

聚碳酸酯与苯乙烯-丙烯腈共聚物共混体系 相容性及其对光学性能的影响*

李光宪** 王 伟 罗 勇

(四川大学高分子材料科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 利用分子内链段排斥性相互作用理论研究了聚碳酸酯(PC)/苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)共混体系中组份分子量及 SAN 共聚比例对体系相容性的影响规律,确定了获得均相的 PC/SAN 共混体系的条件,考察了体系相容性与光学性能之间的关系.通过实验获得了均相的 PC/SAN 共混物;研究结果表明 PC 聚合度为 90、SAN 聚合度为 30 的 PC/SAN(S 体积含量为 68%)体系共混比在 60:40 附近时体系的双折射能够实现补偿,紫外透光率达到 70%.

关键词 聚合物, 相容性, 双折射

聚碳酸酯(PC)具有优良的机械性能和透明性,是用于光盘基材生产的主要材料,但是它存在着双折射高,加工温度高,加工“窗口”窄,与一般高分子材料相比价格偏高等缺陷,尤其是 PC 基材双折射较大会造成计算机数据误读及图像的歪影,制约了光盘存储密度的进一步提高.为了减小 PC 基材的双折射,人们作了很多的工作^[1,2],但是这些工作大都是在 PC 合成单体上做工作,希望得到带有特殊官能团(或分子结构)的 PC 主链.由于 PC($\Delta n^0 = 0.106$)与聚苯乙烯(PS)($\Delta n^0 = -0.10$)的光性符号相反^[2],若采用共混复合方法将两者共混,利用其双折射的互补性,有可能获得低双折射率的材料而且制备方法简便.但 PC 与 PS 是不相容的,共混体系的透明性较差,需要寻求途径制得相容的 PC/苯乙烯类共聚物共混体系,才有可能实现双折射的补偿,得到性能良好的透明材料,开辟寻求新的满足信息产业及其它领域的高性能透明材料(低双折射率)的途径.本实验工作的目的是利用“分子内排斥性相互作用理论(Intramolecular repulsive interaction)^[3,4]”对 PC/SAN 体系的相容性条件做出理论预测并据此进行分子设计和实验验证,认清分子量因素和共聚比例因素对体系相容性的影响规律,以便获得均相的共混体系;在改善体系相容性的基础上考察共混体系的透明性和双折射,了解聚合物共混体系相容性对光学性能的影响规律,最终确定获得光学性能优良的共混体系的条件.

1 实验部分

将苯乙烯(S)单体除去阻聚剂减压蒸馏精制,丙烯腈(AN)单体常压蒸馏精制,偶氮二异丁腈(AIBN)重结晶后真空干燥待用;无规共聚物 SAN 是以 AIBN 作引发剂,在 348K 苯作溶剂的条件下通过自由基溶液聚合反应制得,反应时间 5~7 h;利用元素分析法测定共聚物的实际组成,用聚合物重复单元的摩尔体积来表示体积分数;聚合物分子量是以聚苯乙烯(PS)为基准,用凝胶渗透层析法(GPC)测出;将制备共混物的几种聚合物共溶于四氢呋喃中,用甲醇沉淀制得共混物,将共混物粉料放入真空烘箱中干燥待用;DSC 的测试是在 Perkin-Elmer DSC II 型测试仪上进行,升温速率 20 K/min,当共混物只出现一个玻璃化转变温度时,则认为混合体系是均相的.将 PC/SAN 共混样模压成直径 20 mm,厚度 1.5 mm 的薄片,利用 Cenamen 补偿法在 Olympus(BH-2 型)偏光显微镜上测量薄片上均布四点的双折射,取平均值即为该试样的双折射.在 Lambda 4B 型紫外/可见分光光度计上测量薄片上均布的四点 630 nm 透光率,取平均值即为该试样的透光率.表 1 是实验中所用的各聚合物的分子量及组成.

