

对苯二甲酸丁二酯- ϵ -己内酯 多嵌段共聚物中硬链段的受限结晶*

程晓敏**, 马德柱, 罗筱烈

(中国科学技术大学高分子材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 用差示扫描量热法(DSC) 广角 X 射线衍射(WAXD), 傅立叶变换红外光谱(FTIR)等技术研究了对苯二甲酸丁二酯- ϵ -己内酯(PBT-PCL)多嵌段共聚物中硬链段的受限结晶。结果表明, PBT-PCL 共聚酯中软硬链段在非晶区的混容性比较好, 不同组成的样品均显示出一个玻璃化转变温度, 对硬段含量超过 50% 的共聚酯来说, 硬链段可以结晶, 而软链段不能结晶; 由于硬链段的受限特点, BT 硬链段的结晶受软链段的影响和制约, 其结晶能力随硬段序列长度的增加而逐渐增大。

关键词: PBT-PCL 共聚酯; 软段; 硬段; 受限结晶; 熔融

中图分类号: O631.1+3

文献标识码: A

1 前言

对苯二甲酸丁二酯- ϵ -己内酯(PBT-PCL)共聚酯是一种以 CL 链段为软段, 以 BT 链段为硬段的新型多嵌段共聚酯^[1]。共聚酯的物理性能随硬段含量而变化, 硬段含量为 50% 左右的共聚酯具有良好的弹性和一定的强度, 可作为热塑弹性体使用。共聚酯中 CL 链段提供弹性, BT 硬段起物理交联点作用, 贡献强度和硬度, 硬链段的结晶可加固物理交联点。

由于硬链段的结晶对多嵌段共聚物的性能有很重要的影响, 关于硬段的结晶性质的研究一直是人们研究多嵌段共聚物的一个重要方面^[2-9]。然而, 现有的研究工作并没有注意到多嵌段共聚物中的硬链段是处于受限状态的特点。在多嵌段共聚物中软硬链段以化学键相联, 硬链段不但受到分子间软链段和硬链段的作用, 同时还要受到与其相连的软链段的直接限制作用, 处于受限状态。

对受限高分子的研究是一个新课题^[10-12], 高分子在受限环境下的行为与非受限高分子有很多不同。在热力学上, 构象组合熵减少; 在动力学上, 链段运动不同程度受阻、受限。为了更好地理解 PBT-PCL 共聚酯和多嵌段共聚物, 本论文工作从受限高分子角度, 用差示扫描量热法、广角 X 射线衍射、红外光谱等技术研究了 PBT-PCL 共聚酯中硬链段的受限结晶。

2 实验部分

2.1 PBT-PCL 共聚酯的制备

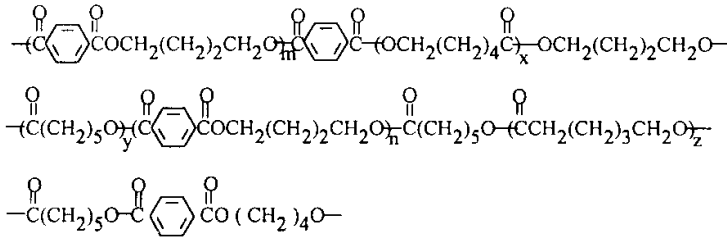
PBT-PCL 共聚酯的合成包括对苯二甲酸二甲酯与 1,4-丁二醇的酯交换反应和己内酯的

* 国家自然科学基金资助项目(29674026)。

** 通讯联系人, 现在安徽大学化学化工学院工作, Email: xmcheng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2000-12-30; 修回日期: 2001-03-05。

开环聚合和真空缩聚反应。其链化学结构如下^[13]：



所制备的共聚酯硬段含量为 50% 90% ,不同硬段含量的共聚酯的链结构表征参数见表 1。

表 1 PBT—PCL 共聚酯的结构表征参数*

Table 1 The compositional parameters of PBT—PCL copolyesters*

Sample	BT	Intrinsic viscosity [η] / dl · g ⁻¹	L_h	L_s	M_h	M_s
BCL49	49	0.800	1.00	1.98	220	226
BCL58	58	0.885	1.32	1.85	290	211
BCL69	69	0.682	1.96	1.72	431	196
BCL78	78	0.587	2.15	1.19	473	136
BCL90	90	0.706	3.53	0.69	777	79

* L_s and L_h are the sequence length of soft and hard segment respectively. M_s and M_h are the molecular weight of soft and hard segment respectively.

