

·研究简报·

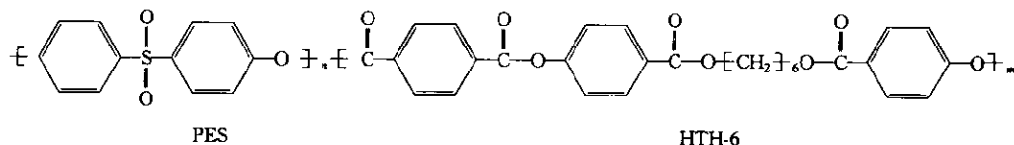
嵌段液晶高聚物对聚醚砜-聚对苯二甲酸乙二醇酯/ 聚对羟基苯甲酸共混物的增容作用*

张海良 张雪飞 王霞瑜

(湘潭大学化学化工学院 湘潭 411105)

关键词 增容作用, 嵌段共聚物, 原位复合材料

基于热致性液晶高分子(TLCP)的原位复合材料以其高性能及易加工等特点而得到人们的广泛关注^[1]. 但是由于刚性的或半刚性的液晶聚合物与非液晶性热塑性聚合物(TP)一般不相容, 从而导致最终产品的性能的提高受到很大的限制. 嵌段及接枝液晶高分子由于其分子链上同时具有液晶段及非液晶段, 从而可以在原位复合材料的两相界面上起到“桥梁”的作用, 增进两相界面的相互粘结, 对提高原位复合材料的性能有很大的帮助^[2]. PES-TLCP 原位复合材料的研究具有重要的意义, 前人已作了大量的研究工作, 大部分 PES-TLCP 共混体系为部分相容体系^[1,3]. 为了改善 PES 与 TLCP 之间的界面粘结性能, 本文合成出具有下列结构的嵌段共聚物:



并将该嵌段共聚物作为第三组分加入 PES-PET/PHB 共混体系中, 对其增容作用进行了初步研究.

1 原料

PES 为吉林大学生产的粒料, $[\eta] = 0.37 \text{ dL/g}$ [以 DMF 为溶剂, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下测得], DSC 测得 $T_g = 225.0^\circ\text{C}$. 端羟基 PES 为吉林大学提供的粉状样品, 端基法测得 $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^4$, DSC 测得 $T_g = 208.4^\circ\text{C}$. PET/PHB(40/60) 北京化工研究院提供, $[\eta] = 0.74 \text{ dL/g}$ [以四氯乙烷:苯酚 = 1:1(质量比)为溶剂, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下测得]. 对苯二甲酰氯(TPC)按文献[4]方法合成, 经 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 沸程的石油醚重结晶, m. p. $80.5 \sim 81.5^\circ\text{C}$. 双(对羟基苯甲酸)己二醇酯(HBHB)按文献[5]方法合成并提纯, m. p. $184 \sim 185^\circ\text{C}$. 以上原料在使用前均经真空干燥 10 h.

2 PES/HTH-6 嵌段共聚物的合成

在带有温度计, 回流冷凝管和搅拌的 250 mL 三颈瓶中依次加入 0.002 mol 的端羟基

* 1997-06-06 收稿, 1997-11-30 修稿; 国家自然科学基金资助课题

PES、0.024mol 的 HBHB、0.026mol 的 TPC 和 175mL 四氯乙烷,常温下,搅拌 30min,慢慢升温至 100℃,搅拌下反应约 1h,升温至 $(145 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下搅拌反应至无 HCl 气体放出时(约需 12h),用大量甲醇沉淀产物,经甲醇洗涤,干燥、称重,产物再用大量二氯甲烷洗涤、干燥,得嵌段共聚物 A。

3 共混样品的制备

按表 1(表中数据为质量比)将 PES、PET/PHB 及嵌段共聚物 A 溶解于四氯乙烷和苯酚的混合溶剂中(四氯乙烷:苯酚 = 1:1(质量比)),然后,加入大量甲醇沉淀共混溶液。甲醇洗涤沉淀物、干燥即得共混样品。

