

研究简报

聚醚聚酯嵌段共聚物特性粘数同熔体流动性的关系*

王身国 汪月定 莫企雯 刘瑞琼** 肖恩沛**

(中国科学院化学研究所)

聚醚聚酯嵌段共聚物是一类性能优良的热塑弹性体,有关合成方面的研究报道甚多^[1],运用电镜、X线衍射、DSC等技术进行的超结构和形态方面的研究报道亦已不少^[2],但有关流变性方面的研究报道尚少。

本工作研究了不同催化体系所合成的聚醚聚酯嵌段共聚物,发现随催化体系的改变共聚物的熔融指数与溶液特性粘数之间的关系亦发生变化。总结了不同催化体系下两者间的关系,提出了通过经验公式计算简化测试工作的途径;并对此关系式进行了初步探讨。

实 验 方 法

1. 聚醚聚酯嵌段共聚物的合成^[3]

将配料比的聚四亚甲基醚二醇(自己合成)^[3]、对苯二甲酸双羟乙酯、防老剂1010以及催化剂(草酸钛钾或二氧化钛)一起放入缩聚反应器,搅拌加热,先于250℃/20毫米Hg下预缩聚,再在250℃高真空下缩聚。反应毕惰气氛下出料。

2. 特性粘数 $[\eta]$ 的测试

共聚物的0.5克/分升间甲酚溶液,30℃下测试 η_r ,再按一点法

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

计算。

3. 熔融指数 $M. I$ 的测试

试样预经切粒干燥,用XYZ-190型熔融指数仪,于220℃、30.64克/毫米²压强下测试。单位克/10分钟。

结 果 和 讨 论

1. 特性粘数同熔融指数关系

以不同草酸钛钾用量和二氧化钛为催化剂所制得的聚醚聚酯嵌段共聚物(硬软链段重量比为21.4:78.6)熔融指数和特性粘数数据列于表1(a)。以 $\log [\eta]$ 对 $\log M. I$ 作图,得三条不同的直线(图1)。将表1(a)的数据以最小二乘法进行处理,得到不同催化体系

* 1979年2月2日收到。

** 在北京袜厂工作。

表 1 不同催化体系的共聚物参数*

催化体系	a		b		
	$M.I_{实}$	$[\eta]_{实}$	$[\eta] \sim M.I$ 关系	$[\eta]_{计}$	误差(%)**
草酸钛钾 0.052 克/100 克共聚物	69.8	1.38	$\log [\eta]$ $= -0.183 \log M.I + 0.466$	1.34	2.9
	29.1	1.56		1.58	-1.3
	22.8	1.65		1.65	0
	11.5	1.80		1.87	-3.9
	8.3	1.97		1.99	-1.0
	6.4	2.07		2.08	-0.5
	6.1	2.14		2.10	1.9
	3.6	2.34		2.31	1.3
草酸钛钾 0.0078 克/100 克共聚物	20.1	1.61	$\log [\eta]$ $= -0.168 \log M.I + 0.425$	1.61	0
	11.5	1.78		1.77	0.6
	8.8	1.84		1.85	-0.5
	7.6	1.90		1.89	0.5
二氧化钛	21.0	1.61	$\log [\eta]$ $= -0.122 \log M.I + 0.376$	1.64	-1.9
	15.6	1.73		1.70	1.7
	14.2	1.75		1.72	1.7
	5.3	1.92		1.94	* -1.0
	3.0	2.07		2.08	-0.5

* 表内 $[\eta]_{实}$ 、 $M.I_{实}$ 为实验测试值； $[\eta]_{计}$ 为计算值。

** 误差% = $\frac{[\eta]_{实} - [\eta]_{计}}{[\eta]_{实}} \times 100$

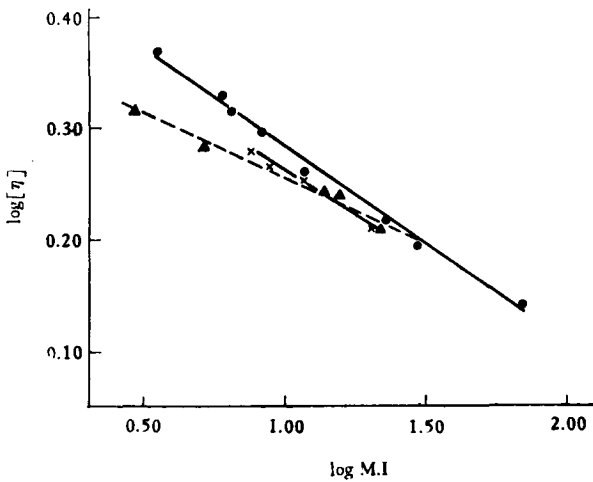


图 1 不同催化体系的 $[\eta] \sim M.I$ 关系

● 草酸钛钾 0.052 克/100 克共聚物 × 草酸钛钾 0.078 克/100 克共聚物 ▲ TiO_2

的 $[\eta] \sim M.I$ 关系分别为:

草酸钛钾催化剂 0.052 [克/100 克共聚物]

$$\log [\eta] = -0.183 \log M.I + 0.466$$

(1)

