

聚酯-聚醚多嵌段共聚物形态的电镜研究*

朱丽兰 徐 懋

(中国科学院化学研究所)

摘 要

利用透射电镜技术对低硬链段含量聚酯-聚醚多嵌段共聚物中硬段结晶的形态进行了研究。结合前一工作中 SALS 和偏光显微镜等的研究结果对影响结晶形态的因素进行了讨论。认为在这些共聚物体系中,结晶区域的大小取决于分相形成硬段密集微区的速率与总的结晶速率之比,而在这些区域中的形态结构则取决于晶体生长速率和成核速率之比。实验表明,以 PET 为硬段的试样相当于两比值均较大的情况,而以 PBT 为硬段的试样则相反。

聚酯-聚醚多嵌段共聚物是一种具有实用意义的热塑弹性体材料。有不少工作讨论了聚酯-聚醚类多嵌段共聚物的结构和性能^[1-7]。我们曾用小角光散射,偏光显微镜等技术着重研究了低硬段含量的聚酯-聚醚共聚物的硬段结晶时的形态^[6,7]。发现以聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和以聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 为硬段的多嵌段共聚物在相同条件下结晶时形态上有很大差别。并对产生这种差别的原因提出了一些看法。

电子显微镜是进行形态研究最重要的手段之一,对低硬段含量的聚酯-聚醚共聚物的形态还未有人进行仔细的研究。我们着重对两个以 PET-21 和 PBT-20 为硬段的样品,用透射电镜观察了它们在不同条件下的结晶形态,并进行比较讨论。

实 验 部 分

所用的嵌段共聚物样品与文献 [6] 相同,是我所四室提供的,合成方法已有报道^[8]。本文共讨论了四种样品。一种是 PBT 用作硬段的,编号 PBT-23, PBT-40;另外两种是以 PET 为硬段的,编号为 PET-21 和 PET-35。编号中的数字代表共聚物中硬段的重量分数。

用于电子显微镜观察的样品制备如下:溶液成膜的样品是将 0.5% 的氯仿溶液滴在盖玻片上,在室温下任其自然挥发,数天后将盖玻片上的薄膜用水浸润使其从盖玻片上脱落下来,飘浮于水面上,再转移到铜网上。熔体成膜样品则将 0.5% 的四氯化碳溶液首先在 150°C 左右的盖玻片浇成膜,待溶剂全部挥发后将薄膜再熔融然后在室温下淬火,再在 115°C 左右退火半小时,用上述方法将薄膜样品转移到铜网上。用于电镜观察的薄膜样品厚度均小于 0.1 μm。所用的透射电镜是中国科学院科仪厂生产的 DX-4EM。

* 1981年11月8日收到。

以 He-Ne 气体激光器 (6328 \AA) 为光源进行 SALS 研究, 散射图象用照相法记录。

结 果 和 讨 论

图 1 是 SALS 的结果, 样品自熔体淬火后在 115°C 退火 30 分钟, 厚度约 $120 \mu\text{m}$ 和前文^[6]结果相似, PET 硬段给出了典型的球晶散射图象, 由此根据 H_V 图估算的结果, 球晶直径约为 $8 \mu\text{m}$ ^[9] 而 PBT 硬段含量为 23 时, H_V 散射还极弱, 即使增加到 40%, 也只见到很弥散的 H_V 散射, 表明样品中的各向异性结构的尺寸还是很小的。对相似条件下由熔体

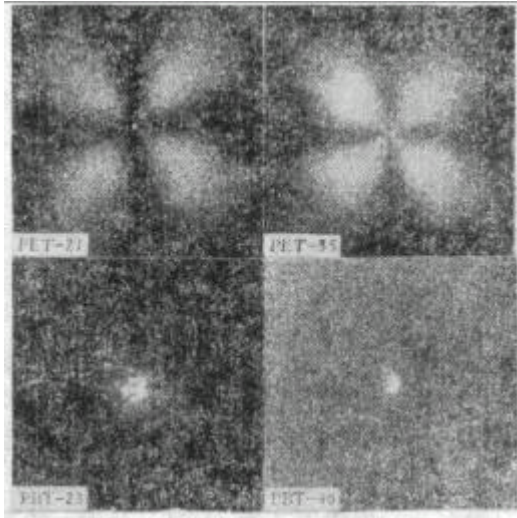


图 1 以 PET 和 PBT 为硬段的聚酯-聚醚多嵌段共聚物熔融压铸成型样品的 H_V 散射图。
曝光时间 PET-21, PET-35 1'' PBT-23, PBT-40 5''。

