人们了解高分子单体在晶胞中的排布情况，从而确定其晶胞参数。许多高分子材料，比如PET<sup>[34]</sup>，橡胶<sup>[35]</sup>，尼龙-12<sup>[34]</sup>，就是通过二维广角X射线衍射仪得到其纤维衍射图像，从而确定其晶体结构的。不仅如此，

一些生物高分子,比如DNA的双螺旋结构也是通过二维广角X射线衍射图像分析得到的。我们将在第三章详细介绍如何利用X射线纤维衍射确定高分子的晶体结构。

广角 X 射线衍射不仅能给出材料的晶体结构,而且还可以用来获取在剪切等外场作用下高分子材料的结晶度、取向度、微晶大小以及结晶动力学等信息。

WAXD、FTIR、DSC、密度法<sup>[37-38]</sup>都可以用来求出高分子材料的结晶度,而WAXD是最直观的求解高分子结晶度的方法。结晶高分子不仅会有结晶区,还会有非晶区,高分子材料的结晶度是影响高分子材料各种性能的重要参数。而广角X射线衍射是计算高分子材料的结晶度最简单的方法。利用下列公式就可以计算材料的结晶度。

$$x_c = \frac{w_c}{w_c + w_a} = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \quad (1.3)$$

式中 $I_c$ 为结晶峰面积, $I_a$ 为非晶峰面积,K为峰的校正系数。为简化,可以假设所有峰的校正系数为1。利用origin中多个高斯曲线拟合X射线衍射谱,求出最主要的非晶峰和晶体峰的面积。图1.8给出了通过分峰法拟合我们的PHS样品的宽角X射线衍射,得到(220),(040)晶体峰和非晶峰。由公式(1.3)可以求出样品的结晶度在32.7%左右。

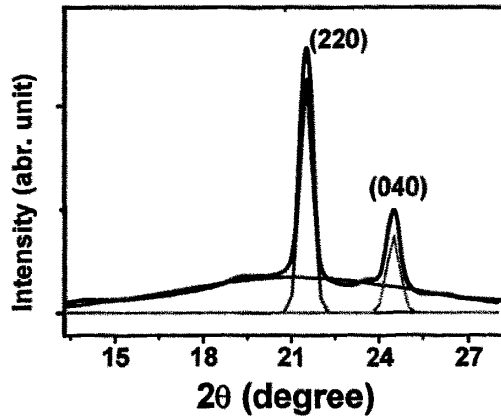


图 1.8 利用分峰法求 PHS 的结晶度

高分子材料在拉伸等外力场作用下,分子链会重排取向。取向度是衡量高

分子取向的一个重要参数。取向度定义为：

$$f_{\phi} = (3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1) / 2 \quad (1.4)$$

其中

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1.5)$$

取向度也可由下列经验公式进行估算：

$$f = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100\% \quad (1.6)$$

其中  $H$  是沿赤道线上 Debye 线强度分布的半高宽。

当高聚物微晶尺寸接近入射 X 射线波长时，随着微晶尺寸的减小衍射线弥漫。微晶大小与衍射线的宽度由谢乐公式 (Scherer) 给出：

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.7)$$

$L_{hkl}$  为垂直于  $(hkl)$  晶面的微晶尺寸， $\beta$  定义为衍射峰的半宽高， $K$  为形状因子，等于 0.9， $\lambda$  为 X 射线波长。以图 1.8 为例，PHS 样品 (220) 晶面的微晶大小约为 14 nm。

通过 WAXD 原位观测在等温结晶过程中样品的结晶度的变化，从而能够了解等高分子材料在等温结晶过程中的信息。图 1.9 (a) 及 (b) 是 P(HS-co-HA)(4/6) 样品在 37 °C 等温结晶时 X 射线衍射曲线及结晶度随时间的变化曲线。由 Avrami 方程：

$$1 - X_t = e^{-kt^n} \quad (1.8)$$

其中  $X_t$  为  $t$  时刻的结晶度， $k$  为结晶速率， $n$  为 Avrami 指数。由方程 (1.8) 可以看出， $\ln(-\ln(1 - x_t))$  与  $\ln(t)$  曲线的斜率为  $n$ ，直线与  $y$  轴的交点为  $\ln(k)$ 。其中  $n$  为 Avrami 指数， $K$  为生长速率。图 1.9(c) 给出了 P(HS-co-HA)(4/6) 样品在 37 °C 等温结晶时的 Avrami 拟合曲线。



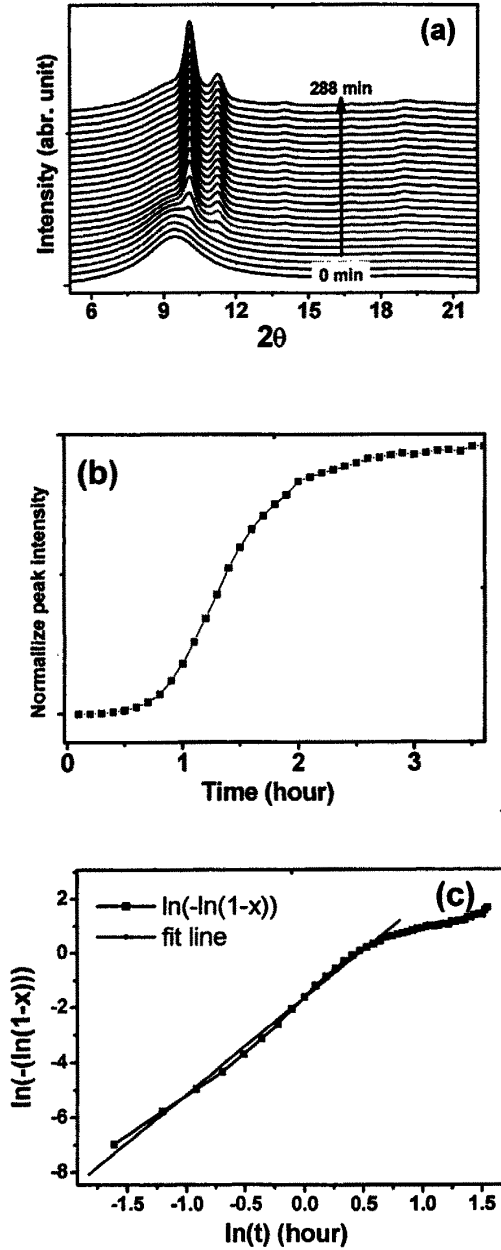


图 1.9 P(HS-co-HA)(4/6)37 °C等温结晶过程中X射线衍射谱随时间的变化 (a) 及结晶度随时间变化 (b) 的曲线及 Avrami 拟合曲线 (c)

## 1.2.2.2 小角X射线散射

由Bragg公式  $2d \sin \theta = n\lambda$  可以看出当X射线的波长不变时,  $\theta$  越少,  $\theta$  所对应的晶面的晶面间距越大。当  $2\theta$  小于  $3^\circ$  时, X射线散射反映的是1-100nm的周期性结构。因此由小角散射图样能够得到物质的长程结构信息或者亚微粒子(或孔)的形状、尺度或质量信息。由于实验仪器、实验方法和计算手段的进步,特别是同步辐射光源的不断发展,小角X射线散射技术在物理,化学,材料等领域得到了广泛的应用。

由于通常高分子在1-100 nm尺度存在着片晶等周期性结构,小角X射线散射在高分子研究中得到广泛的研究。一些高分子如嵌段共聚物,离聚物,液晶高分子,生物高分子等由于其周期性结构恰好在1-100 nm左右,因此常常利用SAXS进行研究。例如嵌段共聚物常常在SAXS中出现多个衍射峰。不同的微相分离结构,其衍射峰位置之比是不同的。例如当高分子形成片晶时,衍射峰位置之比为1:2:3:4等;当形成体心立方的圆球时,衍射峰位置之比为  $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ ;当形成六方密堆的圆柱体时,衍射峰位置之比为  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$ 。因此,利用衍射峰位置可以判断微相分离结构。同时,通过SAXS衍射峰位置的变化,还可以观察这些有序相的相互转变。此外,小角X射线衍射也用于研究高分子共混,高分子凝胶,高分子结晶,高分子聚合,以及在流动或者剪切场对高分子结晶及结构的影响等现象<sup>[39]</sup>。

通过Bragg方程从小角X射线衍射谱中衍射峰位置可以大致判断高分子的长周期,被称为Bragg长周期。然而结晶高分子其他信息如片晶厚度,非晶区厚度,结晶度,中间相厚度等信息却难以直接从散射强度随着散射矢量的变化直接提取出来。Stroble<sup>[40]</sup>等人利用简单的模型计算了一维电子密度相关函数,他能使用简单的几何函数得到高分子的比内表面、结晶度、平均片层厚度、长周期等结构信息,因此相关函数法成为利用SAXS获取这些高分子结构信息最重要的一种方法。

相关函数  $K(z)$  定义为:

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle][\eta(z'+z) - \langle \eta \rangle] \rangle \quad (1.9)$$

其中  $\eta(z')$  为  $z'$  处的电子密度,  $\langle \eta \rangle$  为聚合物平均电子密度。

相关函数可以通过散射强度分布利用下列公式来求出:

$$K(z) = \frac{\int_0^{\infty} J(q)q^2 \cos qz dq}{\int_0^{\infty} J(q)q^2 dq} \quad (1.10)$$

其中  $J(q)$  是光强随散射波矢的变化。在求解方程1.10时, 需要知道散射强度在散射波矢在0到正无穷的变化。而通常小角X射线只能给出其中散射矢量为  $[q_1, q_2]$  区间的散射强度。在  $[0, q_1]$  区间的散射, 为防止高强度的直通光打在成像板中心, 从而损坏成像板。为保护成像板, 需要使用beamstop挡住直通光。从而挡住了  $[0, q_1]$  区间的信号。由于成像板面积的限制, 难以接收到  $[q_2, +\infty]$  区间的信息。在求解过程中, 需要补充这两段数据。

对于  $[0, q_G]$  区间的散射, 由于在低角度区散射符合Guinier定律。Guinier定律给出了小角散射强度与散射角的关系:

$$I_h = I_e n^2 e^{-q^2 R_G^2 / 3} \quad (1.11)$$

其中  $I_h$  是样品的散射强度,  $I_e$  是样品中X射线受到一个电子散射时的散射强度,  $n$  是散射体中的总电子数,  $R_G$  是体系的回转半径, 是所有原子与其重心的方均根距离,  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  是散射矢量,  $\theta$  是散射角,  $\lambda$  是入射X射线的波长。这个公式对任何形状的粒子都适用。  $\ln I$  与  $q^2$  关系曲线叫做Guinier曲线。当  $q \rightarrow 0$  时, 它趋于直线。作出Guinier曲线, 近似认为这个曲线在区域  $[0, q_G]$  为直线,  $q_G$  是Guinier直线上的一点, 该点位于测量到的散射数据中, 利用插值补充  $[0, q_G]$  区域的散射强度, 再用插值得到的数据再作积分。

对于  $[q_2, \infty]$  区间的散射, 散射遵守Porod定律。Porod定律指出, 对于两相边界分明的体系, 在长狭缝准直的条件下, 曲线  $I(q)$  在  $h$  大于某一值时,

$$\lim[I(q)] = K' / q^4 \quad (1.12)$$

$$\text{或者 } \lim[\ln(q^4 I(q))] = \ln(K') \quad (1.13)$$

其中  $K'$  为Porod常数, 是与结构有关的重要参数。当两相界面模糊弥散时, Porod

定律不成立。但是当 $q$ 大于某一值时,  $\ln[q^4 I(q)]$ 与 $q^2$ 的曲线趋于一直线。当两相界面不明锐, 即界面模糊时,  $\ln[q^4 I(q)]$ 与 $q^2$ 的曲线值下降, 出现不符合Porod规律的负偏离, 即

$$\ln[q^4 I(q)] = \ln K' - \sigma^2 q^2 \quad (1.14)$$

其中 $\sigma$ 与两相间过渡层厚度有关, 两相间过渡层厚度可由公式 $E = (2\pi)^{0.5} \sigma$ 求出。当两界面间存在畸变及微电子密度起伏, 即热电子密度起伏时, 体系将产生附加散射,  $\ln[q^4 I(q)]$ 与 $q^2$ 曲线将出现对Porod定律的正偏离。这时拟合的直线是:

$$\ln[q^4 I(q)] = \ln K' + \sigma^2 q^2 \quad (1.15)$$

若 $\ln[q^4 I(q)]$ 与 $q^2$ 曲线偏离Porod定律时, 通过拟合求出 $\sigma^2$ 。可以根据样品的Porod曲线选择合适的公式外推实验数据到 $q \rightarrow \infty$ , 使其符合Porod定律。

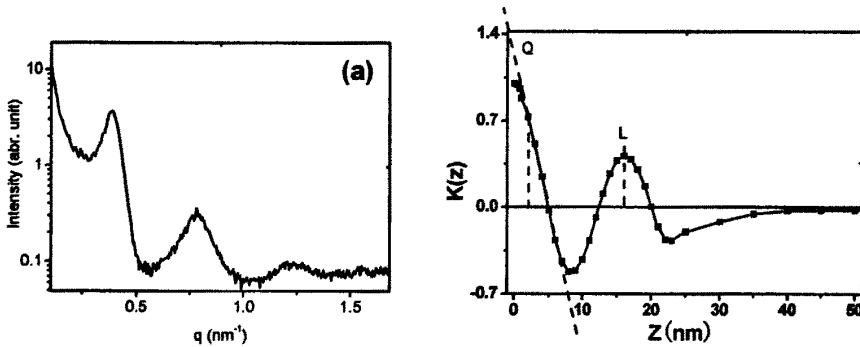


图1.10 某样品的小角X射线衍射及其相关函数

图1.10是某样品的小角X射线散射及其相关函数曲线, 从1.10(b)可以看出, 在 $K(z)$ 上存在一段直线段。这段直线段延长后与坐标轴相交成一个三角形, 称为“自相关三角形”。它与纵坐标轴相交的数值对应不变量 $Q$ 。直线段的第一个端点对应的 $z$ 值就是过渡层厚度 $E$ , 第二个端点对应的 $z$ 值就是片晶厚度 $d$ , 曲线的第一个最大点对应的横坐标数值就是长周期 $L$ 。而线性结晶度 $w_c$ 可由 $w_c = d/L$ 求出。利用相关函数求出的长周期称为相关函数长周期。相关函数长周期与Bragg长周期是不同的, 有人提出对于三相结构, Bragg长周期应为相关函数长周期与

中间相厚度之和。<sup>[41-42]</sup>

### 1.2.2.3 傅里叶变换红外光谱

随着FTIR产生, 红外光谱在分子领域得到更广泛的应用, 成为研究高聚物的一种最重要和最常用的工具。高分子的红外光谱可分为构象谱带(conformation bands), 立构规整性谱带(stereoregularity bands), 构象规整性谱带(conformation regularity bands)和结晶谱带(crystallinity bands)。构象谱带和高分子链重复单元中基团一定构象有关, 立构规整性谱带和高分子中的构型有关, 构象规整性谱带与高分子链内相邻基团之间振动的耦合有关, 它和长的构象规整链段有关而不是个别的基团, 而结晶谱带是与结晶的相邻分子链的相互作用有关, 与分子链排列的三维长程有序有关。其中构型(configuration)是指化学键所固有的几何排列, 而构象(conformation)是指C-C单键的内旋转异构。因此与小角X射线和小角X射线反映的是0.1-100nm范围内长程有序的结构信息不同, FTIR反映了材料的分子间和分子内的短程有序。<sup>[43-44]</sup>

