

共聚聚醚酯酰胺的多重转变及其相态结构

李 光^{a*}, Gaymans R J^b, 杨胜林^a, 江建明^a

(a. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051 ;

b. 荷兰特文特大学化学工程系, 恩斯赫特, 7500AE, 荷兰)

摘 要 : 以自行合成的 N,N'-双(对甲酯基苯甲酰)丁二胺(T4T)为硬段,市售平均分子质量为 1000 的聚氧丁撑(PTMO₁₀₀₀)和 1,5-戊二醇(PDO)的混合体系为软段,制备出了 PTMO₁₀₀₀/PDO 不同摩尔比的一系列共聚聚醚酯酰胺(T4T-PTMO₁₀₀₀/PDO)。应用 H¹-NMR 分析了单体 T4T 的化学组成及纯度,用差示扫描量热法(DSC)、动态力学分析(DMA)研究了共聚物的熔融转变及玻璃化转变,发现当 PDO 含量超过 40% 摩尔分数时,共聚物显示出两个玻璃化转变和两个熔融转变,并且两个玻璃化转变温度均不随组成的改变而变化,而熔点则随 PDO 含量的增加而逐渐提高。由此认为,共聚物中存在两个完全分离的无定形相区和两个具有不同结晶结构的结晶相区。另外,推断有一些 PDO 链以邻近折叠(adjacent re-entry)的形态位于结晶相的边缘。

关键词 : 聚醚酯酰胺;玻璃化转变;熔融转变;相态结构

中图分类号:O631.1+1 文献标识码:A

The Morphological Structure and Multiphase Transitions of Segmented Polyesteramide

Li Guang^a, Gaymans R J^b, Yang Shenlin^a, Jiang Jianming^a

(a. State Key Lab. for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051 ;

b. Department of Chemical Technology, University of Twente, P. O. Box217, 7500 AE, Enschede, The Netherlands)

Abstract Segmented polyesteramides have been synthesized from N,N'-bis(p-carbomethoxybenzoy)butanediamine(T4T) as crystalline segments and mixture of poly(tetramethylene oxide) with the average molecular weight 1000(PTMO₁₀₀₀) and 1,5-pentanediol(PDO) as soft segments. The polymerization was carried out in the melt at 250°C for 1~2 h while vacuum was applied. The chemical composition of the copolymer was measured by H¹-NMR. The melting behavior of the copolymers was studied by the differential scanning calorimeter. The dynamic mechanical properties were investigated on injection moulded bars by means of dynamic mechanical analysis. It was found that the copolymers with more than 40% molar ratio PDO showed two glass transition temperatures and two melting temperatures. The glass transition temperatures are independent of composition, and thus two fully phase-separated amorphous phases are present. The melting temperatures change with PDO content. The amount of PDO has an effect on both T_{mA} and T_{mB}. T_{mA} is attributed to the lamella consisting of extended T4T segments, while T_{mB} results from the much thicker lamella consisting of both extended T4T and PDO segments. It is also possible that some PDO is present in the interphase as adjacent re-entry groups. So the resultant copolymer shows that a complex system, two crystalline phases, two amorphous phases and an interphase are involved in the copolymer. The undercooling for these copolymers is small, which means that these segmented copolymers crystallize fast.

Keywords Polyesteramides , Melting behavior , Glass transition , Morphological structure

1 引 言

交替聚酯酰胺是一类结构规整的嵌段聚合物,它同时拥有聚酯和聚酰胺的优良性能^[1,2],尤其是以均一链长的 N,N'-双(对甲酯基苯甲酰)丁二胺(T4T)为硬段的聚酯酰胺更受到关注. Gaymans 研究了以均一链长 T4T 为硬段、平均分子质量为 250~2900 的聚氧丁撑(PTMO_{250~2900})的聚醚酯酰胺^[2],发现聚合物的 T_g 和 T_m 均随软段链长的增加而下降. 当 PTMO 平均分子质量大于 1000 时, T_g 远低于室温(-65℃), 熔点也降至 150℃ 左右, 呈现热塑性弹性体特征. 同时还具有相分离明显、高弹态的模量随温度变化小等均一链长硬段的嵌段聚合物的特征^[3]. 当 T4T 与短链二元醇, 如乙二醇、丁二醇、戊二醇共聚时, 共聚物显示出较高的玻璃化转变(100~200℃)和较高的熔点(240~280℃)^[4], 可以作为工程塑料的原料. 以 T6T 为硬段, PTMO₁₀₀₀ 和 1,6-己二醇混合体系为软段的共聚物则显示出两个熔点的存在^[5].

