

· 研究简报 ·

乙烯-甲基丙烯酸共聚物离聚体在聚对苯二甲酸乙二酯中的相分离行为*

田 东 卜海山

(复旦大学材料科学系, 上海, 邮政编码: 200433)

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、离子聚合物、Surlyn、相分离

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 结晶速度很慢, 通常加入成核剂来提高结晶速度。从专利文献来看, 以离子聚合物为成核剂的例子也是很多的。离子聚合物与小分子成核剂的显著差别是: 离子聚合物有一个很长的碳氢主链, 其侧基为酸基, 酸基被部分或全部地中和成盐。很明显, 离子聚合物不象小分子成核剂那样能很好地分散在 PET 基体中, 而是以独立的相存在。作为 PET 体系系列研究的继续, 本文报道了离子聚合物 Surlyn 在 PET 中的相分离行为。

实验方法

1. 试样的制备

采用高粘度 PET 树脂和 Surlyn 1601 树脂, 按 Surlyn/PET 的重量比为 50% 和 20% 的比例, 分别在 Brabender 流变挤出仪中进行共混, 螺杆温度 192—265°C, 转速 45 rpm, 扭矩 15 左右, 试样在螺杆中停留时间为 1 分钟, 挤出后空气中冷却, 最后在室温 25°C 左右真空干燥 72 小时以上备用。

2. 红外光谱分析

用美国 NICOLET 公司的 FT-IR 5DX 红外光谱仪进行红外光谱分析, 仪器分辨率 4cm^{-1} , 以空气做参比, 扫描 60 次。用溴化钾压片法制样, KBr 与样品比例约 100:1。

3. 扫描电镜观察

采用上述共混挤出样品, 根据需要进行不同的热处理后, 在液氮中恒温深冷 5 分钟, 并迅速将其冲断, 在真空镀膜机中对断面喷金, 在电压 1.2KV 下喷射 2.5 分钟。最后用 TSM-1 型台式扫描电镜观察断面并拍照, 灯丝电压 20KV。

结果与讨论

1. Surlyn 与 PET 的反应

用 50% Surlyn/PET 的共混挤出样品, 在 295°C 等温 3 分钟后, 用体积比 1:1 的苯酚/四氯乙烷混合溶剂溶解, 过滤除去未反应的 Surlyn (Surlyn 不溶于该混合溶剂), 再用体积比 4:1 的甲醇/水混合溶剂 (以除去反应生成的对苯二甲酸钠) 沉淀, 将得到的样品进行红外光谱分析。图 1 是纯 PET、热处理后提纯得到的 PET 及纯 Surlyn 的红外光谱图。很明显, 经过热处理后提纯得到的 PET, 其亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰的位

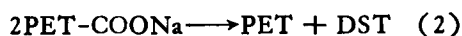
* 1991 年 8 月 2 日收到

置^[1],从纯 PET 的 $2966-2910\text{cm}^{-1}$ 移到了 2917cm^{-1} 、 2854cm^{-1} , 这与 Surlyn 的亚甲基 C—H 伸缩振动峰^[2] 2917 、 2854cm^{-1} 完全重合,并且其峰形也是与 Surlyn 的亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰峰形更接近。同时我们选用 PET 中苯环在 1018cm^{-1} 处的振动吸收峰为内标峰 (Surlyn 在该处无吸收),分别比较了热处理和未热处理 PET 的亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰的峰面积与内标峰的峰面积之比,结果列在表 1 中。可见热处理后的 PET 其亚甲基 C—H 伸缩振动的吸收也增强了。

表 1 纯 PET 及热处理后提纯得到的 PET 的亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰峰面积与内标峰峰面积之比

试 样	纯 PET	295℃ 处理 3 分钟后提纯得到的 PET
内标峰面积 $A_{1018\text{cm}^{-1}}$	8.66	1.93
亚甲基 C—H 振动峰面积 $A_{\text{C-H}}$	9.47	7.85
$A_{\text{C-H}}:A_{1018\text{cm}^{-1}}$	1.09	4.07

