

聚醚酯多嵌段共聚物结晶行为研究*

朱丽兰 / 闻再庆

(中国科学院化学研究所)

摘 要

对硬链段具有一定分布的聚醚酯多嵌段共聚物的结晶行为进行了研究。从所得结果表明,其结晶过程可以类比于均聚物在溶液中的分级过程。软硬链段的组成决定了某一长度硬链段的丰度;而结晶条件及试样的热历史则决定了各种不同长度硬链段的超饱和程度,分聚速率和结晶速率。究竟那些长度的硬链段能结晶取决于上述两因素。

以聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)为硬链段和以聚四亚甲基醚(PTMO)为软链段的聚醚酯型热塑弹性体已在商业上得到成功使用。有不少工作讨论了这类多嵌段共聚物的结构和性能^[1-3]。这些共聚醚酯的结晶度,即使很小心地退火,能结晶的硬链段分数是较小的,这说明所有硬链段中只有一小部分能结晶。Wegner等^[4]在定量地研究其结晶和熔融行为后曾指出,只有长度为 \bar{n} 左右的硬链段能结晶(\bar{n} 为共聚物硬链段的平均长度),低于或高于该长度的硬链段均不能结晶。其根据是淬火样品在不同退火温度,不受时间的影响,即使退火温度接近其熔点,从DSC曲线上得到的最高熔点和淬火样品的DSC熔融曲线最高熔点是一致的,也与相应的低聚体模型化合物 $\bar{P}_{n,H}$ 的熔点一致。我们对同一样品(B-1-n-14)进行了实验。对上述结论有不同的看法,即高于 \bar{n} 的硬链段不是绝对不能结晶,而是与结晶条件和样品的热历史有关。

实 验 部 分

1. 试样

试样是由日本 Toyobo 公司提供,按 Hoeschele^[2]方法制备而得。聚醚组分是由 α 、 ω 两烃基低聚四亚甲基醚组成,其数均分子量是1000。硬链段PBT的数均聚合度 $\bar{P}_{n,H}$ 从硬链段的克分子分数 X_H 按下式计算得到:

$$\bar{P}_{n,H} = \frac{1}{1 - X_H} \quad (1)$$

假定多嵌段聚醚酯是无规共聚物,则含硬链段长度 $n \geq \bar{P}_{n,H}$ 的重量分数可按下式计算^[5]

$$\bar{W}_n^* = \frac{X_H^n (nX_s + X_H) m_H}{X_H \cdot m_H + X_s \cdot M_s} \quad (2)$$

X_H 和 X_s 分别为硬、软链段的克分子分数; M_H 和 M_s 是硬、软链段的分子量。试样特性见表1。 X_H 为硬链段克分子分数; W_H 为硬链段重量分数; $\bar{P}_{n,H}$ 为硬链段聚合时的数均

* 曾在1982年7月长春化学讨论会和吉林化学会举办的多相高聚物学术会上宣读;1982年8月30日收到。

表 1 试样特性

X_H	W_H	$\bar{P}_{n,H}$	\bar{w}_n^*	$T_m^{max}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
0.92	0.72	12.5	0.53	216	216

聚合度; \bar{w}_n^* 为所有大于或等于 $\bar{P}_{n,H}$ 硬链段的重量分数; T_m^{max} 为所观察到的最高熔融温度; T_m 为 PBT 低聚体 $P_n = \bar{P}_{n,H}$ 的熔点.

2. 结晶和熔融

均在 Perkin-Elmer DSC-2 型示差扫描量热计中直接进行,以钢作为基准物质进行温度和热量标定. 用约 6 毫克试样,测量过程用氮气保护,扫描升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{分}$.

3. 长周期的测定

X-光小角散射 (SAXS) 是在室温下用 Kiesig 照相法记录,用 CuK_α 辐射和 Ni 滤光片. 曝光时间约 1—2 小时即看到 SAXS 的环,用光密度计测量环的位置,再根据 Bragg 公式计算.