本工作以均一链长的 T4T 为硬段, PTMO₁₀₀₀ 和 1,5-戊二醇(PDO)混合体系为软段, 制备出了一系列 PTMO₁₀₀₀/PDO 比例不同的共聚物, 记为 T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO). 应用 H¹-NMR 分析了共聚物的化学组成, 应用差示扫描量热法(DSC)、动态力学分析(DMA)研究了共聚物的多重玻璃化转变、多重熔融转变以及可能具有的相态结构.

2 实 验

2.1 材 料

对苯二甲酸二甲酯(DMT), 1,4-丁二胺, 平均分子质量为 1000 的聚氧丁撑(PTMO₁₀₀₀), 1,5-戊二醇(PDO). 以上均为市售商品, 分析纯级.

2.2 T4T 的合成

以 DMT 和 1,4-丁二胺为原料, 以苯和甲醇为溶剂合成 T4T^[6].

2.3 聚 合

在 250 mL 钢制圆柱形反应器中聚合 T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO), 其中以 PTMO₁₀₀₀/PDO = 80/20 为例. 将 18.56 g T4T、36 g PTMO₁₀₀₀、0.112 g(过量 20%) PDO 添加到反应器中, 再加入适量钛酸丁酯催化剂. 加热到 170℃, 0.5 h 后, 逐步升温至

220℃, 有甲醇馏出, 缓慢建立真空, 待甲醇基本馏完后升温至 250℃, 并提高真空度至 500~800 Pa 维持 30~60 min, 最后达 50~80 Pa 时保持 60~90 min, 冷却后出料.

2.4 粘度测试

以苯酚和四氯化乙烷(50/50 摩尔比)为溶剂, 配制 0.1 g/dL 的溶液, 使用乌氏粘度计, 在 25℃ 恒温水浴中测纯溶剂和溶液的流动时间 t 和 t_0 , 按下式计算对数粘数(c 为溶液浓度):

$$\eta = \frac{1}{c} \ln \frac{t}{t_0}$$

2.5 质谱核磁共振(H¹-NMR)

Bruker 公司 AM-300 核磁共振仪, 氘带三氟乙酸为溶剂.

2.6 差示扫描量热法(DSC)

利用 Perkin Elmer DSC7 型仪器. 称取 3~10 mg 干燥试样, 在氮气气氛下, 先以 20℃/min 升温至 300℃, 保温 2 min, 以同样速率降至室温, 再以同样速率升温至 300℃. 降温过程的结晶放热峰对应的温度记为 T_c , 第二次升温过程的熔融峰对应的温度记为 T_m .

2.7 动态力学分析(DMA)

应用 A Myrenne ATM3 扭变动态力学仪, 将注塑得到的 50 mm 长、7~8 mm 宽、2 mm 厚的样条固定在仪器上的样品夹上. 测试条件: 升温速率 1.8℃/min, 频率 1 Hz.

3 结果与讨论

3.1 单体 T4T 及共聚物的化学结构分析

图 1 为 T4T 的化学结构及其 H¹-NMR 图谱. 各质子的标识也在图中, 质子 1 和质子 2 的峰面积可视为单体纯度. 因为若有未反应的 DMT, 势必导致质子 1 的峰面积增大, 若有齐聚物生成, 与酰胺键相连的质子(质子 2)将增多. 由图 1 可见两质子峰面积比十分接近 1, 说明单体纯度很高, 从而保证了硬段链长的均一分布.

共聚物的分子链结构包括图 2 所示的两种连接. 本工作通过改变 PTMO/PDO 的比例, 共合成出了 8 个共聚物(表 1). 从外观看, 当 PTMO₁₀₀₀ 含量高时, 聚合物比较透明, 几乎是白色, 有弹性. 随 PDO 含量的增加, 聚合物色泽变深, 呈象牙白色, 弹性逐

步消失,变得不透明.对聚合物进行粘度测试的结果也列于表 1.软段平均分子量的计算是按 PTMO 和 PDO 各自摩尔分数乘以各自分子量的加和.硬段的质量分数是聚合物中硬段 T4T 的质量占聚合物总质量的百分比.其他数据为 DSC 及 DMA 分析结果.

