

微相分离及链结构对聚酯-聚醚 嵌段共聚物分子运动的影响*

张 贤 漆宗能

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文首先研究了成型方法和热处理对聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚氧四亚甲基嵌段共聚物动态力学温度谱的影响,结合应力-应变曲线讨论了微相分离与力学性能的关系。其次,比较了三种不同链结构的聚酯-聚醚嵌段共聚物在不同温控程序下的动态力学温度谱,讨论了链结构对软链段结晶的影响。最后观察了聚氨酯-聚醚嵌段共聚物双重玻璃化转变现象并作了解释。

聚酯-聚醚热塑弹性体是聚酯与聚醚的多嵌段共聚物。这类弹性体具有优良的力学性能,可用热塑成型法加工,因此得到广泛应用。文献上对聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)与聚氧四亚甲基(PTMG)嵌段共聚物动态力学性能研究得较多^[1-4],指出此类共聚物的动态力学温度谱有两个内耗峰, -120°C 附近的 γ 峰和 -50°C 附近的 β 峰分别为 $(-\text{CH}_2)_n$ 的曲柄运动和软链段的玻璃化(T_g)转变。而对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与 PTMG 嵌段共聚物力学性能则未见报道。

由于嵌段共聚物固体的力学性能主要决定于硬、软链段间的微相分离,即微区结构(domain)的形成。同时软链段的 T_g 转变是软段大区域的链段运动,因此硬、软链段间的微相分离将影响到软链段 T_g 转变的峰形或位置。因此,本文首先研究成型方法和热处理对聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚氧四亚甲基嵌段共聚物(PET-PTMG)动态力学温度谱的影响,结合应力-应变曲线讨论了 PET-PTMG 微相分离与力学性能的关系。其次,我们比较了三种不同链结构的聚酯-聚醚嵌段共聚物在不同温控程序下的动态力学温度谱,讨论了链结构对软链段结晶的影响。最后我们观察了聚氨酯与聚氧四亚甲基嵌段共聚物 T_g 转变的双峰现象并作了解释。

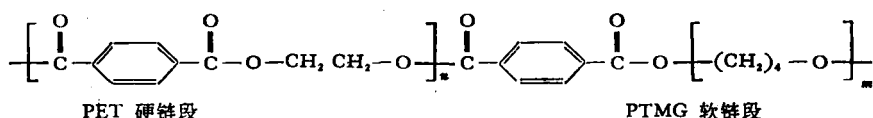
实 验 部 分

1. 试样

1. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚氧四亚甲基嵌段共聚物(PET-PTMG): 由本所 403 组合

* 1980 年 2 月 9 日收到。

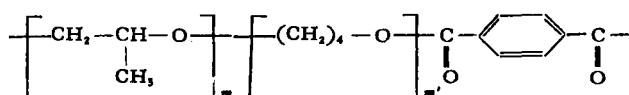
成^[5],共聚物结构可表示成:



软链段分子量约 2000, 硬、软段重量比为 21:79. 试样是熔纺空气淬火纤维.

溶液成型试样是将熔纺纤维溶于三氯甲烷中,配成 5% 的溶液,在培养皿中成膜,然后真空干燥。

2. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚环氧丙烷-氧四亚甲基嵌段共聚物 (PET-PPG-PTMG):
由本所 403 组提供的熔纺空气淬火纤维, 软段结构是:



3. 聚氨酯-聚氧四亚甲基嵌段共聚物 (PU-PTMG): 为上海纺织工学院提供的湿纺纤维,硬、软段重量比约为 15:85,软段分子量 1500.

2. 动态力学实验

用 N-VES 型粘弹谱仪测定各试样的动态力学谱,频率为 1 赫,升温速度约 2℃/分。

3. 应力-应变实验

用 Instron 1122 型拉力试验测定应力-应变曲线(室温), 拉伸速度为 100 毫米/分。试样为长条形, 其有效长度为 30 毫米。按下列公式将实验所得荷重-伸长曲线换算成真应力 (σ_t)-真应变 (ϵ_t) 曲线:

$$\sigma_i = F_i/A_i = F_i l_i/A_0 l_0 \quad (1)$$

$$\varepsilon_i = \ln(l_i/l_0) \quad (2)$$

式中 F 为拉力, A 和 l 为试样截面积和长度, 下标 0 和 t 表示起始和 t 时间.

