

聚酯-聚醚多嵌段共聚物的球晶生长*

胡世如 吴美琰 徐 懋

(中国科学院化学研究所)

摘 要

采用 SALS 等方法研究了低硬段含量的聚酯-聚醚多嵌段共聚物中硬段结晶时的球晶生长规律。发现球晶的生长取决于分相形成硬段密集微区的速率与晶体生长速率两种影响因素之间的竞争。硬段结晶形态上的差异对低拉伸比时的力学特性的影响不大,但能明显地影响断裂强度等高拉伸比时的行为。

近来,聚酯-聚醚型多嵌段共聚物的研究受到了人们广泛的注意。它的硬链段是聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),软链段则采用聚四亚甲基醚(PTMG)。目前,绝大部分有关结构与性能的研究大都局限于硬段为PBT的多嵌段共聚物^[1-3],且硬段含量一般在33%(重量分数)以上。

在这类热塑弹性体中,主要是靠硬段结晶形成物理交联点,从而使体系具有很好的高弹性。因此,硬段的结晶情况对这种材料的弹性等力学性能以及这些性能的稳定性是会有重大影响的。本文以硬段分别为PET和PBT、软段为PTMG的低硬段含量嵌段共聚物为对象,研究了在这类共聚物体系中硬段的结晶过程和影响球晶生长的各种因素,并讨论了结晶形态对力学性能的影响。

样品与实验方法

样品制备

本文中共讨论了三种样品。一种是PBT用作硬段的,编号PBT-20;另外两种是以PET为硬段的,编号为PET-21和PET-12。编号中的数字代表共聚物中硬段的重量分数。PBT-20和PET-21在间甲酚中30℃时的特性粘数分别为1.55和1.97(100毫升/克)。

以PBT为硬段的共聚物是由对苯二甲酸二甲酯、丁二醇以及PTMG($M = 2050$)按一定比例混合,先在催化剂 $Mg[TiH(OC_4H_9)_2]_2$ 作用下于200℃进行酯交换反应,然后在250℃真空下(0.05毫米汞柱)进行缩聚反应而制得。

以PET为硬段的共聚物的制备过程是先在催化剂 $TiO(COO \cdot COOK)_2$ 和 $ZnAc_2$ 作用下使对苯二甲酸二甲酯与乙二醇进行酯交换反应,然后再加入PTMG($M = 1980$)于真空下缩聚而成。

* 曾在中国化学会1980年高分子学术会议上宣读,本刊于1980年2月9日收到。

为制备拉伸实验用的薄膜,先将共聚物溶解在选定的溶剂中(浓度约为 5%),于室温下浇注成膜,膜厚约 0.15 毫米。然后在 80℃ 真空烘箱中热处理 8 小时。

实验方法

小角光散射(以下简称 SALS)研究采用自制的设备^[6]进行。实验中以一只 2 毫瓦的氦-氖激光器作光源,波长 6328 Å,采用照相法记录散射图象,散射光强度分布的分析在测微光度计上进行。

应力-应变曲线的测定在 Instron 1122 型万能拉力机上进行。

结果与讨论

首先,我们用 SALS 方法观察了 PET-21 和 PBT-20 两种熔体成膜样品的结晶过程。试样经 230℃ 熔融后于室温淬火,然后在 120℃ 等温结晶。图 1 是 PET-21 结晶时的 Hv 散射图的变化。可以看到, PET-21 样品经熔融/淬火后是不结晶的,在 120℃ 热处理 10 分钟即开始出现极弱的四叶瓣图象,随后散射不断增强。在结晶的初始阶段, Hv 散射强度随散射角单调下降,约 30 分钟后方出现明显的极大值。根据 Hv 散射光强极大值时的散射角 θ_m ,可按下式估算球晶的平均直径的大小^[7]。