与WAXD能直观反映材料的结构信息不同, FTIR必须经过认真分析才能了解吸收峰代表的物理含义和变化趋势, 才能正确得出其微观结构信息。而一些数据处理方法比如二次微分谱, 差分谱, 去卷积以及多峰拟合可以帮助我们正确分析数据。<sup>[45-46]</sup>

在红外光谱中, 有透射率和吸收度两种表示方法。透射谱的定义是:

$$T\% = \left(\frac{I}{I_0}\right)\% \quad (1.16)$$

而吸收度(A)是百分吸收率的对数:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (1.17)$$

因此, 透射率和吸收度的关系为:

$$A = -\lg T \quad (1.18)$$

在红外光谱中, 一些峰会重叠在一起使得难以分辨重叠在一起的每个吸收峰。一个理想的二阶导数谱其峰频与原始峰频相同, 其半宽度是原来的1/2.7, 其峰高与原始峰高成正比(但符号相反), 而与原始半宽度的平方成反比。因此利用红外吸收的二阶导数谱( $-d^2T/d^2\nu$ )有助于我们看到重叠在一起的吸收峰。

二阶导数可利用萨维斯基-高莱最小二乘多项式(Savitzky-Golay)十三点二次函数多项式求解,也可引用 Origin 求解。萨维斯基-高莱十三点二次函数为:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{1001(dv)^2} (22(y_{i-6} + y_{i+6}) + 11(y_{i-5} + y_{i+5}) + 2(y_{i-4} + y_{i+4}) - 5(y_{i-3} + y_{i+3}) - 10(y_{i-2} + y_{i+2}) - 13(y_{i-1} + y_{i+1}) - 14y_i) \quad (1.19)$$

另外,利用去卷积方法也可有效的辨认重叠在一起的吸收峰,在一般的商业软件中常常包含这一功能。

在通过二阶导数谱或者去卷积谱确认红外光谱中重叠在一起的吸收峰位置后,有时需要利用多峰拟合的方法得到重叠在一起的各吸收峰。可以利用 Origin 或其他软件的多峰拟合软件去拟合。图 1.11 示意了红外光谱的二次差分谱和多峰拟合。从图中可看到原始的红外谱图有一个肩峰,通过二阶导数谱可明显看到这个吸收峰由两个吸收峰叠加在一起,利用多峰拟合可分离出叠加在一起的两个峰。

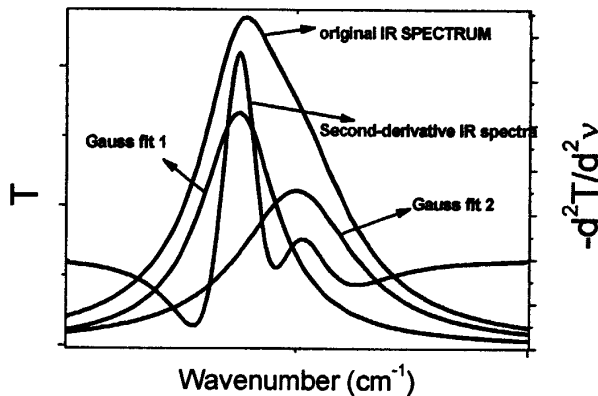


图 1.11 红外光谱的二次差分谱及高斯多峰拟合

在利用红外原位测量时,将所有吸收峰减去第一个吸收峰,就得到了红外差分谱,这有助于清楚的了解红外光谱的变化。

#### 1.2.2.4 小角激光散射

与红外或者 X 射线不同,小角激光散射主要研究微米尺度的结构。当一束

激光（通常使用波长为 632.8nm 的氦氖激光作为光源）经过起偏镜后会变成偏振光，这束偏振光再经过样品后由于介电涨落而发生散射。从样品中散射出来的光再经过检偏器后在毛玻璃板上成像被 CCD 接收。当检偏器与起偏器垂直时，得到的是  $H_v$  模式；而当检偏器与起偏器平行时，得到的是  $V_v$  模式。

由理论计算，散射光的强度可由下列公式给出<sup>[47-48]</sup>

$$I_{H_v}(q) = 4\pi \left( \frac{E_0 \omega'^4}{r^2 c^4} \right) V \sin^2 \psi \langle \delta_n^2 \rangle \frac{1}{15} \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (1.20)$$

$$I_{H_v}(q) = 4\pi \left( \frac{E_0 \omega'^4}{r^2 c^4} \right) V \sin^2 \psi [\langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \langle \delta_n^2 \rangle + \frac{4}{45} \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr] \quad (1.21)$$

$$I_{V_v} - \frac{4}{3} I_{H_v}(q) = 4\pi \left( \frac{E_0 \omega'^4}{r^2 c^4} \right) V \sin^2 \psi \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (1.22)$$

其中  $\langle \delta_n^2 \rangle$  为均方取向涨落， $\langle \eta^2 \rangle$  为均方密度涨落， $f(r)$  为取向涨落的相关函数， $\gamma(r)$  为取向涨落相关函数。

高分子材料中常形成球晶结构，对于由于球晶产生的散射，散射光的强度公式可简化为：

$$I_{H_v} = C_1 V_{sph}^2 \left( \frac{3}{u^3} \right)^2 [(\alpha_i - \alpha_r) \cos^2 \frac{\theta}{2} \sin \mu \cos \mu \times (4 \sin u - u \cos u - 3 \text{Si}(u))]^2 \quad (1.23)$$

$$I_{V_v} = C_1 V_{sph}^2 \left( \frac{3}{u^3} \right)^2 [(\alpha_i - \alpha_r)(2 \sin u - u \cos u - \text{si}(u)) + (\alpha_i - \alpha_o)(\text{Si}(u) - \sin u) \quad (1.24)$$

$$(\alpha_i - \alpha_r) \cos^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \mu (4 \sin u - u \cos u - 3 \text{si}(u))]^2$$

其中

$$\text{Si}(u) \equiv \int_0^u \frac{\sin x}{x} dx \quad (1.25)$$

$$u = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} R = qR \quad (1.26)$$

在小角度范围内  $\cos^2 \theta/2$  约等于 1，由公式 (1.23) 可知当  $u_{\max} = 4.09$  时， $I_{H_v}$  光强最大。在实验中我们可以得到当  $I_{H_v}$  最大时  $\theta_{\max}$  值。由公式 (1.26)，我们可知球晶的大小为：

$$R_0 = \frac{4.09\lambda}{4\pi \sin\left(\frac{\theta_{\max}}{2}\right)} = \frac{0.206}{\sin\left(\frac{\theta_{\max}}{2}\right)} (\mu\text{m}) \quad (1.27)$$

由公式 (1.20) 和 (1.21) 可知, 散射光光强与密度涨落或取向涨落有关, 因此在实验过程中由散射光强度的变化可以利用下式提取出密度或取向涨落的信息。

$$Q_\delta = \int I_{H_v} q^2 dq = \frac{2\pi^2}{15} \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \langle \delta^2 \rangle_n \quad (1.28)$$

$$Q_\eta = \int (I_{V_v} - \frac{4}{3}I_{H_v}) q^2 dq = 2\pi^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \langle \eta^2 \rangle \quad (1.29)$$

而高分子结晶度的变化可由下式给出:

$$X(t)_{\text{calc}} = \sqrt{\frac{Q_\delta(t)}{Q_\delta(\infty)}} \quad (1.30)$$

### 1.2.3 无规共聚物结晶学研究

由于无规共聚物两种单体差别的大小不同, 会形成 4 种不同的状态: (i) 都不能结晶; (ii) 只有一种单体可以结晶; (iii) 两种单体分开结晶; (iv) 两种单体共晶。不同的结晶状态对材料的力学性能有不同的影响, 因此判断无规共聚物中各单体状态非常重要。

对不同状态可以利用 WAXD, DSC, FTIR 来判断, 例如当共聚物中两种单体都不能结晶时, 只需要 WAXD 就可以确认。如果只有一种单体结晶, 那么共聚物的衍射谱和结晶的单体形成的均聚物的 X 射线衍射是相同的。如果是分开结晶, 那么共聚物的衍射谱是这两种单体形成的均聚物的衍射谱的简单叠加, 且共聚物中有两个熔点。如果共聚物是共晶的, 那么共聚物只有一个熔点, 且在所有组分单体都可以结晶。

对于无规共聚物而言, 由于两种单体是不同的, 因此一般无规共聚物中某一单体占多数时且是可以结晶的, 则无规共聚物也可以结晶, 并形成类似于这种单体形成的均聚物的晶体结构。如果无规共聚物中两单体的组分相差不大时, 共聚物很可能不能结晶。然而对于有些无规共聚物, 在所有组分都能结晶, 这引起了人们的研究兴趣。因此首先确认无规共聚物是否共晶成为必须研究共晶



现象首先解决的问题。

例如 *De Rosa* 在研究丙烯和 1-丁烯共聚物时发现, 随着由聚丙烯向聚 1-丁烯过渡, (200), (010)以及(110)衍射峰逐渐由聚丙烯衍射谱向聚 1-丁烯的 X 射线衍射谱过渡, 如图 1.12 所示。由于这些(*hk*0)衍射峰是逐渐变化的, 可以看出随着 1-丁烯单体的增加, 单体间的距离在连续变化, 可以容易猜想出丙烯和 1-丁烯是共晶的。

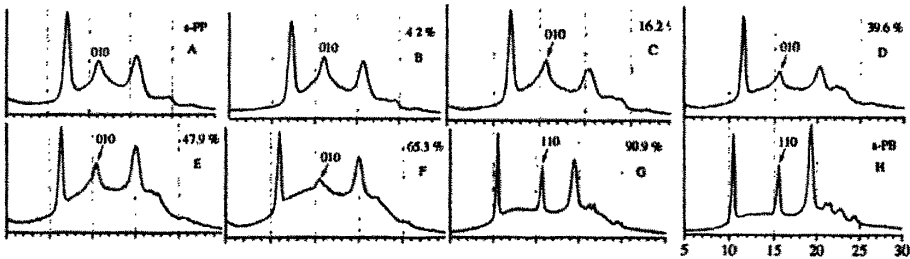


图 1.12 随 1-丁烯单体组分增加, 丙烯和 1-丁烯共聚物衍射谱的变化

但是在一些体系当中, 虽然无规共聚物在所有组分都共晶, 但是衍射谱可分为截然不同的类似于两种均聚物的晶体类型, 因此难以利用 WAXD 准确判定组分较少的单体是否结晶, 需要利用 DSC 作为辅助手段来确认组分较少的单体在共聚物中的状态。如果在共聚物 DSC 中发现只有一个比较尖锐的结晶峰和熔融峰并且随单体组分变化结晶峰或熔融峰有漂移, 则可以断定组分较少的单体可能结晶。例如韩国的 Won Ho Jo 教授对 Poly(butylene terephthalate-co-butylene, 6-naphthalate) 进行了系统的研究, 利用 DSC 确认了在所有组分共聚物都是共晶的。图 1.13 给出了猝冷过的 Poly(butylene terephthalate-co-butylene, 6-naphthalate) 共聚物在升温 and 冷却过程中 DSC 曲线, 从 DSC 曲线可以看出每种共聚物中只有一个尖锐的结晶峰和熔融峰, 并且随着单体组分的变化结晶峰和熔融峰在漂移, 从而可确认共聚物是共晶的。

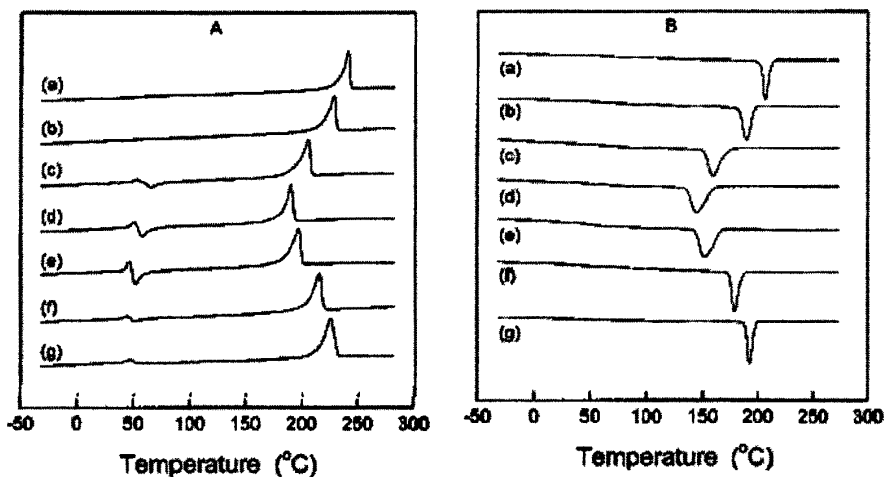


图 1.13 样品升温 and 冷却的 DSC 谱(a) PBN; (b) P(BT-co-88 mol%BN); (c) P(BT-co-64 mol%BN); (d) P(BT-co-43 mol%BN); (e) P(BT-co-25 mol%BN); (f) P(BT-co-7 mol%BN) (g) PBT

但是由于 DSC 并不能指认熔融峰是由哪种单体产生的，就必然使得判断共聚物中单体的结晶形态出现偏差。如果是由单体共晶，那么共聚物只有一个熔点；如果是分开结晶，那么共聚物有两个熔点。虽然从 DSC 上能看到是一个熔点还是两个熔点，但并不能确定一个熔点就一定是共晶，因为共聚物只有一种组分结晶的时候也会出现一个熔点；而从 DSC 上看到两个熔点也并不能完全确定就是分开结晶，因为在均聚物中也常会在 DSC 看到多个熔融峰。所以 DSC 的缺点就是难以指认熔融峰是由那个组分导致的。所以如果要得到确定的结论必须找到一种方法能够把熔融峰和产生熔融峰的单体联系起来的检测方法。

而利用 WAXD 原位检测升温变化似乎能够把熔融峰和共聚物中某一单体联系起来。但是在许多情况下这是非常困难的。由于两种单体的衍射峰可能严重的重叠在一起，难以组分较小的单体含量随时间的变化。

因此能否找出一种更简单的方法去明确断定共聚物中各单体的状态对深入研究无规共聚物有很大的好处。在分子结晶过程中，会产生许多结晶构象谱带，即使是结晶非常相似的单体，他们的红外光谱也是有区别的。如果可能从这些结晶构象谱带中找出能代表各单体并且没有和其他结晶构象谱带重叠在一起的结晶构象特征谱带，就有可能定量研究在升温过程中每个单体含量随时间

的变化,这对于研究无规共聚物中各单体在结晶过程中的作用具有重要意义。

#### 1.2.4 本论文研究内容

在所研究的无规共聚物中,单体之间差别在支链上的共聚物占多数。对于单体支链不同的无规共聚物,当共聚物可以共晶时,随着某一单体的变化,单体间由于支链的影响,其距离会发生变化,而这可以容易利用X射线衍射来观察到。

我们知道,由于高分子常常形成“折叠链”,折叠链的厚度即片晶厚度只有10 nm左右,因此片晶在厚度或 $c$ 轴方向上对X射线的衍射弱,而 $(hk0)$ 方向上的衍射要比 $(00l)$ 的要强的多。通过观察X射线衍射中 $(hk0)$ 峰的移动可容易观察到单体间的距离变化。

在我们所研究的脂肪酸聚酯无规共聚物,其单体间的区别是在单体的长度不同,而单体的支链都很短并且基本相同。因此只有通过小于 $5^\circ$ 的 $(00l)$ 衍射才能判断共聚物中各单体的状态,由于强的空气散射以及 $(00l)$ 衍射峰相当微弱,使得利用WAXD判断存在很大困难。因此怎么去判定脂肪酸聚酯类无规共聚物各单体的结晶状态成为研究此类共聚物必须首先解决的问题。