成型的 PET-21 试样进行电镜观察也可看到球晶结构(图 2), 其形态与一般均聚物球晶的形态是相似的。晶区由中心向外呈辐射状堆砌, 外形较规正。生成较大的球晶结构说明在嵌段共聚物样品中 PET 硬段较易聚集, 并且其结晶生长速率与成核速率之比相对来说是较大的^[6,7]。由图 2 估计, 球晶的大小约为 $2-3 \mu\text{m}$, 比 SALS 得到的小些, 这可能是两种方法观察时所用样品厚度差别较大而引起的, 因为制样方法是一样的。

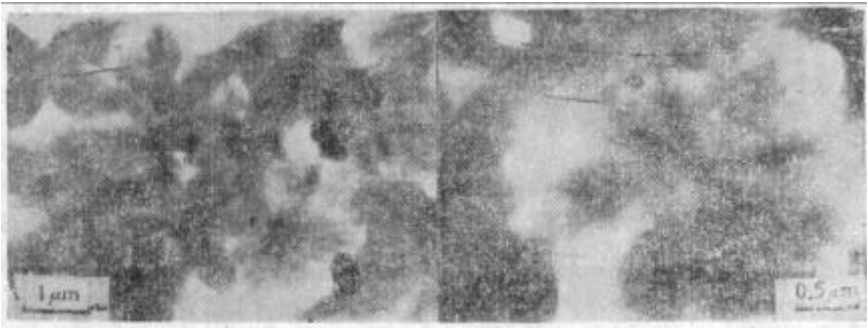


图 2 由熔体成型的 PET-21 试样中球晶的电镜照片

在由氯仿溶液成型的 PET-21 试样中用电镜观察可看到许多球晶结构(图 3, 4), 按其大小和形态这些球晶可分两类: 第一类基本上有圆球状外形, 晶片由中心辐射状堆砌很明显, 直径约在 $10 \mu\text{m}$ 左右。第二类呈扁平状, 可看到在薄膜厚度方向上有许多晶片的

层状叠合,球晶生长的中心虽不如第一类明显,但还是可以觉察的,其直径较大,一般在 20—30 μm 以上. 这些结果与 SALS 和偏光显微镜观察的结果是一致的. 溶液成型时得到较大尺寸的球晶,是由于这时能得到比压铸成型时更好的微相聚集的缘故^[6,7]. 文献 [10] 指出 PET-21 在氯仿溶液成型时看到的两类球晶是由分子结构状况不同的嵌段高分子在结晶时发生分聚的结果,第一类球晶是由较高硬段含量的分子链组成的,同时它的硬段长度较短. 第二类球晶中的嵌段分子有较低的硬段含量,但硬段长度则较长,这是否因分子内连接硬段的软段长度不同而造成的尚不清楚,有待进一步研究.

PBT-20 试样的结晶结构较小,用 SALS 和偏光显微镜等方法均不能观察到其结晶形态,我们用电子显微镜观察证实,PBT-20 试样中的晶区均较 PET-21 中细小得多. 在由熔体成型的样品中少量较大的晶区呈细棒状,其长度可达 1—2 μm ,而粗细在 0.1—0.3 μm 左右(图 5A).