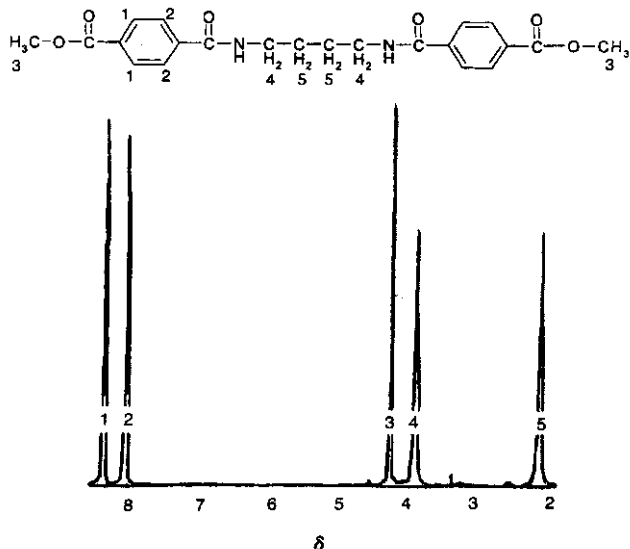


图 1 单体 T4T 的化学结构及其 H^1 -NMR 谱图

Fig.1 The chemical structure and H^1 -NMR of T4T

3.2 共聚物的动态热机械性能

图 3、图 4 是 T4T-PTMO₁₀₀₀/PDO 当 PTMO₁₀₀₀/PDO 从 100/0 至 0/100 时各试样的贮能模量(G')和损耗模量(G'')的温度图谱.当 PTMO₁₀₀₀/PDO 为 100/0 和 0/100 时即分别为 T4T-PTMO₁₀₀₀ 和 T4T-PDO 聚合物,他们分别在 -67 和 120°C 显示出一个尖锐的玻璃化转变,与 Gaymans 的 T4T-PTMO₂₅₀₋₂₉₀₀ 当 PTMO 分子量为 1000 时和 Serrano 的 T4T-PDO 的玻璃化转变温度完全一致^[2,4].T4T-PTMO₁₀₀₀ 显示出典型的热塑性弹性体的特征,除 T_g 远低于室温外,在室温下的模量也较低.而 T4T-PDO 则是半结晶的工程塑料,具有高的 T_g 和较高的模量.对于 PTMO₁₀₀₀/PDO 为 40/60, 20/80 的 T4T-PTMO₁₀₀₀/PDO 共聚物除位于 -67°C 的玻璃化转变外,在 120°C 也出现了一个玻璃化转变,而且两个玻璃化转变温度均不随组成的改变而改变.这与 T4T-PTMO₂₅₀₋₂₉₀₀ 系列聚合物的玻璃化转变温度随 PTMO 链长的增大而降低的规律^[7]不一致(见图 5).共聚物呈现两个玻璃化转变意味着在共聚物的聚集态中有两个完全分离的无定形相的存在. T_{gA} 为 -67°C 对

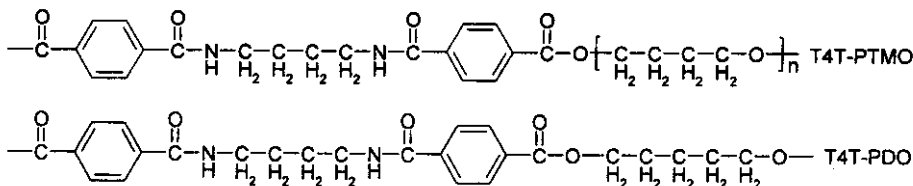


图 2 T4T-(PTMO/PDO)共聚物的化学组成

Fig.2 Chemical composition and H^1 -NMR of T4T-(PTMO/PDO) copolymer

表 1 T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO)共聚物的特征数据

Table 1 The data of T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) copolymers

