

聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯三嵌段 共聚物/聚苯醚共混物的相容性和结晶行为*

石晓虹 刘立志** 方天如 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本工作对聚氧化乙烯-聚苯乙烯-聚氧化乙烯(PEO-PS-PEO)三嵌段共聚物与聚苯醚(PPO)均聚物共混物的相容性及结晶行为进行了研究. 结果表明, 共混体系的相容性与嵌段共聚物中苯乙烯段的含量有关, PS含量越高, PPO与共聚物PS段的相容性越好. 共混体系的结晶行为也明显不同于一般均聚物共混体系. 在DSC降温结晶过程中最多可出现三个结晶峰.

关键词 嵌段共聚物、共混、相容性、结晶行为

关于AB或ABA型嵌段共聚物与均聚物C的共混体系的相容性, Paul, D. R.^[1]等人已做过一些研究. 他们研究了PPO(聚苯醚)/SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物)共混体系, 其DSC和动态力学性能实验结果表明: PPO/SBS共混物在室温以上只有一个玻璃化温度转变, 且转变温区较宽, 这说明PPO与共聚物PS段是相容的; 透射电子显微镜(TEM)对这一体系微相形态的观察也得到了相同的结论. 一般说来, 当A与C相容时, AB/C型共混物的相容性较AB/A型好得多. 因为AB/A型体系的相容性仅靠熵的效应, 而这种AB/C型体系中还存在着A与C分子间的特殊相互作用. 两类共混体系相容性的另一个不同特点是, AB/A型体系的相容性对均聚物A和共聚物A段的相对分子量依赖性很强, 即只有当均聚物A的分子量小于嵌段共聚物A段的分子量较多时, 体系才可能具有较好的相容性, 如SB/PS, SBS/PS等体系^[2]; 而PPO/SBS的相容性则主要受PS段分子量的影响, 对PPO分子量大小的依赖性不强.

关于可结晶的AB/C型共混体系的研究, 文献上很少报道. 本文在以上文献工作的基础上, 研究了氧化乙烯-苯乙烯-氧化乙烯三嵌段共聚物(PEO-PS-PEO)/聚苯醚(PPO)共混体系的相容性和结晶行为. 发现了一些这类体系特有的结晶行为.

实 验 部 分

1. 试样:

PEO-PS-PEO三嵌段共聚物的合成及纯制见已发表工作[3]. 实验所用2,6-二甲基

* 1991年5月7日收到, 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

1,4对苯醚均聚物(PPO)为上海合成树脂研究所产品,分子量为45000.

2. 共混物试样的制备

将不同配比的 PEO-PS-PEO 和 PPO 试样配成5%的三氯甲烷溶液,在室温搅拌8小时,浇铸成膜,在室温下挥发干溶剂,再置于真空烘箱中在60 °C下抽真空除去残余溶剂.

所用试样及共混物的参数见表1、表2. 其中 PEO-PS-PEO 嵌段共聚物 J 的总分子量为32400,PS 含量为87.3%. 嵌段共聚物 D 的分子量为36900,PS 含量为55.7%.

Tab. 1 The glass transition temperature of the copolymer J/PPO blends*

Designation	PPO/J	$W_{\text{PPO}}/(W_{\text{PPO}}+W_{\text{PS}})$	T_g (°C)
J2	19/81	0.21	95
J3	33/67	0.36	100
J5	49/51	0.52	127
J7	78/22	0.80	149
J8	83/17	0.89	170

* Note: W_{PPO} and W_{PS} are weight fraction of PPO and PS in blend respectively

3. 测试条件

DSC 测试仪器为美国 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-2C 型差式扫描量热计,等速降温结晶条件是将试样在493 K 恒温5分钟,然后以-10 K/min 的速率等速降温.

结果与讨论

嵌段共聚物 J/PPO 共混物的玻璃化转变温度随共混物组成的变化曲线如图1所示. 在80 °C到220 °C之间,共混物只有一个随组成变化的 T_g , 并且较好地符合 FOX 方程(图中曲线为 FOX 方程的理论曲线). 可见当嵌段共聚物中 PS 段含量较高时(J 试样中 PS 段含量为87%),嵌段共聚物的 PS 段与 PPO 均聚物是相容的.

