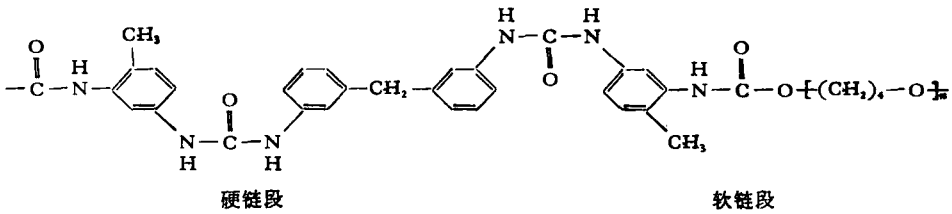


*** 现在南京塑料研究所工作。



硬链段所占重量百分数为 15%。光谱测定所用的薄膜用二甲基甲酰胺溶液浇铸制得,残留溶剂用乙醚萃取掉。

2. 实验方法

(1) 红外光谱法 使用 Perkin-Elmer 180 型红外分光光度计测量, 光谱分辨率在 1000 cm^{-1} 处为 3 cm^{-1} 。

(2) 膨胀计法 采用经典的汞填充膨胀计法测量^[5]。

结果与讨论

1. 聚醚型多嵌段共聚物中软链段的分子聚集状态

图 1 中 a 和 b 分别为多嵌段共聚物 (PTMEG/PET 重量比 80:20) 在 25°C 和 -30°C 的红外光谱。b 与 a 比较, 有若干不同之处, 其中最明显的是出现 995 和 1490 cm^{-1} 谱带。与聚四亚甲基醚二醇的结晶和熔融光谱比较, 可知它们是与结晶有关的谱带^[6]。由此可知该共聚物中的软链段在室温(25°C)处于非晶态, 但在低温时则可结晶。

已知分子量在 1800 左右的 PTMEG 熔点约为 30°C 。Lilaonitkul 等对聚醚-聚酯类多嵌段共聚物 (Hytrel) 的研究表明^[4], PTMEG 与较多量的聚酯共聚, 可破坏聚醚链段的结晶性。本工作进一步表明, 即使较少量的聚酯链段的嵌入, 也会破坏其软链段的结晶性, 使其熔点降低。故此共聚物在室温时显示橡胶特性, 其玻璃化温度为 -70°C ^[7]。

2. 硬链段结构对软链段低温结晶特性的影响

(1) 红外光谱法测量 将聚醚-聚酯多嵌段共聚物薄膜置于低温红外测定池内, 在升温过程中(-30°C 至 25°C) 测量其 995 cm^{-1} 谱带的强度变化, 可见升至某一温度时, 谱带开始减弱, 继续升温, 最终谱带完全消失。图 2 为 PTMEG/PET 多嵌段共聚物 (重量比 80:20) 测量的结果。使用此法可观察软链段的熔化过程并得到共聚物中软链段的熔点。图 3 中 + 号表示用红外光谱法测量的聚醚-聚酯多嵌段共聚物组分比变化时对软链段熔点的影响。可见其熔点远低于 PTMEG 均聚物, 并且随硬链段含量增加而降低。