PTMO/PDO Mol ratio	Viscosity /(dL/g)	Av. Mn of soft block	Wt of hard block	$T_{m A}$ / $^\circ\text{C}$	$T_{m B}$ / $^\circ\text{C}$	$T_{c A}$ / $^\circ\text{C}$	$T_{c B}$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m A}$ /(J/g)	$\Delta H_{m B}$ /(J/g)	$T_{g A}$ / $^\circ\text{C}$	$T_{g B}$ / $^\circ\text{C}$	G'/MPa 25 $^\circ\text{C}$
100/0 ^[2]	1.18	1000	0.292	153		137		27		-65		65
100/0	0.98	1000	0.292	152		138		26		-67		55
95/5	0.93	955	0.302	148		141		28		-67		55
90/10	0.70	910	0.312	153		144		16		-67		55
80/20	0.66	820	0.334	158		146		20		-67		63
60/40	0.62	641	0.391	170	230	152	225	11	5.4	-66		89
40/60	0.54	462	0.471	175	242	159	247	7.4	18	-68	120	193
20/80	0.34	283	0.593	182	258	154	236	5.9	27	-67	120	365
0/100	0.33	104	0.798		274		260		41		120	
0/100 ^[4]	1.05	104	0.798		276		262		40		121	1087

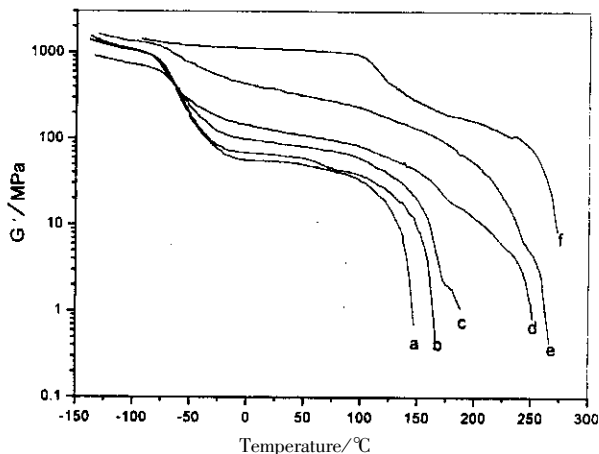


图 3 具有不同 PTMO₁₀₀₀/PDO 比例的共聚物的储能模量 (G') 与温度的关系

Fig. 3 The storage moduli G' of copolymers with different PTMO₁₀₀₀/PDO vs. temperature

a. 100/0, b. 80/20, c. 60/40, d. 40/60, e. 20/80, f. 0/100

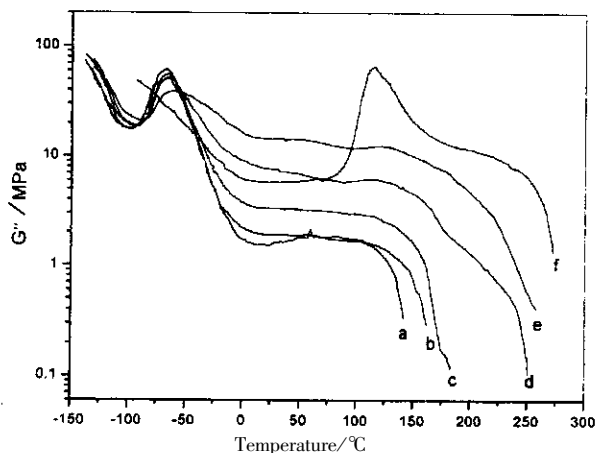


图 4 具有不同 PTMO₁₀₀₀/PDO 比例的共聚物的损耗模量 (G'') 与温度的关系

Fig. 4 The loss moduli G'' of copolymers with different PTMO₁₀₀₀/PDO vs. temperature

a. 100/0, b. 80/20, c. 60/40, d. 40/60, e. 20/80, f. 0/100

应的无定形相区应该与 T4T-PTMO₁₀₀₀ 聚合物的无定形区相同,即主要由 PTMO₁₀₀₀ 分子链构成,而 $T_{g,B}$ 为 120°C 则归因于未结晶的 PDO 链构成的无定形区,它与 Serrano 报道的 T4T-PDO 聚合物中的无定形区组成^[4]相同。值得注意的是几乎没有 PDO 链在 PTMO 的无定形区内,也几乎没有 PTMO 链在 PDO 的无定形区内。否则两个 T_g 都将会随 PTMO/PDO 比例不同而改变。这与 PBT-PTMO₁₀₀₀ 聚合物的 T_g 随 PBT 含量的变化而变化的现象^[8]不一致,在 PBT-

