

聚丙烯与聚酯-聚醚多嵌段 共聚物共混的研究*

汪月定 张 彤 刘 婷 吴美琰

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

聚丙烯和聚酯-聚醚多嵌段共聚物的熔融共混物是微多相分散体系, 其力学性能和软链段的结构有关。DSC和偏光显微镜图分别表明共混物中聚丙烯结晶度以及球晶尺寸随聚酯-聚醚的混入量而变小。聚丙烯和少量聚酯-聚醚多嵌段共聚物共混, 可改进聚丙烯的流变性, 吸湿性和染色性。

关键词 聚丙烯、聚酯-聚醚嵌段共聚物、共混物、结晶度、显微镜、流变性质、示差扫描量热 (DSC)

高聚物共混制备高聚物合金的研究, 由于嵌段共聚物的发展, 将嵌段共聚物应用于共混体系的研究已成为当前研究高聚物共混的新的研究领域之一^[1-2]。由于嵌段共聚物可由不同结构和性能的链段组成, 因此将嵌段共聚物作为共混组成之一, 可以在更广的范围内改变共混物的形态结构和性能, 以满足各种应用目的之需要。

近年来发展的聚酯-聚醚多嵌段共聚物, 是由结晶型芳族聚酯组成硬链段、无定型脂族聚醚组成软链段。硬、软链段多重交替, 构成的多嵌段共聚物, 这是一类性能优良的热塑弹性体。本文以聚酯-聚醚多嵌段共聚物: 聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基醚 (PET-PTMG) 以及聚对苯二甲酸乙二酯-聚乙二醇醚 (PET-PEG) 分别与聚丙烯 (PP) 共混。初步研究了共混物的形态结构、力学性能、流变及吸湿等性能。

实 验 部 分

样品制备

聚酯-聚醚多嵌段共聚物的制备方法见文献[3]。其结构特征见表1。

表1 嵌段共聚物特征

聚酯-聚醚种类	聚醚分子量	硬段:软段		熔点(°C)
		重量(%)	克分子(%)	
PET-PEG	2000	40:60	88:12	207
PET-PTMG	2000	21:79	74:26	195

* 1984年12月4日收到。

共混样品系由 PET-PEG 与 PET-PTMG 分别与熔融指数为 12—13 的聚丙烯共混,在自制的螺杆挤出机上造粒,温度控制在 260℃ 左右,螺杆直径为 20 mm,长径比 20,粒料在液压机上 200℃ 左右压成薄膜,厚度 0.15mm 左右。

仪器与测试方法

1. 动态力学损耗性能 中国科学院化学研究所制造的 ZNP 型粘弹谱仪,振动频率 3HZ,升温速度 2.5℃/min,试样为 $5 \times 0.4 \text{ cm}^2$ 薄膜。

2. 力学性能 英国 Inotron 1122 材料试验机,哑铃状薄膜试样,以 50 mm/min 速率拉伸。

3. 流变性能 英国 Inotron 3211 型流变仪,长径比 40,入口角 90°,测试温度 240℃。

4. 吸湿性 将一定厚度薄膜试样,在室温下置于由饱和食盐水控制相对湿度为 75% 的封闭容器内,平衡 48 小时,称其湿重,然后置于盛有硅胶的干燥器中平衡到恒重,并称其干重。

$$\text{吸湿率} = \frac{\text{湿重} - \text{干重}}{\text{干重}} \times 100\%$$

5. 染色性 分散黄染料 RGFC,色度 2%,浴比 1:50,一定厚度薄膜,沸染 1 小时后,将染色后的残留染液蒸干配成乙醇溶液,在东德蔡司公司生产的 SPECORD 型光密度测定仪测其光密度,从光密度算出染料含量。

$$\text{上色率} = \frac{\text{染料原重} - \text{残留染料量}}{\text{染料原重}} \times 100\%$$

结 果 和 讨 论

1. 形态结构

多数高聚物热力学不相容,因此高聚物共混物往往呈两相形态结构。将薄膜试样经三氟醋酸蚀刻二分钟,用扫描电子显微镜观察,从图 1 可见到 PET-PTMG 是以颗粒状分布于聚丙烯连续相中,因此共混物是微两相分散体系。

