

缩聚合成聚芳酯和聚酯—聚醚 弹性体的微相复合物^{*}

袁于民 吴美琰^{**}

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

通过原位直接缩聚反应, 制备了刚性棒状聚对羟基苯甲酸酯 (PHB) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯—聚四亚甲基醚多嵌段共聚物 (PBT-PTMG) 的微相复合物。复合物可溶于氯仿等溶剂, 可以浇铸成膜。本文研究了 PHB 含量和聚合过程中, 基体聚合物溶液浓度对微相复合物形态以及力学性能影响。同共混法相比, 原位缩聚法可得到分散更均匀, 力学性能更优良的微相复合物。

关键词 原位缩聚、微相复合物、刚性棒状全芳酯、分子复合物

高模高强增强材料和柔性聚合物基体的复合, 常可制得高性能复合材料。理论上, 当增强材料同聚合物基体达到分子水平分散时, 可获得最大的增强作用^[1]。已有报道, 原位缩聚法有可能制备刚性棒状高分子在基体聚合物中分散尺寸很小, 甚至接近分子分散水平的复合物^[2-3]。

本文通过原位直接缩聚反应制备了刚性棒状聚对羟基苯甲酸酯 (PHB) 和聚对苯二甲酸丁二醇—聚四亚甲基醚多嵌段共聚物 (PBT-PTMG) 的微相复合物。(PBT-PTMG) 常被称之为聚酯弹性体, 是一种热塑弹性体。刚性棒状的 PHB 由于其不溶不熔性, 以及同聚酯弹性体的相容性差, 很难就一般共混方法制备复合物。

本文对原位直接缩聚的反应过程及其对微相复合物的形态及力学性能的影响, 进行了研究。并同原位共混进行了比较。

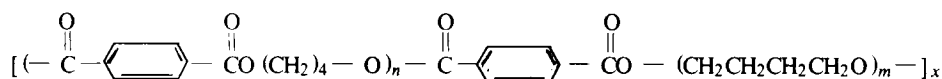
实 验

原料

对羟基苯甲酸 (HB), 三苯基磷 (TPP), 化学纯。六氯乙烷 (HC), 经氯仿重结晶。所有溶剂均用 CaH_2 粉末回流干燥, 常压蒸馏。

聚酯—聚醚多嵌段共聚物 (PBT-PTMG) 的结构如下:

^{*} 1993 年 6 月 28 日收到; ^{**} 通讯联系人



本实验室合成, 其中PBT含量为30wt%, PTMG分子量为981.

直接缩聚反应

直接缩聚反应在100 ml的锥形瓶中进行. 先用15 ml氯仿溶解2.1 g PBT-PTMG, 在另一个50 ml锥形瓶中, 将1.03 g HB, 2.36 g TPP溶解在15 ml吡啶(Py)中. 将此Py溶液和PBT-PTMG氯仿溶液混合均匀, 通常在常温下搅拌半小时. 接着将2.31 g六氯乙烷(HC)在剧烈搅拌下加入到100 ml锥形瓶中, 很快发生放热反应, 由最初透明的溶液, 变成白色的乳状液, 温度升至50℃左右. 反应4小时后, 将反应混合物倒入大量的甲醇中, 剧烈搅拌, 以除去反应生成的三苯基氧磷, 以及未反应的单体, 活化剂等. 过滤, 并用甲醇反复清洗, 常温下真空干燥到恒重.

共混

原位共混不同于通常的溶剂共混, 因为刚性棒状高分子大多数不溶于一般通用溶剂. 其制备过程如下:

称1.03 g HB溶解在10 ml吡啶和5 ml氯仿中, 加入TPP和HC, 反应立即发生, 反应2小时后, 加入10 ml氯仿, 再加入在5 ml氯仿中溶有2.1 g PBT-PTMG的溶液, 继续搅拌2小时, 甲醇沉淀, 过滤, 重复洗滤两次, 在常温下真空干燥至恒重.

浇铸成膜

将2.0 g经纯化后的微相复合物, 溶解在15 ml氯仿中, 搅拌使充分溶解, 在玻璃板上浇铸成膜.

复合物的表征

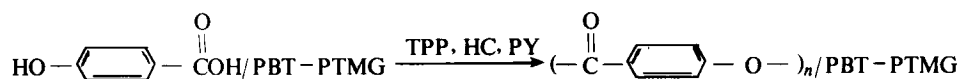
复合物的形态由HITACHI S-530型扫描电镜(SEM)观察. 样品在液氮中淬断, 断面真空喷金.