2.2 测试分析

2.2.1 核磁共振(NMR) PBT—PCL 共聚酯的核磁共振氢谱在 Bruker DMX-500 型核磁共振谱仪上测试。以氘代氯仿或氘代氯仿和三氟醋酸的混合液(201)为溶剂,浓度为 10%。测试温度为 300 K,扫描次数 8 次,扫描宽度为 6 KHz。

2.2.2 差示扫描量热法(DSC) 仪器为 Perkin—Elmer DSC-2C 型差示扫描量热仪,温度由高纯铂校正。样品用量为 10 mg。样品先以 40 K/min 的速度升至 525 K,停留 2 min 以消除热历史,然后以 160 K/min 速率淬火至 200 K,稳定后以 20 K/min 速率升温至 525 K 以得到升温扫描热谱,随后样品以 10 K/min 的速率以 525 K 降温以得到降温扫描热谱,从熔体淬火至某一特定温度的等温结晶热谱及动力学参数也由 DSC 得到。

2.2.3 广角 X 射线衍射(WAXD) 将 PBT—PCL 共聚酯在其熔点 30℃ 以上,压成 1.5 mm 厚薄片,然后等温结晶处理后,用日本理学 D/Max- γ A 转靶 X 射线衍射仪测定,40 KV,50 mA, CuK α 发射, Ni 滤波,入射狭缝 1°。

2.2.4 傅立叶变换红外光谱(FTIR) 将 PBT—PCL 共聚酯溶于氯仿,溶液浓度约为 3%,直接在 KBr 盐片上涂膜。待溶剂挥发后,在高于熔点 30℃ 下熔融并测试,然后降至指定的温度结晶并测试。使用仪器为 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪,扫描次数为 32 次,仪器分辨率为 1 cm⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 共聚酯中 PBT 硬链段结晶行为的 FTIR 研究

图 1A 和 B 分别为 BCL78 和 BCL90(硬段含量分别为 78% 和 90% 的共聚酯)样品的晶态及非晶态的红外光谱图。聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的结晶状态变化与其脂肪链的内旋构象有关^[14]。在晶区中,脂肪链均处于反式构象,而在非晶区中既有左右式构象,也有反式构象。因此,结晶区和非晶区在红外光谱中会产生不同的谱带。均聚物 PBT 的结晶峰为 1460、1455 cm^{-1} [$\alpha(\text{CH}_2)$] 和 917 cm^{-1} [Skeletal/ $\gamma(\text{CH}_2)$] 非晶峰为 1472 和 960 cm^{-1} ^[14]。