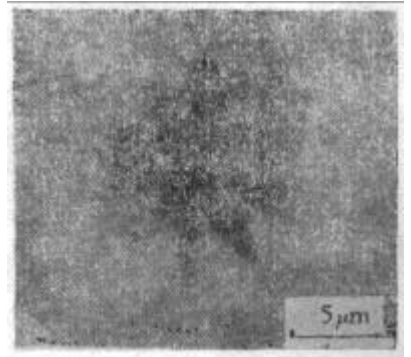


图 3 由氯仿溶液成型的 PET-21 试样球晶(第一类)的电镜照片

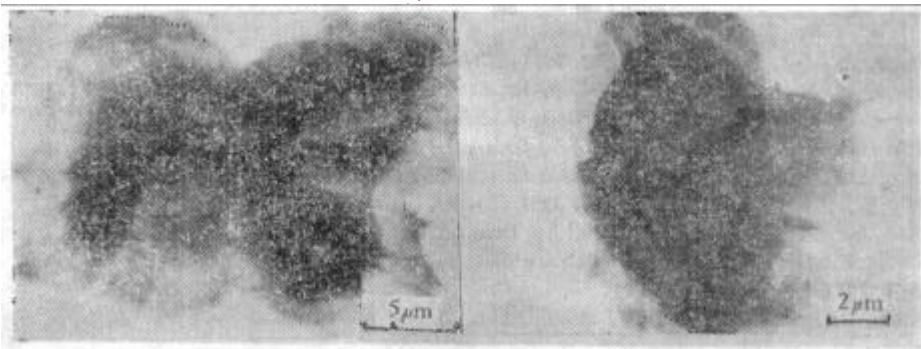


图 4 由氯仿溶液成型的 PET-21 试样球晶(第二类)的电镜照片

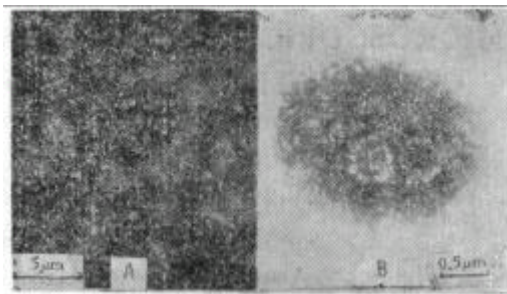


图 5 PBT-20 样品的电镜照片

A——熔体成型样品(暗场照相) B——由氯仿溶液成型

在由氯仿溶液成型的 PBT-20 试样中,可以看到一些直径在 2 μm 左右的结晶区(图 5B). 与 PET-21 试样的情况相比,明显的差别是在这里看不到整个区域结晶生长的中心. 这种晶区应是许多各自生长的细小结晶结构的杂乱的聚集体.

关于控制多组份体系中结晶生长时形态的设想^[6,7]可形象地图示如下(图 6). 决定性的因素是两个速率比,即硬段密集微区的速率与其总结晶速率之比 V_s/V_c 和结晶生长速

率与成核速率之比 V_g/V_n 。比值 V_g/V_c 越大, 则越易形成较大尺寸的结晶区域。比值 V_g/V_n 则决定了在硬段密集的区域结晶时生长较大的球晶结构, 还是一些细小的结晶结构。对比 PET-21 和 PBT-20 的结果, 可知前者相当于两比值均较大的情况而后者则相反。

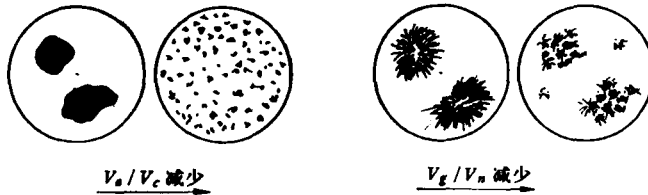


图 6

根据图 6 所示的概念, 我们应可以设法控制多组份体系的结晶形态, 另一方面也可以从实际观察到的形态状况来讨论体系的微相分离和结晶行为的特性。

致谢 感谢我所四室提供样品。

参 考 文 献

- [1] Cella, R. J., *J. Polym. Sci.*, C, 42, 727(1973).
- [2] Buck, W. H., Cella, R. J., Gladding, E. K., Wolfe, J. R., *J. Polym. Sci.*, C, 48, 47(1974).
- [3] Seymour, R. W., Overton, J. R., Corley, L. S., *Macromol.*, 8, 331(1975).
- [4] Lilaonitkul, A. West, J. C., Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci.*, B12, 563(1979).
- [5] Zhu, L. L., Wegner, G., *Makromol. Chem.*, 182, 3625(1981).
- [6] 胡世如、吴美瑛、徐懋, 高分子通讯, 1981 (2), 94.
- [7] Xu Mao, Shen Deyan, Hu Shiru, Xu Duanfu, Wu Meiyuan, Wen Zaiqing and Xu Baogen, Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Tokyo, Oct., 1981.
- [8] 吴美瑛等, 高分子通讯, 1981 (2), 77.
- [9] Stein, R. S. Rhodes, M. B. *J. Appl. Phys.*, 31, 1873(1960).
- [10] 徐懋等, 未发表工作。

ELECTRON MICROSCOPIC STUDIES OF SEGMENTED COPOLYETHER-ESTERS

Zhu Lilan and Xu Mao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The morphology of segmented copolyether-esters with low hard segment content has been studied by TEM. It has been found that the size and shape of these domain structures are determined by two competitive factors: the rate of phase separation of the components and the rate of crystal growth. The fine structure in domain is related to the nucleating rate and crystal growth rate. In case of samples with PET as hard segment the ratios of V_g/V_c and V_g/V_n are larger than those of samples with PBT as hard segment.