力学性能在Instron上进行. 将薄膜切成哑铃形, 有效宽4 mm, 长30 mm, 厚度为0.14—0.20 mm, 拉伸速度为50 mm/min, 室温下进行.

复合物的结晶用X-ray广角衍射仪测定.

结 果 与 讨 论

直接缩聚反应具有反应条件温和, 反应速度快等特点. 应用直接缩聚法制备复合物, 有利于减少副反应以及因热诱导引起的刚性棒状高分子与聚合物基体的宏观相分离.



直接缩聚法合成聚酯的可能机理为: 羧酸基团同TPP、HC在Py存在下, 先生成活泼中间体, 进一步同酚(醇)反应生成聚酯^[3]:

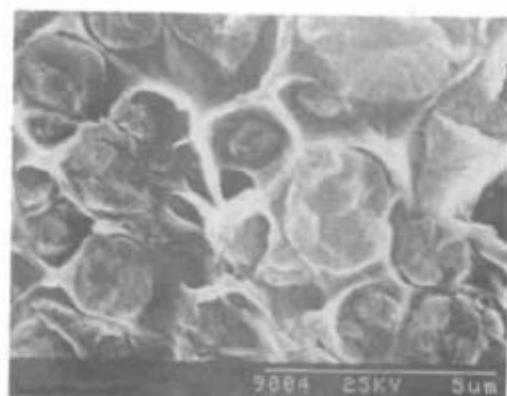


Fig.2 SEM of fractured surface after etching by CHCl_3 ·PHB 47%

断裂伸长率下降,可能是PHB形成网络状连续相之故,但是断裂强度也呈下降趋势。

基体聚合物溶液浓度的影响

反应过程,基体聚合物溶液的浓度对生成的复合物形态的影响,由SEM进行了测定。当PHB和PBT-PTMG之比基本相同,而PBT-PTMG溶液浓度不同时,复合物的形态结构有显著差别。浓度低时(10%),PHB形成不连续网络(见图1b);当浓度提高至15%,PHB形成较连续的网(图3a)。当浓度达到20%时,这时,反应体系粘度增大,复合物的形态进一步变化

(图3b)。

表2数据表明,当PHB含量控制在24—28%范围内,基体聚合物溶液的浓度从15%增至20%时,断裂伸长率急剧下降,而模量则增加近3倍。这种变化和其形态结构的突变相对应。

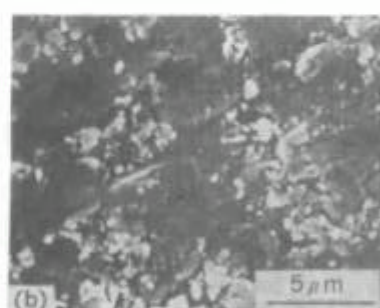
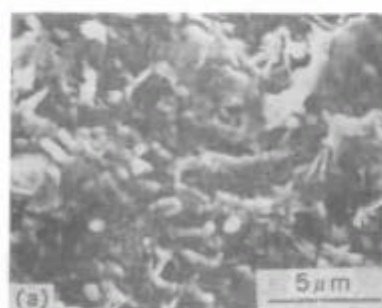


Fig.3 SEM of fractured surface of microcomposites synthesized in matrix polymer solutions with different concentrations

(a) 15%; (b) 20%; Py/CHCl_3 1:1

Tab.2 Effect of concentration of matrix polymer solution on mechanical properties

PHB (wt%)	Concentration (%)	Modulus (MPa)	Elong. (%)	Tensile strength (MPa)
26	10	185	360	11.3
24	15	123	630	15.4
28	20	400	57	9.4

直接缩聚反应是以吡啶 (PY), 六氯乙烷和三苯基膦为活化剂的, 这里特别提出了吡啶的影响。因为吡啶既是活化剂又是溶剂。在实验中发现, 复合物的收率似乎和吡啶的用量有关, 似乎吡啶增加, 收率提高, 但是无法解释的是吡啶在反应体系中的用量都已大大超过理论量。为进一步考察吡啶对直接缩聚反应的影响, 在相同条件下进行了 HB 在不同吡啶用量下的均聚反应, (即在没有 PBT-PTMG 存在下聚合), 实验证明 PHB 收率并不受吡啶量的影响, 见表 3。在原位缩聚反应过程, 吡啶对 PHB 收率的影响尚待进一步研究。

Tab.3 Effect of pyridine on yields of PHB

Method	Py/CHCl ₃ (v/v)	PHB yield (%)
in-situ polycondensation	1/2	47.5
	1/1	65.0
	2/1	92.5
Polycondensation of homopolymer	1/2	99.0
	1/1	98.0
	2/1	99.0