Surlyn 的组成分析表明^[3],一个 Surlyn 分子中含有 96.4% 的乙烯结构单元。热处理时 Surlyn 与 PET 发生了反应, Surlyn 链段接到了 PET 分子链上,生成了 PET-R (R 是 Surlyn 的碳氢主链)。因而热处理后提纯的 PET 的亚甲基 C—H 伸缩振动就具有 Surlyn 亚甲基 C—H 伸缩振动的特征。还有一些证据表明 Surlyn 与 PET 之间发生了反应^[3],这个反应可表示为:



式中 R-COONa 是 Surlyn, DST 是对苯二甲酸钠。

2. Surlyn 在 PET 中的分相

图 2 是扫描电镜的观察结果。其中图 (a) 是纯 PET 在 300°C 等温 3 分钟,自然冷却后低温断裂的观察结果;图 (b)、(c)、(d)、(e) 是 20% 的 Surlyn/PET 的共混挤出样品,经过不同条件热处理,并自然冷却后低温断裂的观察结果。表 2 列出了相应的热处理条件。

由照片可以看出,纯 PET 是一个均一的相(图 2(a));图 2(b) 中的球形粒子和空洞则表明 Surlyn 分散在 PET 基体中, Surlyn 在 PET 中是分相的,粒子和空洞的光滑