Table 1 Composition of the blends

No.	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
A	0	1	2	4	6	0	1	2	4	6
PET/PHB	20	20	20	20	20	50	50	50	50	50
PES	80	80	80	80	80	50	50	50	50	50

4 测试

DSC 用 Perkin Elmer DSC-7 型热分析仪, I_n 校正温度和热焓,在 N_2 气保护下, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温下测定,测量范围为 $50 \sim 250^\circ\text{C}$,样品重量为 $5 \sim 10\text{mg}$ 。POM,用 Olympus BH-2 型偏光显微镜(配 Mettler FP82 热台)观察并拍照。IR,用 Perkin Elmer 1710 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法测定。

5 嵌段共聚物的合成与表征

文献[6]采用二步投料法制备了 PC/HTH-6 嵌段共聚物。我们也曾试图采用同样的办法合成 PES/HTH-6 嵌段共聚物,但由于吉大林学提供的端羟基 PES 分子量较大,端羟基的含量较少,活性也相对降低,使其与 HTH-6 端酰氯基的反应速度降低,即使反应时间很长,产物收率也较低($< 80\%$)。本文改用一步投料制备 PES/HTH-6 嵌段共聚物,产物经二氯甲烷洗涤,收率为 94%,但由于该聚合反应实质上是端羟基 PES、HBHB 和 TPC 之间的共缩聚反应,所以没能在 DSC 上测出与 HTH-6 相应的熔点, DSC 测得该嵌段共聚物的 $T_g = 188.8^\circ\text{C}$ 。经二氯甲烷洗涤后的产品不溶于 PES 的一些良溶剂,如三氯甲烷、二氯乙烷及 N,N-二甲基甲酰胺,但可溶于四氯乙烷及四氯乙烷和苯酚的混合溶剂之中。 30°C 下,以四氯乙烷:苯酚 = 1:1(质量比)的混合溶剂为溶剂测得端羟基 PES 的 $[\eta] = 0.25 \text{ dL/g}$ 。而所制备的共聚物的 $[\eta] = 0.47 \text{ dL/g}$,共聚物的红外谱图在 1738 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 存在 HTH-6 中不同的羰基伸缩振动谱带, 1152 cm^{-1} 处存在 $-\text{SO}_2-$ 一对称伸缩振动谱带等,而 3400 cm^{-1} 处端羟基 PES 的酚羟基振动峰基本消失,以上都说明经过反应所得共聚物分子链是 PES 链段和 HTH-6 链段所组成。将该嵌段共聚物置于带热台的偏光显微镜下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温观察,没能看到含 20% HTH-6 的 PES-HTH-6 共混体系的相分离现象(无亮点),与纯 PES 样品不同的是透过嵌段共聚物样品的偏振光强增加,但光强远低于纯 HTH-6 样品的。

6 嵌段共聚物对 PES-PET/PHB 共混物体系相容性的影响

6.1 POM 研究 将 PES:PET/PHB=80:20 的五个共混样品分别置于 280 ℃ 的热台上压制成膜,并于 280 ℃ 下处理 5 min,迅速将样品取出淬火至室温.将样品置于偏光显微镜下观察,发现 PET/PHB 以较规则的圆粒分散于 PES 基体中,且由于嵌段共聚物的加入使 PET/PHB 相相畴变小变均匀,见表 2(表中 m 为 PES:PET/PHB:A=80:20: m (质量比))

Table 2 Effect of A content (m) on the particle diameter ($\bar{D}$) of PET/PHB

m	0	1	2	4	6
$\bar{D}(\mu\text{m})$	3.1	1.5	1.4	1.6	1.6

同样将 PES:PET/PHB=50:50 的五个共混样品分别置于 280 ℃ 的热台上压制成膜,迅速将样品取出淬火至室温,将样品置于 POM 上观察,没有加第三组份的共混样品存在微小的宏观相分离,而加有嵌段共聚物的样品则看不到宏观相分离现象.将上述样品置于 280 ℃ 的热台上处理 5 min,淬火,再观察,发现没加嵌段共聚物的共混样品相分离更加明显,而加有嵌段共聚物的样品只出现非常微小的相分离(见图 1),进一步进行热处理,其 POM 图象基本不变.从以上可以看出 PES/HTH-6 嵌段共聚物的加入改善了 PES-PET/PHB 共混体系的相容性,增加了 PES 与 PET/PHB 相之间的粘结强度.

