

聚酯-聚醚多嵌段共聚物 结晶时的分聚现象*

徐 懋 胡世如 吴美琰 陈传福 金永泽
(中国科学院化学研究所)

摘 要

观察到聚酯-聚醚多嵌段共聚物在本体状态下结晶时的分聚现象。共聚物分子分聚形成的结晶具有不同的熔点,分别为140℃和160℃。可以用薄层色谱方法分开具有不同熔点的级分。结果表明,一个级分的分子中硬链段较长,但硬段含量较低,另一级分则硬段较短,但硬段含量则较高。这可能是由于聚合体系中组分间混溶性不好引起的。

多嵌段共聚物是近年来出现的新型热塑弹性体。它的结构与性能特点引起了研究工作者的广泛兴趣。我们在研究聚酯-聚醚多嵌段共聚物中硬段的结晶行为时,曾发现由氯仿溶液成型的试样中存在着两种球晶^[1],它们的尺寸大小,外形以及内部的各向异性程度等均差别很大(图1)。本文对这些球晶的特性以及这一现象的内在原因进行了探讨,发现这是嵌段共聚物结晶时出现的分聚现象 (segregation)。



图1 由氯仿溶液成型的聚酯-聚醚多嵌段共聚物试样的偏光显微镜照片

样 品

所用样品是以聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 为硬段,聚四亚甲基醚 (PTME) 为软段的多嵌段共聚物,其分子式为

* 1981年1月15日收到。

质的联系,它反映的可能是组成稍有不同的多嵌段分子在结晶时的分聚现象。

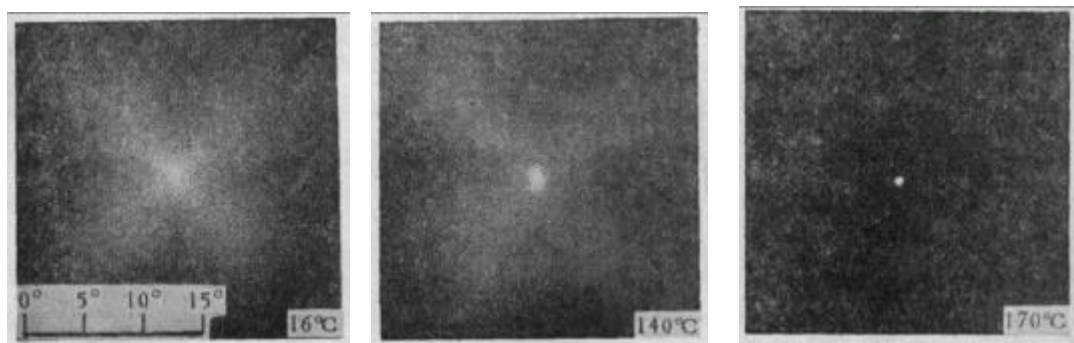


图3 熔融成型样品升温过程的 Hv 图象变化

为了进一步说明这一结果,我们试图从试样中分离出这些熔点不同的组分,考虑到溶液成型时选择适当的溶剂可以加快不同组分的各自聚集,形成两类球晶结构,因而设想它们在溶解性上是有很大差别的。这样,我们尝试了用薄层色谱方法来进行分离。当以氯仿为展开剂时,可看到试样被分离成两个级分(图4)分别采集这两级分的样品,并用熔点显微镜测定各自熔点,结果表明 R₁ 值较大的级分 A 的熔程在 150—165°C,而级分 B 的熔程在 130—142°C。这就充分说明了观察到的不同形态结构,不同的熔点等都是试样中不同级分在一定条件下结晶时发生分聚现象的结果。

在以聚对苯二甲酸丁二酯为硬段时,人们已经知道,硬段长度增大时,结晶的熔点会增高^[2,3],因此我们设想试样 PET-21 中级分 A 的分子链中含有较长的硬段,而级分 B 分子的则较短。对于薄层色谱方法分离得到的级分分别进行红外光谱试验的结果见图 5,由于 PET 的—C—O—伸缩振动在~1100 和 1270cm⁻¹处有很强的吸收带,而

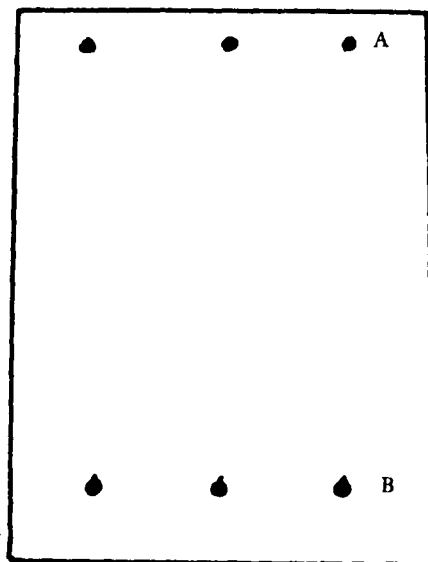


图4 薄层色谱分离结果

PTME 分子的—C—O—伸缩振动也在~1100cm⁻¹处有强吸收带^[4],因此聚酯-聚醚试样中,光谱~1100 和 1270cm⁻¹处谱带的相对强度的变化应能反映试样中软硬段比例的变化。从图 5 的比较可知级分 A 中硬段所占比重较级分 B 中的为低,这一结果与薄层分析中级分 A 有较大的 R₁ 值和氯仿溶液成型试样中大球晶内的各向异性程度较低是一致的。