研究无规共聚物的首要问题就是确定共聚物中哪一种组分结晶,如果两种组分都能结晶,是分开结晶还是共晶。我们在实验过程中发现 FTIR 是回答上述问题的强有力的工具。高分子材料在结晶过程中会有许多构象结晶谱带或结晶谱带产生。这使得我们有机会选择合适的谱带代表共聚物中各单体,从而通过这些谱带去跟踪在结晶过程中单体的变化。FTIR 不仅能够确认有几个熔点,而且能够确认这些熔点是由哪种单体形成的晶体融化导致的。这使得我们不仅可以用来判断两种单体形成的无规共聚物,甚至也可以得到判断由更多种单体形成的无规共聚物结晶行为。不仅如此,由于红外测量的是材料的短程有序,红外可以反映结晶前期链段调整等信息,因此红外是研究高分子结晶学的重要工具。

在回答上述问题之后,才能回答在结晶过程中,单体是如何排布形成规则的晶体,在单体无规联接成的无规共聚物时,晶格的参数是由哪些因素决定的等结晶学研究中最基本的问题。我们在利用 FTIR 研究另一体系 P(HSe-co-HA) 时,发现在所有组分两种单体都是可以共晶的。而二维广角 X 射线衍射清晰的给出了当某一组分变化时,有新的衍射点产生和某些衍射点消失。我们分析了

其晶体结构的具体变化，以了解共聚物采用什么方式使不同的单体共晶，并且提出了模型加以解释。讨论了无规共聚物单体间长度和组分对结晶行为以及晶体结构的影响。

## 第二章 P(HS-co-HA) 无规共聚物结晶学研究

## 2.1 引言

无规共聚物研究中首要问题是要确定共聚物中单体的状态——是在结晶区还是在非晶区，是单独结晶还是共晶。通常利用 WAXD, DSC 来回答上述问题。如果共聚物能够结晶，则可以在样品的二维宽角 X 射线衍射谱中观察到尖锐的衍射峰。如果共聚物中单体可以共晶，那么随着某一单体组分的增加，晶体的衍射峰会出现漂移。但是由于共聚物中组分较少的可结晶单体的衍射峰与组分较多的可结晶单体的衍射峰重叠在一起，难以确定每个单体的含量。因此需要借助于 WAXD 或 DSC 观察共聚物是否共晶。如果共晶，只能看到一个熔点；如果分开结晶，则可以看到两个熔点。

但我们在研究脂肪酸聚酯类共聚物 P(HS-co-HA) 时，由于 PHS、PHA 均聚物 ( $hk0$ ) 衍射峰所对应的衍射角几乎相同，缺少能表征各个单体的特征 X 射线衍射峰，使得我们无法判断衍射峰是由一个单体结晶产生的，还是有两个单体结晶产生的，从而使我们利用 WAXD 回答上述问题非常困难。

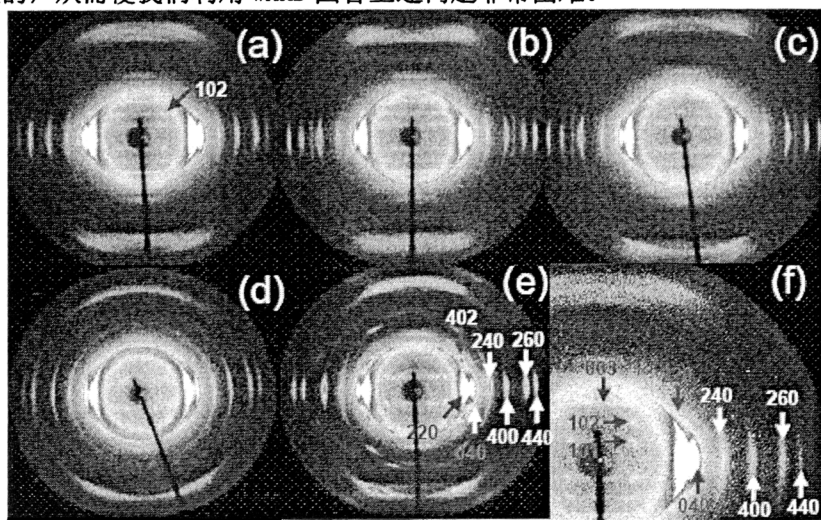


图 2.1 PHS, PHA, 及 P(HS-co-HA) 的二维 X 射线衍射

图 2.1 给出了 PHS, PHA, 及 P(HS-co-HA) (2/8), P(HS-co-HA) (4/6), P(HS-co-HA) (8/2) 的二维宽角 X 射线纤维衍射图。图 2.2 给出了它们的一维 X 射线衍射谱。从图 2.1 中看到均聚物的二维宽角 X 射线衍射还是有一点细微差别, 例如 PHA 的二维宽角 X 射线纤维衍射图中 (102) 衍射点是 HA 单体特有的, 而 PHS 的二维宽角 X 射线纤维衍射图中 (402) 衍射点是 HS 单体所特有的, 但是在共聚物中这些能表征单体的衍射变得很微弱甚至消失了。因此无法利用 WAXD 来确定各单体在共聚物中的状态。

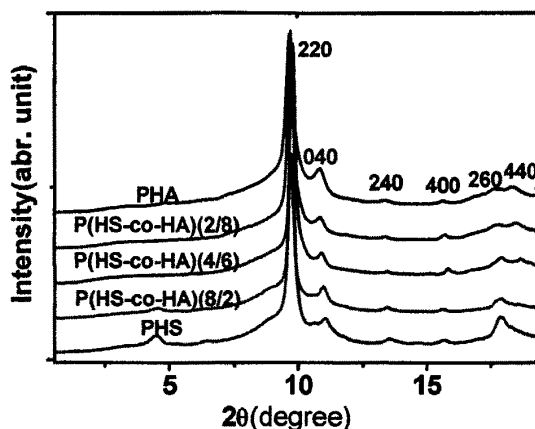


图 2.2 PHS, PHA, 及 P(HS-co-HA) 的一维 X 射线衍射图

由于单纯依靠 DSC 难以判定熔融峰是由那种单体造成的, 因此 DSC 同样不能准确的判定共聚物中单体的状态。当两种单体分开结晶时, 会出现两个熔点; 当两种单体共晶或只有一种单体结晶时会出现一个熔点。同时, 我们注意到即使是均聚物, 也可能出现多个熔融峰。所以利用 DSC 测量时, 可能会使得判断出现偏差。因此, 需要找出一种能够区别单体结构相似的单体, 并能表征每个单体含量的新方法。

我们在实验过程中发现, 当形成共聚物的单体的均聚物的晶体结构非常相似时, 傅立叶变换红外光谱是了解共聚物中单体状态的有力工具。由于红外光谱对高分子材料结晶非常敏感, 高分子结晶后会出现许多新的红外谱带, 这些谱带大部分属于结晶构象谱带。因此, 我们有可能找到能够表征某一单体且不与其他结晶构象谱带重叠在一起的结晶构象特征谱带, 从而使我们能够定量的

研究共聚物共晶时每个单体的含量。

利用傅立叶变换红外光谱中每个单体的结晶构象特征谱带，能非常简便准确的判定共聚物中每种单体的结晶状态。

首先利用红外原位测量高分子在升温过程中的红外谱带的变化，指认出高分子的结晶构象谱带。

其次，将单体形成的均聚物相比较，找出谱带中在一种均聚物出现，在另一种均聚物不出现的红外谱带，从而作为能够表征其单体的特征谱带。

然后，观察结晶后的共聚物中各单体的特征谱带在各个共聚物的红外谱图中是否出现。如果都出现，则表明各单体都可以结晶。如果只有一个存在，表明只有被表征的单体结晶。如果都没有出现，则表明单体都不能结晶。最后对于单体都出现，利用 FTIR 原位检测样品在升温过程中出现熔点的个数来判断是分开结晶还是共晶。如果表征两种单体的特征峰在同一温度下出现拐点，则表明共聚物是共晶的。如果表征两种单体的特征峰在不同温度下出现拐点，则表明共聚物是分开结晶的。

## 2.2 实验部分

首先利用二维宽角X射线衍射仪Mar345 分析PHS, PHA以及P(HS-co-HA) 共聚物的晶体结构。利用WAXD原位观测了P(HS-co-HA) (4/6) 样品在 35、36、37 和 38 °C等温结晶过程中结晶度随时间的变化关系。等温结晶之后，样品冷却至 15 °C后，利用WAXD原位检测了P(HS-co-HA) (4/6) 样品在升温过程中的变化。一维X射线衍射图可利用FIT2D软件由二维宽角X射线衍射图积分得到。

然后我们利用国家同步辐射实验室BRUKER IFS66V/S FTIR原位测量了PHA, PHSe 及其共聚物在升温变化过程中红外谱带的变化，找出能代表 HS 和 HA 单体的结晶构象特征谱带。对 P(HS-co-HA) (4/6) 和 P(HS-co-HA) (2/8) 共聚物，利用 FTIR 研究了共聚物在共晶过程中单体结晶的先后顺序。对于 P(HS-co-HA) (8/2) 共聚物，利用红外原位研究了样品的结晶行为。实验样品厚度保持在 50 微米左右。

## 2.3 实验结果

### 2.3.1 WAXD 原位测量

图 2.3 (a) 给出了P(HS-co-HA) (4/6) 样品在 37 °C等温结晶时WAXD衍射谱

随时间的变化, 图 2.3 (b) 给出了在 35、36、37 和 38 °C 等温结晶过程中结晶度的变化。我们利用 *Avrami* 方程得到了等温结晶动力学参数, 表 2.1 给出了 P(HS-co-HA) (4/6) 样品 37 °C 等温结晶动力学参数。从表 2.1 难以看出在高温下共聚物是否出现了相分离。

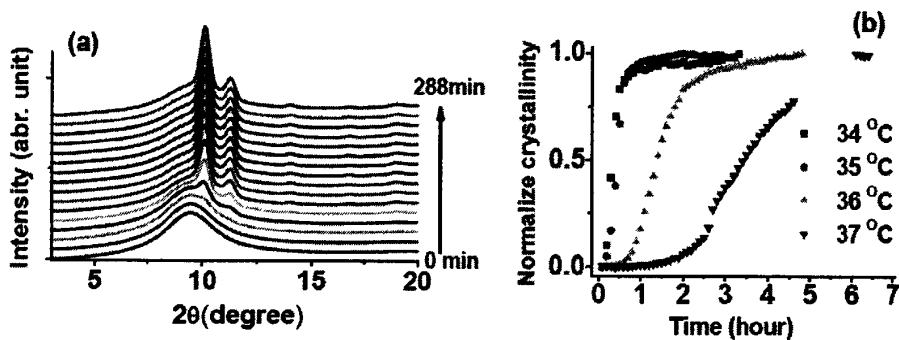


图 2.3 (a) P(HS-co-HA) (4/6) 样品在 37 °C 等温结晶时 WAXD 衍射谱随时间的变化 (b) P(HS-co-HA) (4/6) 样品在 35、36、37 和 38 °C 等温结晶时结晶度的变化。

表 2.1 P(HS-co-HA) (4/6) 在不同温度下等温结晶动力学参数

Temperature (°C)	Avrami index <i>n</i>	Rate Constant <i>k</i>	Half-time $T_{1/2}$ (min)
34 °C	3.02	$5.57 \times 10^{-5}$	22.58
35 °C	3.26	$1.71 \times 10^{-5}$	25.89
36 °C	3.46	$1.27 \times 10^{-7}$	88.2
37 °C	3.67	$1.95 \times 10^{-9}$	213.2

在无法利用 X 射线特征峰判断各单体是否结晶时, 我们猜测样品在高温下可能只有一种单体结晶, 冷却后另一种单体再结晶。从而可能出现分开结晶的情况。在升温过程中, 会出现两个拐点。因此, 我们利用 WAXD 原位测量了在升温过程中结晶峰和非晶峰的变化, 发现只有一个拐点出现。图 2.4 给出在升温过程中二维宽角 X 射线图像的变化, 图 2.5 给出了结晶峰和非晶峰在升温过程中的变化。



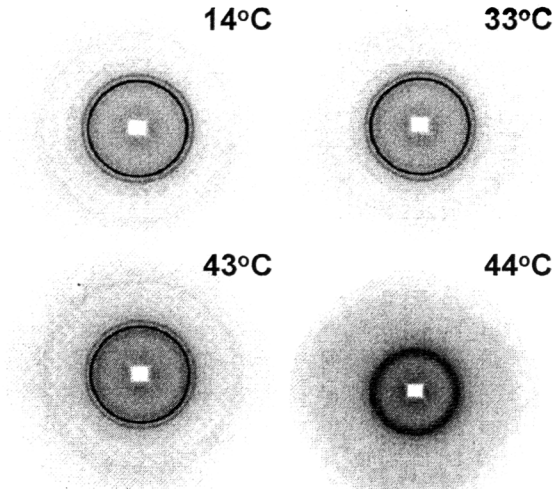


图 2.4(a) P (HS-co-HA) (4/6) 升温过程中二维广角 X 射线衍射图像的变化

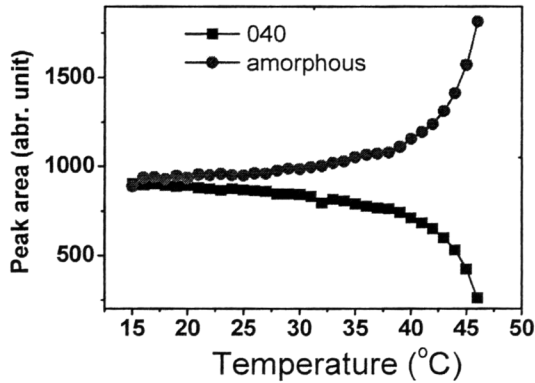


图 2.5 P (HS-co-HA) (4/6) 在升温过程中结晶峰和非晶峰面积的变化

P (HS-co-HA) (4/6) 样品在所有温度点可能都是共晶的，但 WAXD 难以给出令人信服的证据。

### 2.3.2 红外原位检测装置

为了能够利用红外原位检测高分子在升温过程或者等温过程红外光谱的变化，需要在红外谱仪搭建必要的设备，其实验装置示意图如图 2.6 示。

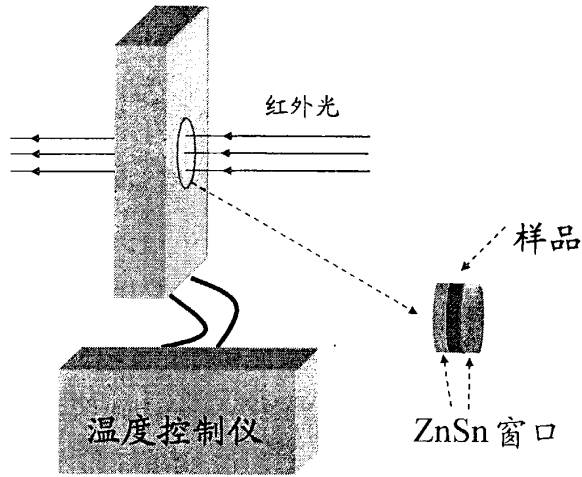
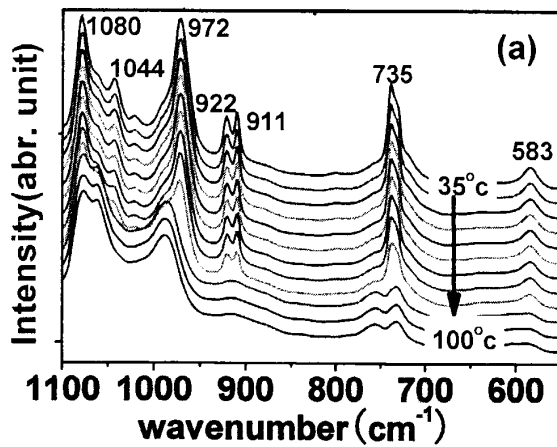


