

端不饱和羧基环氧丙烷聚醚与苯乙烯共聚物的微相分离*

夏九林 余赋生 陈钟笑

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用端乙烯基液体聚合物作单体可制得各种多嵌段多相聚合物。本文在端不饱和羧基环氧丙烷液体聚醚与苯乙烯共聚物互溶性研究的基础上, 对分子运动进行了进一步的研究。用膨胀仪、红外、应力-应变和 DSC 确定和测定其中的组分分离运动, 阐述组分分离对互溶性的影响。

关键词 互溶性、屈服强度、共聚物、组分分离

多组分高聚合物的互溶性是目前高分子研究的重要课题, 在英文中常用 Solubility、Miscibility 或 Compatibility 来表示互溶性。前者表示分子水平的互溶, 仅在小分子体系能达到。在研究多组分高分子时, 常用 Miscibility^[1] 或 Compatibility^[2] 来表示互溶。用透明性来表征高分子的互溶是最早也是最粗的方法^[3]。小角中子衍射和低频介电是表征互溶的最新方法^[4]。玻璃化转变 (T_g) 是衡量高分子互溶性的一个重要参数^[5]。

用端乙烯基液体聚合物可制得各种多嵌段共聚物, 并得到了人们的重视^[6]。本工作对端不饱和羧基环氧丙烷聚醚与苯乙烯共聚物的互溶性及分子运动进行了研究, 动态力学的结果说明此体系是互溶的, 而线膨胀的结果只能说明是部分互溶的。

实 验 部 分

1. 样品制备

以 BF_3 为催化剂合成端羧基环氧丙烷液体聚醚^[7]。通过端基测得分子量为 1300。将此端羧基液体聚醚再与顺丁二烯酸酐进行端基转化^[8], 经水洗纯化得端不饱和羧基环氧丙烷液体聚醚。经端基测得其端基转化率大于 93%, 并用动态法测得其玻璃化温度为 -24°C (3.5Hz)。

端不饱和羧基环氧丙烷液体聚醚与苯乙烯在室温下, 用过氧化环己酮引发固化得片状试样 SII₆₀。注脚表示试样中聚苯乙烯的百分含量。

2. 实验仪器及条件

动态力学性能测定用 DDV-II-C 型 Rheovibron 仪, 样品为 $3 \times 0.5 \times 0.05\text{cm}^3$ 的膜片; 线膨胀测定用自制线膨胀测定仪, 样品为 $4 \times 0.5 \times 0.05\text{cm}^3$ 的膜片, 样品经严格退火后, 放入降温至 -120°C 的炉子内, 然后以每分钟 1.4°C 等速升温; 应力-应变试验用

* 1986年1月27日收到。

国产 DL-1000B 型电子拉力试验机; DSC 测定用 Perkin Elmer 公司的 DSC-II-C 型 DSC 仪; 红外测定用 Perkin Elmer 公司的 580B 型红外光谱仪, 对试样上同一点, 于不同温度进行全谱扫描; 电镜观察用日立公司 H500 型电子显微镜。

结果与讨论

1. 动态力学性能

图 1 是试样 SII₆₀ 的动态力学性能曲线, 只在 56°C 有一个玻璃化转变, 说明该试样中二组分是互溶的。由 Fox 方程可计算出该试样的玻璃化温度为 38°C, 比实际测得的低 18°C, 这是由于二组分在共聚时产生了部分交联, 交联使体系的玻璃化温度升高, 另外非分子水平互溶也使体系玻璃化温度偏离。

