

# 二氧化碳-环氧丙烷共聚物/乙基纤维素共混物的研究

张志豪 张宏放 莫志深\* 于黎 赵晓江 王献红

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 用 DSC, TGA, WAXD 和 SEM 研究了溶液浇注制备马来酸酐封端的聚亚丙基碳酸酯/乙基纤维素共混物 (MAPP/EC) 的相容性、热稳定性、聚集态结构和形态。共混物存在单一玻璃化温度揭示 MAPP 和 EC 在非晶区相容。富 EC 共混物的固相-液晶相转变温度和液晶相-各向同性态转变温度和转变焓均随 EC 含量增加而增加。在 MAPP 中混入 EC, 热分解温度提高, 特别是质量比为 90:10 的 MAPP/EC 共混物热分解温度增加在富 MAPP 共混物中最明显。在胆甾型液晶 EC 中混入 MAPP, EC 的 2 个峰向大 Bragg 角方向移动, 使晶相聚合物层间距及链间距变小; 结晶相微晶尺寸增大, 非晶相尺寸减小, 共混物堆砌更紧密。

**关键词** 马来酸酐封端的聚亚丙基碳酸酯, 乙基纤维素, 共混物, 热致液晶性, 热稳定性

中图分类号: O632

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)11-1027-05

1969 年井上祥平等<sup>[1]</sup>首先用有机锌催化剂在相对温和条件下合成了 CO<sub>2</sub> 与环氧化物的交替共聚物脂肪族聚碳酸酯后, Kuran, Dixon, 陈立班, 沈之荃和 Tan<sup>[2-6]</sup>等对该领域进行了大量研究工作。我们用催化剂利用率为 85 kg/mol 的稀土三元催化体系合成了高交替程度、数均分子量在 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> 以上、重均分子量超过 50<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>、CO<sub>2</sub> 质量分数为 40% 的聚亚丙基碳酸酯 (PPC) 共聚物<sup>[7]</sup>。根据国家环境局检测, 这种 PPC 可完全生物降解。主要用于一次性包装材料、一次性餐具和板材等, 但其玻璃化温度较低、不结晶而且耐热性较差。用马来酸酐封端聚亚丙基碳酸酯 (MAPP) 可提高 PPC 热稳定性<sup>[3]</sup>。

乙基纤维素 (EC) 是一种半刚性热致性液晶, 乙基赋予 EC 侧链柔性、溶致性和热致性; 葡萄糖单元赋予 EC 耐热性和半刚性。EC 同结晶聚合物例如 PP 尼龙 1010 和 PHB<sup>[8]</sup> 共混的研究已见报道, 少量文献也曾报道非晶聚合物/乙基纤维素共混物的研究<sup>[9,10]</sup>。尽管开展了一些脂肪族聚碳酸酯共混物的研究<sup>[11]</sup>, 但对脂肪族聚碳酸酯/乙基纤维素共混物的研究尚未见报道。本文用 DSC, TGA, WAXD 和 SEM 研究 MAPP/EC 共混物的相容性、热致液晶性、聚集态结构和形态结构, 期望提高 MAPP 的玻璃化温度和热稳定性, 扩大应用范围。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

原始聚亚丙基碳酸酯 (PPC): 采用稀土三元催化体系合成<sup>[7]</sup>, GPC 测定其数均分子量  $M_n$  为 10.9<sup>4</sup>~10<sup>4</sup>, 重均分子量  $M_w$  为 178.86<sup>4</sup>~10<sup>4</sup>。乙基纤维素 (EC): 粘度约 0.2 Pa·s, Roth 进口分装, <sup>1</sup>H NMR 测得其取代度为 2.47, GPC 测定其数均分子量  $M_n$  为 6.68<sup>4</sup>~10<sup>4</sup>, 重均分子量  $M_w$  为 64.58<sup>4</sup>~10<sup>4</sup>。顺丁烯二酸酐 (MA), 北京化工厂, 分析纯。其余溶剂均为分析纯。