2 结果与讨论

2.1 PC/SAN 共混体系相容性的研究

迄今为止,人们对 PC/SAN 体系的研究还只局限于考察改变共混比或粗略地改变共聚比对相容

* 2002-05-30 收稿,2002-07-15 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29934070 和 29874024);** 通讯联系人

界面的影响^[2,5,6],所以首先有必要对 PC/SAN 体系的相容性进行系统的研究。

Table 1 Composition and molecular weight of statistical copolymer SAN and PC

Polymer	AN(vol %)	Degree of polymerization
SAN1	68%	210
SAN2	68%	140
SAN3	68%	38
SAN4	82%	215
SAN5	82%	110
PC1	-	110
PC2	-	90

表 2 给出了 PC1/SAN1、PC1/SAN2 和 PC2/SAN3 共混体系的 DSC 测试结果,体系中 SAN 的共聚比例相同,SAN 的聚合度分别为 210,140,38,PC 的聚合度分别为 110,90.其中 PC1/SAN1 和 PC1/SAN2 的 DSC 测试结果分别出现了两个玻璃化转变温度,表明这两个共混体系都发生了相分离,PC2/SAN3 共混体系的 DSC 测试结果只有一个玻璃化转变温度,表明体系是均相的.这表明当共聚比例不变时,体系的相容性会随着组份分子量的改变而发生变化.这一现象可以用“分子内链段排斥性相互作用理论”来解释.

根据“排斥性相互作用理论”聚合物二元共混体系的相容性是由组份分子量因素和相互作用参数因素共同作用的结果,体系相容能力的大小可由下式决定:

$$\Delta\chi = \chi_{\text{blend}} - \chi_{\text{crit}} \quad (1)$$

式中 χ_{blend} 表示均聚物 A 与共聚物 C_yD_{1-y} 共混体系的组份相互作用参数:

$$\chi_{\text{blend}} = \gamma\chi_{AC} + (1-\gamma)\chi_{AD} - \gamma(1-\gamma)\chi_{CD} \quad (2)$$

式中 γ 表示共聚物中单体组成中的体积分数, χ_{ij} 表示单体链段 i, j 之间的相互作用参数.

$$\chi_{\text{crit}} = (1/2)[1/\sqrt{N_1} + 1/\sqrt{N_2}]^2 \quad (3)$$

式中 N_1, N_2 分别表示组份 1 和组份 2 的聚合度.

由式(1)可以看到, $\Delta\chi$ 表示的是相互作用参数因素与分子量因素对体系相容性贡献相互竞争的结果.一般情况下,当 $\Delta\chi$ 的值越大时,体系的相容性就越差,反之,则体系的相容性就越好,当 $\Delta\chi < 0$ 时,则认为共混物能够形成均相体系.

分析表 2,选取链段间相互作用参数 $\chi_{CS} = 0.038$, $\chi_{CAN} = 0.54$, $\chi_{SAN} = 0.83^{[7-9]}$,利用公式(2)和(3)进行计算.对于 PC1/SAN1 体系可以得到 $\chi_{\text{crit}} =$

0.0135, $\chi_{\text{blend}} = 0.018$, $\chi_{\text{blend}} > \chi_{\text{crit}}$;对 PC1/SAN2 可以得到 $\chi_{\text{crit}} = 0.0162$, $\chi_{\text{blend}} = 0.018$, $\chi_{\text{blend}} > \chi_{\text{crit}}$;由于 $\chi_{\text{blend}} < \chi_{\text{crit}}$, $\Delta\chi > 0$ 所以理论上两个体系都是不相容的,表 2 中其共混体系样品的 DSC 测试结果有两个 T_g 峰,说明共混物是分相的.对于 PC2/SAN3 体系计算可以得到 $\chi_{\text{crit}} = 0.033$, $\chi_{\text{blend}} = 0.018$, $\chi_{\text{blend}} < \chi_{\text{crit}}$, $\Delta\chi < 0$ 所以理论上此时体系应该是均相的,表 2 中该体系样品的 DSC 测试结果只有一个 T_g 峰,说明体系是均相的,实验结果与理论预测一致.这一现象与通常人们认为的 PC/SAN 体系部分相容的结果不同,说明了在适当的共聚比例下,通过选择合理的分子量,可以使分相的 PC/SAN 体系实现相容.