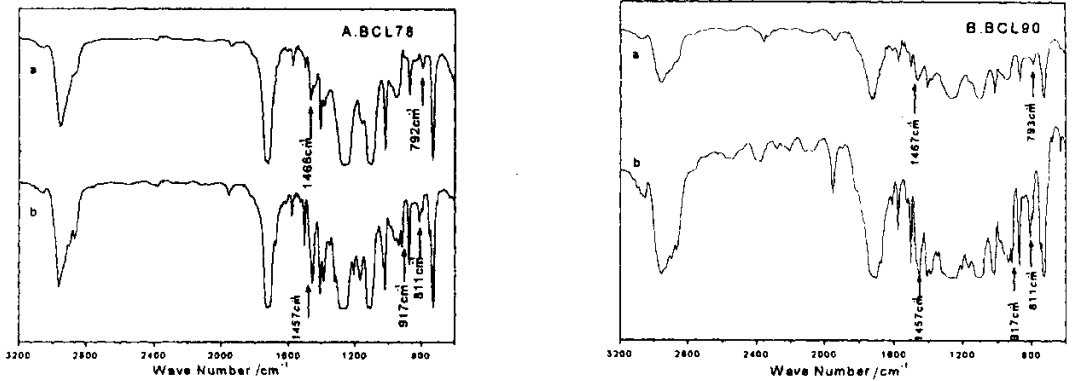


图 1 不同硬段含量共聚酯样品的红外光谱图

a. 非晶态; b. 晶态

Fig. 1 The FTIR spectra of BCL copolyesters with different hard segments

a. noncrystalline state, b. crystalline state

由 FTIR 谱图可见, PBT 的结晶峰和非晶峰在 BCL 共聚酯中同样出现。BCL90 及 BCL78 两个样品的硬段结晶峰主要在 1457 和 917 cm^{-1} , 与纯 PBT 的几乎一致, 而非晶峰则与 PBT 有一定差别, BCL90 的非晶峰位于 1467 和 943 cm^{-1} , 与纯 PBT 相比, 分别有 5 和 17 cm^{-1} 的位移; BCL78 的非晶峰位于 1466 和 947 cm^{-1} , 与纯 PBT 相比, 分别有 6 和 13 cm^{-1} 的位移。显然这是由于 PCL 链节键入带来的影响。从 PBT—PCL 共聚酯的结晶态和非晶态的红外光谱还可以发现, 共聚酯结晶以后 793 cm^{-1} 处的峰明显减弱, 同时出现了 811 cm^{-1} 处的新峰。可见, 811 cm^{-1} 处的峰是 PBT—PCL 共聚酯的结晶峰, 可以用来研究 PBT—PCL 共聚酯的结晶。

3.2 PCL 软链段的引入对 PBT 硬链段结晶熔点的影响

图 2 A 和 B 分别为纯 PBT 及不同 BT 含量的 PBT—PCL 共聚酯的 DSC 升温 and 降温曲线。玻璃化转变温度 T_g 、熔融峰温 T_m 、冷结晶温度 T_{cc} 、从熔体结晶的温度 T_{mc} 等特征转变温度, 焓值 ΔH_m 及结晶度 X_c 数据列于表 2。从图上可以清晰地看到不同硬段含量的共聚酯均只有一个玻璃化温度 T_g , 可见软硬链段的混容性比较好。从表 2 数据可见, 淬火样品的熔融温度和熔融焓随硬段的序列长度的增加而增加, 亦即随 PCL 链段含量的增加而明显降低。这表明随 BT 硬段含量(或硬段的序列长度)的增加, 软硬链段容易发生相分离, 形成结晶的微区结构。

根据 Flory 计算共聚物熔点降低的公式^[15]:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln P$$

式中, T_m^0 、 T_m 分别为结晶的单元(这里指 PBT)的均聚物和共聚物的熔点; R 为气体常数; ΔH_u 为每摩尔结晶单元的熔融热; P 为共聚物中结晶单元链的的相继增长几率。对于无规共聚物, 可以认为 $P = X_A$ 。