结果及讨论

1. 成型方法及热处理对 PET-PTMG 动态力学温度谱的影响

图 1 为不同成型方法及热处理试样在 -170°C — 30°C 温度范围内的动态力学温度谱。

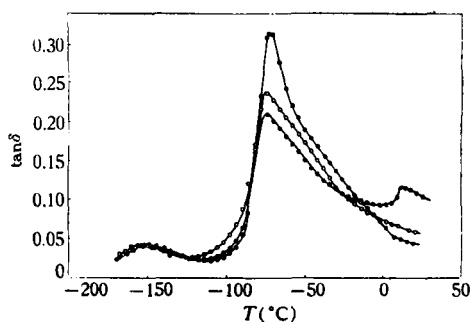


图1 成型方法及热处理对 PET-PTMG 动力学谱的影响 —●—熔纺淬火,
—○—熔纺退火, —⊙—溶液成膜

由图 1 可知熔纺淬火纤维有三个内耗峰: 位于 -154°C 的 γ 峰是 $(-\text{CH}_2)_4$ 的曲柄运动; 位于 -72°C 的 β 峰为 PTMG 软段的 T_g 转变; 在 10°C 附近的 α 峰曾有文献提到^[1,2], 其确切机理还不清楚。

以频率(f)的对数对绝对温度倒数($1/T$)作图(图 2) 求出 γ 峰和 β 峰的活化能分别为 6 和 31 千卡/克分子, 与文献报道 PBT-PTMG 相应的活化能为 9 和 37 千卡/克分子相近。由于 α 峰的频率依赖性很小, 计算的活化能不合理, 因此图中未绘出。

图 1 表明: 成型方法及热处理对 γ 峰的强度和位置都没有影响(因为 γ 峰是小区域的曲柄运动); 但对 β 峰形状却有较大影响。溶液成膜试样没有 α 峰, 与 West^[6]关于 PBT-PTMG 的结果相似。

成型方法及热处理影响 β 峰形状的原因, 我们认为这是由于硬、软链段间微相分离不同所致。熔纺纤维实际上是在 210°C 高温下直接淬火到空气中的试样, 由于冷却很快, 硬、软链段间微相分离不完全, 部份 PET 硬链段混在 PTMG 软链段中, 因而约束了软链段的运动, 使软段 T_g 转变即 β 峰强度显著降低。对溶液成膜试样由于在溶液中时链段的活动性大, 得到微相分离较完全的结构, 软段运动较为自由, 因此 β 峰强度明显增加。将熔纺淬火纤维在有利于 PET 链段结晶的温度(140°C)退火, 使微相分离臻于完善, 因此 β 峰强度增加。胡世如等^[7]关于小角激光散射(SALS)实验表明: 溶液成型试样硬段球晶大, 相分离较完善; 熔纺淬火试样开始几乎没有球晶生成, 表明相分离不完善, 经退火处理后硬段球晶明显增加。由此可见, SALS 实验结果与动态力学实验能很好的相对应。

成型方法及热处理对 PET-PTMG 微相分离的影响还可从应力-应变曲线的差别得到解释。图 3 是图 1 中三种试样的真应力-应变曲线。由图 3 可知, 退火与否对熔纺淬火试样的应力-应变曲线亦有影响, 即未退火试样起始模量较高(图中 a 处); 而退火试样起始模量较低, 在 $\ln(l/l_0) \approx 0.6$ 时(图中 b 处)模量上升较快, 并与未退火试样的应力-应变曲线相交。前面已提到熔纺淬火试样分相不完全, 作为物理交联点的 PET 硬段微区尚未很好形成, 部份硬链段分散在软段基体中, 因此起始模量较高。当拉伸至 b 点时, 退火试样由于分相较为完善, 应力诱导软段结晶也较为容易, 因此 σ_t 迅速上升而超过未退火试样。