草酸钛钾催化剂 0.0078 [克/100 克共聚物]

$$\log [\eta] = -0.168 \log M.I + 0.425 \quad (2)$$

二氧化钛催化剂

$$\log [\eta] = -0.122 \log M.I + 0.376 \quad (3)$$

以此 $[\eta] \sim M.I$ 关系计算得到的 $[\eta]_{\#}$ 与 $[\eta]_{\star}$ 相比较,误差甚小[见表 1(b)]。

由于一般测定 $[\eta]$ 的手续比较麻烦、费时,因此对特定催化体系的聚醚聚酯嵌段共聚物,只要在一定的 $[\eta]$ 范围内,就可通过预先求得的 $[\eta] \sim M.I$ 关系式,通过计算从 $M.I$ 求知 $[\eta]$,从而简化测试工作。

2. $[\eta] \sim M.I$ 关系式的探讨

高聚物的熔体流动性与分子量间的关系比较复杂。特别是熔融指数更易受各种环境因素的影响,因此一般只能作为高聚物加工性能的参考数据,而本身并无物理意义。文献报导,一般高聚物的 $\log M.I$ 与 $\log [\eta]$ 之间呈分散性较大的直线关系^[4]。但在本研究体系中,对不同催化体系的 $\log [\eta] \sim \log M.I$ 均为很好的直线关系(图 1)。探讨如下:

由熔体粘度与分子量关系式^[5]

$$\eta = A \bar{M}^n \quad (4)$$

(η 为熔体粘度, $\bar{M}$ 为平均分子量, n 为常数, A 为依赖于高聚物种类与温度的常数。)由于 η 与 $M.I$ 成反比,则(4)式可改写为 $M.I = A' \bar{M}^{-n}$,即

$$\log M.I = \log A' - n \log \bar{M} \quad (5)$$

根据 Mark-Houwink 公式 $[\eta] = K \bar{M}^\alpha$

即

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log \bar{M} \quad (6)$$

(5)、(6)二式归并,则得到

$$\log [\eta] = -\frac{\alpha}{n} \log M.I + \left(\log K + \frac{\alpha}{n} \log A' \right) \quad (7)$$

式(7)与式(1)(2)(3)形式相同。

对于一般高聚物,在一定分子量范围内, n 和 α 只是依赖于种类、溶剂体系及温度的常数^[6]。因此在特定的溶剂体系和温度下, α 和 n 值应保持不变,即 α/n 是一个常数,所以在以 $\log [\eta] \sim \log M.I$ 作图时,应得到斜率不变的一条直线。而实验结果表明:采用草酸钛钾作催化剂时,催化剂用量不同,得到两条近乎平行的直线;而采用二氧化钛为催化剂时,则得到另一条斜率完全不同的直线,并且实验数据的线性关系都很好。说明由于催化体系的改变,引起了 α/n 的改变。最终可能反映了共聚物的链结构发生了变化。

此外, $\log [\eta]$ 对 $\log M.I$ 作图的直线截距表示了当高聚物的 $M.I=1$ 时,它的 $[\eta]$ 值。即反映了高聚物熔体流动性的优劣(截距大表明熔体流动性好)。实验中不同催化体系得到的直线截距也各不相同,又同样地意味了它们分子链结构各有差异,而宏观的表现表现为熔体流动性不同。

至于催化体系不同到底如何引起共聚物的链结构(如共聚物分子的序列分布、分子量分布等)和分子形态发生变化,有待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] Coleman, D., *Brit. Pat.*, 682,866 (1952); *U.S. Pat.*, 3,651,014 (1972); 日本公开 76-31776, 76-40455, 76-83052; 日本特许 74-37119, 74-48195; Wolfe, J. R., *Rubb. Chem. Technol.*, **50** (4), 689—703 (1977).
- [2] Cella, J., *J. Polym. Sci.*, Polymer Symposia C42, 727—740 (1973); West, J. C., Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B12**(4), 563—97 (1976); Ijzermans, A. B., Pluijm, F. J., et al., *Brit. Polym. J.*, **7**(4), 211—19 (1975); Cella, J., "International Symposium on Macromolecules." Preprint, V4, Section III, 1972. pp. 45—50.
- [3] 王身国, 汪月定等“聚醚聚酯嵌段共聚催化体系的研究”(待发表工作).
- [4] Baijal, M. D., Sturm, C. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14** (6), 1651 (1970); Иванюков, Д. В., Фридман, М. Л., “Полипропилен”, p 174.
- [5] 徐僖编著“高分子物理化学原理”, 化学工业出版社(1990年), 43页.
- [6] 中山大学化学系高分子化学教研组编, “高分子化学”, 人民教育出版社, 北京, (1961年), 56页.

THE RELATIONSHIP BETWEEN INTRINSIC VISCOSITY AND MELT FLOWABILITY OF POLYETHER-POLYESTER BLOCK COPOLYMERS

Wang Shen-guo, [Wang Yue-ding, Mo Qi-wen,
Liu Rui-qiong and Xiao En-pei
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Polyether-polyester block copolymers with potassium titanyl oxalate and titanium dioxide as catalyst systems have been studied. It was found that there was a simple relationship between melt index and intrinsic viscosities of the copolymers obtained from different catalyst systems, but such relationship varies with different catalysts. A simple calculation equation for intrinsic viscosity has been derived.