图 2.6 红外原位检测装置示意图

在热台上装上加热棒和温度传感器如热电偶或者热电阻，通过导线与温度控制仪相连，以实现温度的程序控制。在热台中放置两个 ZnSn 红外窗口，样品夹在两个红外窗口之间。

### 2.3.3 共聚物结晶构象谱带及表征各单体的红外特征谱带的指认

为找到能够表征 P(HS-co-HA) 共聚物的 HS 及 HA 单体的结晶构象谱带，我们用原位检测了 PHA 及 PHS 均聚物在升温过程中的红外光谱变化。图 2.7 和 2.8 分别为 PHA 及 PHS 均聚物在升温过程中的红外光谱变化。



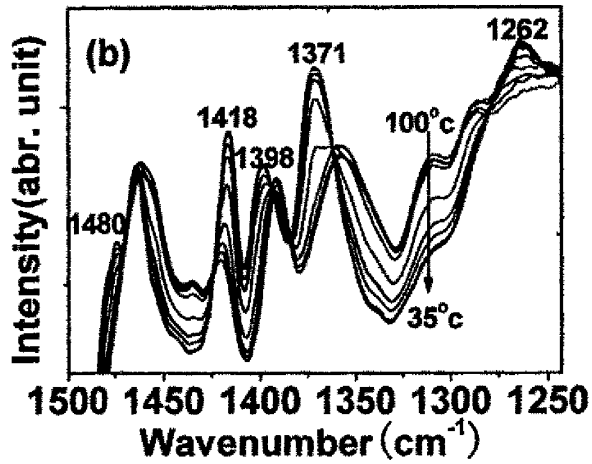
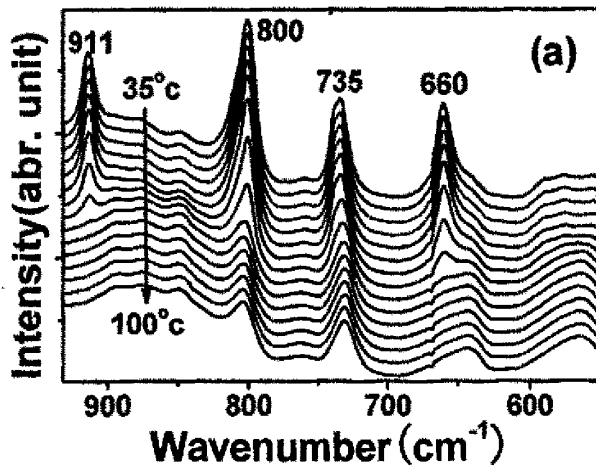


图 2.7 PHA 在升温过程中红外谱带的变化

由图 2.7 可以明显看出 583, 735, 911, 921, 972, 1044, 1080, 1262, 1371, 1398, 1418, 1480  $\text{cm}^{-1}$  在 PHA 升温过程中消失, 可见他们是对结晶敏感的红外谱带。



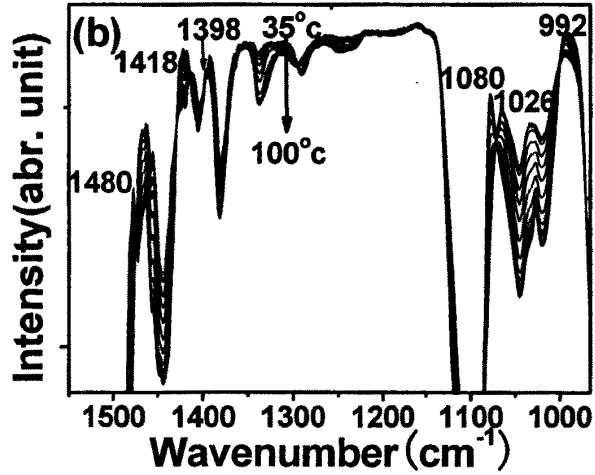
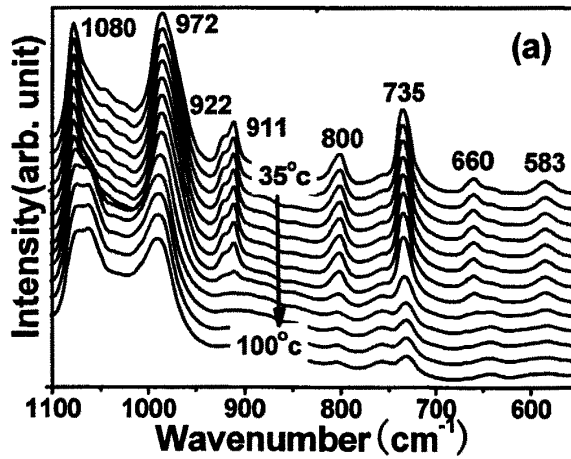


图 2.8 PHS 在升温过程中红外谱带的变化

由图 2.8 可以明显看出 660, 735, 800, 992, 1026, 1080, 1398, 1418, 1480  $\text{cm}^{-1}$  在 PHS 升温过程中消失, 可见他们是对结晶敏感的红外谱带。



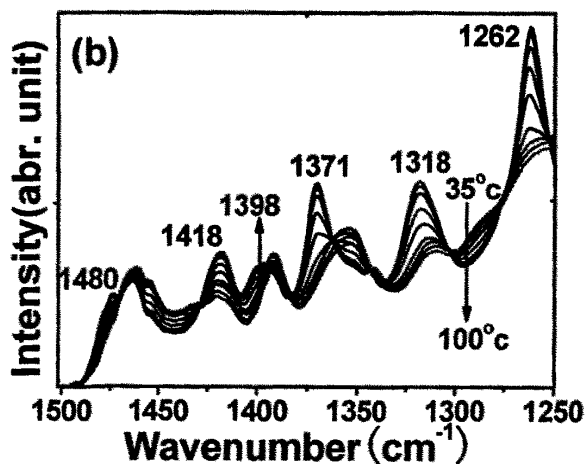


图 2.9 P(HS-co-HA) (4/6) 样品在升温过程中红外谱带的变化

在共聚物中，虽然单体可能由于共聚产生新的红外结晶构象谱带，但单体形成均聚物的结晶谱带仍保留在共聚物的红外谱带中。图 2.9 给出 P(HS-co-HA) (4/6) 共聚物升温过程中红外谱带的变化，从图上可以明显看出 921 和 660  $\text{cm}^{-1}$  分别出现在 PHA, PHS 均聚物中的红外谱带出现在 P(HS-co-HA) (4/6) 样品的红外光谱中。对比 PHA 与 PHS 的结晶构象谱带，我们可以用 921、972 和 1371  $\text{cm}^{-1}$  表征共聚物中 HA 单体，以 660 和 800  $\text{cm}^{-1}$  来表征共聚物中的 HS 单体。然后，我们利用这些能表征 HA 及 HS 单体的结晶构象特征谱带来判断共聚物中 HA 及 HS 单体是否结晶。图 2.10 给出了 PHS, PHA 及 P(HS-co-HA) 共聚物结晶后的红外谱带。

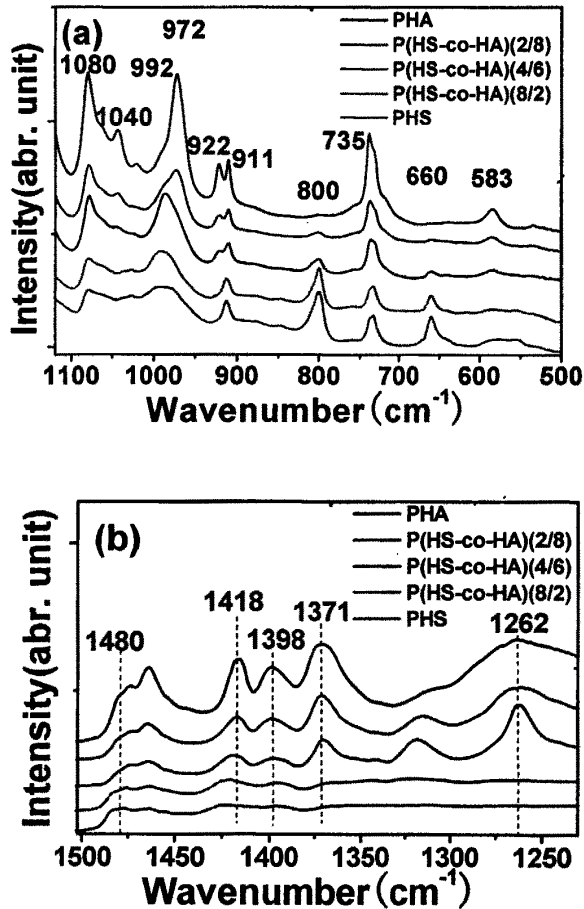


图 2.10 PHS, PHA 及 P(HS-co-HA) 共聚物结晶构象谱带

从图 2.10 我们可以发现分别表征HS和HA单体的 800 和 1371 cm<sup>-1</sup>在HA占多数的P(HS-co-HA) (2/8)和P(HS-co-HA) (4/6)共聚物中都出现, 这表明在这两种共聚物中HS和HA单体都可以结晶。从图 2.10 我们还发现P(HS-co-HA) (8/2)共聚物中只有表征HS单体的 800 cm<sup>-1</sup>出现, 这说明在常温下P(HS-co-HA) (8/2)中只有HS单体可以结晶。

### 2.3.4 P(HS-co-HA) 共聚物的结晶行为

#### 2.3.4.1 P(HS-co-HA) (8/2) 无规共聚物

首先我们讨论 P(HS-co-HA) (8/2) 共聚物。从图 2.11 中我们看到 P(HS-co-HA) (8/2) 共聚物在常温下只有 HS 单体可以结晶。为进一步确认 P(HS-co-HA) (8/2) 在常温下只有 HS 单体可以结晶, 我们做了 P(HS-co-HA) (8/2) 共聚物等温结晶。从红外差分谱中, 可以清楚的看到只有 HS 的特征峰出现, 如图 2.8 所示。

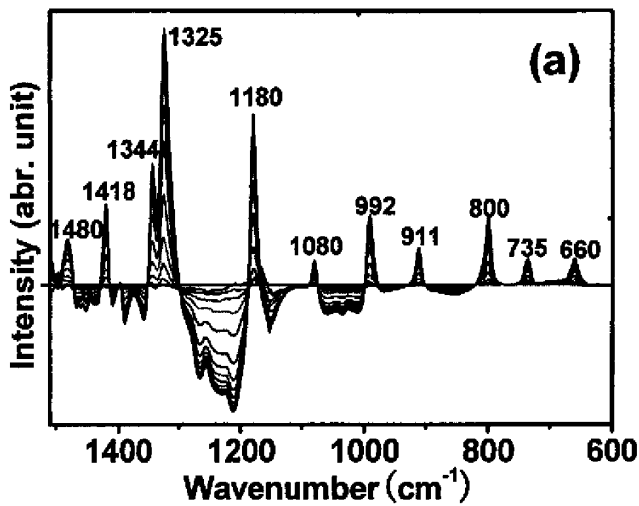


图 2.11 P(HS-co-HA) (8/2) 共聚物等温结晶红外差分谱

我们将等温结晶后的 P(HS-co-HA) (8/2) 样品猝冷到 0 °C, 在红外谱图中发现 HA 的特征峰出现了, 这表明 HS, HA 在低温下都可以结晶。由于 HS, HA 是在不同温度开始结晶的, 因此样品中 HS 和 HA 单体可能是分开结晶的。为了进一步确认, 我们利用红外原位检测在升温过程中单体的变化, 发现代表 HS、HA 的特征峰在不同的温度发生突变, 所以可以确认 HS 和 HA 单体是分开结晶的。图 2.12 给出了样品完全等温结晶后猝冷前后样品的红外光谱。图 2.13 给出了等温结晶后猝冷到 0 °C 的样品在升温过程中 800 和 1371 cm<sup>-1</sup> 面积的变化。

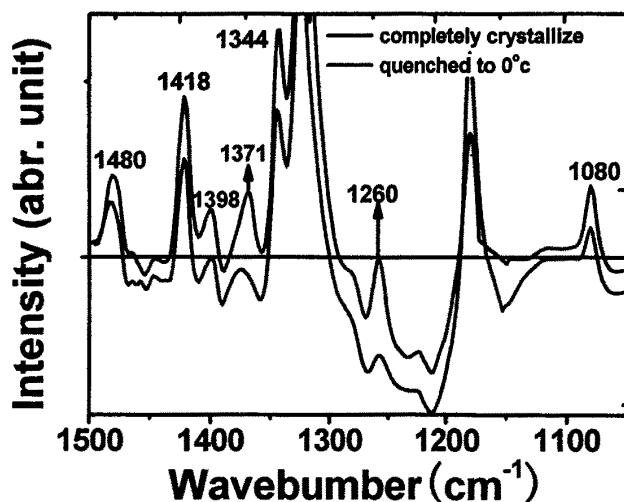


图 2.12 P(HS-co-HA) (8/2) 等温结晶后和等温结晶后猝冷到 0 °C 的红外差分谱

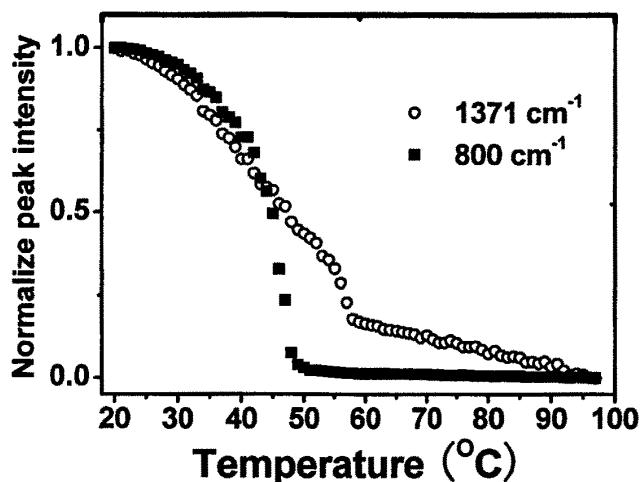


图 2.13 等温结晶后猝冷后 P(HS-co-HA) (8/2) 样品升温过程中峰高的变化

如果将P(HS-co-HA)熔体直接猝冷到 0 °C, 共聚物单体来不及寻找与自己相同的单体, 很可能抓住邻近的单体结晶, 从而有可能使HS和HA单体共晶。为检验这一的猜想, 我们将直接猝冷的样品利用红外原位观察其升温变化。如确实是



共晶，则在升温过程中HS, HA的特征峰应该在同一个温度点发生突变。实验结果如我们所料，HS 和 HA 的特征峰确实在同一个温度点发生突变，如图 2.14 所示。