由图 3 还可看出: 退火对溶液成膜试样的应力-应变曲线形状影响不大, 这是由于溶

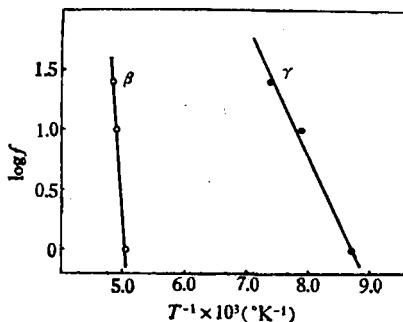


图 2 PET-PTMG 试样的 $\log f$ 对 $1/T$ 作图

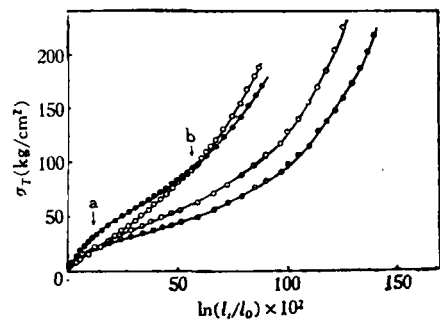


图 3 成型方法及热处理对 PET-PTMG 应力-应变曲线的影响 —●—熔纺淬火; —○—熔纺退火; —●—溶液成膜; —○—溶液成膜、退火

液成型试样的微相分离本身就比较完善^[7]。

2. 链结构对软链段结晶的影响

PET-PTMG 热塑弹性体中 PTMG 软段的结晶熔点约 30°C , 因此在低于 30°C 时软段就可能结晶, 将降低材料的高弹性^[8]。图 4 是三种不同链结构的聚酯-聚醚嵌段共聚物在不同温控程序下的动态力学温度谱。图中实线是将试样按测试要求夹持在粘弹谱仪控温炉中, 加热到 40°C 并恒温几分钟使软段结晶熔融后立即通入液氮将试样淬火到 -170°C 左右, 然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的升温速度进行测量; 虚线则是将加热到 40°C 的试样以较慢的速度 (约 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$) 冷却到软段 T_g , 使软段能充分结晶, 然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升温速度进行测量。因此, 第一种温控程序测量的是淬火试样, 而第二种温控程序测量的是在有利于软链段结晶的温度下退火的试样。由图 4 可见, 不同链结构的试样在不同温控程序下的动态力学温度谱是不同的。PET-PTMG 试样在不同温控程序下 β 峰的强度和位置相差甚大, 说明其软链段易于结晶。由于软链段结晶使非晶部份链段的运动受到制约, 因此退火试样 β 峰高度显著降低并略为移向高温。对于 PET-PPG-PTMG 试样, 由于软链段共聚破坏了链的规整性, 软段不易结晶, 因而在两种不同温控程序下测得的结果基本一致。对于 PU-PTMG 试样, 由于链段间氢键相互作用^[9], 可能由此阻碍了软链段的结晶, 因而两种不同温控程序下测得的结果也基本一致。

