

PBT-PA₆ 嵌段共聚物中嵌段间的相容性*

张兴祥 穆祥祺 胡恒亮 曹振林 张志英

(天津纺织工学院纺化系)

摘 要

用热分析、动态粘弹谱、红外光谱和小角X光散射的实验结果,证实了在聚对苯二甲酸丁二酯-聚己内酰胺嵌段共聚物(简称 PBT-PA₆)的无定形区中,两嵌段间具有良好的相容性,两嵌段间有氢键生成。

关键词 相容性、聚对苯二甲酸丁二酯-聚己内酰胺嵌段共聚物、氢键

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)与聚氯乙烯^[1]、聚芳酯^[2]及 PET 的共混物^[3]均具有相容性。PET-PBT 嵌段共聚物(PBT 重量少于20%)的无定形区中两嵌段间具有相容性^[4]。本文给出 PBT-PA₆ 嵌段共聚物的无定形区中两嵌段间相容性的研究结果。

实 验 部 分

1. 试样合成

分别合成中等分子量的 PBT 与 PA₆ 的均聚物;将两者溶解在共同溶剂中,蒸馏除去溶剂后,进行固相聚合反应,得到各种组成的嵌段共聚物^[5]。共聚物用特性粘度和热重分析证实;所用试样组成和特性粘度见表1。用各组成的共聚物在微型熔融纺丝机上制得初生纤维试样,用X光衍射实验证明,这些纤维试样为各向同性。

表1 试样组成与特性粘度

试样编号	1	2	3	4	5	6
PA ₆ 含量 (wt%)	0	5	10	15	33.3	100
[η] (dl/g)*	0.69	0.67	0.68	0.89	0.79	1.53

* 在 25.00±0.01℃, 0.8g/100ml 间甲酚中测定。

2. 试样测定

1. 差热分析 在 PE-IIC 上测试各组成试样。测定经 520K 恒温 5 分钟后冰水淬灭火试样和初生纤维试样 DSC 曲线,升温速率 20K/min, 温度范围 273—520K, 量程 10mcal/sec。

2. 动态力学分析 在 Toro Baldwin DDV-II EA 型动态粘弹谱仪上进行, 温度范

* 曾在中国化学会 1987 年高分子学术论文报告会(武汉)上宣读,本刊于 1987 年 5 月 29 日收到。

围-150—150℃, 升温速率 2℃/min, 频率为 11Hz。

3. 红外光谱 在 NICOLET 5DX FTIR 红外光谱仪上测定淬火试样的红外光谱。

4. 小角 X 光散射 用水平平行排列的初生纤维试样在装有 Kratky 狭缝的小角散射仪上收取 X 光小角散射 (SAXS) 强度数据。用标准样品法^[6]将强度化为绝对强度。最后得到试样中电子密度均方起伏

$$\bar{\eta}^2 = 2\pi \int_0^\infty S \tilde{I}_s(S) dS / C \cdot T \cdot \lambda \cdot A_s \cdot D \cdot \tilde{I}_c \quad (1)$$

上式按文献[7]推引而来。式中: C 为标样常数; T 为 Thomson 常数; λ 为波长; D 为试样厚度; A_s 为试样对 X 光的衰减; $\tilde{I}_c$ 为标样在 150 Å 处的强度; $S = 2 \sin \theta / \lambda$; 2θ 为散射角; $\tilde{I}_s(S)$ 为试样在 S 处的 SAXS 实测强度。

结 果 与 讨 论

图 1 为各组成 PBT-PA₆ 嵌段共聚物淬火试样的 DSC 扫描曲线, 各试样均呈现单一的 T_g , 其值如表 2 所示。各试样的 T_g 与其重量百分组成呈线性关系, 见图 2。线性方程为 $T_g = 303.25 + 60.05wt$, 相关系数为 0.993。此事实是样品非晶区中两嵌段间具有良好相容性的一个有力的证据^[8]。共聚物(即试样 2—5#)的 T_g 有较宽的温度范围, 可能说明两组分间不是完全地相容。