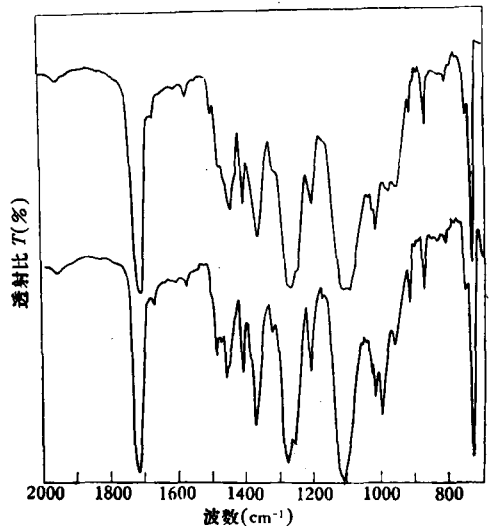


图 1 PTMEG/PET 80:20 (W, %) 多嵌段共聚物的红外光谱

a. 25°C 测量; b. -30°C 测量

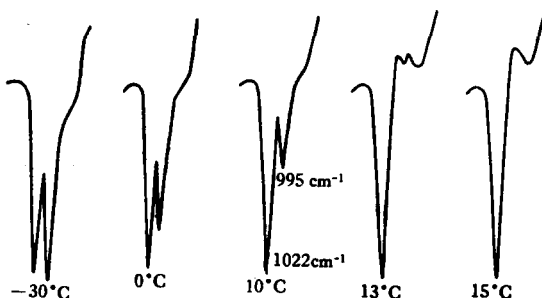


图2 PTMEG/PET (重量比 80:20) 多嵌段共聚物的 995 cm^{-1} 谱带强度随温度变化情况

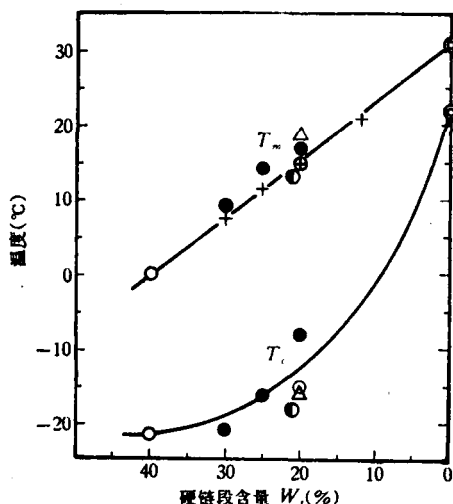


图3 聚醚-聚酯多嵌段共聚物的熔点(T_m)和结晶化点(T_c)随组分变化情况

1. 膨胀计法测量的结果: ● PTMEG/PET;
○ PTMEG/PBT; ● PTMEG/PET + TiO_2 (2%);
△ PTMEG/(PET + PBT); ⊙ PTMEG
2. 红外光谱法测量结果: + PTMEG/PET

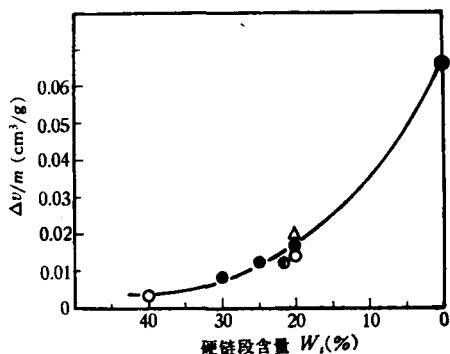


图4 聚醚-聚酯多嵌段共聚物组分比变化对其软链段结晶性的影响

- PTMEG/PET; ○ PTMEG/PBT;
- PTMEG/PET + TiO_2 (2%);
- △ PTMEG/(PET + PBT);
- ⊙ PTMEG

(2) 膨胀计法测量 试样在以汞为填充介质的膨胀计中,逐渐降温至 -35°C . 使之充分结晶,然后逐渐升温测量多嵌段共聚物中软链段的熔化过程,测得其熔点随共聚物组分比变化的关系(图3). 由结晶试样的升温曲线及其软链段充分熔化试样降温曲线的外推值可测得试样的软链段熔化前后的体积变化. 我们以相当于在 -20°C 时每克试样软链段熔化的体积变化量来估算试样的相对结晶度,以比较组分比变化对其软链段结晶性的影响. 图4表明,共缩聚不但使软链段的熔点降低,并使其可达到的结晶程度也显著降低.