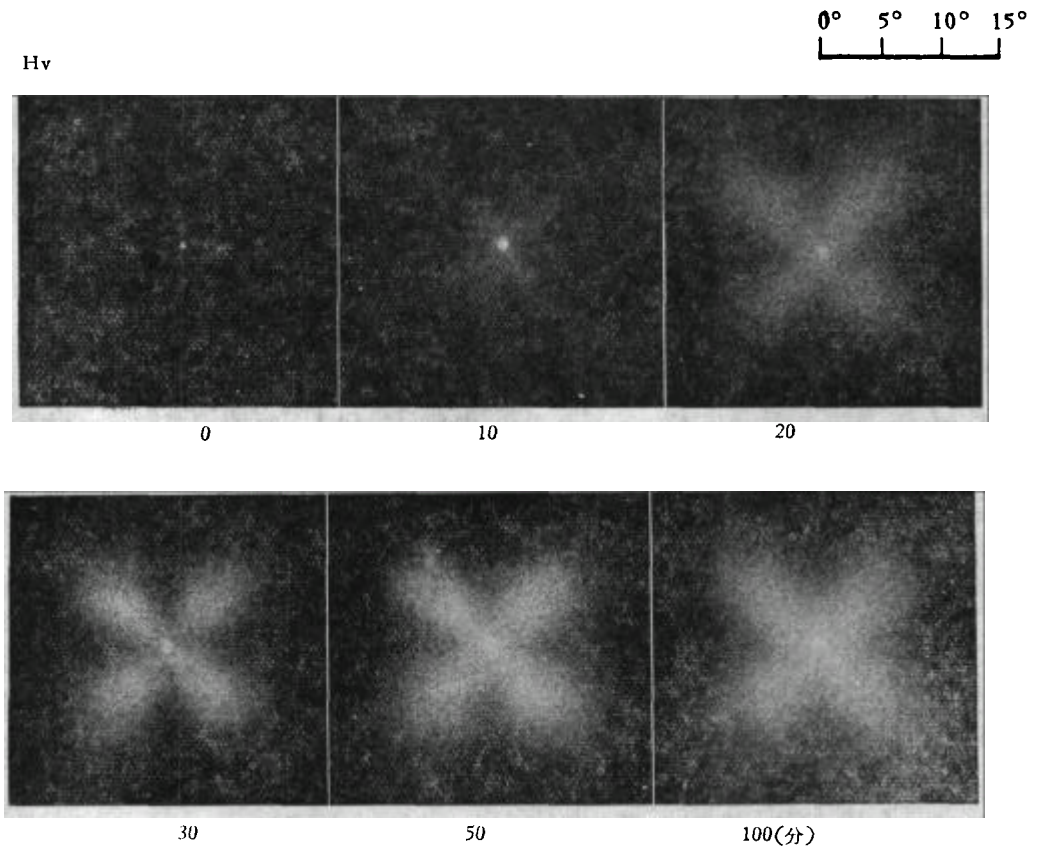


图1 等温结晶过程中聚酯-聚醚多嵌段共聚物球晶生长特征
* PET-21 样品经 230℃ 熔融/16℃ 淬火后于 120℃ 等温结晶

$$D = \frac{4.1\lambda}{2\pi \sin(\theta_m/2)}$$

λ 是激光在薄膜介质中的波长。上述试样中球晶的平均直径约为 $7\mu\text{m}$ 。由于样品所处温度始终高于 15°C (室温), 这时不可能有软段的结晶出现^[8]。同样条件下得到的 PBT-20 薄膜样品中却看不到反映球晶结构的四叶瓣图象, Hv 散射很弱 (见图 2)。Cooper^[5] 也曾