根据上述讨论我们可以得出:级分 A 中有较长的硬段,而硬段所占的重量分数较低,级分 B 中则相反,硬段长度虽然短,但硬段所占的重量分数则相对较高,它们的分子链的差别应如图 6 所示。

虽然嵌段共聚物分子链中硬段的平均长度原则上是由聚合时组分的投料比决定的,但在以 PET 为硬段时,聚合体系中各组分的混溶性较差^[5],因此在实际情况下,聚合有可

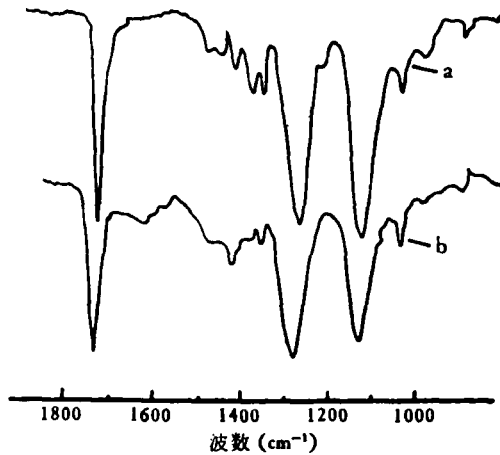


图5 级分 A (a) 和 B (b) 的红外光谱图

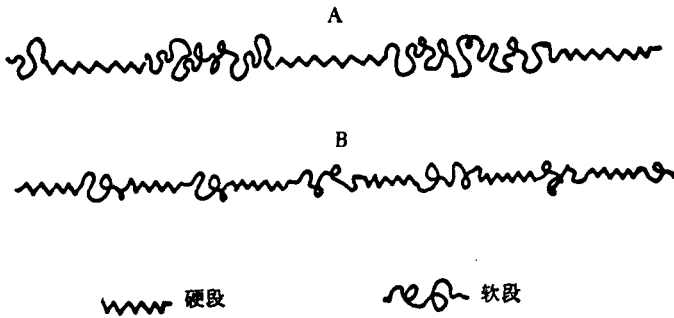


图6 不同组成的分子链示意图

能是在软硬链段组分比不同的一些相区中进行的,所以出现了组成和性能不同的级分。

高聚物结晶时的分聚现象已有不少报道^[6],主要的是按分子量大小进行分聚,曾在稀溶液结晶或常压和高压的自体状态结晶时,观察到这种现象,并可用于高聚物的分级。至于结晶时按照共聚物组成或分子链构型的差别进行的分聚现象则研究较少,Allen 和 Booth^[7] 曾用结晶方法对聚氧丙烯进行分级时,发现决定性的因素不是分子量而是分子的立体规整度。Lotz 和 Koracs^[8] 则在聚氧乙烯-聚苯乙烯二嵌段共聚物结晶时看到了带有较长的聚苯乙烯链段的分子被排斥在结晶之外的趋向。他们^[7,8] 都只涉及了从稀溶液结晶时的分聚现象,我们的结果则显示了一个嵌段共聚物在自体状态下结晶时出现分聚现象的典型例子。

致谢 本工作得到钱人元先生的关心指导,谨表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 胡世如, 吴美琰, 徐懋, 高分子通讯, No. 2, 94(1981).
- [2] Lilaonitkul, A., West, J. C., Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci.*, B12, 563(1976).
- [3] 吴美琰, 施曼丽, 程友青, 陈传福, 喻身海, 高分子通讯, No. 2, 77(1980).
- [4] Imada, K., Tadokoro, H., Umehara, A., Murahashi, S., *J. Chem. Phys.*, 42, 2807(1965).

- [5] 吴美琰, 张栋, 陈传福, 钱春琴, 中美高分子化学和物理讨论会论文集, p 266(1980).
[6] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics" vol. 2, Academic Press, (1976).
[7] Allen, G., Booth, C., Jones, M. N., *Polymer*, 5, 257(1964).
[8] Lotz, P., Kovacs, A. J., *Koll. Z. Z. Polym.* 209, 97(1966).

SEGREGATION OF POLYESTER-POLYETHER SEGMENTED COPOLYMER ON CRYSTALLIZATION

Xu Mao, Hu Shiru, Wu Meiyuan,
Chen Chuanfu and Jin Yongze
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The segregation on crystallization of polyester-polyether segmented copolymer in bulk has been observed. copolymer molecules segregate and form crystals of different melting point located near 140°C and 160°C. Fraction of different melting point can be separated by thin layer chromatography. Results show that molecules of the higher melting point fraction have larger hard segment length and lower hard segment content, in contrast, molecules of the fraction of lower melting point have shorter hard segment length but more hard segment content. The heterogeneity in composition of the copolymer is supposed to be resulted from the poor compatibility between the components of the polycondensation system.