结果与讨论

图 1 所示聚醚酯的 DSC 熔融曲线均不是将淬火试样退火,而是直接从熔体降到给定结晶温度后等温结晶若干小时. 实验所表示的试样是从熔体快速降温到 $T_c = 206^\circ\text{C}$ 等温结晶 13 小时,然后再降到 $T_c = 183^\circ\text{C}$ 再等温结晶 8 小时,最后冷却到室温. 这样处理后的试样再以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速度进行扫描得到如图 1 所示的熔融曲线. 图 1 看到最高熔点为 223°C , 即高于 Wegner 等报道的 216°C 约高 7°C 左右. 从有关 PBT 低聚体熔点数据^[6]来看,这意味着高于 \bar{n} 的硬链段也结晶了. 如按 Flory^[7] 公式计算:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{2R}{\Delta H_m^0} \frac{1}{n} \quad (3)$$

T_m^0 是无限大和完整的 PBT 结晶熔点, ΔH_m^0 是其相应的熔融热, R 是气体常数. 则相应于 $T_m = 223^\circ\text{C}$ 的硬链段 $n = 20$ 左右,比 $\bar{n} = 12.5$ 高 8 左右. 而位于 211°C 和 194°C 两个峰则是在降温到 $T_c = 183^\circ\text{C}$ 等温结晶时出现的. 图 1 虚线是在 $T_c = 197^\circ\text{C}$ 等温结晶 1.5 小时的试样,其最高熔融温度确在 216°C 左右. 由此可见那些长度的硬链段能否结晶,主要取决于结晶条件和试样的热历史等.

为进一步研究在给定温度下的结晶过程,我们观察了在 $T_c = 197^\circ\text{C}$ 等温结晶过程中不同阶段的熔融曲线(见图 2). 可以看到起始阶段有一个 $T_m = 215^\circ\text{C}$ 的小峰,以后又出现一个约 204°C 的小峰,随着时间的推移,该小峰逐渐向高温方向移动,直到最后与 216°C 左右的高峰相重合. 而最高峰的位置随着不同的阶段也略有变化. 同时用 SAXS 法测得相应的长周期(见表 2). 从表 2 可看到 T_m^{max} 和 L 在 10 分钟以后都略为减少的现象,这与第 2 个小峰的出现是有关的,以后逐渐有所增长直至恒定. 这可以理解为这样的过程: 即在起始阶段熔点高于 197°C 的硬链段分相出来,形成密集微区并开始结晶. 不同长度的链段(指熔点高于 197°C 的)形成熔点不同的结晶,则出现两个熔融峰. 随着退火时间增加,熔点较低不稳定的结晶又再熔融,并逐步被排斥出结晶微区,或处于片晶之

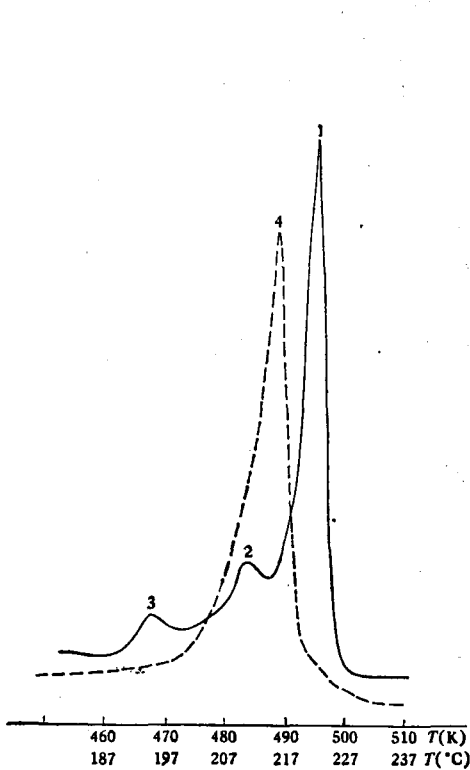


图1 聚醚酯的 DSC 熔融曲线

实线-试样 $T_c = 206^\circ\text{C}$; $t_c = 13\text{h}$ 然后再在 $T_c = 183^\circ\text{C}$; $t_c = 8\text{h}$; 虚线-试样 $T_c = 197^\circ\text{C}$; $t_c = 1.5\text{h}$. 各个峰尖所对应的温度 1-223°C; 2-211°C; 3-194°C; 4-216°C.

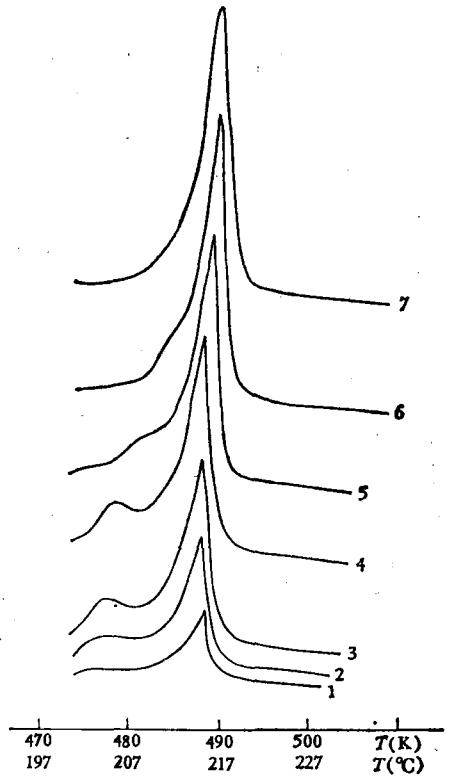


图2 聚醚酯的 DSC 熔融曲线

$T_c = 97^\circ\text{C}$, 不同结晶时间 t_c 的熔融曲线. 1-5min; 2-10min; 3-0.5h; 4-1.5h; 5-12h; 6-24h; 7-44h.