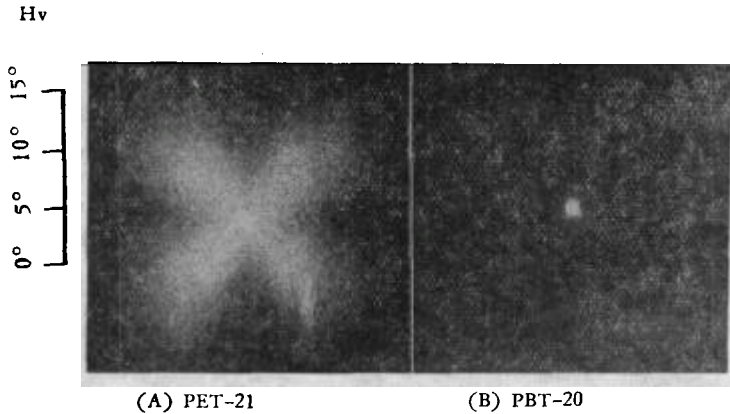


图 2 不同硬段组分对聚酯-聚醚多嵌段共聚物球晶生长的影响
PET-21 与 PBT-20 样品均在 120°C 热处理 50 分钟

报道在 PBT 含量为 33% 的聚酯-聚醚嵌段共聚物模压成型样品中未观察到球晶结构, 但没作仔细讨论。我们进一步利用退偏振透过光强的测量^[9]来观察上述两种样品的结晶过程。

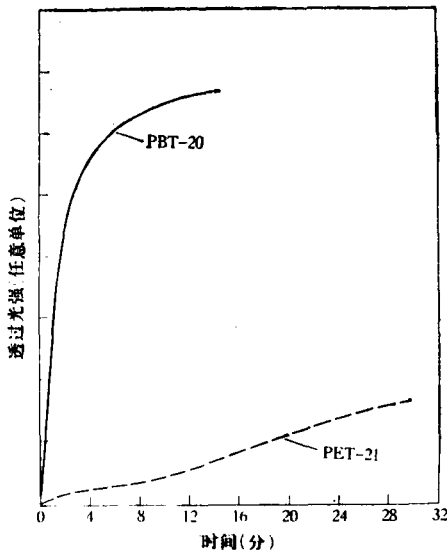


图 3 不同硬段组分聚酯-聚醚多嵌段共聚物
等温结晶过程的比较 结晶温度 120°C

由图 3 可以看到, PBT-20 试样的退偏振透过光强随结晶时间明显增大, 且其增长速度远比 PET-21 试样的快得多。这表明该种共聚物体系中的 PBT 链段是可以结晶的, 并且和均聚物时一样, PBT 链段的结晶速度比 PET 链段的快得多。

如何来理解上述两种不同硬段组分在共聚物体系中结晶时形态上的明显差别呢? 由于这时硬段是分散在由软段组成的介质之中的, 因而我们可以设想硬段结晶时能否形成明显的球晶结构, 主要受两种因素的控制, 即硬段的结晶速率和硬段从共聚物体系中分离和集结的速率。若共聚物中硬段结晶的速率不高、软段与硬段的混溶性不好, 且相分离速率很高, 因而当硬段结晶时, 该体系中已存在有许多硬段密集的区域, 易于生成较大的球晶结构。若反之, 硬段结晶速率相对来说很高, 则硬段稍有集结即被结晶固定下来, 致使硬段难以进一步集结

和调正结构以形成较大的结构。其总的结果是,结晶虽发展较快,但不易生成球晶等较大的结构。应当指出,这些设想与 Stein 等人^[10]对结晶性与非结晶性组分共混高聚合物中结晶形态的讨论是一致的。当然,这时的情况只相当于他们提出的结晶尚未充满样品时的两种典型的形态结构(参见图 4)。

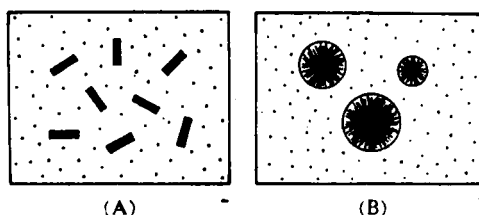


图 4 晶态/非晶态共混高聚合物的形态结构示意图
(A) 晶粒分散在非晶区中; (B) 球晶分散在非晶区中
■ 晶区 □ 非晶区

在前面的讨论中已经看到,在这类共聚物体系中的 PBT 链段比 PET 链段有更高的结晶速度。此外, PBT 硬段与软段 PTMG 间的混溶性较比 PET 硬段与软段 PTMG 的要好^[11]。因此, PBT 与 PET 两种硬段组分的共聚物的结晶形态上的差别是可以理解的。为了更深入地认识这种球晶生长规律的合理性,我们有意识地改变上述两种因素的影响的相对大小来进行检验。