### 1.2 PPC 的封端

在 PPC 的氯仿溶液中加入马来酸酐, 搅拌反应一定时间, 再缓慢加入甲醇沉淀, 用乙醇浸泡洗涤。沉淀物再经 2 次丙酮溶解、甲醇沉淀处理, 浸入乙醇中洗净残余封端剂。室温下挥发溶剂, 真空干燥至恒重, 得顺丁烯二酸酐封端的聚亚丙基碳酸酯 (MAPP)。GPC 测定其数均分子量  $M_n$  为 10.9<sup>4</sup>~10<sup>4</sup>, 重均分子量  $M_w$  为 110.43<sup>4</sup>~10<sup>4</sup>。<sup>1</sup>H NMR 测定其交替程度为 99%。

### 1.3 共混样品的制备及表征

将二氯甲烷分别加入 MAPP 和 EC 中, 室温下溶解, 制成含 0.3 g/mL 的溶液。然后将 MAPP



变和液晶相 各向同性态转变数据列于表 1 由表 1 可见, M APPC/EC 共混物存在单一玻璃化转变, 并

表 1 DSC 测定的 M APPC EC 和 M APPC/EC 共混物加热扫描时的热性能

Table 1 Thermal properties of M APPC, EC and M APPC/EC blends in the heating runs from DSC measurements

$m(\text{M APPC}) : m(\text{EC})$		Glass transition		Solid phase-mesophasic transition			Mesophas e-isotropic phase transition		
		$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p / (\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$T_{\text{CN}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{CN, B}} / (\text{J g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{CN, EC}} / (\text{J g}^{-1})$	$T_{\text{Ni}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{Ni, B}} / (\text{J g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{Ni, EC}} / (\text{J g}^{-1})$
100	0	27.7	0.47	-	-	-	-	-	-
90	10	33.7	0.54	-	-	-	-	-	-
70	30	35.8	0.31	-	-	-	-	-	-
50	50	39.5	0.30	-	-	-	134.2	0.25	0.50
30	70	43.4	0.19	126.4	0.24	0.344	178.6	3.43	4.89
10	90	44.1	0.15	127.7	0.73	0.815	179.8	3.74	3.60
0	100	57.1	0.43	136.0	0.55	0.553	191.7	5.65	5.65

$\Delta H_{\text{CN, B}}, \Delta H_{\text{CN, EC}}$ : transition enthalpy of blend and EC at solid phase-mesophasic transition temperature  $T_{\text{CN}}$ , respectively;  $\Delta H_{\text{Ni, B}}, \Delta H_{\text{Ni, EC}}$ : transition enthalpy of blends and EC at mesophas e-isotropic phase transition temperature  $T_{\text{Ni}}$ , respectively.

且玻璃化温度随着 EC 含量增加而增加, 表示 M APPC 和 EC 在非晶区相容。共混物玻璃化转变时热容变化  $\Delta C_p$  随着 EC 含量增加趋于减小。在 M APPC/EC 共混物中 EC 含量高于 30% 时, 其 DSC 曲线(图 2) 显示有明显的 EC 液晶相出现, 且共混物的固相-液晶相转变温度  $T_{\text{CN}}$  和转变焓  $\Delta H_{\text{CN, B}}$ , 液晶相-各向同性态转变温度  $T_{\text{Ni}}$  和转变焓  $\Delta H_{\text{Ni, B}}$  均随着 EC 含量增加而增加。

### 2.3 TGA

从图 3 所示的 2 条热失重曲线可以得出, 封端 M APPC 样品和原始 PPC 样品在质量损失为 5% 时的温度分别为 235.4 和 146.0  $^\circ\text{C}$ , 质量损失为 95% 时的温度分别是 284.0 和 254.4  $^\circ\text{C}$ 。由于封端限制了  $\text{CO}_2$  从主链上脱落的断链降解过程, 有效阻碍了随后发生的拉链降解, 提高了热稳定性。