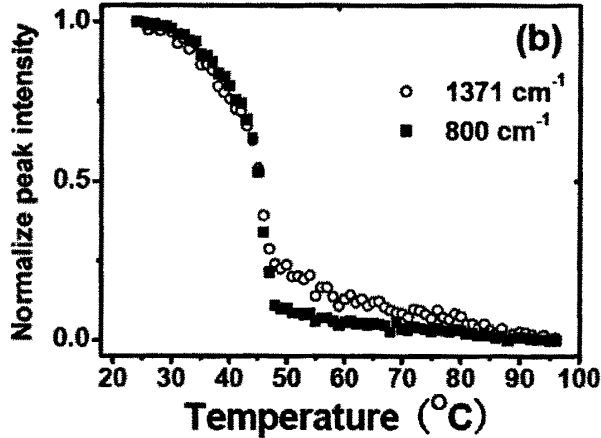


图 2.14 P(HS-co-HA) (8/2) 熔体直接猝冷后特征峰在升温过程中的变化

2.3.4.2 P(HS-co-HA) <sup>2/8</sup> (~~6/4~~) 及 P(HS-co-HA) <sup>(4/6)</sup> (~~4/6~~) 无规共聚物

对于 HA 单体占多数的 P(HS-co-HA) 共聚物，我们发现 HS 和 HA 都能结晶。为了确认 HS 和 HA 单体是分开结晶还是共晶，利用红外原位检测 P(HS-co-HA) (2/8) 和 P(HS-co-HA) (4/6) 升温变化。在升温过程中 HS 和 HA 单体在同一温度发生突变，这说明 HS 和 HA 单体是共晶的。图 2.15 给出了利用红外原位检测 P(HS-co-HA) (2/8) 样品在升温过程中红外特征峰的变化。

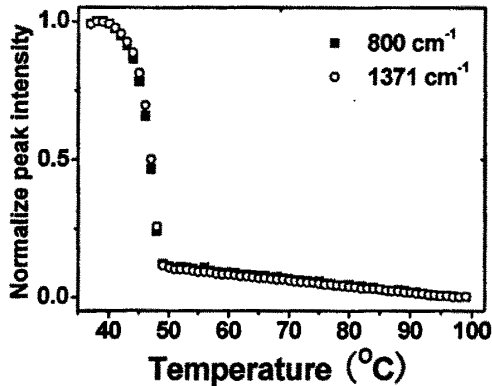


图 2.15 P(HS-co-HA) (2/8) 样品在升温过程中红外特征峰变化

从上面的实验可以看到利用红外可以简单明确的判断共聚物中每个单体的结晶状态。利用这些能表征各单体的特征峰，也可以观察可以共晶的共聚物中各单体的结晶快慢，从而了解在结晶过程中各单体的作用。

图 2.16 给出 P(HS-co-HA) (2/8) 在 44, 45, 46, 47°C 等温结晶中红外谱图的变化，从图 2.16 可看到在 44, 45°C 时 HS 和 HA 单体几乎是同时结晶的，在 46, 47°C 时，可看到 1371 要比 800 上升更快，从而表明 HA 要比 HS 先结晶。

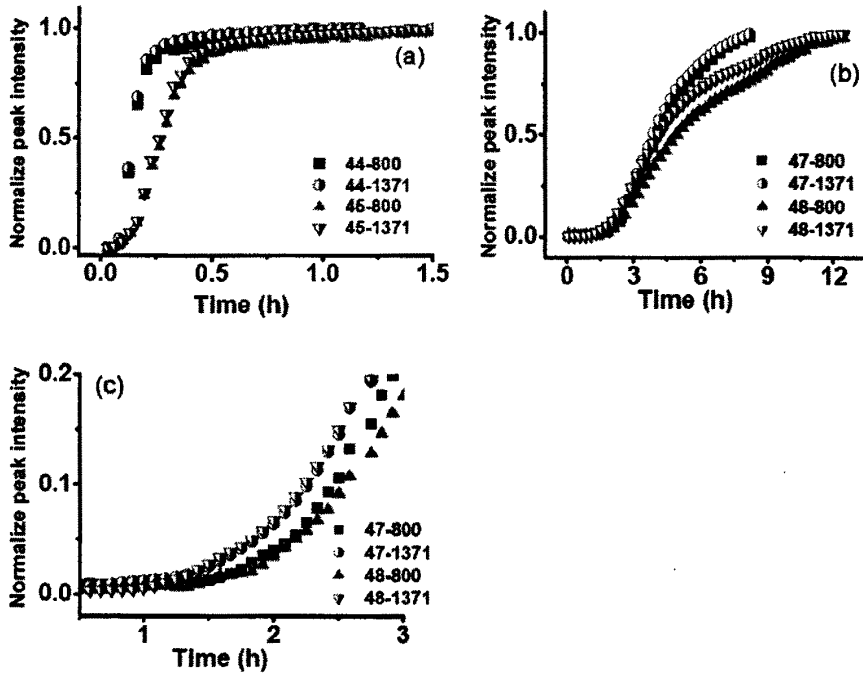


图 2.16 P(HS-co-HA) (2/8) 样品在等温结晶过程中红外特征峰的变化

我们同样做了 P(HS-co-HA) (4/6) 样品在不同温度点的等温结晶，发现 HA 要比 HS 先结晶。图 2.17 给出了 P(HS-co-HA) (4/6) 样品在等温结晶过程中红外特征峰的变化。

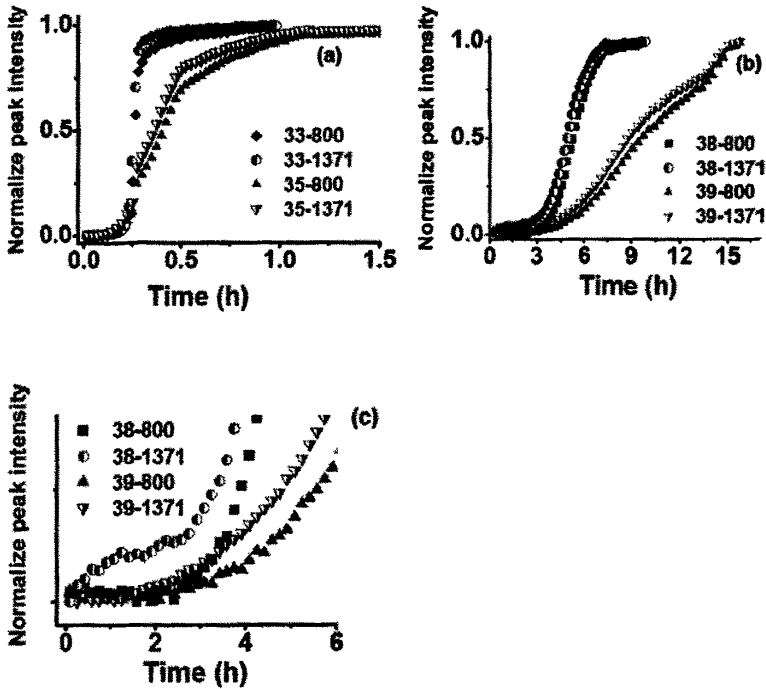


图 2.17 P(HS-co-HA) (4/6) 样品在等温结晶过程中红外特征峰的变化

## 2.4 讨论

由上述实验结果可以发现，当共聚物单体非常相似时，利用 FTIR 可以非常简便的准确的判定共聚物中各单体的状态。本实验研究的 P(HS-co-HA) 共聚物中单体之间的差别在单体的长度方面，它们的支链很短，这使得我们很难利用 WAXD 来确定这种共聚物中各单体的状态。而利用 FTIR，我们可以借助于能够表征各单体的红外结晶构象谱带来研究这种共聚物中各单体的状态。这种方法完全可以在单体形成的均聚物结构非常相似的其他共聚物中使用。

总结以上实验事实，我们对 P(HS-co-HA) 共聚物的结晶行为有了初步的认识。在 P(HS-co-HA) 共聚物中 HS 单体与 HA 单体非常相似，只是 HA 单体比 HS 单体长大约 2 个 C-C 键长。当 HA 单体占多数时，HS 和 HA 单体可以共晶且 HA 单体先开始结晶。这是容易理解的，当 HA 单体占多数时，HA 单体更容易找到其他 HA 单体形成类似于 PHA 均聚物的晶体结晶，因此在红外中可以看到，HA 单体要比 HS 单体先开始结晶。而 HS 可以挤入晶格里，由于 HS 单体比 HA 单体短，可

以拉入与其连接的单体的一部分进入晶格。当 HS 单体占多数时, HS 单体控制了晶体的整个结构, HA 单体若要进入 HS 单体控制的晶体结构, 单体中一部分就必须排出晶格外, 这不是能量最低的状态, 因此 HA 在常温下甚至不结晶, 而是在更低的温度单独结晶。

最后我们讨论傅里叶变换红外光谱与广角 X 射线衍射的区别。广角 X 射线衍射反映了分子的三维长程有序。因此只有当材料开始结晶时, 才能在广角 X 射线上看到结晶的变化。而傅里叶变换红外光谱能反映高分子链重复单元基团(构象吸收带), 分子链的一定构型(立构规整谱带), 相邻集团的振动耦合(构象规整谱带)以及晶胞中相邻分子链的之间的相互作用信息(结晶吸收谱带)。

因此傅里叶变换红外光谱不仅能反映高分子结晶时的结构信息, 而且利用构象规整谱带能光谱了解在结晶前结构变化信息, 这对于研究高分子结晶学具有非常重要的意义。例如利用等规聚丙烯的构象规整谱带, 人们<sup>[28-29]</sup>研究了在熔体中的构象变化对结晶的影响, 并且得出了一些非常重要的结论。比如, 在结晶前就存在短的螺旋存在, 只有当某个临界长度超过 12 个重复单元的螺旋生成时(对应  $841\text{cm}^{-1}$ )才开始结晶。剪切会导致新的构象生成, 在高温下这个新生成的构象会松弛掉, 在低温下新生成的构象会加快结晶, 这些加深了我们对高分子结晶的认识。我们在研究中所利用的  $800$  和  $1371\text{cm}^{-1}$  同样属于构象规整谱带, 从而使我们能够比较无规共聚物中单体在结晶中各自的作用。因此, 红外在研究高分子结晶甚至结晶前期的结构变化具有重要的作用。

## 2.5 本章小结

本章以两种不同长度的 HS 和 HA 单体形成的无规共聚物为研究对象, 利用能够表征共聚物各单体的结晶构象谱带为特征峰, 准确简单的判断各单体在共聚物中的状态。避开了由于 PHS、PHA 均聚物 X 射线衍射谱很相似, 难以利用特征衍射峰来判断单体在共聚物中的状态的困难。

同时对于能够利用 X 射线特征峰来判断单体状态的其他共聚物, FTIR 也是一种重要的判定共聚物状态的重要手段。另外, 对于有更多单体形成的共聚物, FTIR 与 WAXD 相比, 更能体现 FTIR 在判定单体状态时方便准确的优点。

## 第三章 P(HSe-co-HA)无规共聚物晶体结构研究

### 3.1 引言

在上一章我们利用 FTIR 研究了 P(HS-co-HA) 无规共聚物, 提出单体的结构非常相似时, FTIR 是研究此类共聚物的重要工具。HS 和 HA 单体的主要差别在单体的长度不同, HA 比 HS 单体要稍微长一些。当 HA 单体占多数的时候, 短的 HS 单体可以进入由长的 HA 单体控制的晶格中形成共晶, 此时 HA 单体先于 HS 单体结晶。而在由 HS 单体占多数的共聚物中, HA 单体如要进入由 HS 单体控制的晶体结构时必然会有一部分排出晶格或者多出的部分以扭折等晶体缺陷的形式进入晶格, 这必然会要求更多的能量, 因此 HA 单体更倾向于在共聚物中分开结晶。然而由于 HS 与 HA 是无规共聚的, 在由熔体直接猝冷到低温时, HA 单体来不及寻找周围的 HA 单体, 而是抓住最近邻的单体从而形成共晶。这是我们在研究 P(HS-co-HA) 无规共聚物得出的主要结论。

但是由于 PHS, PHA 晶体结构的相似性, 在 P(HS-co-HA) 的二维宽角 X 射线衍射中只看到一些衍射点变成了线, 只能说明随着某一组分的增加, 在链的方向上单体间出现了滑移。我们并不清楚共聚物在结晶过程中 HA 和 HS 是如何排成规则的晶格。另外单体间的差别不仅取决于单体间的绝对差值, 还取决于差值与单体的长度之比。我们研究的另一体系 P(HSe-co-HA) 共聚物与 P(HS-co-HA) 共聚物不同在于选用了比 HA 单体长 2 个 C-C 键长的 HSe 单体代替 HS 单体, 其相图与 P(HS-co-HA) 不同的是, 在所有组分中 HSe 与 HA 单体都可以共晶。从其二维宽角 X 射线衍射我们清楚的看到随着某一单体组分变化时, 衍射中 (001) 衍射点发生了变化, 有些衍射点消失了, 而有些新的衍射点在共聚物中出现了, 这使得我们可以了解无规共聚物各单体是如何排布的, 以及更倾向于排成哪种类型的晶体结构。我们发现在共晶的时候, 单体长度不同的共聚物不仅可以由一个晶体结构缓慢变到另一个结构, 还可以诱导出新的晶体结构。

### 3.2 实验部分

首先利用鲁东大学物理与电子工程学院 BRUKER TENSOR 37 FTIR 通过升温找到 PHSe, PHA 的结晶构象谱带, 并找出能表征共聚物中 HS、HA 单体的结晶构象

特征谱带。同时利用红外原位检测在升温过程中共聚物单体含量的变化，以确认共聚物各单体状态。

然后，我们利用中国科技大学生命科学学院高分辨二维宽角 X 射线衍射仪 Mar450 得到 PHSe, PHA 以及 P(HSe-co-HA) 共聚物纤维衍射图，以分析共聚物的晶体结构。

### 3.3 实验结果

#### 3.3.1 P(HSe-co-HA) 共聚物单体在所有组分中共晶

研究无规共聚物，首先必须弄清共聚物哪一个单体结晶以及如果两种单体都可以结晶时是分开结晶还是共晶。利用上一章讲述的方法，我们容易确定 P(HSe-co-HA) 共聚物 HSe 及 HA 单体在所有组分都是可以结晶的，并且是共晶的。

图 3.1 是 PHSe, PHA 及 P(HSe-co-HA) 共聚物结晶后红外谱带的对比图。

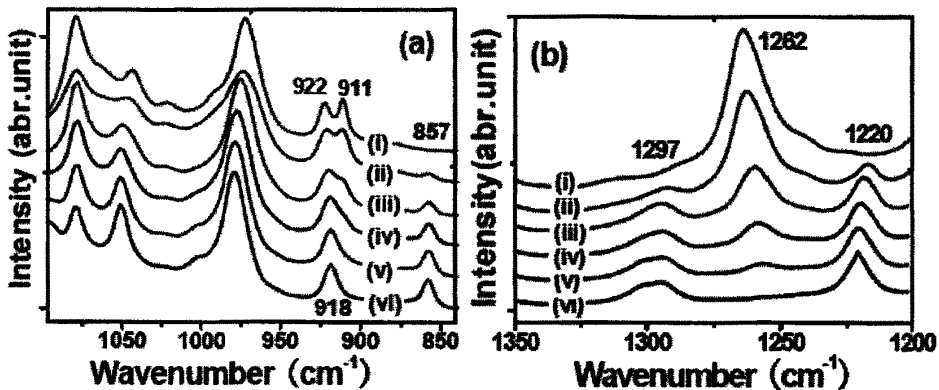
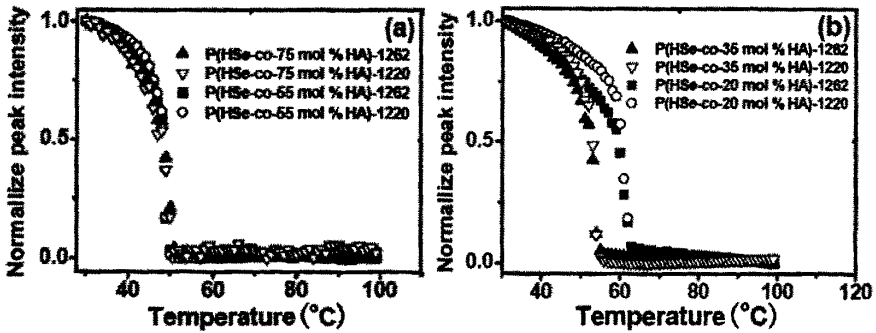