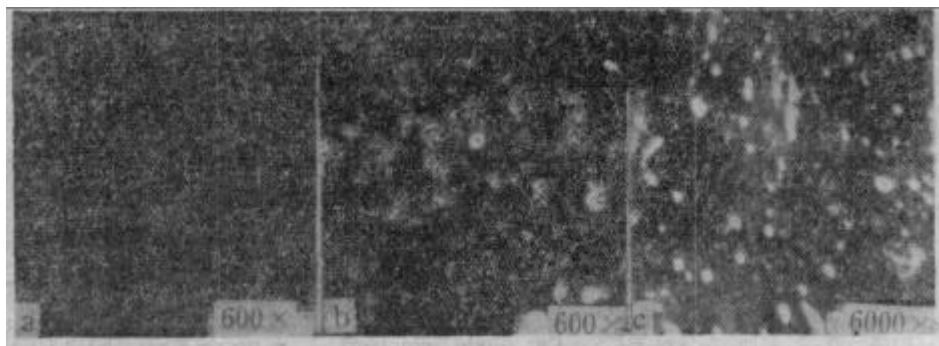


图 1 共混样品的扫描电子显微镜

(a) 纯 PP; (b) 含 PET-PTMG 5 (wt%); (c) 含 PET-PTMG 15 (wt%).

PET-PTMG 和 PP 共混物的动态力学谱(图 2),分别在 5℃ 与 -76℃ 左右显示出 PP 与 PTMG 两个玻璃化转变的动态力学损耗峰,多重玻璃化温度的存在,进一步证明

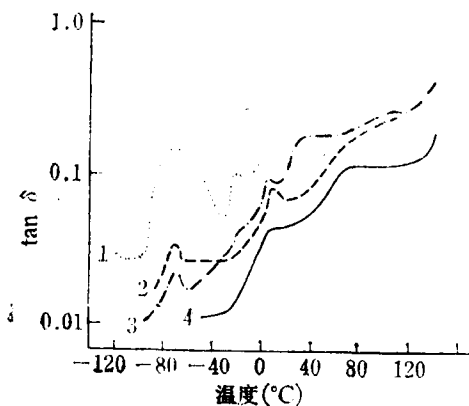


图2 不同共混样品的动态力学损耗温度谱
PET-PTMG 含量: 1) 100%; 2) 含 30%;
3) 含 15%; 4) 0%

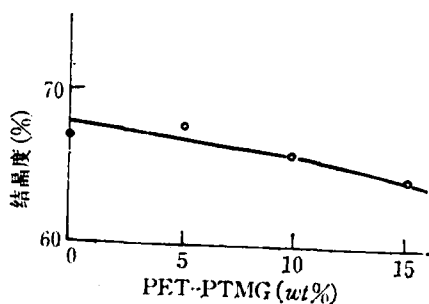


图3 PP 结晶度与 PET-PTMG 含量的
依赖关系(按熔融热计算)
注: PP 结晶的熔融热值取 138 J/g.

共混样品呈微相分离,同时还可以看到,PP 的 T_g 峰随 PET-PTMG 量的增加,峰的位置变化不大,而峰值有所提高,这可能是由于混入 PET-PTMG 后,PP 的结晶程度下降,非晶区域增多原因,因此,随 PET-PTMG 混入量的增加, T_g 峰的面积增大。

由 DSC 谱图的熔融热计算得出的 PP 结晶度与含量的关系,示于图 3, DSC 的测定结果也同样表明 PP 的结晶度随 PET-PTMG 混入量增加而下降。

混入聚酯-聚醚多嵌段共聚物对球晶大小有明显的影响,这可以从 PET-PTMG 与 PP 共混物的偏光显微镜图中观察到,图 4 可见,随着 PET-PTMG 含量的增加,球晶尺寸变小,PP 晶区的高度规整性变差。