从 M APPC EC 和 M APPC/EC 共混物的 TGA 曲线得到质量损失为 5%、50% 和 95% 时的热分解温度和在 400  $^\circ\text{C}$  时的残留分率, 列于表 2。M APPC 质量损失为 5% 和 95% 时的分解温度分别是 235.2 和 302.8  $^\circ\text{C}$ , 在 400  $^\circ\text{C}$  时的残留分率为 0.24%; EC 的该 3 个数据分别是 315.7  $^\circ\text{C}$ 、453.7  $^\circ\text{C}$  和 7.24%。与纯 M APPC 比较, 质量比为 90:10 的 M APPC/EC 共混物质量损失为 5% 时的温度增加了 18  $^\circ\text{C}$ , 质量比为 70:30 和 50:50 的 M APPC/EC 共混物分别增加了 22.6 和 25.3  $^\circ\text{C}$ 。在富 M APPC 共混物中, EC 含量每增加 10%, 质量损失为 5% 时的温度增加值以质量比为 90:10 的 M APPC/EC 共混物为最大。同时共混物中质量损失为 95% 时的温度和 400  $^\circ\text{C}$  时的质量残留分率随着 EC 含量增加而增加; 质量损失为 50% 时的温度随 EC 含量增加趋于增加。这表明随 EC 含量增加, 共混物的热稳定性增加。

表 2 M APPC/EC 共混物的热失重结果

Table 2 Thermogravimetric results of M APPC/EC blends

$m(\text{M APPC}) : m(\text{EC})$	5% mass loss / $^\circ\text{C}$	50% mass loss / $^\circ\text{C}$	95% mass loss / $^\circ\text{C}$	Char yield at 400 $^\circ\text{C}$ / %
100:0	235.2	276.1	302.8	0.24
90:10	253.2	275.4	319.1	0.94
70:30	257.8	270.7	359.5	0.87
50:50	260.5	280.3	342.7	1.70
30:70	278.3	355.6	413.0	5.73
10:90	282.4	349.2	417.2	5.99
0:100	315.7	364.7	453.7	7.24

### 2.4 WAXD

由图 4 M APPC EC 和 M APPC/EC 共混物的 WAXD 曲线的峰位, 可求得结晶相层间距  $d_M$ , 微晶尺寸  $L_M$  和聚合物链间距  $d_A$ , 非晶相尺寸  $L_A$  列于表 3。M APPC 的 X 射线衍射在  $2\theta_A = 20.5^\circ$  有 1 个非晶态的宽峰, 相应于分子链间距 0.434 nm, 常温下 EC 的 X 射线衍射在  $2\theta_M = 8.9^\circ$  和  $2\theta_A = 19.3^\circ$  有 2 个峰, 分别相应于胆甾型液晶中介晶相层间距<sup>[14]</sup> 0.986 nm 和聚合物链间距<sup>[14]</sup> 0.459 nm。在胆甾型液晶 EC 中, 随着共混物中 M APPC 量增加, 由于两相相互作用, 表征 EC 的 2 个峰向大 Bragg 角方向移动, 导致介晶相层间距  $d_M$  和聚合物链间距  $d_A$  变小; 同时介晶相微晶尺寸  $L_M$  增大, 非晶相尺寸  $L_A$  减小, 这

