

研究简报

遥爪型液体共聚物的研究

——端乙烯基四氢呋喃-环氧丙烷液体共聚醚与 苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯共聚体系*

夏九林 余赋生 陈钟笑
(中国科学院长春应用化学研究所)

多相高聚物体系是目前广为研究的重要课题。其互容性是研究设计多相高聚物材料的基础。互容性概念源于小分子体系,由于高聚物体系有其特殊性,所以在高聚物互容性研究中,发现完全分子尺度互容的高聚物较少^[1]。分子互容性的表征以小角中子散射和低频介电松弛最为有效。但通常用玻璃化转变 T_g 衡量互溶性。不同测定 T_g 的方法可得到不同的互容结果。

近年来,人们用端乙烯基液体聚合物合成了多嵌段多相共聚物,因而引起了人们的重视^[2]。本文设计合成了端乙烯基四氢呋喃-环氧丙烷液体聚醚,并研究了它与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯共聚物的互容性。

1. 样品的制备及实验方法

以 BF_3 为催化剂,合成端羟基四氢呋喃-环氧丙烷共聚醚^[3]。通过端基测得分子量为 1840。以顺丁二酸酐进行端基转化^[4],得到端羧基乙烯基聚醚,其 $T_g = -56^\circ\text{C}$ (3.5Hz)。

端羧基乙烯基聚醚在室温下与苯乙烯(或甲基丙烯酸甲酯)用过氧化环己酮引发固化,得到不同比例的共聚试样: SI_{20} 、 SI_{40} 、 SI_{50} 、 SI_{60} 、 SI_{80} 、 MI_{20} 、 MI_{40} , 其下标表示聚苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的百分含量。

动态力学性能测定用 DDV-II-C 型 Rheovibron 仪;红外测定用 Nicolet 5 DX 傅立叶变换红外光谱仪;核磁测定用 FIX-100 核磁共振仪;线膨胀测定用自制线膨胀系数测定仪。用线膨胀测定时,样品经严格退火后放入降温至 -120°C 的炉子内,然后以 $1.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 等速升温。

2. 聚醚共聚比及端羟基转化和端乙烯基的反应程度

本工作的四氢呋喃-环氧丙烷液体聚醚的共聚比用 $^1\text{H-NMR}$ 测定,其共聚比为 3:4 (四氢呋喃:环氧丙烷)。

端羟基的转化程度通过 IR 测定,端羟基转化后的试样在 3450cm^{-1} 处的羟基吸收峰消失,说明羟基转化相当完全。另外从端乙烯基聚醚与苯乙烯反应后在 1640cm^{-1} 处的双键吸收峰消失,说明端乙烯基与苯乙烯反应接近 100%。

* 1985年11月6日收到。

3. 动态力学性能与互容性

共混体系的互容性可以通过玻璃化转变进行表征；如体系只有一个玻璃化转变就说明体系是互溶的。图 1 是端乙烯基四氢呋喃-环氧丙烷液体共聚醚与苯乙烯 (TVC-I-St) 体系的动态力学曲线,从图中可以看出,试样都只有一个玻璃化转变,且位于两种均聚物的玻璃化转变之间,并随试样中聚苯乙烯含量的增加,逐渐从低温向高温移动。将各试样的 $1/T_g$ 对试样中聚苯乙烯的含量作图(图 2)呈近似的直线关系,说明该共聚体系用动态方法测得的玻璃化温度符合 Fox 方程,该体系是互溶的。其中端乙烯基四氢呋喃-环氧丙烷液体聚醚起大分子增塑剂的作用。图 2 虚线表示由体系中二组份均聚物的 T_g 按