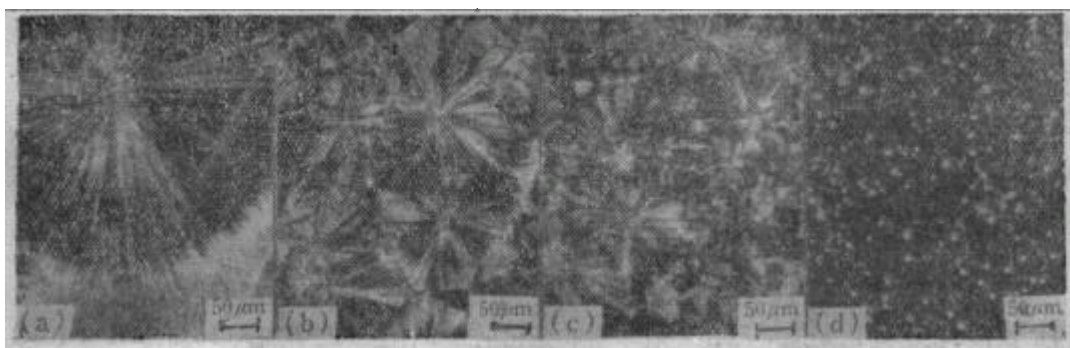


图4 不同共混样品的偏光显微镜图(样品在 280°C 压膜;缓慢冷却至室温)
PP 含量 (wt%): a) 100; b) 95; c) 85; d) 0.

2. 力学性能

如上所述,聚丙烯与聚酯-聚醚多嵌段共聚物的共混物呈多相形态结构,多相共混物的力学性能在很大程度上取决于两相界面的粘附性和共混物组成之间的相容性与含量有关。从表 2 所示,共混物的断裂强度等随聚酯-聚醚混入量 (5% 至 15%) 增加而下降,但是 PP 与 PET-PTMG 共混,下降趋势小得多。

表 3 所列共混物系由 15% 重量的聚酯-聚醚和 PP 共混,从表中所列数据可以看到,

表 2 共混物力学性能

聚酯-聚醚种类	性 能	聚丙烯中聚酯-聚醚含量(%)			
		0	5	10	15
PET-PTMG	断裂强度 (kg/cm ²)	401	352	321	302
	屈服强度 (kg/cm ²)	252	210	198	188
	延伸率(%)	664	631	624	582
PET-PEG	断裂强度 (kg/cm ²)	403	340	246	194
	屈服强度 (kg/cm ²)	251	247	228	199
	延伸率(%)	660	516	366	60

表 3 不同结构的聚酯-聚醚和聚丙烯共混物的力学性能*

聚酯-聚醚结构	断裂强度 (kg/cm ²)	延伸率(%)
PET(21)**-PTMG(2000)***	302	582
PET(20)-PEG(2000)	249	387
PET(40)-PEG(2000)	194	60

*聚酯-聚醚: PP = 15:85(wt); **括号数字为 PET 含量 (wt%); ***括号数字为聚醚软链段分子量。

嵌段共聚物中软链段聚醚的结构不同,或硬链段聚酯的含量不同时,其共混物的力学性能却有差别。如 PET(21)-PTMG(2000) (括号中数值分别表示 PET 的含量及聚醚分子量)与 PP 共混物力学性能比 PET(20)-PEG(2000) 与 PP 共混物力学性能好。这两个共混物只是软链段聚醚的结构不同,前者力学性能好的原因可能是由于软链段 PTMG 和 PP 相容性程度大于 PEG 和 PP 相容性之故。试比较它们的溶解度参数 $\delta_{PP=9.1}$ 、 $\delta_{PTMG=9.2}$ 、 $\delta_{PEG=9.6}$ 、 $\delta_{PET=10.7}$, 溶解度参数差 $\Delta\delta_{(PTMG-PP)=0.1}$, 而 $\Delta\delta_{(PEG-PP)=0.5}$, 所以 PTMG 和 PP 有较好相容性,从而获得较好的力学性能。又如, PET(20)-PEG(2000) 与 PET(40)-PEG(2000), 这二者 PET 含量不同, PET 含量高者的共混物其力学性能却下降,这可能 PET 与 PP 相容性差的缘故。至于其共混物中屈服强度都比纯 PP 低,这是嵌段共聚物中聚醚链段的贡献。