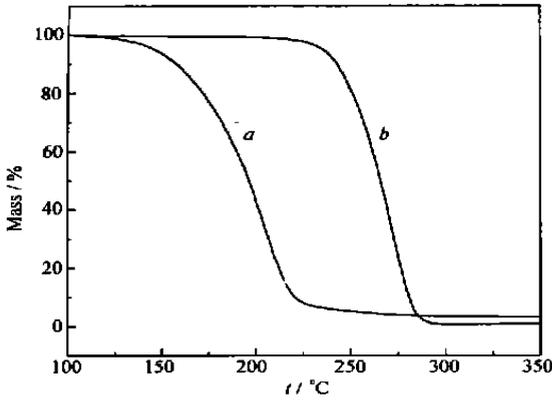


图 3 PPC和 M APPC的热失重曲线

Fig. 3 TG curves of (a) PPC and (b) M APPC

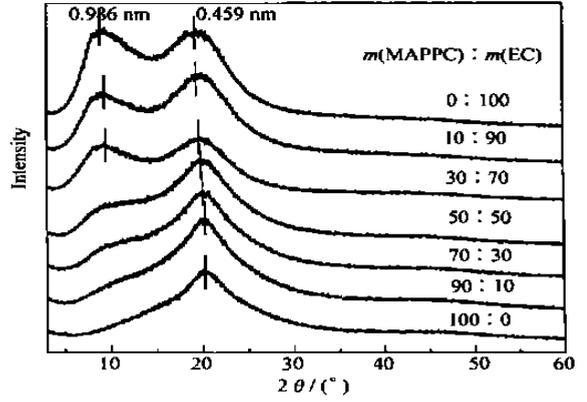


图 4 室温下 M APPC/EC共混物的 X射线衍射图

Fig. 4 XRD patterns of M APPC/EC blends at room temperature

表明共混物堆砌更紧密。这种现象与聚乙烯基吡啶/乙基纤维素共混物膜<sup>[10]</sup>类似。

表 3 M APPC/EC共混物的 WAXD分析

Table 3 WAXD analysis of M APPC/EC blends

$m(\text{M APPC}) : m(\text{EC})$	Lower Angle Region				Higher Angle Region		
	$2\theta_M / (^\circ)$	$d_M / \text{nm}$	$L_M / \text{nm}$	$2\theta_A / (^\circ)$	$d_A / \text{nm}$	$L_A / \text{nm}$	
100 : 0	—	—	—	20.5	0.434	1.181	
90 : 10	12.3	0.720	—	20.1	0.442	1.184	
70 : 30	11.2	0.783	—	19.9	0.446	1.262	
50 : 50	9.6	0.921	3.161	19.9	0.446	1.379	
30 : 70	9.5	0.933	3.023	19.7	0.449	1.404	
10 : 90	9.4	0.938	2.354	19.5	0.454	1.457	
0 : 100	8.9	0.986	1.092	—	—	—	

$d_M$ : distance between layers of ordered polymer chains in the mesophase region;  $d_A$ : distance between polymer chains in the amorphous region;  $L_M$ : mesophase size;  $L_A$ : dimension of non-crystalline region.

### 2.5 SEM

共混物膜脆断面的 SEM 照片见图 5,微观上 M APPC和 EC之间存在一定程度的相分离,在质量比为 50 : 50的 M APPC/EC共混物中尤为明显(图 5b)。在质量比为 90 : 10的 M APPC/EC共混物中, EC的粒子( $5\mu\text{m}$ 左右)均匀分布在 M APPC的基质中(图 5a);而在质量比为 10 : 90的 M APPC/EC共混物中, M APPC呈椭球粒子分散在 EC基质中,尺寸为  $5\mu\text{m}$ 左右(图 5c)。在质量比为 50 : 50的

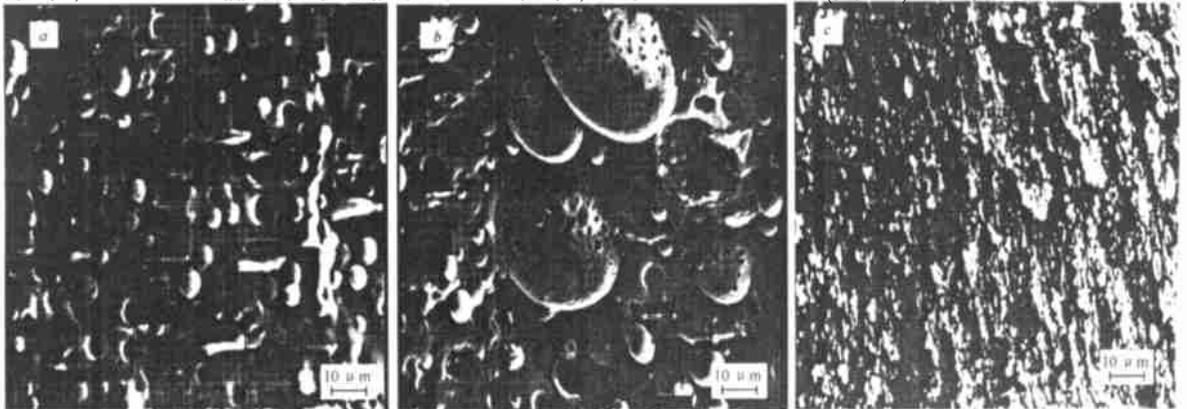


图 5 M APPC/EC共混物脆断面的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM micrographs of the fractured surfaces of M APPC/EC blends