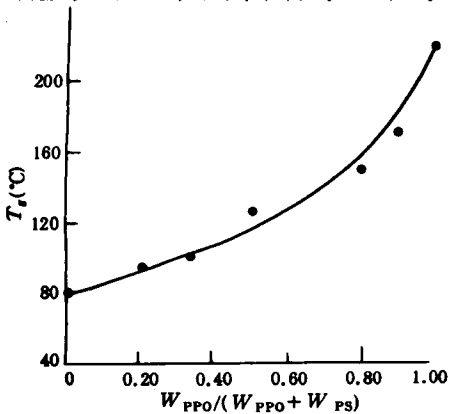


Fig. 1 The glass transition temperatures (T_g) of the copolymer J/PPO blends versus the blend composition

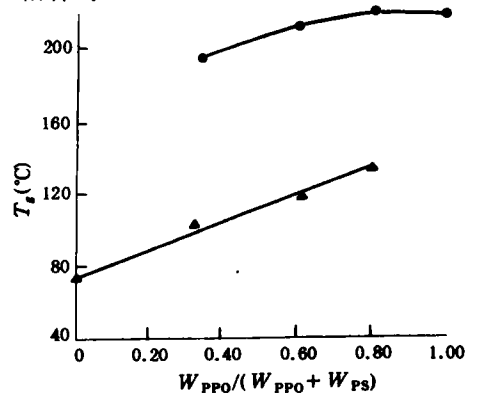


Fig. 2 The glass transition temperatures (T_g) of the copolymer D/PPO blends versus the blend composition
(● rich PPO phase, ▲ rich PS phase)

当 PEO-PS-PEO 嵌段共聚物中 PS 段含量降低时,即 PS 段分子量较小时(如 PS 含量为 55.7% 的试样 D),PS 段与 PPO 是部分相容的.表现为在 80—220℃ 之间出现两个 T_g (如图 2 所示).一个与纯 PPO 的 T_g 接近,随组成变化较小,是富 PPO 相;另一个与纯 PS 的 T_g 接近,随试样组成的变化较大,是富 PS 相.

Paul 等对 SBS/PPO 和 ISI/PPO 共混体系的研究结果表明,无论 PS 段在中央还是在两端,体系都具有很好的相容性.因此 PEO-PS-PEO/PPO 共混体系的 PS 段与 PPO 的相容性较差可能是由于两端 PEO 段具有结晶能力.

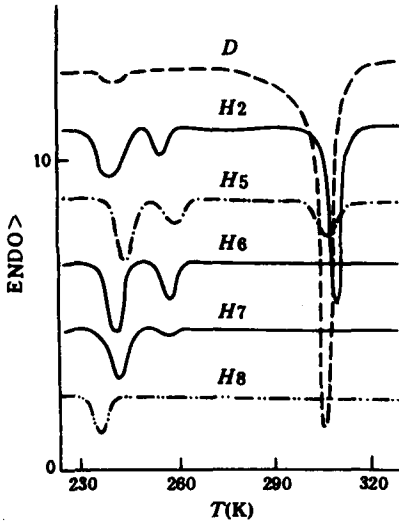


Fig. 3 The DSC thermograms of the copolymer D/PPO blends during cooling (-10 K/min) after the samples were tempered for 5 min, at 493 K

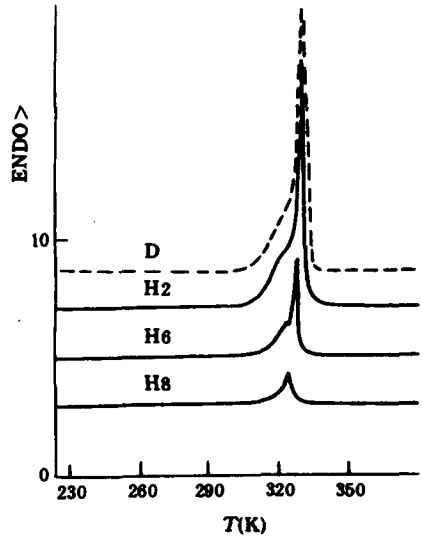


Fig. 4 The DSC heating (10 K/min) thermograms of the copolymer D/PPO blends after the cooling process as shown in Fig. 3

由图 3 可以看出,纯 PEO-PS-PEO 嵌段共聚物试样 D 在 DSC 降温过程中有两个结晶峰,两峰相距约 60℃.一般认为温度较高的结晶峰属于异相成核结晶,低温的结晶峰为均相成核结晶^[4].这是可以理解的,因为 PEO 在很小的微区内结晶,一部分分散相微区不包含能成为异相晶核的杂质是完全可能的,所以,它们只能在较高过冷度下均相成核结晶.