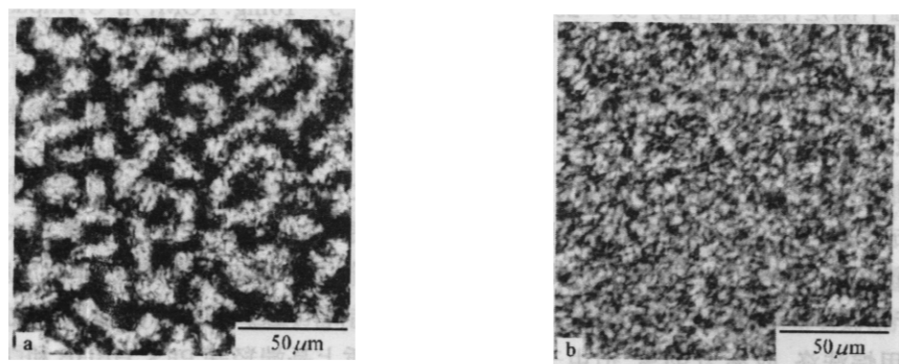


Fig. 1 Optical micrographs of the blends

a: PES:PET/PHB:A=50:50:0; b: PES:PET/PHB:A=50:50:2

6.2 DSC 分析 将所有共混样品在 280 ℃ 的热台上压制成膜,并于 280 ℃ 下处理 5 min,冰盐浴淬火至室温,经 DSC 检测其结果见表 3,从表 3 数据可以看出,嵌段共聚物的加入,使 PES-PET/PHB 共混体系中与 PES 相对应的 T_{g2} 及与 PET/PHB 相对应的 T_{g1} 互相靠拢,

Table 3 DSC data of the blends

Samples	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
T_{g1}	—	—	—	—	—	78.0	81.2	82.8	81.9	83.5
T_{g2}	218.3	213.1	209.4	208.0	205.6	211.3	203.8	200.5	197.0	193.8

这一点也说明了嵌段共聚物 A 的加入改进了 PES-PET/PHB 共混体系的相容性。

REFERENCES

- 1 Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27(6):410~423
- 2 Yan Qing, He Jiasang. Polym Bulletin, 1995, 34:441~447
- 3 Wang Huimin (王惠民), Yi Xiaoshu (益小苏), et al. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1993, (5):629~631
- 4 Bilbin A Yu, Ten'Kovtsov A V, Piraner O W, et al. Polym Sci USSR, 1984, 26(2):2882~2890
- 5 Zhang Hailiang (张海良), Wang Xiayu (王霞瑜), et al. Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 1997, 18 (11):1893~1986
- 6 Zhang Hailiang (张海良), Xiao Jun (肖 军), et al. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1997, (6):723~727

COMPATIBILIZATION OF POLY(ETHER SULFONE) POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/ POLY(P-HYDROXYBENZOIC ACID) BLENDS WITH A BLOCK CRYSTALLINE POLYMER

ZHANG Hailiang, ZHANG Xuefei, WANG Xiayu

(College of Chemistry and chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract A block copolymer containing terephthaloyl bis(4-oxybenzoyl) (triad) mesogen and polyether sulfone (PES) unit was synthesized by polycondensation of PES oligomer, terephthaloyl dichloride and 1, 6-hexene bis (p-hydroxy-benzoate). This obtained block copolymer was added into the blends of PES-Poly(ethylene terephthalate) (PET)/Poly(p-hydroxybenzoic acid) (PHB). Comparing the T_g and phase morphology of the blends with different component of the block copolymer, it was shown that this block copolymer could improve the compatibility of PES-PET/PHB.

Key words Compatibilization, Block copolymer, In-situ composite