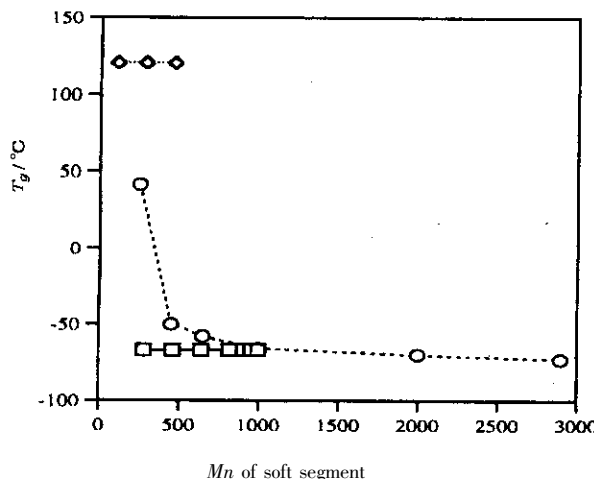


图 5 共聚物的玻璃化转变温度 T_g 与软段的平均数均分子质量的关系

Fig. 5 The relationship between T_g and average M_n of soft segment

- The $T_{g,A}$ of T4T-PTMO₁₀₀₀/PDO,
- ◇ The $T_{g,B}$ of T4T-PTMO₁₀₀₀/PDO,
- The T_g of T4T-PTMO₂₅₀₋₂₉₀₀^[2].

PTMO₁₀₀₀ 聚合物的无定形区内存在着 PBT 链。

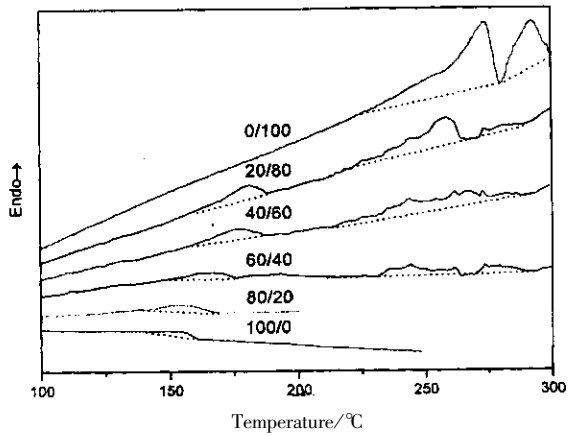
从图 3 还可发现,储能模量 (G') 在整个所测量的温度范围内随 PDO 摩尔含量的增加而提高,这是容易理解的,因为,可结晶的 T4T 链节的质量分数随 PDO 摩尔含量增加而提高了。

3.3 共聚物的熔融与结晶

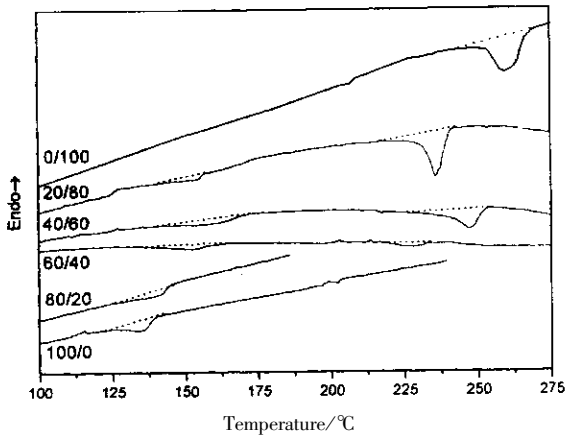
图 6 为 T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 共聚物的 DSC 熔融曲线和降温过程的结晶放热曲线。随 PDO 含量的增加,聚合物显出两个熔融峰(其中高温区还呈现了熔融双峰);冷却过程也出现了对应的两个结晶峰。当 PDO 大于 40% (摩尔比) 时,高温段的熔融峰愈加明显,结晶峰也更加突出。而且过冷度 ($T_m - T_c$) 小于 20°C,说明此类聚合物具有较快的结晶速率。各试样的熔融转变温度 T_m 、结晶温度 T_c 以及熔融热焓均列于表 1。