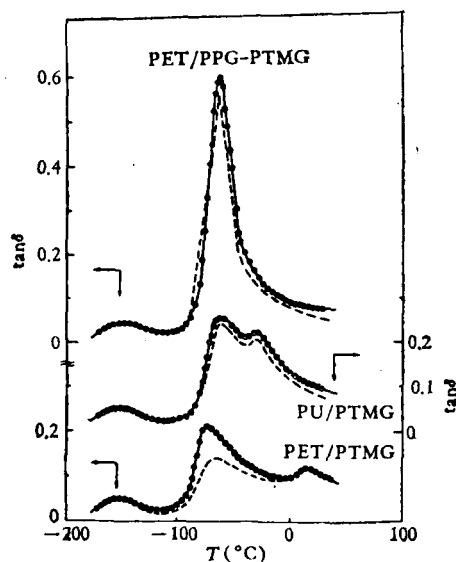


图 4 三种聚酯-聚醚试样在不同温控程序的动态力学谱
——淬火试样;
——退火试样

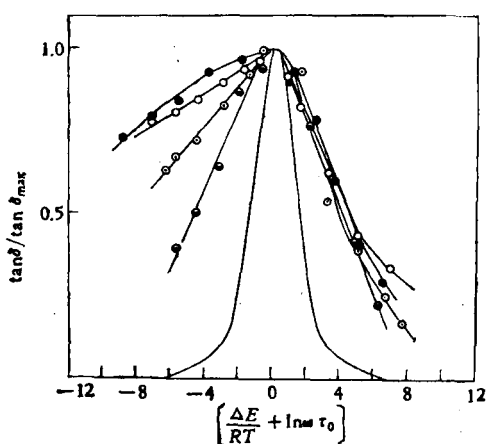


图 5 β 峰归一化曲线 ——按公式(3)估计;
—●—PET-PTMG 熔纺淬火试样; —○—PET-PTMG 熔纺退火试样; —○—PET-PTMG 溶液成膜试样; —●—PET-PPG-PTMG 试样

3. 微相分离对 β 峰形状的影响

图 1 和图 4 结果都清楚地表明微相分离及链结构对 β 峰形状有明显影响。为比较峰形, 我们将图 1 中的 β 峰进行如下的归一化处理。

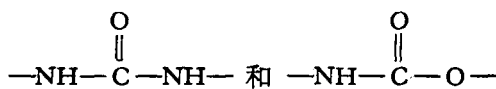
对于单一松弛时间, $\tan\delta$ 与温度 $T(^{\circ}\text{K})$ 有如下关系^[10]:

$$\tan \delta / \tan \delta_{\max} = \operatorname{sech} \left[\frac{\Delta E}{RT} + \ln \omega \tau_0 \right] \quad (3)$$

式中 $\tan \delta_{\max}$ 为 $\tan \delta$ 的峰值, R 为气体常数, ΔE 为活化能, ω 为角频率, τ_0 为 $T \rightarrow \infty$ 时的松弛时间. 对于图 1 中的 β 峰, 以 $\tan \delta / \tan \delta_{\max}$ 对 $[\Delta E/RT + \ln \omega \tau_0]$ 作图, 得到图 5, 图中实线按公式 (3) 绘出. 图 5 表明: 微相分离较好的溶液成型试样其 β 峰较窄; 反之, 分相不完全的熔纺淬火试样 β 峰最宽, 这与我们有关有机硅嵌段共聚物的结果相一致^[11]. 图 5 中 PET-PPG-PTMG 试样的归一化曲线最窄而且对称性也较好, 这是由于共聚的 PPG-PTMG 软链段与 PET 硬链段相容性差^[5], 因而使分相臻于完善.

4. 对 PU-PTMG 双重 T_g 转变的解释

如图 6 所示 PU-PTMG 试样的 β 峰分裂成两个, 两个峰仍位于软段 T_g 转变温度范围内, 我们认为它们都是软段的 T_g 转变. 这是由于硬段含有



键, 其中 $-\text{NH}-$ 上的氢可以与软链段的醚氧形成氢键^[9], 这将影响软链段的 T_g , 使之移

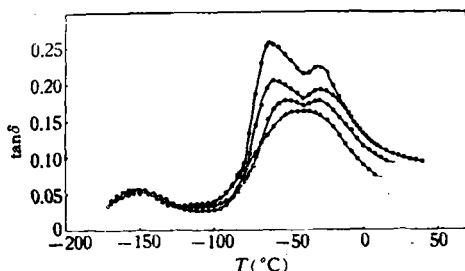


图 6 拉伸对 PU-PTMG 动态力学谱的影响

—○— 拉伸比 $\lambda = 1.0$; —●— $\lambda = 1.5$; —○— $\lambda = 2.0$; —●— $\lambda = 2.5$