3. 流变性能

共混体系的流变性能取决于组分的性质和相对含量^[7], 聚酯-聚醚多嵌段共聚物与聚丙烯共混,在不同切变速率下,其熔体粘度变化见图 5,在 PP 中加入 10% PET-PTMG 或 10% PET-PEG,其熔体粘度都有不同程度下降。

含有 5%、10%、15% 重量的 PET-PEG 与 PP 共混物的流变性能见图 6,从图中可见到共混物熔体粘度在 PET-PEG 15% 范围内,随着 PET-PEG 含量的增加而下降,故少量 PET-PEG 可以改善聚丙烯的熔体流动性能,这有利于加工成型。

4. 吸湿性和染色性

聚丙烯分子链的非极性和高度结晶性,使其吸湿性和染色性都很差,限制了某些应用。当聚丙烯和聚酯-聚醚多嵌段共聚物共混后,改变了聚丙烯的微结构,共混物的多相结构以及结晶程度下降,有利于水分子与染料分子的渗入,加上聚酯-聚醚本身具有极性,

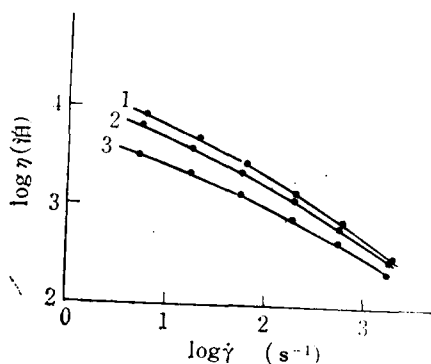


图5 240℃时不同种类聚酯-聚醚共混物的粘度对切变速率的依赖关系

1) PP; 2) PP + 10%PET-PTMG;
3) PP + 10%PET-PEG.

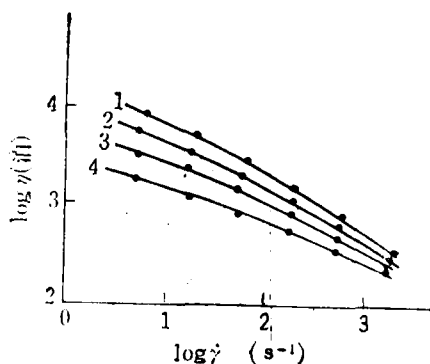


图6 240℃时不同重量含量 PET-PEG 共混物粘度对切变速率的依赖关系

1) PP; 2) 含 PET-PEG5%; 3) 含 PET-PEG 10%; 4) 含 PET-PEG 15%.

更促进其吸附性。图 7、8 所示实验结果证明,随着聚酯的-聚醚加入量,共混物的吸湿率与分散染料的上色率都有很大提高,尤其是加入 PET-PEG,吸湿性与染色性改进更为显著。这是因为软链段聚醚 PEG 的亲水性和对染料的亲和力都比 PTMG 大。所以,尽管从力学性能来看, PET-PEG 与 PP 共混物不及 PET-PTMG 与 PP 共混物,但是 PET-PEG 与 PP 共混物在流变性、吸湿性与染色性等方面提高较大,并且正如前面已经提到的,当 PET-PEG 含量在 5% 以下时,力学性能没有明显下降,因此,PP 和少量 PET-PEG 共混,可以改进聚丙烯的吸湿性、染色性以及良好加工性能。如和 PET-PTMG 一起共混。则可期望得到较好力学性能。