比较表 2 中 PC1/SAN1 和 PC1/SAN4 的 DSC 测试结果,此时体系中共聚物 SAN 的分子量接近,共聚比例不同,SAN1 聚合度为 210,SAN4 聚合度为 215,S 的体积含量分别为 68% 和 82%.表中 PC1/SAN1 体系样品 PC 的玻璃化转变温度为 423 K,两 T_g 峰相差 41K,PC1/SAN4 体系样品 PC 的玻璃化转变温度为 420K,两 T_g 峰相差 38K,PC1/SAN4 体系样品中 PC 的玻璃化转变较低,且两 T_g 峰相对接近了,这表明当体系中组份分子量接近时,体系的相容性会随着共聚比例的改变而发生变化.

通常人们认为 PC/SAN 体系是不相容的,由于体系两相结构的相畴较大,对光线的散射作用强烈,所以体系的透光率很低,不适于用作光学材料.通过以上对 PC/SAN 体系相容性的研究,发现如果选择的共聚比例和分子量,就能够改善体系的相容性,实现体系的相容,在此基础上可以而且有必要对体系的光学性能做进一步的研究.

Table 2 Glass transition temperatures (T_g) of PC, SAN and PC/SAN blends

Polymer or polymer blend	T_{g1} (K)	T_{g2} (K)	Total number of T_g
PC1/SAN1	382	423	2
PC1/SAN2	382	420	2
PC2/SAN3	403	-	1
PC1/SAN4	382	420	2
PC1	423	-	1
PC2	420	-	1
SAN3	345	-	1

2.2 PC/SAN 共混体系光学性能的研究

图 1 中 PC1/SAN1 曲线是在 PC1/SAN1 共混物中,改变共混比例时,试样透光率的变化情况.随着试样中 SAN 的含量增加,透光率急剧减小,在共混

比为 55:45 时,透光率达到最小值.由以上相容性的研究结果表明,PC1/SAN1 体系是分相的,随着混合物中 SAN 含量的增加,原本单一的 PC 相变成由 PC 和 SAN 构成的两相结构,由于相畴较大且两相的折射率不同,对光线的散射强烈,所以相分离越强烈,共混体系的透明性越差.

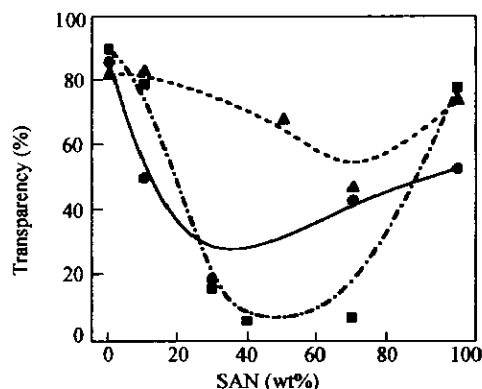


Fig. 1 Dependence of transparency on SAN fraction in PC/SAN blends

■ PC1/SAN1; ● PC1/SAN4; ▲ PC2/SAN3

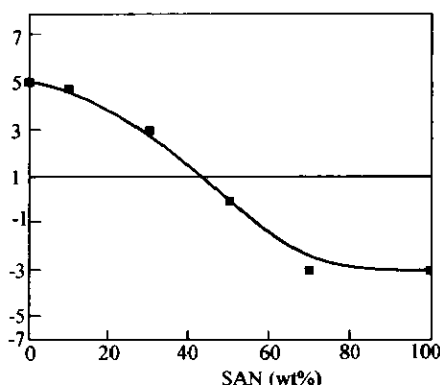


Fig. 2 Dependence of birefringence on SAN fraction in PC2/SAN3

图 1 中 PC1/SAN4 曲线是在 PC1/SAN4 共混物中,改变共混比例时,试样透光率的变化情况.随着试样中 SAN 的含量增加,透光率急剧的减小,在 SAN 含量为 40% 时,透光率达到最小值,此后,透光率逐渐增大. PC1/SAN4 体系与 PC1/SAN1 体

系同之处在于共混体系中共聚物的共聚比例发生了变化,由前面相容性的讨论知道,PC1/SAN4 体系也是两相结构,所以,该共混体系的透明性也较差.

图 1 中 PC2/SAN3 曲线是在 PC2/SAN3 共混物中,改变共混比例时,试样透光率的变化情况.随着试样中 SAN 的含量增加,透光率逐渐地减小,在 SAN 含量为 70% 附近时,透光率达到最小值,此后,透光率逐渐增大.整个混合比例范围内,混合体系透光率变化不大.与体系 PC1/SAN1 和 PC1/SAN4 相比,PC2/SAN3 体系的透明性得到了明显的改善.由相容性讨论结果可知 PC2/SAN3 体系是均相的,此时混合体系内部是连续的,对光线的散射很小,所以体系的透光性较好.