图 7 是聚合物的两个熔点随其中硬段 (T4T) 质量分数的变化趋势。可以看出, T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 的低熔点 $T_{m,A}$ 随 T4T 质量分数的变化与 T4T-PTMO₁₀₀₀ 聚合物的熔点随 T4T 质量分数的变化规律一致,且数值也基本相等。可以推断, T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 中 $T_{m,A}$ 对应的结晶相与 T4T-PTMO₁₀₀₀ 中的结晶相相同。在 T4T-PTMO₂₅₀₋₂₉₀₀ 中由均一链长的硬段 T4T 相互聚集形成的片晶结构已被通过由 RuO₄ 染色后的试样进行 TEM 观察得到证

实^[7]. 片晶的厚度即为均一的 T4T 链长. 在本体系中, $T_{m,A}$ 随 PDO 含量增加而提高是一显而易见的事实.



a. Heating



b. Cooling

图 6 共聚物在升温 and 冷却过程的 DSC 曲线

Fig. 6 The DSC curves of the T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) copolymers

前已述及 PDO 不存在于 PTMO 无定形相中, 但也不应该存在于 $T_{m,A}$ 对应的由 T4T 相互聚集形成的片晶结构中, 若 PDO 在片晶结构中, 则会因片晶厚度的增加而使熔点 ($T_{m,A}$) 大幅度提高 (即应大于图 7 中的 T4T-PTMO₂₅₀₋₂₉₀₀ 的熔点^[2]), 而事实并非如此. 因此, 最合理的推断是 PDO 存在于由 T4T 聚集构成的片晶的边缘, 以邻近折叠 (adjacent re-entry) 的形式存在. 由此减少了每个片晶周围 PTMO 链的密度, 由 PTMO 链对片晶所产生的“溶剂化”作用由此被削弱, 这应该是 $T_{m,A}$ 随 PDO 含量的增加而提高的原由. 但在 T6T-(PTMO₁₀₀₀/HDO) 共聚物中, 低熔点几乎不随 HDO 含量的变化而变化^[5]. Eisenbach 在对聚氨酯的结晶结构的研究中发现^[9], 当两硬段

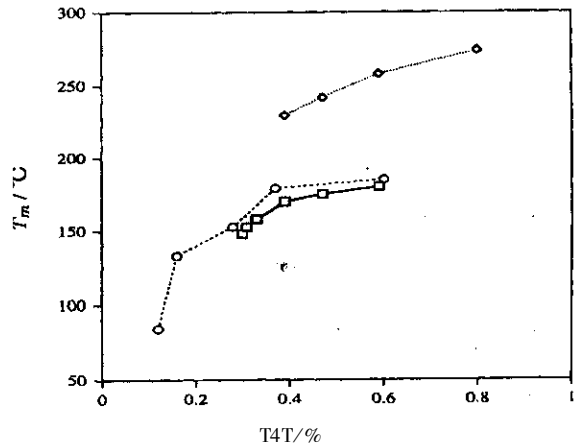


图 7 共聚物的熔点与 T4T 质量分数的关系

Fig. 7 Melting points vs. mass content of T4T in the copolymers

- $T_{m,A}$ of T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO),
- ◇ $T_{m,B}$ of T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO),
- T_m of T4T-PTMO₂₅₀₋₂₉₀₀^[2].

之间的链节长度适当时可形成这种邻近折叠的结构. 通过计算机模拟发现, 当两硬段之间的链节长度为 5 个亚甲基的长度 (如戊二醇) 时, 形成的邻近折叠结构的张力最小, 所以 HDO 不易邻近折叠.

T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 中的高熔点 $T_{m,B}$ 的变化趋势也是随 PDO 含量的增加而逐渐逼近 T4T-PDO 聚合物的熔点. Serrano 通过对固体 NMR-H¹ 的研究发现, 在 T4T-PDO 中, 结晶结构是由一个 PDO 链节连接两个 T4T 链节构成的片晶结构^[4], 如图 8D 区所示. 在本体系中, 也只有在 PDO 含量较高时才出现第二个高熔点, 而且可以理解图 8D 区结晶结构的完善程度、质量分数都将随 PDO 含量的增加而增加. 这正是 $T_{m,B}$ 随 PDO 含量的增加而提高的原由.