图 3.1 PHSe, PHA 及 P(HSe-co-HA) 共聚物结晶后红外谱带。其中(I)代表 PHA, (II)代表 P(HS-co-75mol%HA), (III)代表 P(HS-co-55mol%HA), (IV)代表 P(HS-co-35mol%HA), (V)代表 P(HS-co-20mol%HA), (VI)代表 PHS 结晶后的红外光谱

从图 3.1 可以看出；911, 922 和 1262  $\text{cm}^{-1}$  在结晶的 PHA 均聚物中出现，而在 PHS 中未出现，并且这些峰会在 PHA 熔化时消失；857, 1220 和 1297  $\text{cm}^{-1}$  在结晶的 PHS 均聚物中出现，而在 PHA 中未出现，并且这些峰会在 PHS 熔化时消失。因此可以利用 1220 和 1262  $\text{cm}^{-1}$  分别表征共聚物中 HS 和 HA 单体。从图 3.1 还可以看出，在所有组分的共聚物中 1220 和 1262  $\text{cm}^{-1}$  都出现，证明 HS, HA 单体都可以结晶。

为了弄清 P(HSe-co-HA) 中 HS 和 HA 单体是共晶还是分开结晶, 所有组分的 P(HSe-co-HA) 共聚物都利用红外原位检测其升温过程。图 3.2 给出了所有组分的无规共聚物在升温过程中各自只有一个熔点, 这清楚的说明所有组分的 P(HSe-co-HA) 无规共聚物都是共晶的。图 3.3 给出了 PHSe、PHA 和 P(HSe-co-HA) 无规共聚物的熔点。



3.2 P(HSe-co-HA) 无规共聚物 HS, HA 单体的特征峰在升温过程中的变化

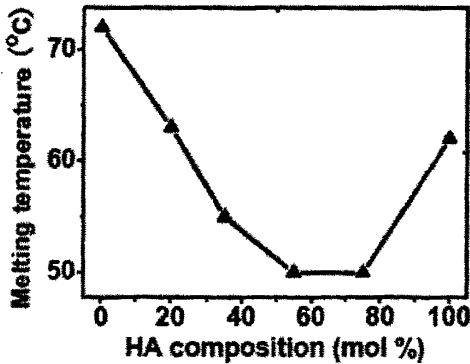


图 3.3 PHSe、PHA 和 P(HSe-co-HA) 共聚物的熔点

### 3.2.2 P(HSe-co-HA) 共聚物二维 X 射线衍射图像

为了观察可共晶的 P(HSe-co-HA) 共聚物晶体结构, 我们先得到了 PHS 及 PHA 均聚物的二维宽角 X 射线衍射图像。图 3.4 给出了 PHA 的二维宽角 X 射线衍射图像。图 3.5 给出了 PHSe 的二维宽角 X 射线衍射图像。

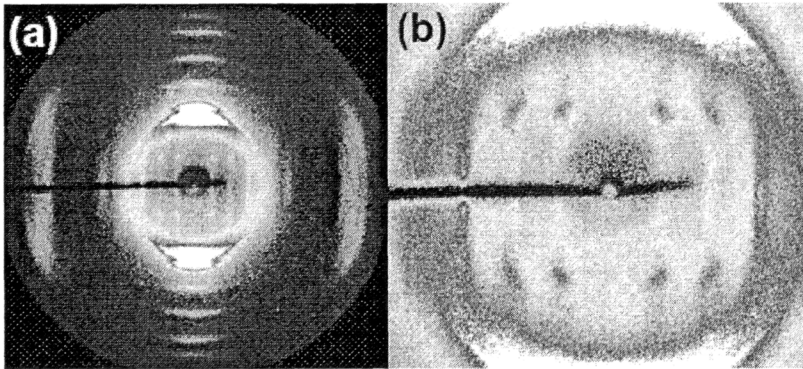


图 3.4 PHA 的二维宽角 X 射线纤维衍射图像

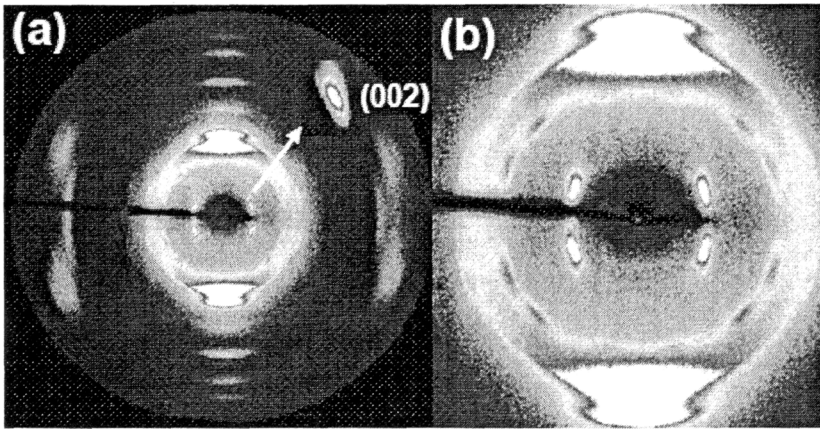


图 3.5 PHSe 的二维宽角 X 射线纤维衍射图像

Jordi Puiggali确定了聚己二酸己二醇酯属于正交晶系，其晶格参数分别为 $a = 1.008 \text{ nm}$ ,  $b = 1.464 \text{ nm}$ ,  $c = 1.683 \text{ nm}$ ；聚癸二酸己二醇酯属于单斜晶系，其晶格参数分别为 $a = 0.544 \text{ nm}$ ,  $b = 0.73 \text{ nm}$ ,  $c = 2.2 \text{ nm}$ ,  $\beta = 113.3^\circ$ 。图 3-6, 3-7, 3-8, 3-9 分别给出了P(HS-co-20 mol%HA), P(HS-co-35 mol%HA), P(HS-co-55 mol%HA), P(HS-co-75 mol%HA)的二维宽角X射线纤维衍射图。



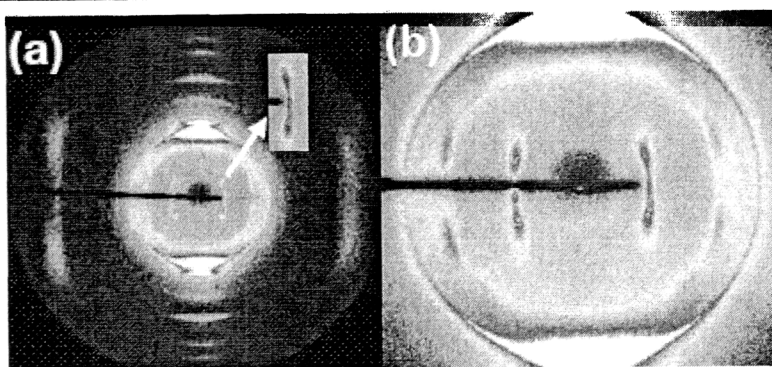


图 3.6 P(HS-co-20 mol%HA)的二维宽角 X 射线衍射图

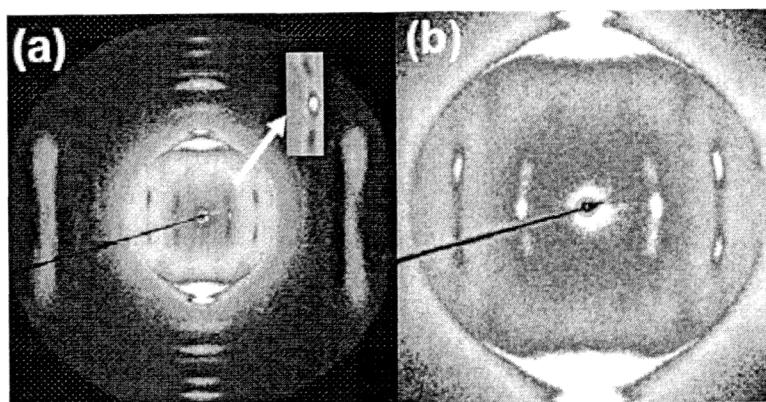


图 3.7 P(HS-co-35 mol%HA)的二维宽角 X 射线衍射图

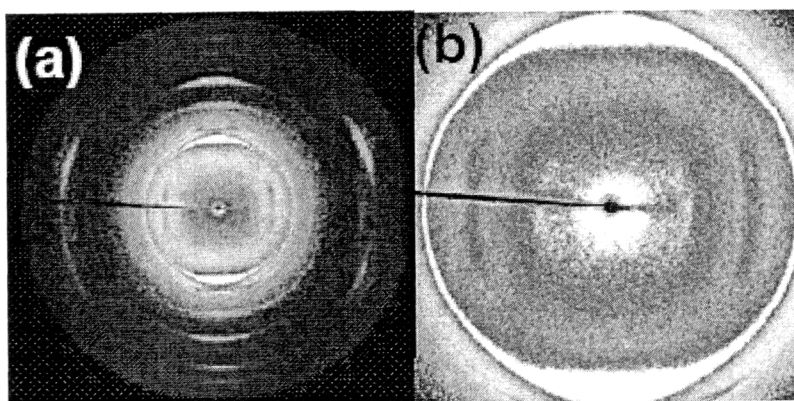


图 3.8 P(HS-co-55 mol%HA)的二维 X 射线衍射图

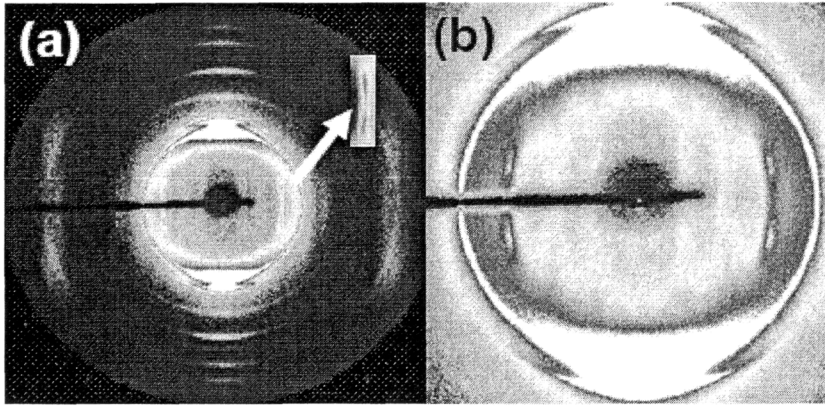


图 3.9 P(HS-co-75 mol%HA)的二维宽角 X 射线衍射图

从图 3.6 可以发现当共聚物中 HA 单体占 20%（摩尔百分比）时，与 PHSe 的二维宽角 X 射线衍射图相比，在拉伸方向上出现了一个新的衍射点，而 PHSe 二维宽角 X 射线衍射中晶面间距位于 0.505nm 和 0.537nm 的衍射点被晶面间距位于 0.512nm 衍射点所代替。当共聚物中 HA 单体占 35%时二维宽角 X 射线衍射比 HA 单体占 20%的二维宽角 X 射线衍射相比，位于子午线方向上新出现的衍射点明显增强，且晶面间距增大。当 HA 单体占 55%时，低角度的衍射已经变得模糊不清。当 HA 单体占 75%，相比 PHA 均聚物的二维宽角 X 射线衍射，PHA 均聚物中的 (003) 衍射点在共聚物中消失，而在 (002) 衍射点在共聚物中出现，另外位于 (102) 的衍射点相比 PHA 明显增强。通过对 PHS, PHA 以及 P(HS-co-HA) 共聚物的二维宽角 X 射线衍射的分析，我们可以直观感觉到共聚诱导了新的晶体结构，并且随着组分的变化晶体的  $c$  轴发生了很大变化。

### 3.3.2 高分子 X 射线纤维衍射原理

当高分子结晶后，分子链规整排列。当一束 X 射线进入晶区时，电子会在 X 射线中的振动电磁场下发生振动，从而产生向各个方向散射的次电磁波。当在某一方向上被 X 射线激发的电磁波之间的相位差为  $2\pi$  时，这些电磁波会相互干涉形成相干散射。布拉格衍射如图 3.10 所示。由 3.10 所示， $BC$  和  $FH$  光程差等于  $\lambda$ ，即：

$$EF + FG = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (3.1)$$

其中  $d_{hkl}$  为  $(hkl)$  晶面的晶面间距,  $\theta_{hkl}$  为衍射光束与  $(hkl)$  晶面之间的夹角。由 3-5 图, 可看出入射光束与衍射光束之间的夹角正好是  $2\theta_{hkl}$ , 因此常用 X 射线衍射光强随着  $2\theta_{hkl}$  的分布来表示样品的 X 射线衍射谱。

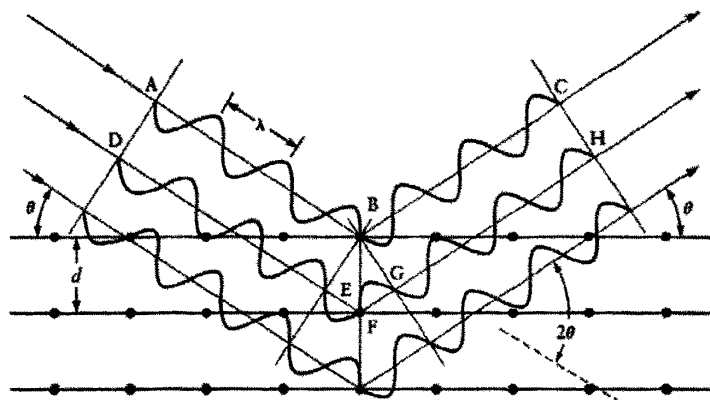


图 3.10 布拉格衍射示意图

根据对称性不同, 晶体可分为 7 种晶系, 14 种布拉菲格子。晶系分别为三斜晶系, 单斜晶系, 正交晶系, 四方晶系, 立方晶系, 六方晶系, 三方晶系。对于不同的晶系, 晶面间距公式不同, 例如单斜晶系的晶面间距公式为:

$$d_{hkl} = \sin(\beta) / \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac}} \quad (3.2)$$

立方晶体的晶面间距公式为

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

NaCl 晶体就属于立方晶系中的面心立方。在实验中常使用 FIT2D 软件利用 NaCl 的 (200) 衍射峰来标定二维宽角 X 射线衍射中样品到成像板之间距离。图 3.11 给出了 NaCl 晶体的 X 射线衍射谱。