若改变共聚物中硬段的相对含量,可以影响硬段密集的几率 因而硬段含量的减少会不利于球晶的生长。图 5 的结果说明, PET-12 虽能结晶并给出了一个极弱的四叶瓣 Hv 图,但光强随散射角单调下降,看不到明显的极大值,偏光显微镜也不显示明确的黑十字花样。因此样品中存在的是一些较小的结晶结构,可能不是典型的球晶。同样,上述较低 PBT 硬段含量时不能生成球晶的共聚物,在其硬段含量增大时则是可能的^[5]。

图 6 给出的是降低结晶温度时的结果。可以想象,当温度由 120℃ 降低到 16℃ 时,结晶虽然进展缓慢,但应能得到更多的较大结构。按光散射的数据估计,这时的球晶平均直径可达 20μm 左右。同时可以看到,经 120℃ 充分结晶的样品再于 16℃ 长期放置,球晶的大小不再变化。

一种改变相分离速度的有效办法是溶液成膜,即利用不同组分在溶剂中溶解能力的差别来加速两组分的相分离。图 7① 是 PET-21 由氯仿溶液成膜样品的结果。由于氯仿(溶度参数 $\delta = 9.3$ [卡/厘米³]^{1/2}^[12])对于 PET 硬段(按 Small 公式^[13]计算 $\delta = 10.7$ [卡/厘米³]^{1/2})的溶解能力较弱,在溶剂挥发时硬段容易聚集析出,使微相分离加速且分离得较完全,因而可以得到较大的球晶。从图 7① 可以看到,共有两类球晶存在, Hv 图上也得到了双重的四叶瓣图象。大球晶的直径可达 30μm 以上,偏光显微镜下观察时看不到明显的黑十字(上述两类球晶的差别是由于分子链中硬段长度不均一引起的,这一点将在另一篇报告中讨论^[14])。根据溶剂对球晶生长影响的上述设想,若挑选一些对硬段有较好的溶解能力的溶剂时,应该不易于生长成较大的结构。图 7 中②、③是分别以四氯乙烷($\delta = 9.7$ [卡/厘米³]^{1/2}^[12])和间甲酚($\delta = 10.2$ [卡/厘米³]^{1/2}^[12])为溶剂的结果。它们对 PET 硬段

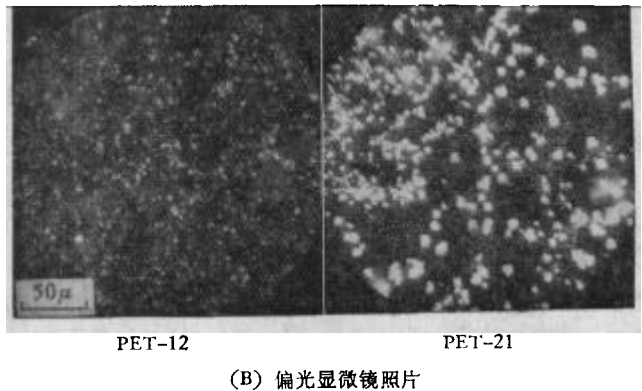
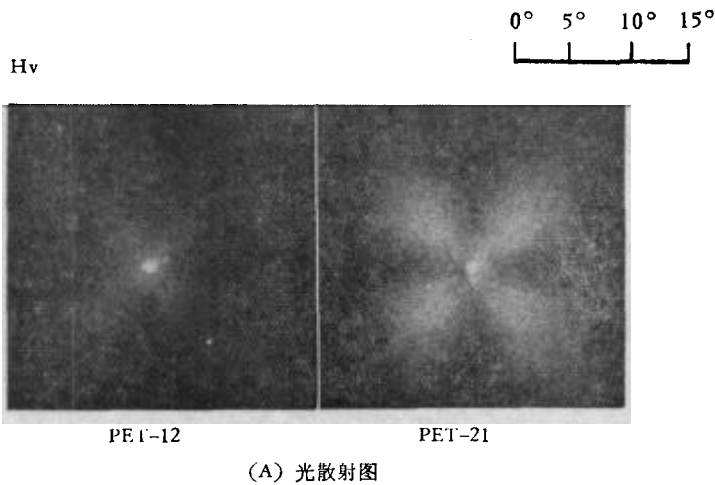