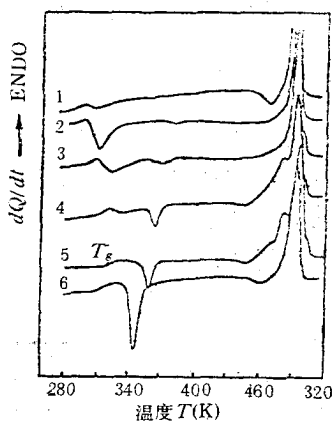


图 1 淬火试样的 DSC 曲线 曲线中编号即试样编号

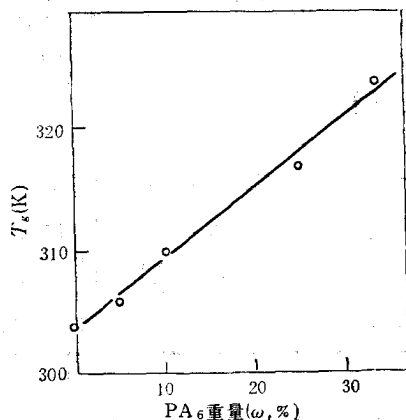


图 2 淬火试样中 DSC 曲线中的 T_g 与组成的关系

表 2 淬火试样 DSC 中 T_g 转变温度

试样编号	1	2	3	4	5	6
T_g 转变温度 (K)	304	306	310	317	324	318
转变温度范围	4	8	10	11	9	7

图 3 为 1—5# 试样初生纤维的动态粘弹 $\tan \delta - T$ 曲线, 由图中可见, 各共聚物 $\tan \delta - T$ 曲线均呈现单一 α 转变峰, 即共聚物无定形区 PBT 和 PA₆ 嵌段间相容, 且 α 转变峰的峰顶温度与各试样中 DSC 实验得到的 T_g 大致相符, 但此时 4# 和 5# 试样 α 转变峰的

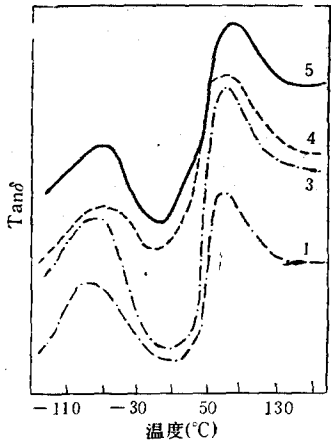


图3 初生纤维试样的 Tanδ-T 谱图

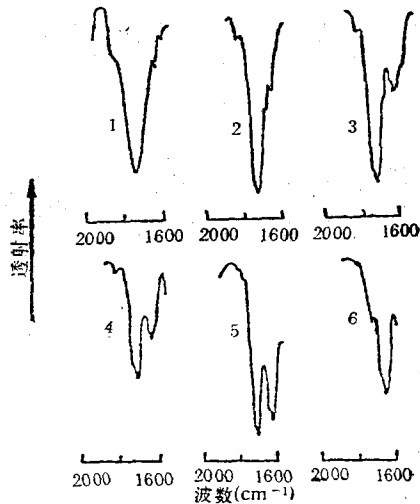


图4 淬火试样的 FTIR 谱图

低温侧均有一肩峰,这与图 1 中的 T_g 增宽现象基本相符。

FTIR 实验中 PBT 和 PA₆ 羰基伸缩振动吸收频率与试样组成有关,如图 4 所示。PBT 和 PA₆ 均聚物的羰基伸缩振动吸收峰分别位于 1722 和 1642cm⁻¹。共聚物中 PA₆ 增加时,1722cm⁻¹ 吸收峰逐渐减小,1642cm⁻¹ 峰逐渐增大,3295cm⁻¹ 处的 PA₆ 氨基吸收峰也必然增大,且随 PA₆ 含量的增高,1722cm⁻¹ 峰的低波数侧和 1642cm⁻¹ 峰的高波数侧各出现一个附加峰,虽然该两峰均很弱,但都有准确的吸收位置,分别位于 1705 和 1660cm⁻¹,3295cm⁻¹ 处的氨基伸缩振动吸收峰的高波数侧也出现了一个小峰。这种羰基和氨基吸收峰的位移,是由于 PBT 嵌段的部分酯羰基与 PA₆ 的部分氨基间生成了氢键^[8]。