和共混复合物比较

PHB 不溶于一般溶剂, 因此不能将其直接和 PBT-PTMG 进行溶液共混, 但是由直接缩聚制得的 PHB 均聚物溶液, 不经沉淀处理, 可直接和 PBT-PTMG 氯仿溶液共混, 得到原位共混复合物。

Tab.4 Comparison in mechanical properties

Method	PHB (wt%)	Elong. (%)	Tens. stren. (MPa)	Modulus (MPa)
in-situ-polyconden.	26	360	11.3	185
blend	28	330	9.7	134
in-situ-polyconden.	37	300	10.7	257
blend	37	36	7.4	186
in-situ-polyconden.	49	59	10.1	>480
blend	50	film cannot be formed		

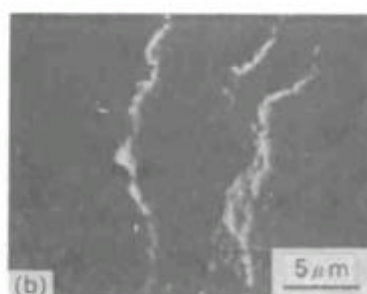


Fig.4 SEM of fractured surface of composite prepared by in-situ blend.

(a) upper (b) bottom

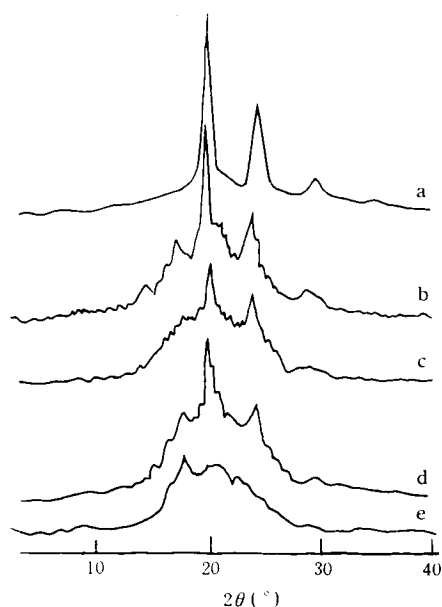


Fig.5 Wide-angle X-ray diffraction patterns

a) PHB homopolymer; b) PHB 50%; c) PHB 30%;
d) PHB 30%, in situ blend; e) PBT-PTMG

原位缩聚和原位共混产物的主要差别,首先表现在后者在氯仿溶液中的稳定性差,不能得到均一的溶液,浇铸薄膜在厚度方向上有宏观相分离.图4, SEM照片表明, PHB 向膜的表面方向富集.表4所列力学性能数据表明,由原位缩聚制得的复合物,其断裂强度,断裂伸长均要高得多.并且当 PHB 含量为 50% 时,原位共混复合物已失去成膜性.

结晶性

广角 X-ray 衍射图(图5)表明. PHB 均聚物在 2θ 为 19.5、23.8 及 28.6, 分别有三个衍射峰. 而 PBT-PTMG 则在 2θ 为 15—25° 范围内有一个由硬段 PBT 贡献的宽峰. 它们的复合物基本上仍保持 PHB 和 PBT 各自的结晶性. 并且原位缩聚与原位共混复合物的结晶行为相似.

参 考 文 献

- [1] Hwang W. F., Wiff D. R., Benner C. L., *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **1983**, B22 (2), 231
- [2] Wu Guochang, Tanaka Hozumi, Sanue Kohei, Ogata Naoya, *Polymer J.*, **1982**, 14 (7), 571
- [3] Ogata Naoya, Sanui Kohei, Itaya Hirohard, *Polymer J.*, **1990**, 22 (2), 85

MICROCOMPOSITES OF A AROMATIC POLYESTER AND A POLYESTER-POLYETHER ELASTOMER BY IN-SITU POLYCONDENSATION

YUAN Yumin, WU Meiyun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

ABSTRACT

Microcomposites of a rigid rod-like poly (p-hydroxy benzoic acid) (PHB) and a poly (butylene terephthalate) - poly (tetramethylene glycol) multiblock copolymer (PBT-PTMG) were synthesized by in-situ direct polycondensation. The effect of PHB contents and the concentrations of matrix polymer solution on the morphology and mechanical properties of the microcomposites obtained have been studied. The microcomposites prepared by in-situ polycondensation exhibit much better uniform morphology and mechanical properties than those prepared by in-situ blend method.

Key words In-situ polycondensation, Microcomposite, Molecular composite, Rigid rod-like polyester