图 5 不同硬段含量对聚酯-聚醚多嵌段共聚物球晶生长的影响
* PET-12 和 PET-21 样品均经 120℃ 热处理 100 分钟

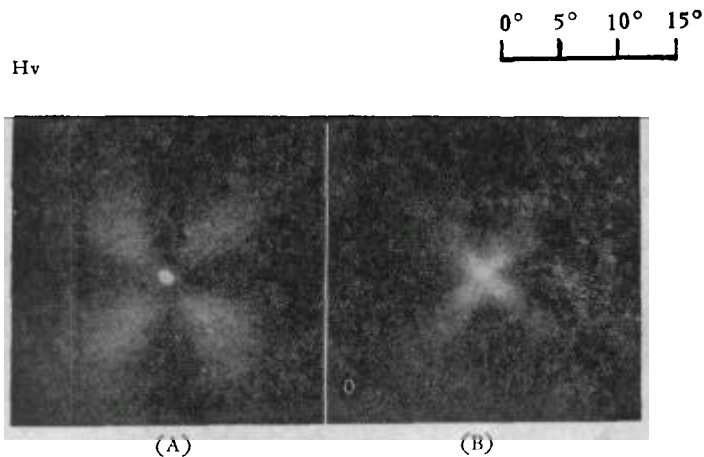


图 6 热处理对聚酯-聚醚多嵌段共聚物球晶生长的影响
(A) PET-21 样品 230℃ 熔融/16℃ 淬火, 16℃ 放置 35 天, 球晶直径约 20μm.
(B) 上述样品先经 120℃ 热处理 100 分钟后, 再于 16℃ 放置 35 天, 球晶直径约 7μm.