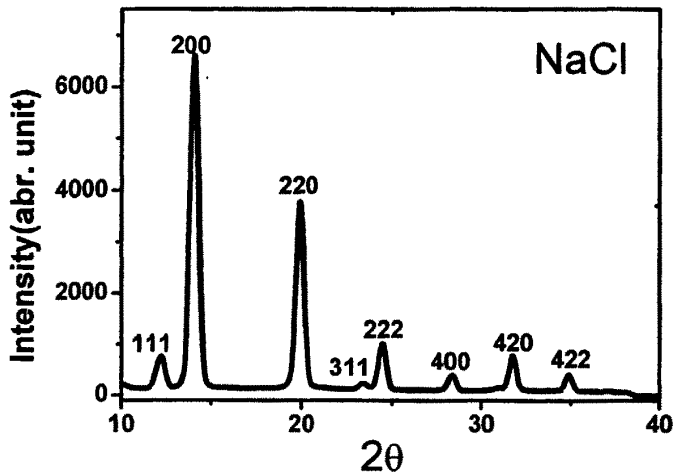


图 3.11 NaCl 晶体的 X 射线衍射谱

一般来说，聚合物是由晶区和非晶区组成。晶区内分子链规整排列，沿某一方向分子链取向，非晶区内分子链的取向是无规的。但是在高分子内部各个晶区之间是无规排列的，因此在二维宽角 X 射线衍射图上看到的明锐的衍射环，类似于粉末无机晶体样品的粉末衍射。由于高分子衍射中仅有几个衍射峰，因此难以利用聚合物的粉末衍射来确定聚合物的晶体结构。

在对高分子进行拉伸或拔丝时，分子链会沿着拉伸或者拔丝的方向取向，使得高分子各个晶区沿着这些方向择优取向。在二维宽角 X 射线衍射图上，可以看到原来的粉末衍射形成的衍射环变成了一段圆弧。与拉伸或拔丝方向相同的衍射，是由 X 射线由  $l \neq 0$  的  $(hkl)$  晶面干涉得到的，包含有晶胞中单体长度的信息。与拉伸或拔丝方向垂直的衍射，是由  $(hk0)$  晶面相干得到的，包含有组成晶胞的单体间距离的信息。与拉伸或拔丝的方向平行的方向，常称为子午线方向 (meridional)，与拉伸或拔丝方向垂直的方向，常称为赤道方向 (equatorial)。拉伸或拔丝过的样品的二维宽角 X 射线衍射图像被称为纤维衍射。利用纤维衍射正好可以弥补高聚物衍射峰比较少而难以确定晶格常数的缺点，因此在确定高分子晶体结构时常常用到高分子的纤维衍射。

## 3.3.3 高分子晶体结构的确定

晶体结构的标定通常是很困难的，以单斜体系为例，设  $a' = a \sin(\beta)$ ， $c' = c \sin(\beta)$  则晶面间距公式变为

$$d_{hkl} = 1 / \sqrt{\frac{h^2}{a'^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c'^2} - \frac{2hl \cos \beta}{a'c'}} \quad (3.4)$$

$$\text{所以由上述公式容易得出 } d_{h00} = \frac{a'}{h}, \quad d_{0k0} = \frac{b}{k}, \quad d_{00l} = \frac{c'}{l}。 \quad (3.5)$$

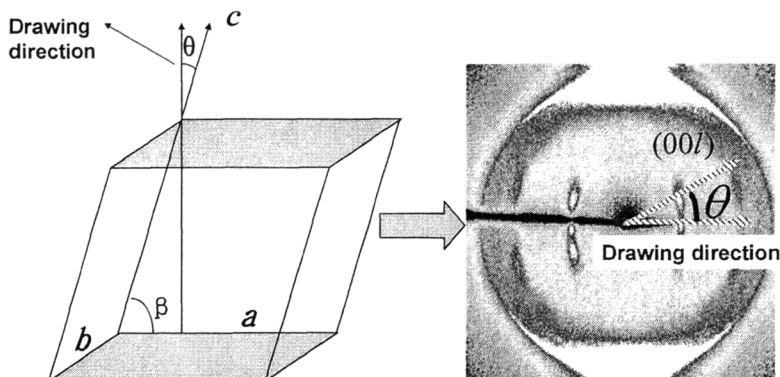
单斜晶系有四个未知量， $a'$ ， $b$ ， $c'$ ， $\beta$ ，如果我们有已知晶面指数中  $h$ 、 $k$ 、 $l$  分别不等于零的四个衍射点的晶面间距，就可以用四个方程联立解出这四个未知量。然而我们通常从二维宽角 X 射线衍射谱只知道衍射点的晶面间距，但不知道其晶面指数，使得我们在求解时不得不重复试探这个衍射点的晶面指数，从而在确定晶面间距中需要大量计算，因此在求解过程中不得不借助于计算机来解决大量的计算。

然而，如果根据高分子纤维衍射的特点，可以知道沿着赤道方向的衍射点属于  $(hk0)$  衍射，而沿着子午线方向的衍射点可能属于  $l \neq 0$  的  $(hkl)$  衍射，这样就可以减少对衍射点的晶面指数大量错误假设。

借助于二维宽角 X 射线纤维衍射，我们比较容易的得到了共聚物的晶体结构参数。首先根据共聚物和均聚物中衍射图像的相似性，我们猜测 P(HSe-co-HA) 样品和 PHSe、PHA 一样都属于单斜晶系，因此我们只要计算出  $a'$ ， $b$ ， $c'$ ， $\beta$  四个未知量，共聚物的晶体结构就可以确定了。其次根据共聚物和均聚物中衍射图像的相似性，容易猜测出属于  $(h00)$ 、 $(0k0)$  两个衍射点，通过公式 (3.5) 就容易得出  $a'$ ， $b$ 。同时根据高分子衍射的特点，我们下一步要猜测可能是属于  $(00l)$  的衍射点，这样就大致猜出了另一个晶胞参数  $c'$ 。

然后未知参数  $\beta$  可由纤维衍射中  $(00l)$  与拉伸方向之间的夹角来求出。由图 3-12 可知，纤维衍射中  $(00l)$  与拉伸方向之间的夹角  $\theta$  与  $\beta$  有以下关系：

$$\beta = (\pi/2) + \theta \text{ 或 } \beta = (\pi/2) - \theta, \text{ 从而可以知道 } \beta。$$


 图 3-12 纤维衍射中  $\beta$  和  $\theta$  的关系

另外，如果已知一个衍射点的晶面间距和晶面指数， $\beta$  值也可由下列公式求出：

$$\cos \beta = \frac{\left( \frac{h^2}{a'^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c'^2} - \frac{1}{d_{hkl}^2} \right)}{\frac{2hl}{a'c'}} \quad (3.6)$$

最后，我们求出其他衍射点的晶面指数，并以此验证得到的晶胞参数是否正确。以求得的  $a'$ ， $b$ ， $c'$ ， $\beta$  四个参数带入晶面间距公式，尝试不同的晶面指数，使得计算的衍射点的晶面间距与实验得到的衍射点的晶面间距符合的最好，而符合最好的晶面指数就是衍射点的晶面指数。

### 3.3.4 P(HSe-co-HA) 共聚物晶体结构的确定

P(HSe-co-75mol%HA) 的二维宽角 X 射线衍射类似于 PHA 均聚物，差别在于 PHA 的 (003) 衍射峰在 P(HSe-co-75mol%HA) 未出现，而位置大约在 PHA 的 (002) 衍射峰在 P(HSe-co-75mol%HA) 出现了，此外位置在 PHA 的 (103) 衍射峰被 (102) 衍射峰所取代。我们分析后认为，P(HSe-co-75mol%HA) 和 PHA 一样，仍属于正交晶系。

通过与 PHA 的对比，我们猜想在二维宽角 X 射线衍射中赤道方向的晶面间距分别为 0.365，0.25 nm 的衍射点晶面指数为 (040) 和 (400)，从而我们轻松得到晶胞中的  $a$  和  $b$  值。另外在二维宽角 X 射线衍射图中位于子午线方向上晶面间距为 0.856 nm 的衍射点晶面指数为 (002)，从而可以得到晶胞中的  $c$  轴大小。

通过对 P(HSe-co-75mol%HA) 的二维 X 射线衍射图中其他衍射点的验证, 证明 P(HSe-co-75mol%HA) 确实属于正交晶系, 并且求出了不在赤道方向和子午线方向上其他衍射点的晶面指数。P(HSe-co-75mol%HA) 样品的晶体结构参数为  $a = 1.004 \text{ nm}$ ,  $b = 1.464 \text{ nm}$ ,  $c = 1.712 \text{ nm}$ 。  $a$  和  $b$  值与 PHA 均聚物相同, 只是其  $c$  轴稍微比 PHA 的  $c$  轴要长。其不同晶面指数的衍射点的理论计算的晶面间距与实验测量的晶面间距列于表 3-1。

表3-1 P(HSe-co-75mol%HA) 样品的X射线衍射点的晶面指数及其晶面间距

Index	$d_{\text{calc}}$ (nm)	$d_{\text{measd}}$ (nm)	
002	0.856	0.856	m M
012	0.738	0.735	m off M
102	0.65	0.65	m off M
013	0.532	0.53	s off M
220	0.413	0.414	vs E
040	0.365	0.366	vs E
005	0.342	0.34	vw M
240	0.295	0.295	m E
400	0.25	0.251	m E
420	0.237	0.236	w E
260	0.219	0.22	m E
440	0.206	0.208	w E
027	0.232	0.23	vw M
207	0.22	0.218	w off M
227	0.21	0.211	w off M

表中 vs 代表 very strong, s 代表 strong, w 代表 weak, vw 代表 very weak。

M 代表 medium, E 代表 equatorial, off M 代表 off medium。

P(HSe-co-25mol%HA) 的二维宽角 X 射线衍射图相对于 PHSe 均聚物的二维宽角 X 射线衍射图, 在拉伸方向出现了一个新的衍射点, 另外 PHSe 均聚物中晶面间距位于 0.505 nm 和 0.537 nm 的衍射点被晶面间距位于 0.512 nm 衍射点所代替。

我们同样猜想在二维宽角 X 射线衍射图赤道方向的晶面间距分别为 0.365,

0.25 nm 的衍射点晶面指数为(040)和(400),从而我们得到了晶胞中的 a 和 b 值。

我们猜想 P(HSe-co-25mol%HA) 的二维宽角 X 射线衍射图位于晶面间距为 1.022 nm 不在子午线方向上的点仍和 PHSe 均聚物中(002)的晶面指数相同,从而我们可以求出处于  $c'$ 。所以问题的关键就是求出  $\beta$ 。

$\beta$  可由上述提到的利用(002)与拉伸方向之间的夹角来求出。由图 3-13 所示 P(HSe-co-25mol%HA) 中  $\theta$  等于  $31^\circ$ , 所以  $\beta$  可能等于  $59^\circ$  或  $121^\circ$ 。由单斜晶系的晶面间距公式可得

$$\cos \beta = \frac{\left(\frac{h^2}{a'^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c'^2} - \frac{1}{d_{hkl}^2}\right)}{\frac{2hl}{a'c'}} \quad (3.6)$$

为进一步确认  $\beta$ , 我们利用 P(HSe-co-25mol%HA) 中出现在拉伸方向的(102)衍射点, 利用上述公式计算得到  $\beta=121.7^\circ$ 。两种方法得到的  $\beta$  值是一致的。

对于新出现的衍射点, 我们利用公式(3.6)试探此衍射点的晶面指数, 发现只有晶面指数为  $10\bar{2}$  时, 才能使  $\cos \beta$  在(-1,1)范围内。从而找到了证据说明 PHSe 均聚物也应该采用包含有 8 个单体的大晶胞, 即 a 和 b 值是早年文献<sup>[7]</sup>中给出的两倍。Jordi Puiggali 在近年来对脂肪酸聚酯 PHA 与 PHS 做了系统研究, 纠正了原来采用包含两个单分子链组成的小晶胞, 并指出应该采用八个单体组成的大晶胞。

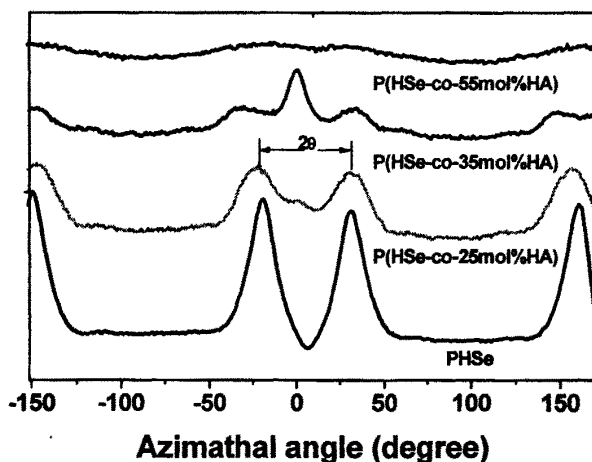


图 3.12 P(HSe-co-HA) 共聚物(002)衍射峰随方位角的强度分布



通过利用其它衍射点进行验证, 所求晶胞参数是正确的, 并求出了其他的晶面指数。通过计算, P(HSe-co-25mol%HA)属于单斜晶系, 其晶体结构参数为:  $a = 1.185 \text{ nm}$ ,  $b = 1.464 \text{ nm}$ ,  $c = 2.321 \text{ nm}$  和  $\beta = 121.7^\circ$ 。计算得到的衍射点的晶面指数及晶面间距列于表 3-2。

表3-2 P(HSe-co-25mol%HA)样品的衍射点的晶面指数及其晶面间距

Index	$d_{\text{calc}}$ (nm)	$d_{\text{measd}}$ (nm)	
$10\bar{2}$	1.055	1.055	s M
002	1.022	1.022	m off M
$20\bar{4}$	0.527	0.53	m off M
220	0.415	0.416	vs E
040	0.365	0.365	vs E
240	0.296	0.295	m E
400	0.252	0.253	vs E
420	0.238	0.238	w E
260	0.219	0.218	m E
440	0.207	0.207	w E
$40\bar{1}0$	0.231	0.232	m M
$30\bar{1}1$	0.220	0.22	m off M
$40\bar{1}1$	0.214	0.214	m off M

表中 vs 代表 very strong, s 代表 strong, w 代表 weak, vw 代表 very weak.

M 代表 medium, E 代表 equatorial, off M 代表 off medium.

P(HSe-co-35mol%HA) 及 P(HSe-co-55mol%HA) 晶体结构的确定类似于 P(HSe-co-20mol%HA), 在这里不再一一重复。表 3.3 和表 3.4 分别给出了 P(HSe-co-35mol%HA) 样品和 P(HSe-co-55mol%HA) 样品的衍射点的晶面指数及其晶面间距。

表 3.3 P(HSe-co-55mol%HA)样品的衍射点的晶面指数及其晶面间距

Index	$d_{\text{calc}}$ (nm)	$d_{\text{measd}}$ (nm)	
$10\bar{2}$	1.055	1.055	s M
002	1.022	1.022	m off M

续表

Index	$d_{\text{calc}}$ (nm)	$d_{\text{measd}}$ (nm)	
$\bar{204}$	0.527	0.53	m off M
220	0.415	0.416	vs E
040	0.365	0.365	vs E
240	0.296	0.295	m E
400	0.252	0.253	vs E
420	0.238	0.238	w E
260	0.219	0.218	m E
440	0.207	0.207	w E
$\bar{4010}$	0.231	0.232	m M
$\bar{3011}$	0.220	0.22	m off M
$\bar{4011}$	0.214	0.214	m off M

表中 vs 代表 very strong, s 代表 strong, w 代表 weak, vw 代表 very weak.

M 代表 medium, E 代表 equatorial, off M 代表 off medium.