$m(\text{M APPC}) : m(\text{EC})$ : a. 90 : 10; b. 50 : 50; c. 10 : 90

M APPC /EC 共混物中, EC 粒子凝聚成球状, 尺寸达  $30\mu\text{m}$  左右, M APPC 粒子凝聚尺寸约为  $10\mu\text{m}$

### 参 考 文 献

- 1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci, Polym Lett Ed* [J], 1969, **7** 287
- 2 Kuran W, Gorecki P. *Makromol Chem* [J], 1983, **184** 907
- 3 Dixon D D, Ford M E, Montell G J. *J Polym Sci, Polym Lett Ed* [J], 1980, **18** 131
- 4 Chen L B, Chen H S, Lin J. *J Macromol Sci. Chem* [J], 1987, **A24** 253
- 5 Chen X, Shen Z, Zhang Y. *Macromolecules* [J], 1991, **24** 5 305
- 6 Tan C S, Hsu T J. *Macromolecules* [J], 1997, **30** 3 147
- 7 ZHAO Xiao-Jiang(赵晓江), LIU Bin-Yuan(刘宾元), WANG Xian-Hong(王献红), *et al.* CN 98 125 654, 1998
- 8 Zhang L, Deng X, Huang Z. *Polymer* [J], 1997, **38** 5 379
- 9 GUO Rong(郭榕), DON G Yan-Ming(董炎明), QIU Xing-Ping(邱星屏). *Chin J Cell Sci Tech(纤维素科学与技术)* [J], 1998, **6** 17
- 10 Li X-G, Kresse I, Springer J, *et al.* *Polymer* [J], 2001, **42** 6 859
- 11 Huang Y H, Yang X H, Cong G M, *et al.* *J Appl Polym Sci* [J], 1996, **61** 1 479
- 12 Inoue S, Tsuruta T, Takada T, *et al.* *Appl Polym Symp* [J], 1975, **26** 257
- 13 Alexander L E. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science* [M]. New York: Wiley-Interscience, 1969 35, 423
- 14 Huang Y. *J Appl Polym Sci* [J], 1994, **51**: 1 979

## Study on Blends of Carbon Dioxide-Epoxy Propane Copolymer with Ethylcellulose

ZHANG Zhi-Hao, ZHANG Hong-Fang, MO Zhi-Shen<sup>\*</sup>, YU Li,  
ZHAO Xiao-Jiang, WANG Xian-Hong

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** Blends of maleic anhydride endcapped poly(propylene carbonate)(M APPC) with ethylcellulose( EC) in different mass fraction composition were prepared by solution casting. DSC, TGA, WAXD and SEM were used to investigate the miscibility, thermal stability, aggregation structure and morphology of the blends. A single glass transition temperature of the blend revealed the miscibility of M APPC with EC in the noncrystalline region. The solid phase-mesophase phase transition temperature, the mesophase-isotropic phase transition temperature and the transition enthalpy of the blends were found increased gradually with the increase of EC content in the EC-rich blend. Upon blending EC into M APPC, the thermal decomposition temperatures were elevated, especially for M APPC/EC blend with mass ratio of 90: 10. Dilution of M APPC with cholesteric liquid crystalline EC caused the shift of two peaks of EC to greater Bragg angles and the decrease of the distances between layers of ordered polymer chains and the distances between polymer chains, and resulted in the increase of crystallite dimensions of mesophase region and the decrease of sizes of non-crystalline region. Blends appeared to pack more compactly.

**Keywords** maleic anhydride end capped poly(propylene carbonate), ethylcellulose, blend, thermotropic liquid crystallinity, thermal stability