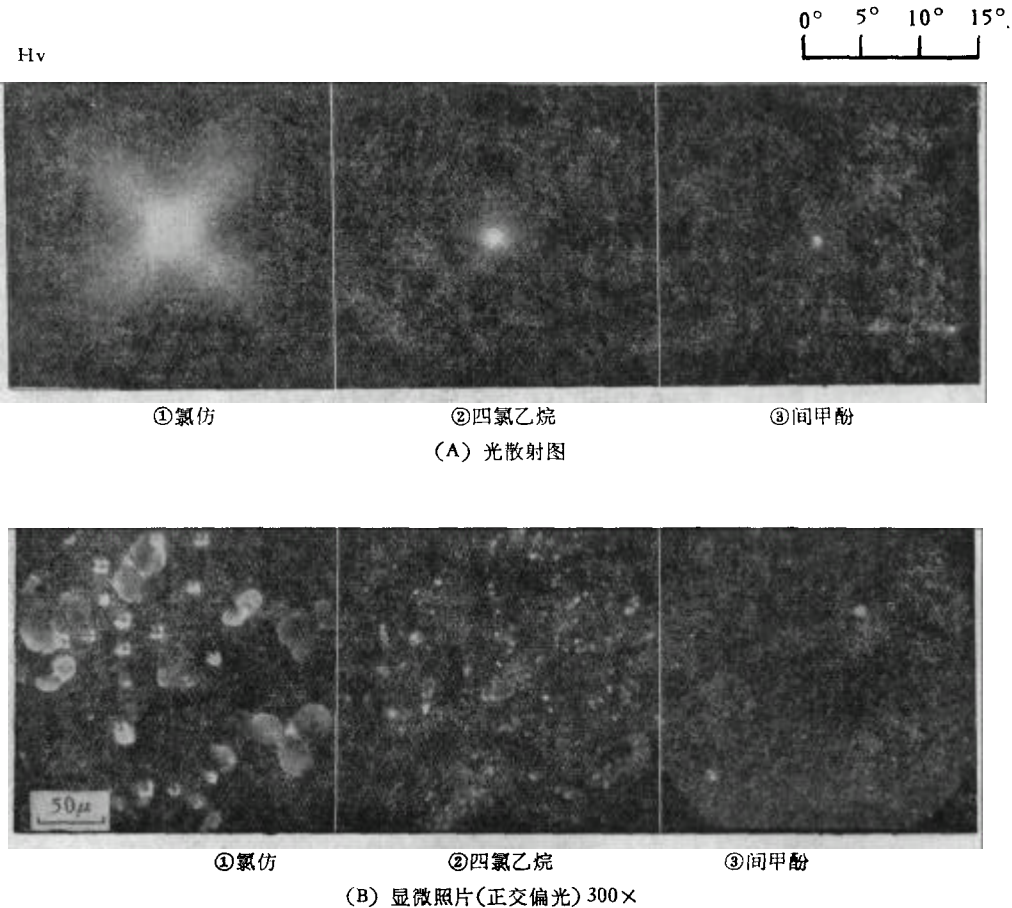


图 7 不同溶剂体系对聚酯-聚醚多嵌段共聚物球晶生长的影响*
* 室温下 PET-21 样品由相应溶剂体系缓慢蒸发成膜

均是较好的溶剂。确实，从偏光显微镜和光散射的观察中看到，由四氯乙烷制得的薄膜中只有一些大小在 $1\mu\text{m}$ 左右的结晶结构，Hv 散射也很弱。而由间甲酚得到的薄膜中则基本上没有达到 μm 尺寸大小的结晶结构，当然也就看不到 Hv 散射。

综合上述结果可以认为，在这种多嵌段共聚物中硬段结晶时的球晶生长确是由微相分离形成硬段密集区域的速率与结晶生长速率两种因素作用的相对大小所决定的。

图 8 给出了结晶时形态结构差别对 PET-21 聚酯-聚醚多嵌段共聚物力学性能影响的初步结果。从习用应力-应变曲线的比较中可以看到，分别由 PET-21 氯仿溶液和四氯乙烷溶液成膜的样品在低拉伸量时，它们的性能比较接近。这可能是因为此时的应力主要是由软段的形变引起的。当拉伸量增大时，由氯仿制备的样品其应力增大较快，它的断裂强度也明显增加。不难想象，这应归结于不同试样中硬段结晶的形态结构上的差别。图 9 表明，当样品伸长率达到 400% 时，大球晶的变形开始清楚地看到，也恰恰是在这个时候，不同溶剂成膜样品之间的应力差别变得明显起来(见图 8)。