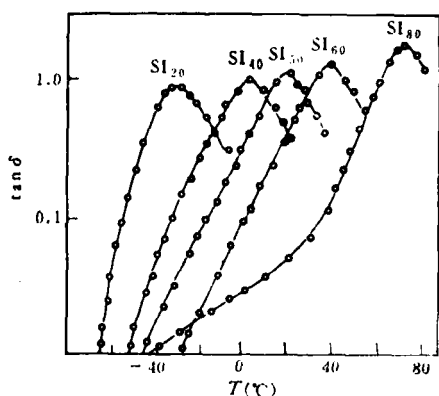


图 1 TVC-I-St 体系的动态力学曲线

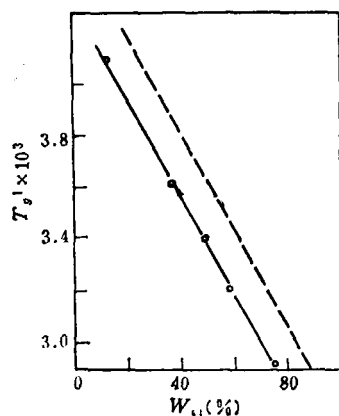


图 2 TVC-I-St 体系的 T_g 随聚苯乙烯含量的变化

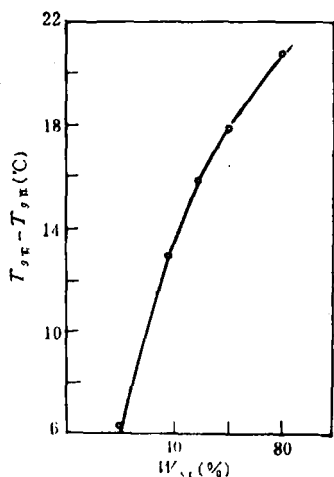


图 3 TVC-I-St 体系的 T_{gR} - T_{gH} 随聚苯乙烯含量的变化

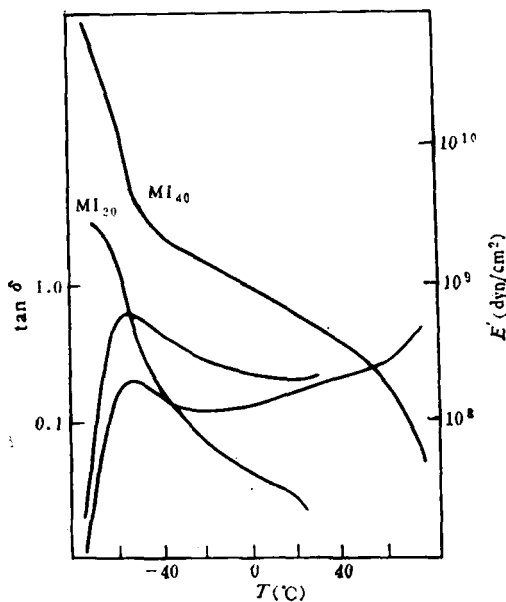


图 4 TVC-I-MMA 体系的动态力学曲线

Fox 方程计算出的 T_g 随聚苯乙烯含量的变化。计算值与实验值有较大的差异,这是由于聚苯乙烯与端羧基乙烯基四氢呋喃-环氧丙烷聚醚自由基共聚过程中产生交联的结果。交联限制了分子链运动,使体系 T_g 上升。另外体系并非分子水平互容(线膨胀结果)也会使实际值与计算值偏离。将试样 T_g 的实际值与计算值之差与聚苯乙烯作图得图3,从中可以看出试样中聚苯乙烯含量越高,差值越大。

图4是端乙烯基四氢呋喃-环氧丙烷液体共聚醚与甲基丙烯酸甲酯共聚体(TVC-I-MMA)试样 MI₂₀ 及 MI₄₀ 的动态力学曲线。其中端羧基乙烯基四氢呋喃-环氧丙烷液体聚醚的 T_g 并不因与甲基丙烯酸甲酯的共聚而有所提高,说明该体系有一定的非互容性。

4. 线膨胀行为与互溶性

图5是 TVC-I-St 体系中各试样的线膨胀行为。可以看出 SI₂₀、SI₄₀、SI₅₀ 在 -60℃ 左右有一玻璃化转变,对应于软段聚醚的 T_g 转变。SI₆₀、SI₈₀ 在 -40℃ 左右有一玻璃化转变,对应于软链段聚醚,但渗透有部分聚苯乙烯的 T_g 转变。另外各试样在 -20 至 40℃ 中间还都有一个 T_g 转变,对应于体系中互容区的玻璃化转变,是体系中二组份分子协同运动的结果。这一转变除 SI₄₀ 外,随试样中聚苯乙烯含量的增加逐渐向高温移动。这些结果说明 TVC-I-St 体系是部分互容的。当试样中聚苯乙烯含量小于 50% 时,低温区出现纯聚醚的 T_g 转变,这时可能以聚醚为连续相,当试样中聚苯乙烯含量大于 50% 后,体系可能以聚苯乙烯为连续相。

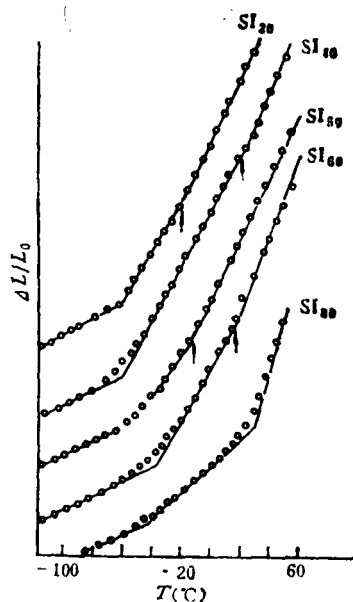


图5 TVC-I-St 体系的线膨胀行为

从 TVC-I-St 体系的动态力学性能和线膨胀行为可以看出,两种方法所表征的体系互容性是不一致的。动态方法表明该体系是互溶的,而线膨胀行为只能说其是部份互容的。这说明二种方法所反映的 T_g 转变微区大小不同,在动态反映的微区中,二组份协同运动,表现出单一的 T_g 转变;而线膨胀反映的微区要微观一些,能反映在不同共聚比下单一链段的运动和二组份的协同运动。

参 考 文 献

- [1] Paul, D. R., Polymer Blend, Vol. 1, Academic Press, New York, 1978, 1.
- [2] Kenney, J. P., Polym. Bull., 1981, 6(314), 135.
- [3] 西北橡胶工业制品研究所, 橡胶密封制品, 1957, 47.
- [4] 陈钟笑等, 应用化学, 1984, 3(1), 7.

STUDY OF THE COPOLYMERS OF TELECHELIC LIQUID POLYMER

—Systems of Vinylene-Terminated Tetrahydrofuran and Propylene Oxide Liquid Copolymer
and Styrene or Methyl Methacrylate Block Copolymers

XIA Jiulin, YU Fusheng and CHANG Zhongxiao

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The vinylene-terminated tetrahydrofuran and propylene oxide liquid copolymer and its block copolymers with styrene or methyl methacrylate were synthesized.

With IR, the degree of terminal group conversion was determined. The compatibility of the block copolymers was investigated by the methods of rheovibron and dilatometer.