2. 线膨胀行为

图 2 是 SII₆₀ 升降温的线膨胀曲线, 其中 A 为升温过程, B 为降温过程。从图可以看出, SII₆₀ 有三个玻璃化转变, -20°C 的转变对应于软段聚醚的 T_g , 硬段聚苯乙烯使它有所提高; 65°C 的转变对应于硬段聚苯乙烯的 T_g , 软段聚醚使它有所下降; 20°C 的转变对应于二组分互溶区的 T_g , 说明试样中二组分是部分互溶的, 在二组分各自的微区间有一梯度互溶区。另外, 试样在 40°C 有一膨胀值随温度变小的转变, 这种转变是由于组分互溶改变的结果。在 40°C, 梯度互溶区的软段聚醚由于热运动有足够的自由体积来提供给渗透在其中的硬段上苯环的运动, 这种运动的开始使软段区有所聚结, 硬段与其部分分离, 造成线胀速率变小。在图 2 中, 升温与降温曲线并不能完全重合(为清楚起见, 二过程以二个纵坐标标出)。降温曲线上, 在 40°C 的转变区, 尺度随温度变化更加迅速, 同时 20°C 处互溶区的转变较升温过程明显, 说明这种升温过程的逆过程是迅速的, 升温过程削弱体系的互溶性, 降温过程增加体系的互溶性。这种结果还得到红外, 应力-应变和 DSC 实验的证实。