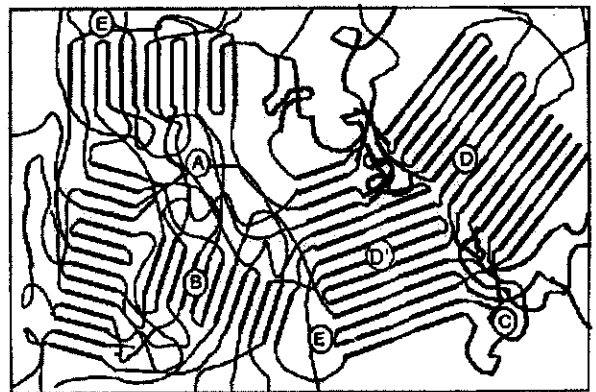


图 8 T4T-(PTMO/PDO) 共聚物的相态结构

Fig. 8 Model of morphology of T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) copolymer

从图 6 还可发现, T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 共聚物的高熔点 T_{mB} 出现熔融双峰, 这在很多半结晶聚合物如聚酰胺、聚酯中都能发现. 有作者认为熔融双峰是由不同的晶体尺寸(片晶厚度)造成的^[10]. 对 T4T/PDO 聚合物进行 DSC 测试发现, 随升温速率的提高双峰会逐渐消失而变成单峰^[4]. 不完善的晶体(如图 8 中 D') 熔融后立即又结晶形成更大、更完善的晶体, 他们于更高的温度下再熔融这一过程在升温速率高时比较难以实现.

3.4 相态结构

由 DMA 的分析结果得出 T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 共聚物具有两个玻璃化转变温度, 而且它们是恒定的, 不随共聚物组成的改变(PDO 含量的变化)而改变. 这说明在共聚物中有两个完全分离的无定形区的存在. 同样地 DSC 的结果也显示了 T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 共聚物有两个相差甚远的熔融温度(T_{mA} 、 T_{mB}), 所以对应有两个独立的结晶相的存在. T4T-(PTMO₁₀₀₀/PDO) 共聚物可能的相态结构如图 8 所示. 其中 A 是由 PTMO₁₀₀₀ 分子链构成的无定形区, 与 T_{gA} 对应, 它几乎不含 PDO 和 T4T 链节; B 是均一链长的 T4T 构成的结晶相, 片晶的厚度为 T4T 的链长, 它对应 T_{mA} ; C 是 T4T-PDO 聚合物的无定形相, 它几乎不含 PTMO₁₀₀₀ 分子链, 对应 T_{gB} ; D'、D 是 T4T-PDO 聚合物的结晶相, 其中 PDO 参与

了结晶, 片晶的厚度为一个 PDO 连接两个 T4T 的链长, 它对应于 T_{mB} ; E 是处于晶体的边缘, 以邻近折叠形式存在的 PDO 链, 它可能位于由 T4T 构成的片晶边缘, 也可能位于由 T4T-PDO 构成的片晶边缘.

参 考 文 献

- [1] Manzini G, Crescenzi V, Ciana A. *European Polymer Journal*, 1973, **9**:941
- [2] Gaymans R J, De Haan J L. *Polymer*, 1993, **34**:4360
- [3] Eisenhower C D, Baumgartner M, Gunter C. *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity*, Edited by Las J, Mark Twain J E. Plenum Publishing Corporation, 1987. 51
- [4] Serrano P J, Ph. D thesis, University of Twente, The Netherlands, 1996. 40:105
- [5] Sorta E, and Dello Fortuna G. *Polymer*, 1980, **21**:728
- [6] Li Guang. *Journal of China Textile University*, 1997, **14**:18
- [7] Van Hutten P F, Mangnus R M, Gaymans R J. *Polymer*, 1993, **34**:4193
- [8] Gaymans R J, De Haan J L, Van Nieuwenhuize O. *J. Polymer Science : A, Polymer Chemistry*, 1993, **31**:575
- [9] Eisenbach C D, Heinemann T, Ribbe A, Stadler E, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 202/203, 1992. 221
- [10] Nichols M E and Robertson R E. *J. Polymer Science : B, Polymer Physics*, 1992, **30**:305