由以上讨论不难看出，关于球晶生长及其结晶形态与其力学性质的关系的探讨会为

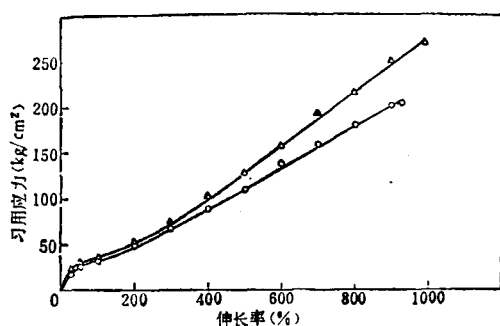


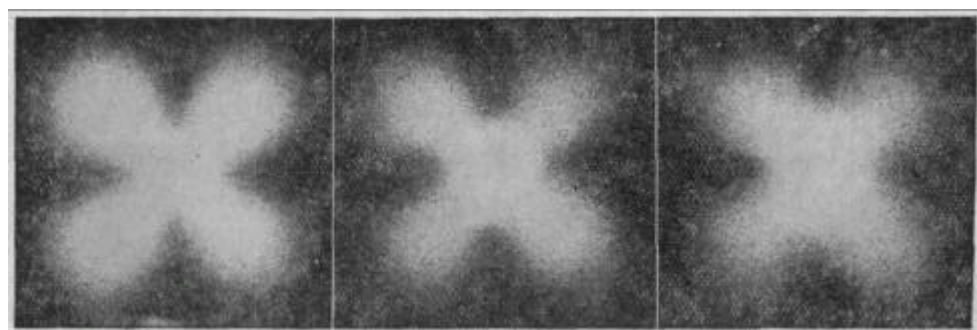
图 8 不同溶剂体系成膜的 PET-21 薄膜样品的应力-应变曲线的比较

拉伸速率 200 mm/min; 拉伸温度 16°C

△ CHCl₃ 体系; ○ C₂H₂Cl₄ 体系

0° 5° 10° 15°

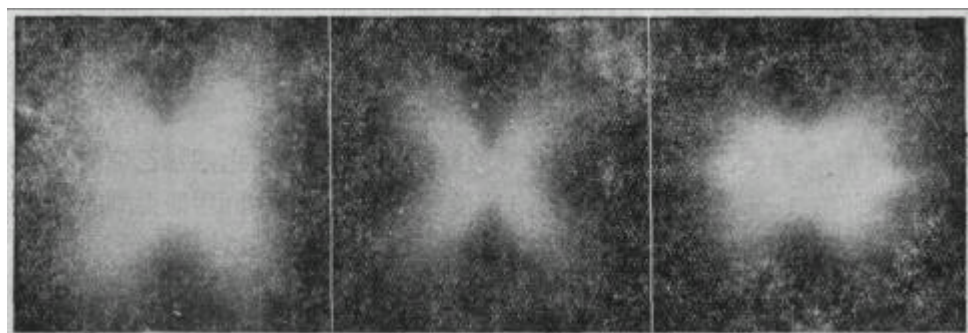
Hv



未拉伸

20%

100%



200%

300%

400%

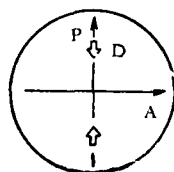


图 9 聚酯-聚醚多嵌段共聚物薄膜单向拉伸时球晶的变形*

* PET-21 样品室温氯仿成膜, 拉伸温度 16°C

(右图示中 P, A, D 分别代表起偏振方向、检偏振方向和拉伸方向)

聚酯-聚醚型多嵌段共聚物的结构与性能的控制, 提供一些有益的启示.

致谢: 工作中得到了钱人元教授的关怀和指导, 特在此表示谢忱.

参 考 文 献

- [1] Cella, R. J. Jr., *J. Polym. Sci.*, **C42**, 727(1973).
- [2] Shen, M., Mehra, U., Niinomi, M., Koberstein, J. T. and Cooper, S. L., *J. Appl. Phys.*, **45**, 4182 (1974).
- [3] Seymour, R. W., Overton, J. R., Corley, L. S., *Macromol.*, **8**, 331(1975).
- [4] Lilaonitkul, A., West, J. C. and Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci.*, **B12**, 563(1976).
- [5] Lilaonitkul, A. and Cooper, S. L., *Rubb. Chem. Tech.*, **50**, 1(1977).
- [6] 胡世如、张建国, 塑料, **7**(1), 1(1978)。
- [7] Stein, R. S. and Rhodes, M. B., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873(1960).
- [8] 沈德言等, 待发表工作。
- [9] 徐振淼、陈寿羲, 塑料, **6**(3), 185(1979).
- [10] Stein, R. S., 高分子通讯, **1979**(3), 185.
- [11] 吴美琰、张栋、陈传福、钱春琴, Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Beijing, 1979, p. 57.
- [12] Brandrup, J., Immergut, E. H., Ed., Polymer Handbook, John Wiley & Sons, 1975.
- [13] Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 71(1953).
- [14] 徐懋等, 待发表工作。

SPHERULITE GROWTH OF POLYESTER-POLYETHER SEGMENTED BLOCK COPOLYMER

Hu Shiru Wu Meiyang and Xu Mao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The spherulite growth behaviour of hard segment has been studied by SALS and other techniques for polyester-polyether block copolymers with low hard segment content. It has been found that the growth of spherulite is determined by the competition of two factors: the rate of phase separation of the components and the rate of crystal growth. The difference in crystalline morphology has slight influence on tensile property at low draw ratio but appreciably affects tensile behaviour, including tensile strength at high draw ratio.