关于结晶嵌段共聚物/均聚物共混体系的结晶行为文献报道很少.事实上,这个问题很复杂.由图 3、表 2 和表 3 可见,随着 PEO-PS-PEO/PPO 共混体系中 PPO 含量的增加,试样在 308 K 附近的结晶峰(峰 II)面积不断减小,直至消失;而在 240 K 附近的峰面积明显变大(峰 I),并且在 255 K 附近还出现了一个新的结晶峰(I),此峰先是变大,而后又减小.当体系中 PPO 含量达 80% 时,共混物只有一个在 237 K 处的结晶峰.从表 3 还可以看出,共混物中 PEO 段的总结晶度明显低于纯共聚物试样.而且,PPO 分数为 0.2 至 0.7 的共混物试样,PEO 段的结晶度都相差不大,约为 35%.由图 4 还可以看出,尽管共混物的降温结晶动力学行为相差较大,它们的融熔行为除 H8 试样熔点较低外,其它变化并不明显.

Tab. 2 The DSC results of the copolymer D/PPO blends

Designation	PPO/D	T_i (K)	T_c (K)	T_c (K)	T_m (K)	ΔH_m (J/g)*	X_c (%)*	$W_{PPO}/(W_{PPO}+W_{PS})$	T_g ($^{\circ}$ C)
D	0/100	308.3	242.1		331.7	58.8	70.4		75
H2	20/80	309.2	255.0	241.2	331.1	40.6	60.9	0.34	105 194
H5	47/53	308.5	259.0	243.5	333.0	31.7	72.3	0.62	118 212
H6	60/40		255.0	241.0	328.8	20.3	60.9		
H7	71/29		257.4	241.0	330.7	14.9	61.9	0.81	126 218
H8	81/19			237.0	324.9	6.6	42.3		

* Note: ΔH_m and X_c are respectively the enthalpy and crystallinity during the melting process

Tab. 3 The DSC results of the copolymer D/PPO blends during cooling*

Designation	Pesk I			Pesk II			Pesk III			ΔH_{total}	X_{total} (%)
	T_c	ΔH_c	X_c (%)	T_c	ΔH_c	X_c (%)	T_c	ΔH_c	X_c (%)		
D	242.1	5.0	6.0		0	0	308.3	43.1	51.5	48.1	57.5
H2	241.2	8.6	13.0	255.0	3.8	5.7	309.2	12.4	18.6	24.8	37.3
H5	243.5	7.4	16.9	259.0	2.9	6.7	308.5	5.8	13.2	16.1	36.8
H6	241.0	7.1	21.3	255.0	4.5	13.4		0	0	11.6	34.7
H7	241.6	7.9	32.9	257.4	0.7	2.8				8.6	35.7
H8	237.0	3.6	23.1		0	0				3.6	23.1

* Note: Every X_c is the crystallinity of pure PEO

以上结果表明,PEO-PS-PEO/PPO 共混体系的结晶行为既不同于纯结晶嵌段共聚物,也不同于结晶均聚物/非晶均聚物共混体系. PPO 通过与嵌段共聚物 PS 段的相互作用,使得共混体系中 PEO 段的异相成核结晶受到抑制,均相成核结晶成份增大,总结晶度下降. 我们认为 PEO-PS-PEO/PPO 共混体系结晶动力学行为的复杂性是与共混物形态的复杂性相联系的. 溶入 PS 相的 PPO 势必会引起 PEO-PS-PEO 嵌段共聚物的微相分离状态的变化,而使共混物的形态复杂. 本工作只是初步探索了此类共混体系的结晶特点,关于其形态研究还有待于进行.

参 考 文 献

- [1] Tucker, P. S., Barlow, J. W. Paul, D. R., *Macromolecules*, **1988**,21,1678; Tucker, P. S., Barlow, J. W., Paul, D. R., *Macromolecules*, **1988**,21,2794
- [2] 江明,高分子合金的物理化学,四川教育出版社,1988
- [3] 方天如、徐素贤、于黎、刘兆岩,应用化学,1987,4,35
- [4] Jaces J., O'Malley, J. *Polym. Sci. Polym. Symp.*, **1977**,60,151

THE COMPATIBILITY AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PEO-PS-PEO TRIBLOCK COPOLYMER/PPO HOMOPOLYMER BLENDS

SHI Xiaohong, LIU Lizhi, FANG Tianru, JIANG Bingzheng

(*Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022*)

ABSTRACT

The compatibility and crystallization behavior of ethylene oxide-styrene-ethylene oxide triblock copolymer (PEO-PS-PEO)/Polyphenyleneoxide (PPO) blends have been studied. The higher the PS content in PEO-PS-PEO copolymer, the better the compatibility of its mixture with PPO homopolymer. From the crystallization point of view, PEO-PS-PEO copolymer in the blends crystallizes in a very different way with blend composition, and the crystallization features, such as many crystallization peaks in DSC thermograms obtained during cooling, are really different from those of homopolymer blends.

Key words Block copolymer, Blend, Crystallization behavior, Compatibility