(3) 软链段结晶速率的比较 前述膨胀计升温曲线的拐点为聚醚链段晶区的熔点(T_m),而降温曲线的拐点为聚醚链段的结晶化点(T_c)(在我们实验中,试样降至某一温度后经15分钟再测量其比容,因此 T_c 大致相当于试样的结晶诱导期小于15分钟的温度),可表征试样的相对结晶速率,故可用于比较共聚物中硬链段组成对软链段结晶速率的影响. 实验结果表明(图3),各种组分比的聚醚-聚酯多嵌段共聚物的 T_c 约低于 T_m 20—

30℃, 也表明 T_c 随共聚物中硬链段比例增加而降低。

图 5 中 a 为聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物在室温(25℃)测量的红外光谱(1040—940 cm^{-1}), 由于 995 cm^{-1} 谱带没有出现, 故可认为其软链段处于非晶态。其后降温至 -14℃、-28℃ 经 30 分钟后测量, 光谱均无变化(图中 b、c)。这表明, 其 T_c 应在 -28℃ 以下。即聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物中的软链段比聚醚-聚酯多嵌段共聚物中的软链段更难于结晶。

3. 拉伸对软链段结晶特性的影响

(1) 聚醚-聚酯多嵌段共聚物 根据膨胀计测量的试样比容的升降温曲线, 可知试样

被拉伸后显著影响其软链段的结晶特性。软链段的熔点 T_m 随试样拉伸倍数增大而提高, 而表征软链段的结晶速率 T_c 增加更加显著。图 6 表示硬链段重量百分数为 20% 的 PTMEG/PET 多嵌段共聚物纤维随拉伸倍数增加, T_m 和 T_c 升高的情况。

相同试样薄膜拉伸 200%, 在升温过程中的红外光谱表明, 995 cm^{-1} 谱带在 23℃ 消失, T_m 比未拉伸试样提高 8℃, 与膨胀计法测量的结果基本一致。

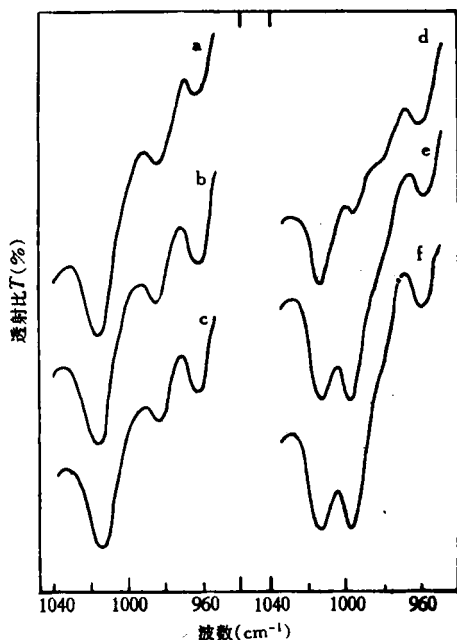


图 5 聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物的红外光谱 (1040—940 cm^{-1})

未拉伸试样: a. 25℃; b. -14℃, 30 分钟; c. -28℃, 30 分钟

拉伸 400% 试样: d. 25℃; e. -25℃; f. -25℃ 试样松开后测量

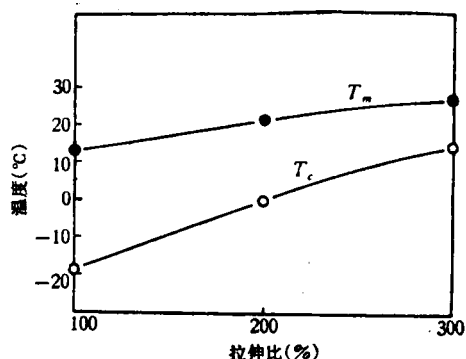


图 6 PTMEG/PET (重量比 80:20) 多嵌段共聚物的 T_m 和 T_c 随拉伸倍数的关系

(2) 聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物 红外光谱测量表明, 聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物薄膜拉伸 400%, 在室温也会出现表征其软链段结晶的 995 cm^{-1} 谱带, 但强度很弱(图 5d), 在 -25℃ 时, 则 995 cm^{-1} 谱带强度显著增强(图 5e)。其后即使松开薄膜并不收缩, 其 995 cm^{-1} 谱带强度不变(图 5f)。说明拉伸可提高聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物中软链段的结晶速率, 使它能较迅速地结晶化。

其后在逐渐升温过程中, 测量其 995 cm^{-1} 谱带强度的变化, 表明在 -10℃ 开始减弱, 到 7℃ 完全消失, 此熔点比相似 PTMEG 含量的聚醚-聚酯多嵌段共聚物中软链段的熔点约低 10℃。