图 2 是 PC2/SAN3 体系双折射与组成的关系曲线.共混体系是相容的,共混试样的双折射与组成的本征双折射和混合比例有关,由图可知,当体的共混比例大约为 60:4 时,能够实现共混体系双折射补偿,获得双折射较小的共混试样.由于该体系是相容的,所以它对光线的散射较小,由 PC2/SAN3 透光率曲线可知,在补偿点附近,体系的透光率在 70% 左右,与两相体系相比,其透明性得到了明显的改善.

综上所述,对 PC/SAN 体系相容性的研究结果表明共混体系的相容性与组份的分子量及共聚比例密切相关,通过选择改变共混体系组份的共聚比例和分子量可以实现对体系相行为的控制;对体系光学性能的研究表明聚合物共混体系的透明性与体系的相容性密切相关,均相的共混体系透明性较好,通过改变共混比例的办法可以实现双折射的补偿,在双折射的补偿点附近体系的双折射较低.通过改善聚合物共混体系相容性的方法来改善体系的光学性能方便、快捷,为研制新型光学材料开辟了一条新的道路,但是由于相容体系的获得往往需要降低组份的分子量,这有可能导致共混材料的物理机械性能变差,所以共混体系的相容性与物理机械性能的相互关系以及如何在改善体系相容性的基础上保持材料优良的物理机械性能,还需要进一步的研究.

REFERENCES

- 1 Keitz J D, Barlow J W, Paul D R. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29: 3131 ~ 3145
- 2 Zhu Qinqin, Feng Linxian. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1995, 11(5): 1 ~ 6
- 3 Kambour P R. *Macromolecules*, 1983, 16: 753 ~ 755

- 4 Brinke Ten, Karasz F E, Macknight W J. *Macromolecules*, 1983, 16:1827 ~ 1831
- 5 Shan V S. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 32:3863 ~ 3879
- 6 Kim W N. *Polymer Engineering and Science*, Mid-September, 1988, 28(17):1115 ~ 1125
- 7 Cowie J M G, Li Guangxian. *Polymer*, 1994, 35(25):5518 ~ 5522
- 8 Kim C K, Paul D R. *Polymer*, 1992, 33(8):1630 ~ 1639
- 9 Kim W N, Burns C M. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 34:945 ~ 949

THE STUDY OF MISCIBILITY AND OPTICAL PROPERTIES OF PC/SAN BINARY BLENDS

LI Guangxian, WANG Wei, LUO Yong

(Department of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Polycarbonate(PC) is an excellent optical material with high transparency, but it also has high birefringence ($\Delta n^0 = 0.106$) which has limited its application in computer-use disk. It has been known that the birefringence of polymer blends may be improved by blending two polymers with opposite birefringence. If polycarbonate is mixed with a kind of polymer that has negative birefringence, for example polystyrene($\Delta n^0 = -0.10$), it is possible to get a low birefringence polymer blend. Unfortunately, PC and PS is immiscible so that the blend is opaque due to high light scattering at the interface between them. To get a homogenous blend, a styrene copolymer was introduced. The miscibility of the binary polymer blend polycarbonate/styrene-acrylonitrile copolymer was studied based on Flory-Huggins theory in this paper. The effect of molecular weight and copolymer composition on the phase behavior and the dependence of transparency and birefringence of the blend on the blend composition were studied. A homogenous PC/SAN blend was prepared. It has been proved that the phase behavior of binary blend is determined by the combination of molecular weight and copolymer composition. The condition of making a homogenous PC/SAN blend with low birefringence and transparency of 70% at 630 nm was found, if the polymerization degree of PC and SAN(S volume fraction is 60%) is 90 and 30, respectively. All polymers with required copolymer composition and different molecular weight in this work were prepared in our laboratory. A series of polymer blends with different blend ratio were made and their miscibility was judged by T_g measurements using DSC technique, and the birefringence was measured by a polarizing microscope fitted with a Cenamen compensator.

Key words Polymer blend, Miscibility, Transparency, Birefringence