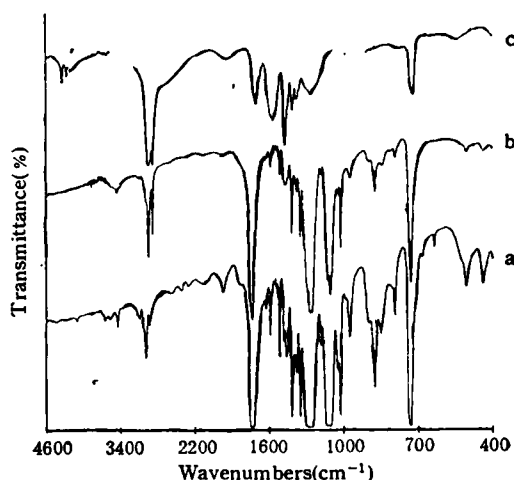


图 1 红外光谱图

(a) 纯 PET; (b) 热处理后提纯得到的 PET;
(c) 纯 Surlyn

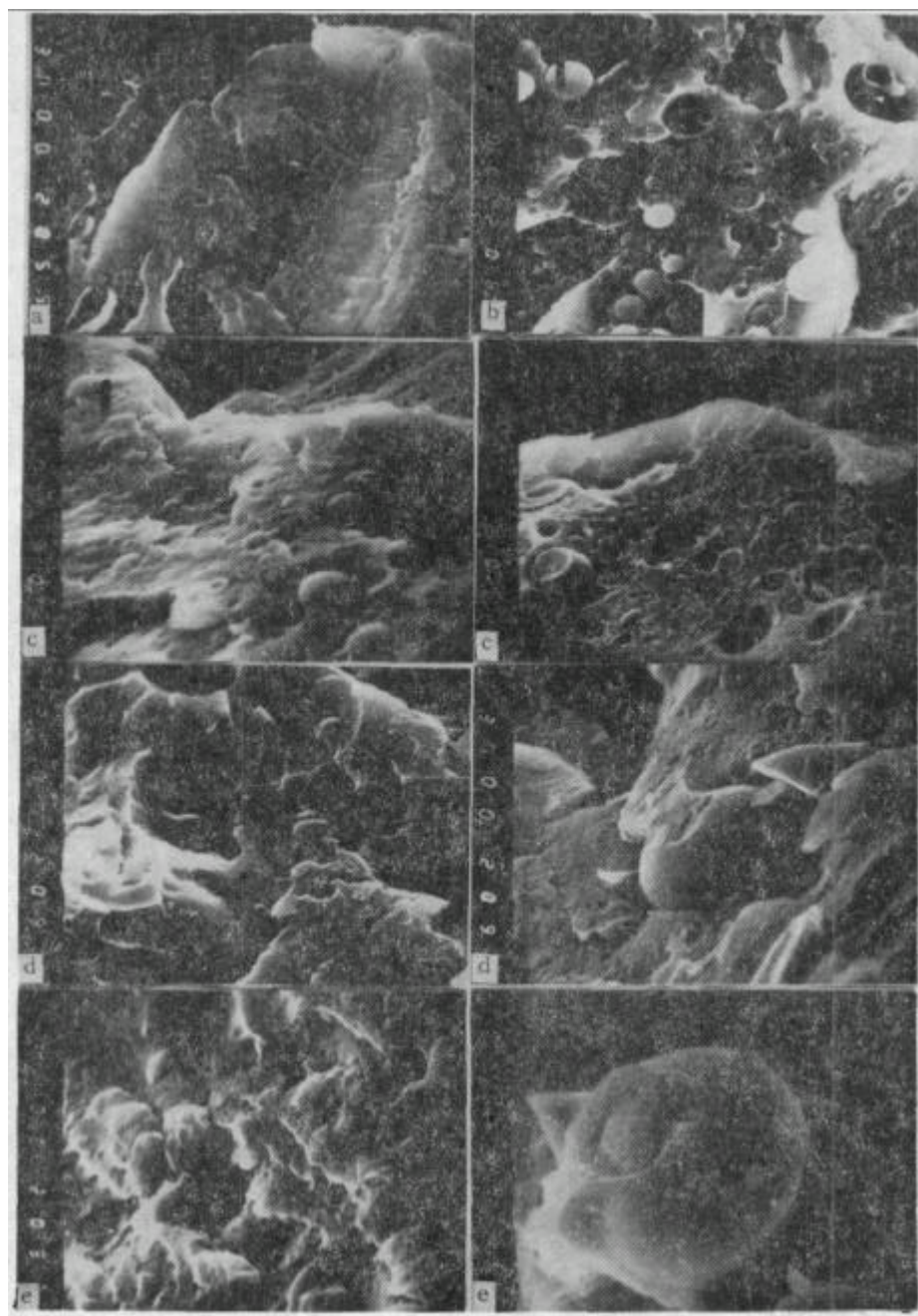


图 2 扫描电镜的观察照相

界面说明了 Surlyn 相和 PET 相的结合力不太好。随着热处理程度的加深(图 2c—e), 更多的 Surlyn 与 PET 发生了反应, 生成的 PET-R(R 是 Surlyn 链段)增加了 Surlyn 和 PET 的相容性, 使部分 Surlyn 完全混溶于 PET 中, 分散在 PET 基体中的 Surlyn 粒子明显减少, 并且以分散相存在的 Surlyn 粒子的表面上也会存在 PET-R 的过渡层, 使粒子与 PET 基体的界面越加不清晰。同时 PET-R 的过渡层也增加了粒子与基体的

表 2 20% 的 Surlyn/PET 的热处理方式

图 名	热处理条件	断裂方式
图 (b)	共混挤出后未进一步热处理	低温断裂
图 (c)	265℃ 等温 4 分钟	低温断裂
图 (d)	310℃ 等温 4 分钟	低温断裂
图 (e)	265℃ 等温 4 分钟后再在 310℃ 等温 4 分钟	低温断裂

粘接力,断裂时 Surlyn 粒子本身也被拉破,从而使粒子的表面变得粗糙。这表明离子聚合物在 PET 中不仅仅是只起成核剂的作用^[3],还有可能起增韧作用。

参 考 文 献

- [1] Bahl S. K., Cornell D. D., Boerio F. J., *Polym. Letters Ed.*, 1974, 12, 13
- [2] Bellamy L. J. [英]著,黄维垣、聂崇实译,《复杂分子的红外光谱》,科学出版社,北京,1975年
- [3] 卜海山、田东、于同隐,全国高分子物理学术论文报告会预印集,南京,1990,25

PHASE SEPARATION BEHAVIOR OF SURLYN IN POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)

TIAN Dong, BU Haishan

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai, Post Code: 200433)

ABSTRACT

Surlyn is the sodium salt of ethylene/methacrylic acid copolymer. The phase separation behavior of blend of Surlyn and Poly(ethylene terephthalate)(PET) has been studied by Scanning Electron Microscope and IR. It is shown that particles of Surlyn are dispersed in PET matrix, and this phase separation is controlled by heat-treated condition of blend. When the thermal treatment temperature is higher, more reaction is occurred between Surlyn and PET, thus the compatibility of Surlyn with PET enhances and less particles of Surlyn are found.

Key words Poly(ethylene terephthalate)(PET), Ionomer, Surlyn, Phase separation