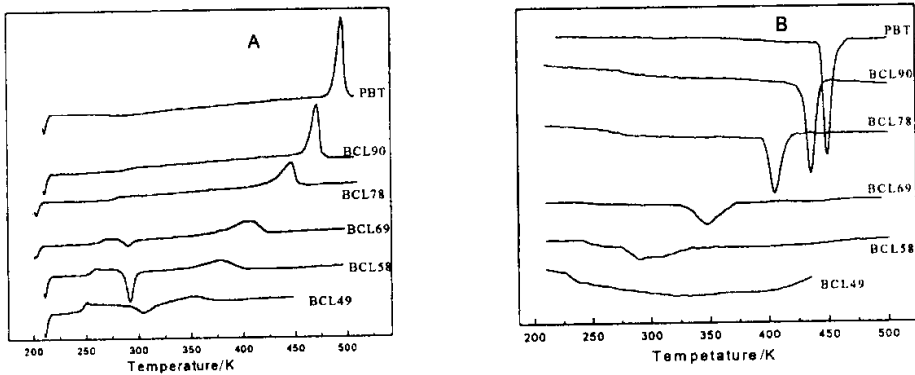


图 2 不同硬段含量共聚酯的 DSC 扫描曲线

A. 升温曲线; B. 降温曲线

Fig.2 DSC curves of PBT-PCL copolyesters with different hard segments

A. Heating thermograms, B. Cooling thermograms

表 2 PBT-PCL 共聚酯的热性质表征参数

Table 2 Thermal characteristics of PBT-PCL copolyesters

Sample	BT	T_g	T_{cc}	T_m	T_{mc}	ΔT_{sc}	$\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$	$X_c\%$
BCL49	0.34	248	305	350	—	—	8.2	—
BCL58	0.42	257	293	380	293	87	15.2	36.5
BCL69	0.53	264	289	409	350	59	17.9	38.1
BCL78	0.64	277		447	408	39	21.6	44.0
BCL90	0.84	294		473	437	36	28.4	49.8

将图 2 中对应于 PBT 的熔融峰温(熔点) $1/T_m$ 对 $\ln X_A$ 作图, 结果示于图 3。显然 PBT-PCL 共聚体系的熔点下降符合 Flory 方程。从直线的斜率可以得到 ΔH_u 的值为 16.2 kJ/mol。因此, 共聚酯中整个晶相由 PBT 链节构成, 它与由 PBT 链节及不能结晶的 CL 链节的混合组成。其 ΔH_u 的值明显低于均聚物 PBT 的 ΔH_u 值(为 31.3 kJ/mol, 用聚合物-稀释剂的方法得到)^[16], 同样证明了硬链段的结晶受到了软链段的限制和制约。共聚酯结晶熔融的变化规律也表明了 PBT-PCL 多嵌段共聚物具有一定的无规性。这与序列结构的分析结果是一致的。已完成的对共聚酯链结构的研究结果表明^[13], PBT-PCL 共聚酯中软硬链段的序列长度都不是很长, 不存在大嵌段的链段。

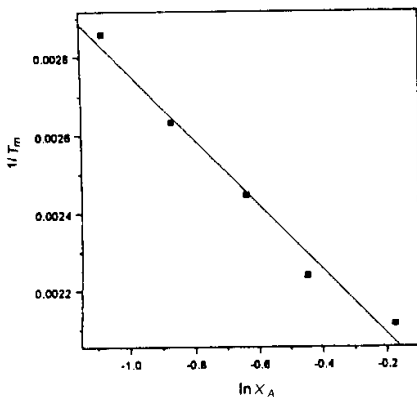


图 3 共聚酯的 $1/T_m$ 对 $\ln X_A$ 作图

Fig.3 The plot of $1/T_m$ versus $\ln X_A$

3.3 PCL 软链段的引入对 PBT 硬链段结晶能力的影响

从 DSC 谱图还可以看出,硬段含量超过 70% 的共聚酯的结晶能力较强,结晶速度较快,在淬火中全部结晶,因而在升温曲线上仅呈现熔融峰,在降温曲线上才可见其结晶峰,与纯 PBT 类似,硬段含量在 50%~70% 的共聚酯在淬火中结晶不完全,在玻璃化转变与熔融峰之间出现一个冷结晶峰。PCL 软链段对 PBT 硬段从熔体冷却结晶成核的影响,可从过冷度 $\Delta T_{sc} = (T_m - T_{mc})$ 的数据来判断。此数值越小表示结晶成核越容易。从表 2 的 ΔT_{sc} 数据来看,随着 PCL 软段含量的增加, ΔT_{sc} 逐渐增大,说明由于 CL 软段牵制, BT 硬段的聚集变得越来越困难。图 4 为不同硬段含量共聚酯的 WAXD 图。可以看出,随共聚酯中 BT 含量的增加对应于 PBT 的 2θ 角的衍射峰越尖锐,说明硬链段结晶完善程度也相应提高,但 2θ 位置不变,说明共聚酯中硬链段的晶体结构与纯 PBT 的晶体结构是相同的。