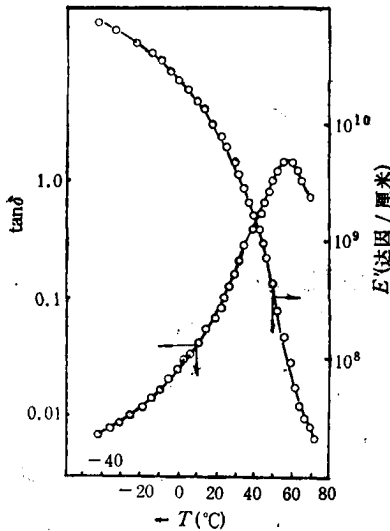


图 1 SII₆₀ 的动态力学性能曲线

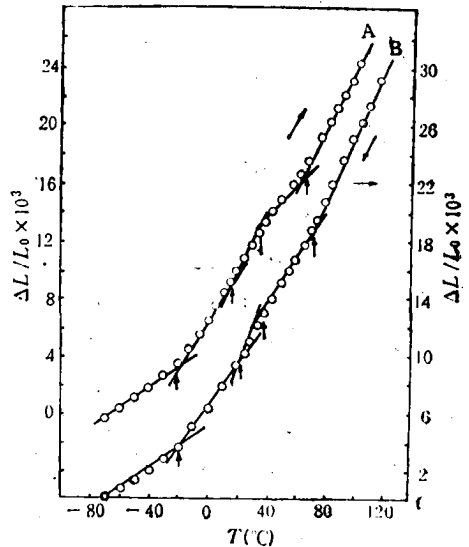


图 2 SII₆₀ 的线膨胀曲线

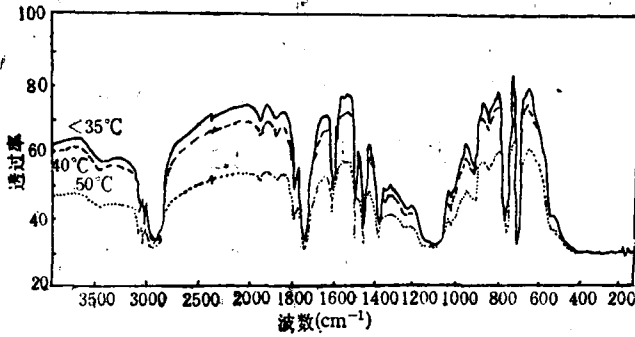


图 3 SII₆₀ 在不同温度下的红外谱图

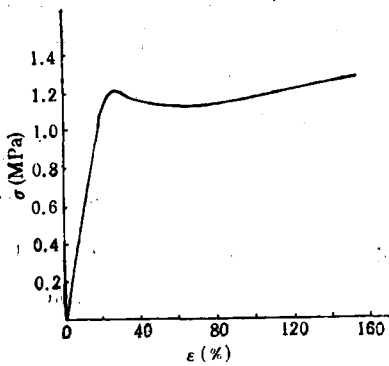


图 4 SII₆₀ 的应力-应变曲线

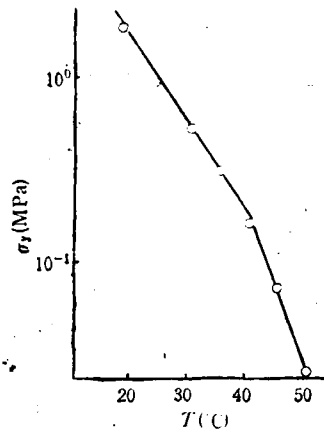


图 5 SII₆₀ 的屈服强度与温度关系

3. 红外谱图测试

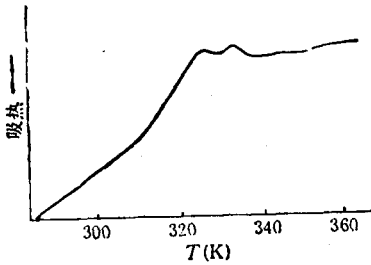
图 3 是 SII₆₀ 在不同温度下测得的红外谱图。在温度低于 35°C 测定时, 所得红外谱图的透光率是完全重合的(为清楚起见未标出); 当温度高于 40°C, 红外谱图发生了变化, 随测定温度的升高, 整个红外谱的光透过率降低, 即透明度变弱, 说明 40°C 时 SII₆₀ 的互溶性随温度升高而变弱, 结合上述线膨胀的实验结果, 可以说明 40°C 的转变过程是一种组分互溶性的改变过程。

4. 应力-应变试验

图 4 是在室温下测得的 SII₆₀ 的应力-应变曲线, 其屈服强度 σ_y 为 1.2MPa, 屈服伸长率为 27%。测定不同温度下的屈服强度 σ_y , 以 σ_y 对温度作图, 得图 5。从图中可以看出, SII₆₀ 的屈服强度在 40°C 发生转折, 随温度升高屈服强度迅速变小。屈服强度是分子间相互作用的反映, 相互作用越大, 其值越大。在 40°C 由于 SII₆₀ 中的组分互溶性变小, 减少了分子间的相互作用, 所以屈服强度变小。

5. DSC 测定

图 6 是 SII₆₀ 的 DSC 曲线, 从图可知, 体系从 23°C 到 67°C 间有一反常吸热峰, 用切线法确定其温度为 42°C。反常峰的出现是由于体系中组分互溶性减小造成的。

图 6 SII₆₀ 的 DSC 曲线图 7 SII₆₀ 的电镜照片

6. 电子显微镜观测

图 7 是 SII₆₀ 经三氟醋酸汞染色的电镜照片, 可以看出试样中二组分不是分子水平互溶, 有相区存在, 但相区界面并不清晰, 说明二组分又有一定的互溶, 存在中间相, 该中间相可能就是组分分离得以进行的相区。

上述 SII₆₀ 试样的表征得出, 不同方法所反映的互溶性是不同的; 互溶性受分子运动的影响, SII₆₀ 试样在 40℃ 的升温过程减弱体系的互溶性, 降温过程增加体系的互溶性。

参 考 文 献

- [1] Olagoke O., Lloyd M. R. and Montgomery T. S., *Polymer-Polymer Miscibility*, New York, 1979.
- [2] Krause, S., *Polymer Blends*, New York, 1978.
- [3] Aharoni, S. M., *Macromolecules*, 1978, 11, 277.
- [4] Walton, A. G., *Structure and Properties of Amorphous Polymer*, New York, 1980.
- [5] 夏九林, 余斌生, 陈钟笑, (未发表).
- [6] Kennedy, J. P., *Polymer Bulletin*, 1981, 6, 135.
- [7] 西北橡胶工业制品研究所, 橡胶密封制品, 1975.
- [8] 陈钟笑, 魏学荣, 张天坤, 张庆余, *应用化学*, 1984, 1, 7.

THE COMPATIBILITY AND COMPONENTS' SEPARATION OF POLYPROPYLENE OXIDE/STYRENE COPOLYMER

XIA Jiulin, YU Fusheng and CHENG Zhongxiao

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Various block and multiphase copolymers were made from Vinylene-Terminated liquid polymer macromer. The compatibility of the copolymer of Vinylene-Terminated propylene oxide liquid polymer and styrene has been studied. Using the methods of dilatometer, IR, stress-strain curve, DSC, and electron microscopy, the components' separation was found.

Key words Compatibility, Yield Strength, Copolymer, Component separation