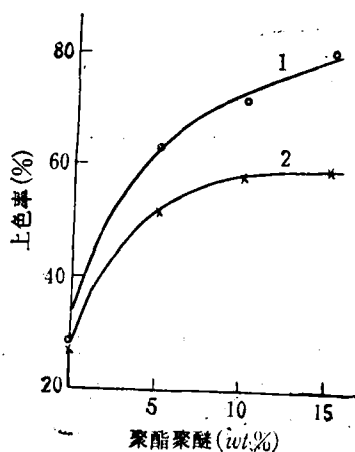


图7 聚酯聚醚含量与上色率的关系
1) 含 PET-PEG; 2) 含 PET-PTMG.

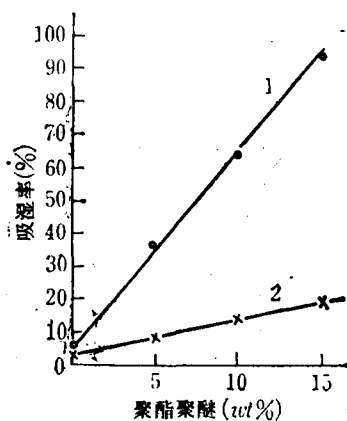


图8 聚酯-聚醚含量与吸湿率的关系
1) 含 PET-PEG; 2) 含 PET-PTMG.

5. 抗静电性

薄膜样品 ($6 \times 8 \text{ cm}^2$) 在外加电压 8000V, 在 YG 342 型感应式静电仪中, 测抗静

电性能,聚丙烯抗静电性较差,聚丙烯与聚酯-聚醚共混后,抗静电性能有所改善,见表 4,这可能聚酯-聚醚混入聚丙烯后,共混物吸湿性有了提高,从而电阻下降,抗静电性随之提高,而其中含有 PET-PEG 15% 的共混物,抗静电性能较好。

表 4 聚酯-聚醚含量与电压衰减率的关系

聚酯-聚醚种类	性 能	聚丙烯中聚酯-聚醚含量 (%)				湿度(%)
		0	5	10	15	
PET-PTMG	感应电压 (V)	800	800	810	820	45
	200 秒后电压 (V)	778	778	745	735	
	电压衰减率 (%)	2.75	2.75	8.02	10.17	
PET-PEG	感应电压 (V)	700	670	660	460	75
	60 秒后电压 (V)	680	650	560	0	
	电压衰减率 (%)	2.85	2.95	15.15	100	

致谢: 本工作中光密度、扫描电镜和 DSC, 承夏永侠、杨启云、陆道惠等同志协助测定, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Bywater, S., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 2. 104.
- [2] Kraus, G., in "Polymer Blend" Ed. by Paul, D. R. and Newman, S., Academic Press, 1978, 2, p. 243.
- [3] 陈传福、汪月定、吴美瑛, 特种合成橡胶, 1980, 3, 1.
- [4] 吴美瑛、张林、陈传福、钱春琴, Proceeding of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Science Press, Beijing, China, 1981, p. 266.
- [5] Han, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 1163.

THE STUDY ON POLYMER BLENDS OF POLYPROPYLENE WITH POLYESTER-POLYETHER MULTIBLOCK COPOLYMERS

WANG Yueding, ZHANG Tong, LIU Ting and WU Meiyun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The polymer blends of polypropylene with polyester-polyether multiblock copolymers has been shown to be a micro-phase composite and the mechanical Properties were found to be related to the structures of soft polyether segments. The DSC and polarizing microscopy showed that the degree of crystallinity and the spherulite size of polypropylene in the blends decreased with increasing content of polyester-polyether block copolymer added. When a small amount of polyester-polyether multiblock copolymers was blended with polypropylene from melt, the rheological properties, dyeability and hygroscopic properties of the blend can be improved.

Key words Copolymers, Blends, Polypropylene, Polyester-polyether multiblock copolymers, Differential scanning calorimetry (DSC), Polarizing microscopy, Rheological properties.