表2 不同结晶条件下试样的最高熔点和长周期

$T_c^\circ\text{C}$	t_c	T_m^{max}	$L(\text{\AA})$
197	5min	216	158
197	10min	215	147
197	0.5h	216	176
197	1.5h	216	220
206	13h	223	237
183	8h		

间,同时形成片晶厚度较为一致的球晶,在 DSC 熔融曲线上仍出现单一的熔融峰. 这些结果和我们以前所得到的有关形态研究^[8], 结晶动力学研究^[9] 所得的结果是一致的.

从上述结果我们认为对可结晶硬链段具有一定分布的聚醚酯共聚物来说, 可以看作是这样一个体系: 即在熔体时, 具有不同长度的硬链段均溶解在软链段中组成均相熔体. 由于不同长度的硬链段具有不同的熔点, 当温度从熔体逐渐下降时, 较长的硬链段首先分相和结晶, 所以这个过程可以类比于一个分级过程. 在相同温度下不同长度硬链段具有不同的分聚速率和结晶速率; 对不同组成的聚醚酯共聚物来说某一长度的硬链段的丰

度也是不同的,因此在这体系中可结晶硬链段的超饱和程度与这些链段总的丰度和结晶温度均有很大的依赖关系。与多分散性的均聚物在溶剂中随温度而分级的过程相似,即在某特定温度,只有大于某分子量的级份能沉淀出来;对聚醚酯共聚物来说,只有高于某熔点的硬链段分聚并结晶。对于淬火试样来说,在淬火过程中,长度不同的硬链段来不及分聚,而是就地程度不同地结晶了,正如大小不同的分子量级份一起沉淀了,所以就形成不了微区,而组成连续的网状结构(见文献[8]中图11)。一段来说由于具有 \bar{n} 长度的硬链段丰度是最大的,所以在DSC上反映出来的 T_m^{\max} 与相同长度低聚体的熔点相接近。淬火试样在退火过程中只有熔点低于退火温度的硬链段能熔融并重新结晶,而熔点高于它的硬链段则仍保持原来状况,所以 T_m^{\max} 也保持不变。由此得出结论,对聚醚共聚物来说其结晶行为一方面取决于硬链段的分布情况,从而决定不了不同长度硬链段的丰度;另一方面也取决于在某结晶条件下各种不同长度硬链段的超饱和程度,分聚速率和结晶速率。这也说明了为什么具有相同结晶速率的试样,如其热历史有很大差别(如淬火试样的退火还是从熔体开始的等温结晶等),其形态的差别也是很大的。

致谢:钱人元教授对本工作提出了宝贵意见,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Cella, R. J., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1973**, 42, 727.
- [2] Hoeschele, G. K., *Chimia*, **1974**, 28, 544.
- [3] Seymour, R. W., Overton, J. R. and Corley, L. S., *Macromolecules*, **1975**, 8, 331.
- [4] Wegner, G., Fujii, T., Meyer, W. and Lieser, G., *Angew. Makromol. Chem.*, **1978**, 74, 293
- [5] Hoffman, M., Krömer, H. and Kuhn, R., "Polymeranalytik", Bd. 1, Thieme Verlag, Stuttgart, 1877, p. 62.
- [6] Hässlin, Hans-W., Dröscher, M. and Wegner, G., *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 1373.
- [7] Flory, P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **1955**, 51, 848; Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry Comelluniv, Press, Ithaca, N. Y.," **1953**, p. 569.
- [8] Zhu Lilan, and Wegner, G., *Makromol. Chem.*, **1981**, 182, 3625.
- [9] Zhu Lilan, Wegner, G. and Bandara, U., *Makromol. Chem.*, **1981**, 182, 3639.

STUDIES ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF SEGMENTED COPOLYETHERESTERS

Zhu Lilan and Wen Zaiqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystallization behavior of segmented copolyetheresters having definite distribution of sequence length of the hard segments was investigated. From the results obtained it is shown that the melt of the segmented copolyetherester can be regarded as a solid-solution. The crystallization process is analogous to the fractionation process of homopolymer from a solution.