向高温 (T_g^2); 而非氢键部份软链段的 T_g 转变则在较低温度出现 (T_g^1). 这种双重 T_g 转变现象尚未见报道. 用 Arrhenius 作图求得 T_g^1 和 T_g^2 的活化能分别为 27 和 40 千卡/克分子. T_g^1 的活化能与非氢键结合的 PET-PTMG 相近; 由于氢键制约了软链段的运动, 因而使 T_g^2 的活化能升高.

钱人元等用动态力学方法观察到聚酰胺-6 在塑性形变时氢键的破坏^[12], 为此我们在不同拉伸比下测定 PU-PTMG 的动态力学谱, 如图 6 所示. 图 6 表明随着拉伸比 (λ) 的增加双峰逐渐变得不明显, 最后到 $\lambda = 2.5$ 时双峰合并成单峰. 我们认为对非氢键结合的 T_g^1 内耗峰而言由于拉伸使链段活动性减小, 因而使峰强度降低并移向高温; 对氢键结合的 T_g^2 内耗峰而言由于拉伸破坏了氢键因而使峰强度降低并移向低温, 在 $\lambda = 2.5$ 时合并成一单峰. 图 6 的结果还表明拉伸对 γ 峰没有任何影响, 这是由于 γ 峰是小区域的局部运动, 因此拉伸和氢键对它都没有影响.

致谢: 本文得到钱人元教授不少教益; 所用试样由本所吴美琰同志和上海纺织工学院孙桐同志提供, 谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] Lilaonitkul, A., Cooper, S. L., *Rubber Chem. Tech.*, **50**, 1(1977).
- [2] Lilaonitkul, A., West, J. C., Corley L. S., *J. Macromol. Sci.*, **B12**, 563(1976).
- [3] Seymour, R. W., Overton, J. R., Corley, L. S., *Macromolecules*, **8**, 331(1975).
- [4] Shen, M., Mehra, U., Niinomi, M., *J. Appl. Phys.*, **45**, 4182(1974).
- [5] 吴美琰等, 高分子通讯, **1980** (6), 367.
- [6] West, J. C., Lilaonitkul, A., Cooper, S. L., Mehra, U., Shen, M., *Polymer Preprints*, **15**(2), 191 (1974).
- [7] 胡世如、徐懋, 高分子通讯, **1981** (2), 94.
- [8] 徐端夫等, 待发表工作.
- [9] Srichatrapimuk, V. W., Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci.*, **B15**, 267(1978).
- [10] McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids" p. 20, John Wiley, N. Y. (1976).
- [11] 张贤、漆宗能, 高分子通讯, **1979**(6), 356.
- [12] 钱人元、漆宗能、吴林生, 高分子通讯, **7**, 291(1965).

THE EFFECTS OF THE MICRO-PHASE SEPARATION AND CHAIN STRUCTURE ON THE MOLECULAR MOTIONS OF POLYESTER-POLYETHER BLOCK COPOLYMERS

Zhang Xian and Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the effects of processing and heat treatment of terephthalate/polytetraoxymethylene block copolymer on their dynamic mechanical temperature spectra were studied. Combining with the stress-strain curve and other results, the relationships of the micro-phase separation and mechanical properties have been discussed. Our experimental results indicated that micro-phase separation mainly influences the shape of T_g transition peak of the soft segments. The dynamic mechanical temperature spectra of polyester/polyether block copolymers having three different chain structure measured with different temperature program were compared and the effect of chain structure on the crystallization of soft segments was discussed. Finally, the double glass transitions of polyurethane/polyether block copolymer were observed. Taking account of the effect of drawing on the double peaks and the difference in their activation energy, we consider that the lower temperature peak is T_g^1 of non-hydrogen bonded soft segment, while the higher temperature peak is T_g^2 of hydrogen bonded soft segment.