4. 讨论

(1) 在 PTMEG 含量大于 60% 的多嵌段共聚物中, 软链段结晶的熔点随 PTMEG 含量的减少而下降。改变聚醚-聚酯多嵌段共聚物中硬链段的化学组成(如改 PET 为 PBT 或共聚酯等)对软链段的熔点影响不大, 但是以有氢键作用的聚脲胺酯为硬链段, 则能显著地降低软链段的熔点。

(2) 尽管在多嵌段共聚物中, PTMEG 软链段都有结晶化的倾向, 但是其结晶速率差别很大。在聚酯-聚醚多嵌段共聚物中的软链段熔点较高, 在低温时的结晶速率相当快。而在聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物中的软链段则难于结晶, 即使在低温下(如在 -28°C 保持 30 分钟)也观察不到结晶化迹象。

(3) 聚醚-聚脲胺酯和聚醚-聚酯多嵌段共聚物中软链段结晶速率的巨大差异可能是由于前者硬链段中的 N—H 键与软链段中的 C—O—C 形成氢键之故^[8,9], 因此对软链段的束缚固定作用较芳香酯中的 π 电子相互作用及偶极作用要强得多。对聚醚-聚脲胺酯和聚醚-聚酯多嵌段共聚物的动力学性质研究表明^[7], 前者的 T_g 更高, 说明其中的软链段更难于运动, 因而较难结晶。

(4) 与典型的橡胶相同, 大变形(高倍拉伸)能显著地提高聚醚型多嵌段共聚物中软链段的熔点及结晶速率。在聚醚-聚脲胺酯多嵌段共聚物中, 除上述原因外, 拉伸可能会使 N—H 和 C—O—C 之间的氢键减弱或破坏也是一个重要的因素。由于试样在拉伸下的软链段结晶化是影响这种弹性体低温性能的主要原因, 因此在设计与合成耐低温性能更好的多嵌段共聚物时, 应考虑如何克服软链段的低温结晶化倾向, 以提高其耐结晶性能。

致谢: 本工作得到钱人元教授的指导, 与徐懋、漆宗能同志多次进行了有益的讨论。聚醚-聚酯试样由本所四室吴美琰、陈传福、王身国等同志提供, 聚醚-聚脲胺酯样品由上海纺织工学院孙桐等同志提供, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Burke, J. J., Weiss, V., Ed., "Block and Graft Copolymer", Syracuse University Press, New York (1973).
- [2] Noshay, A., McGrath, J. E., "Block Copolymers: Overview and Critical Survey", Academic, New York (1977).
- [3] Lilaonitkul, A., Cooper, S. L., *Rubb. Chem. Tech.*, **50**, 1(1977).
- [4] Lilaonitkul, A., et al., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **B12**, 563(1976).
- [5] Wood, L. A., Bekkedahl, N., *J. Appl. Phys.*, **17**, 362(1946).
- [6] Imada, K., et al., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2807(1965).
- [7] 张贤, 漆宗能, 待发表。
- [8] Tanaka, T., et al., *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 2137(1968).
- [9] Srichatrapimuk, V. W., Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **B15**, 267(1978).

THE CRYSTALLIZATION OF SOFT SEGMENTS OF POLYETHER-BASED SEGMENTED COPOLYMERS

Shen Deyan, Xu Duanfu, Wen Zaiqing, Xu Genbao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystallinity of soft segments of polytetramethylene ether glycol (PTMEG)-based segmented copolymers was investigated by infrared spectroscopy and dilatometry. Results showed that the melting point and crystallization rate of soft segments decrease with decreasing of the content of the PTMEG component in polyether-polyester segmented copolymers. However the soft segments of polyether-polyureaurethane segmented copolymers do not tend to crystallize even at low temperatures (e.g. -28°C 30 min.), due to the hydrogen bond interaction between NH and C—O—C. In addition, high draw ratio will increase the melting point and crystallization rate of the soft segments for both types of segmented copolymers.