硬链段的结晶度可以通过下式计算并已列于表 2 中

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{W_h \Delta H_f^0} 100\%$$

式中, ΔH_f 为 DSC 测得的表观熔融焓, W_h 是硬段的重量含量,而 ΔH_f^0 为 $31.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [16],很明显 X_c 随软链段含量的升高而降低的。这个结果进一步证实了软链段对硬链段结晶的影响,因为结晶度是反映整体结晶能力的一个物理量。

参 考 文 献

- [1] Cheng Xiaomin, Luo Xiaolie, Ma Dezhu. *Chin. Chem. Lett.*, 1999, **10**: 593
- [2] Lilaonitkul A. *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1976, **B12**: 563
- [3] Van Bogart J W C, Gibson P E, Cooper S L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1983, **21**: 65
- [4] Zhu L L, Wegner G. *Makromol. Chem.*, 1981, **182**: 3639
- [5] Ma Dezhu, Mao Runsheng, Luo Xiaolie, et al. *Chin. J. Polym. Sci.*, 1990, **8**: 353
- [6] Li Y J, Liu J, Yang H C, et al. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1993, **31**: 853
- [7] Li F K, Hou J N, Zhu W, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **62**: 631
- [8] Luo X L, Zhang X Y, Wang M T, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **64**: 2433
- [9] Cao T, Qian R Y. *New Polym. Mater.*, 1988, **2**: 87
- [10] Sung L, Han C C. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**: 4368
- [11] Jiang S, Yu D, Ji X, et al. *Polymer*, 2000, **41**: 2041
- [12] Jiang S, Yu D, Ji X, et al. *Acta. Polym. Sinica*, 2000, **4**: 452
- [13] Cheng X M, Luo X L, Ma D Z. *J. Polym. Sci. Part A*, 1999, **37**: 3770
- [14] Holl - Moritz K, Siesler H W. *Polym. Bull.*, 1981, **4**: 165
- [15] Flory P J. *Trans. Faraday. Sci.*, 1955, **51**: 848
- [16] Kirshenbaum I. *J. Polym. Sci.*, 1965, **A-3**: 1869

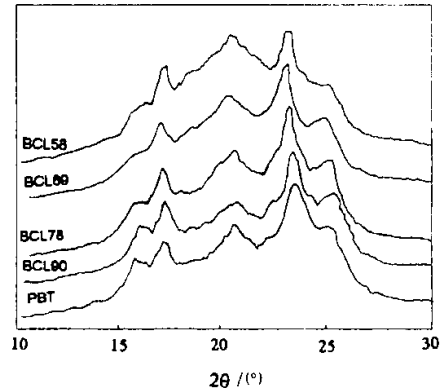


图 4 不同硬段含量共聚酯的 WAXD 图
Fig. 4 Wide-angle diffraction patterns of PBT and BCLs

The Confined Crystallization of Hard Segments in Butylene Terephthalate- ϵ -Caprolactone Segmented Copolyesters^{*}

Cheng Xiaomin^{**}, Ma Dezhu, Luo Xiaolie

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract The confined crystallization of hard segments in butylene terephthalate- ϵ -caprolactone (PBT-PCL) copolyesters were carefully investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle X-ray diffraction. Every copolyesters exhibits only one transition temperature T_g . The uncrystallized hard and soft segments form a relatively compatible amorphous phase. For those copolyesters with hard segment content higher than 50%, the hard segments can crystallize, while the soft segments can not. The soft segments confine the crystallization of hard segments. The crystallizability of hard segments increases with increasing hard segment sequence length.

Key words PBT-PCL copolyesters, Hard segment, Soft segment, Confined crystallization, Melting

^{*} This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (29674026).

^{**} To whom correspondence should be addressed, Present address: Department of Chemistry, Anhui University, Hefei, 230039, Email: xmcheng@ahu.edu.cn