由 SAXS 实验所得的 $\bar{\eta}^2$ 可按下式算出各试样中无定形区密度

$$\bar{\eta}^2 = \sum_{i \neq j} \phi_i \phi_j (\rho_i - \rho_j)^2$$

(2)

式中 ϕ_i 与 ρ_i 分别为体系中第 i 相的体积分数和电子密度。计算时所用 PBT 和 PA₆ 的晶区密度分别为 1.380^[9] 和 1.230^[10]g/cm³。所用模型为两相模型(PBT 晶相和无定形相)。

表 3 各试样无定形区的密度

试 样	初生纤维结晶度* (%)	晶区中 PA ₆ 重量(%)**	$\bar{\eta}^2 \times 10^4$ md.l/ec. ² /cm ⁶	$d(\text{g/cm}^3)$		$d^*(\text{g/cm}^3)$	
				两 相	三 相	两 相	三 相
2	13.32		4.548	1.267		1.253	
3	20.99		4.741	1.251		1.270	
4	23.14	20.97	5.568	1.209	1.222	1.257	1.248
5	13.44	25.23	4.659	1.198	1.206	1.240	1.223

* 初生纤维结晶度为 DSC 法测得的结晶度 $(\Delta H/\Delta H_{\text{PBT}}^0) \times 100\%$ 。

** 晶区中 PA₆ 重量分数由 DSC 熔峰分峰后计算得到。

与三相模型 (PBT 晶相、PA₆ 晶相和无定形相)按 (2) 式计算出电子密度 ρ_i 后,再折算为密度 d^* , 结果见表 3。表中同时给出了按比容加和性计算的无定形区的密度 d

$$1/d = \sum_i w_i/d_i \quad (3)$$

式中 d_i 为第 i 种组分的无定形密度, w_i 为无定形区中第 i 种组分的重量分数。所用 PBT 与 PA₆ 的无定形区密度分别为 1.280g/cm^3 ^[4] 和 1.084g/cm^3 ^[10]。

由表 3 可见,除 2[#] 试样外,其它试样均为 $d^* > d$ 。说明各试样的非晶区中,两种嵌段间形成了氢键,使分子链的堆集更为紧密^[11]。2[#] 试样的 d^* 偏低,可能是因为其中含有少量的微隙。

参 考 文 献

- [1] Robeson, L. M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1978, 16, 261.
- [2] Masao Kimura, and Roger, S. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 367.
- [3] Stein, R. S., et al, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1978, 63, 313.
- [4] Misra, A., and Garg, S. N., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1986, 24, 983.
- [5] 张兴祥、穆祥祺等,天津纺织工学院学报,1988,待发表。
- [6] Kratky, O., Pilz, I., and Schmidt, P. J., *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, 21, 24.
- [7] Kratky, O., and Miholice, G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1963, 2, 449.
- [8] Goodman, I., and Vachon, R. N., *Eur. Polym. J.*, 1984, 20, 529.
- [9] Bornsoble, E., and Bonart, R., *Colloid Polym Sci.*, 1980, 258, 319.
- [10] Roldan, L., and Kaufman, H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1963, 1, 603.
- [11] 中国科学技术大学高分子物理教研室,“高聚物的结构与性能”,科学出版社,1983, p.177.

THE COMPATIBILITY BETWEEN SEGMENTS IN PBT-PA₆ BLOCK COPOLYMERS

ZHANG Xingxiang, MU Xiangqi, HU Hengliang,

CAO Zhenlin and ZHANG Zhiying

(Tianjin Institute of Textile Science and Technology)

ABSTRACT

The compatibility and hydrogen bonding between PBT and PA₆ segments' in amorphous poly(butylene terephthalate) (PBT)polycaprolactam (PA₆) block copolymers, have been proved by differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, infrared spectrum analysis and small angle X-ray scattering.

Key words Compatibility, Poly(butylene terephthalate)polycaprolactam block copolymers, Hydrogen bonding