表 3.4 P(HSe-co-55mol%HA) 样品的衍射点的晶面指数及其晶面间距

Index	$d_{\text{calc}}$ (nm)	$d_{\text{measd}}$ (nm)	Index
002	1.07	1.06	w off M
220	0.415	0.416	vs E
040	0.365	0.365	vs E
240	0.296	0.295	m E
400	0.252	0.252	s E
420	0.238	0.238	m E
260	0.219	0.218	w E
440	0.207	0.207	w E
$\bar{307}$	0.243	0.235	w M
004	0.535	0.535	w off M
$\bar{247}$	0.222	0.222	w off M
$\bar{048}$	0.216	0.214	w off M

表中 vs 代表 very strong, s 代表 strong, w 代表 weak, vw 代表 very weak  
M 代表 medium, E 代表 equatorial, off M 代表 off medium.

为更清楚的比较随着 HA 单体组分变化晶体结构的变化, 共聚物的晶体结构参数表示在图 3-14 中。

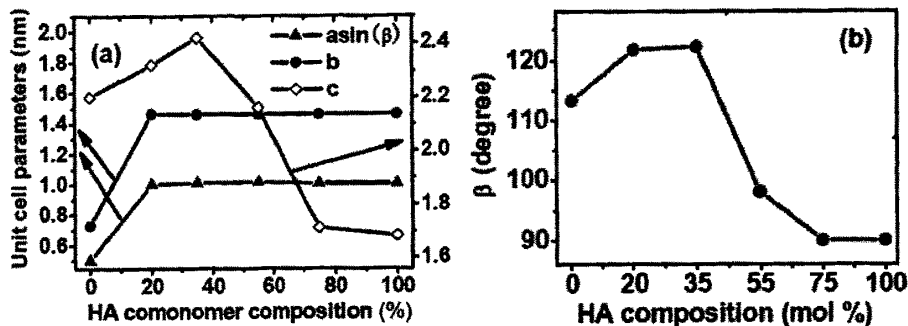


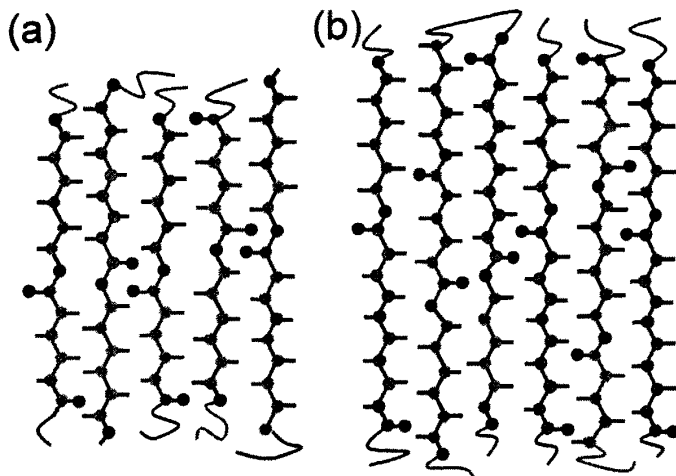
图 3.14 PHSe, PHA 及 P(HSe-co-HA) 共聚物晶体参数

从 3.13 可以看出, P(HSe-co-HA) 共聚物晶体随着 HA 单体组分的增加,  $a \sin \beta$  和  $b$  没有改变, 这说明单体间距离始终不变。PHSe 晶体中  $a \sin \beta$  和  $b$  比其他组分少 2 倍, 主要是由于 Jordi Puiggali 在确定晶胞时采用了小晶胞的缘故。小晶胞只有两条链, 而大晶胞有 8 条链。我们建议, PHSe 晶胞也应当像 PHS 及 PHA 晶胞的确定一样, 将 PHSe 采用大晶胞, 即将  $a \sin \beta$  和  $b$  都扩大 2 倍。

由于共聚中某一单体的增加, 其晶体结构的主要变化在于  $c$  轴以及  $\beta$  值。从图 3.15 中可看到, 在某些共聚物中其  $c$  轴甚至比均聚物的  $c$  轴还要长。这说明, 随着单体的组分发生变化, 不同的单体长度会影响晶体的结构, 甚至诱导出不同于均聚物的新的晶体结构。

### 3.4 讨论

对随着 HA 单体组分的增加晶体结构的变化, 我们提出了如图 3.15 的分子模型试图理解这种实验现象。



如图 3.15 P(HSe-co-HA) 共聚物的分子模型

对于 P(HSe-co-75mol%HA) 样品, 其分子模型如图 3.13 (a) 所示, 此时由于 HA 单体占绝大多数, 其晶体结构由 HA 单体控制, 因此晶体结构属于正交晶系。只是由于 HSe 的加入, 会使得晶胞中  $c$  轴略长。由于 HSe 单体只比 HA 单体多出 2 个 C-C 键长, HSe 多出的一小部分会排入非晶区或者以缺陷的形式存在。

对于 P(HSe-co-25mol%HA) 和 P(HSe-co-35mol%HA) 样品, HSe 单体占绝大多数, HSe 控制了共聚物的晶体结构。当随着 HA 单体的加入, 由于 HA 单体比较短, 必然会拉入与这个单体连接的己二酸, 癸二酸或者己二醇段中的一部分, 使得其  $c$  轴要比 PHSe 均聚物的  $c$  轴还要长, 如图 3.15 (b) 所示。

### 3.5 本章小结

本章讨论了 P(HSe-co-HA) 在所有组分共晶时, 单体的长度和含量对共聚物的晶体结构的影响。

与我们所研究的 P(HS-co-HA) 不同, P(HSe-co-HA) 共聚物能在所有组分共晶。这说明, 共聚物能否共晶不仅与单体间的绝对差别相关的, 还和单体间差别与单体长度之比有关。当单体间差别很大时, 单体倾向于分开结晶。但单体间差别较小时, 单体容易形成共晶, 单体共晶会对单体的晶体结构造成很大影响, 可能出现缺陷, 有时还会诱导出与其均聚物不同的新的晶体类型。

同时单体的组分对结晶也会产生很大影响, 组分较少的较短的单体进入组

分占优势的长的单体中，与组分较少的长的单体进入由组分占优势的短的单体对晶体结构的影响是不同的。短的单体更容易进入由长的单体控制的晶格里，并且有可能由于带入和它相连的单体，从而显著改变晶体的结构。而长的单体进入短的单体控制的晶格里是不容易的，长的单体进入短的单体控制的晶格会有一部分会被排入晶区外，并且对晶体结构的影响很小。这些都深化了我们对无规共聚物结晶的认识。

## 参考文献

- [1] 张景来 2002 环境生物技术及应用 北京 化学工业出版社 206-232
- [2] 戎志梅 2002 生物化工新产品与新技术开发指南 北京 化学工业出版社 259-300
- [3] *Biopolymers; Polyesters I*; Doi, Y., Steinbuchel, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002; Vol. 3a.
- [4] Chandra, R.; Rustgi, R. *Prog. Polym. Sci.* 1998, 23, 1273-1335.
- [5] Coulembier, O.; Degée, P.; Hedrick, J. L.; Dubois, P. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 723-747.
- [6] Gesti, S.; Almontassir, A.; Casas, M. T.; Puiggali, J. *Biomacromolecules* 2006, 7, 799-808.
- [7] Armelin, E.; Casas, M.T.; Puiggali, J. *Polymer* 2001, 42, 5695-5699
- [8] Gesti, S.; Almontassir, A.; Casas, M. T.; Puiggali, J. *Polymer* 2004, 45, 8845-8861.
- [9] Almontassir, A.; Gesti, S.; Franco, L.; Puiggali, J. *Macromolecules* 2004, 37, 5300-5309
- [10] Pouget, E.; Almontassir, A.; Casas, M. T.; Puiggali, J. *Macromolecules* 2003, 36, 698-705
- [11] Liao, W. B.; Boyd, R. H. *Macromolecules* 1990, 23, 1531-1539.
- [12] 孙杰, 李晓萌等 癸二酸己二醇酯/己二酸己二醇酯共聚物的合成及热性能应用化学 2004 21 1193-1195
- [13] 孙杰, 刘俊玲等 可降解高分子量聚丁二酸己二醇酯的合成与表征 合成材料老化与应用 2006, 35
- [14] 孙杰, 张维等 可降解高分子量聚癸二酸己二醇酯的合成及表征 高分子材料科学与工程 2005, 21
- [15] 马余强 软物质的自组装 2002 物理学进展 73-98
- [16] Li, L. B.; Meng, F. H.; Zhong, Z. Y.; Byelov, D.; De Jeu, W. H.; Feijen, J. *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 1-7.
- [17] Li, L. B.; Séro, Y.; Michel, K.; De Jeu, W. H. *Macromolecules* 2003, 36,

529-532.

- [18] Cheolmin P.;Jongseung, Y.; Edwin L. T. *Polymer* 44 (2003) 6725–6760
- [19] Gan, Z. H.; Abe, H.; Kurokawa, H.; Doi, Y. *Biomacromolecules* 2001, 2, 605-613.
- [20] Kuwabara, K.; Gan, Z. H.; Nakamura, T.; Abe, H.; Doi, Y. *Biomacromolecules* 2002, 3, 390-396.
- [21] Natta, G.; Corradini, P.; Sianesi, D.; Morero, D. *J. Polym. Sci.* 1961, 51, 527.
- [22] De Rosa, C.; Talarico, G.; Caporaso, L.; Auriemma, F.; Galimberti, M.; Fusco, O. *Macromolecules* 1998, 31, 9109-9115.
- [23] Tanaka, A.; Hozumi, Y.; Hatada, K.; Endo, S.; Fujishige, R. *J. Polym. Sci.* 1964, B 2, 181.
- [24] Guerra, G.; Di Dino, G.; Centore, R.; Petraccone, V.; Obrzut, J.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J. *Makromol. Chem.* 1989, 190, 2203-2210.
- [25] Kakugo, M. *Macromol. Symp.* 1995, 89, 545-552.
- [26] Auriemma, F.; De Rosa, C.; Corradini, P. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 181, 1-74.
- [27] Jeong, Y. G.; Jo, W. H.; Lee, S. C. *Macromolecules* 2000, 33, 9705-9711.
- [28] Lee, J. H.; Jeong, Y. G.; Lee, S. C.; Min, B. G.; Jo, W. H. *Polymer* 2002, 43, 5263–5270
- [29] Tashiro, K.; Stein, R. S.; Hsu, S. L. *Macromolecules* 1992, 25, 1801-1808
- [30] Tashiro, K.; Satkowski, M. M.; Stein, R. S.; li, Y. J.; Chu, B.; Hsu, S. L. *Macromolecules* 1992, 25, 1809-1815
- [31] Tashiro, K.; Izuchi, M.; Kobayashi, M.; Stein, R. S. *Macromolecules* 1994 , 27, 1234-1239
- [32] Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N. *Biomacromolecules* 2007, 8, 2437-2449
- [33] Gutierrez G at al. *Polymer* 1983 24 937
- [34] Takahashi, Y.;Tadokoro, H. *Macromolecules* 1973 6 672-6759
- [35] Attilio Immirzi at al. *Macromolecules* 2005, 38, 1223-1231
- [36] Li,liangbin at al. *Macromolecules* 2003, 36, 1626-1632
- [37] 侯斌 理化检验-物理分册 2007 43 452.457
- [38] 熊磊 上海纺织技术 测试分析 2007 31 55-62
- [39] Benjamin Chu and Benjamin S. Hsiao Small-Angle X-ray Scattering of

- Polymers Chem. Rev. 2001, 101, 1727-1761
- [40] Strobl G R and Schneider M 1980 *J. Polym. Sci. Polym. Phys Ed* **18** 1343
- [41] 刘开源等 聚合物三相模型长周期的小角X射线研究 中国科学院研究生院学报 2005 22
- [42] 赵辉 小角X射线结晶聚合物结构研究 物理学报 2002 51
- [43] 吴瑾光 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 (下卷) 1994 科学技术文献出版社
- [44] 沈德言 红外光谱法在分子研究中应用 1982 科学出版社
- [45] Tretinnikov O. N; Ohta K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7343-7353
- [46] Zhang J. M. et al *Macromolecules* **2005**, *38*, 4274-4281
- [47] Pogodina. N. V; Winter, HH. *Polymer* 2001 42 9031-9043
- [48] Pogodina. N. V; Winter, HH. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1167-1174
- [49] 朱新远 等规聚丙烯的结晶和熔融行为研究 [博士论文] 上海交通大学 2001
- [48] An,HN; Zhao,BJ et al. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4740-4743



## 致 谢

首先我要向我的导师-李良彬研究员表示我最衷心的感谢!从实验的设计,实验数据的分析和实验结果的讨论,从文章的写作到毕业论文的撰写定稿都倾注了李老师大量的精力和心血。李老师严谨的治学态度,广博的学识,对前沿科研领域敏锐的洞察力,对科研的巨大兴趣和坚持不懈的探索精神,以及忘我的工作精神,都使我受益匪浅。不仅如此,从李老师身上学到的更重要的是做人的道理-平易近人、善于交流和合作,不断进取。李老师,也是我心目中所认为的理想的老-奉献,负责,智慧,爱心,有激情。这些将是我永远值得学习的。

感谢中国工程物理研究院孙杰副研究员提供的样品和有关资料!感谢马哲,安海宁,邵春光,赵佰金在实验方面的讨论和宝贵的意见,感谢他们能够耐心的解答我提出的问题。感谢耿永,洪振飞同学在实验方面的帮助。感谢汪啸老师在实验技术方面的帮助。

感谢胡振彦,王广林,丛远华,李俊俊,柏莲桂,王寅宁,颜廷资等实验室其他成员在实验上生活上的建议和关心,是他们营造了一个团结,奋进,活泼的实验室环境。

感谢我的父亲母亲,姐姐和姐夫们一直以来对我的关心和支持,他们永远是我强有力的后盾。

感谢国家自然科学基金(50503015),教育部新世纪优秀人才支持计划,四川大学高分子材料与工程国家重点实验室以及国家同步辐射实验室对本研究工作的支持!

最后我要感谢在我的成长的道路上给我关心的所有人!

2008年5月

## 在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

发表论文:

- [1] Xiangyang Li, Jie Sun, Youju Huang, Yong Geng, Ma Zhe, Chunguang Shao, Xiao Zhao, Chuanlu Yang, Liangbin Li. Induced new crystal structures through random copolymerization of biodegradable aliphatic polyesters, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3162-3168
- [2] Xiangyang Li, Zhenfei Hong, Jie Sun, Yong Geng, Haining An, Zhe Ma, Baijin Zhao, Chunguang Shao, Yapeng Fang, Chuanlu Yang, Liangbin Li. On the crystallization of biodegradable poly(hexamethylene succinate-co-hexamethylene adipate) copolymers, submitted to *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, revised.
- [3] Haining An, Xiangyang Li, et al Shear-induced conformational ordering, relaxation and crystallization of isotactic polypropylene, submitted to *Journal of Physical Chemistry B*, 2008.
- [4] Zhe Ma, Chunguang Shao, Xiao Wang, Baijin Zhao, Xiangyang Li, Haining An, Tingzi Yan, Zhongming Li, Liangbin Li. Critical stress for deformation-induced  $\alpha$  crystal-mesophase transition in isotactic polypropylene *Macromolecules*, 2008. revised
- [5] Chunguang Shao, Haining An, Xiao Wang, R Jia, Baijin Zhao, Zhe Ma, Xiangyang Li, Guoqiang Pan, Liangbin Li, Shiming, Hong. Deformation-Induced Linear Chain-Ring Transition and Crystallization of Living Polymer Sulfur *Macromolecules* 2007, *40*, 9475-9481
- [6] Haining An, Xiangyang Li, Yong Geng, Xiao Wang, Liangbin Li, Zhongming Li, Chuanlu Yang European Discussion Meetings 2007 polymer crystallization