

聚(丙烯腈-对羟基苯乙烯)与聚碳酸酯及 聚四甲基双酚-A 碳酸酯的相容性研究*

孟诗云 姜苏俊 李光宪**

(四川大学高分子材料科学与工程系 成都 610065)

摘 要 在聚(丙烯腈-苯乙烯)[P(S-AN)]中苯乙烯(S)苯环的对位引入羟基基团获得聚(丙烯腈-对羟基苯乙烯)[P(AN-VPh)], P(AN-VPh)与聚碳酸酯(PC)体系及 P(AN-VPh)与聚四甲基双酚-A 碳酸酯(TMPC)体系的相容性实验结果表明,由于对羟基苯乙烯(VPh)的引入,使体系中同时存在“分子间特殊相互作用”和“分子内排斥性相互作用”两种效应,从而使体系的相容性获得改善. P(AN-VPh)共聚物中 AN 的摩尔百分含量在 12.3%~49.5% 范围内时, P(AN-VPh)/PC 共混物体系为热力学均相体系,采用 TMPC 替代 PC 与 P(AN-VPh)共混时,共聚物中 AN 的摩尔百分含量在 0~58.9 mol% 范围内 TMPC/P(AN-VPh)共混物体系为热力学相容体系. 通过 Flory-Huggins 平均场理论计算与拟合所获得的相容窗口相图与实验值较为吻合,同时获得相互作用参数 $\chi_{\text{TMPC-VPh}} = -0.19$.

关键词 相容性, PC, TMPC, 相互作用参数, 相容窗口

高分子共混物合金的相容性直接影响材料的各种物理性能,因此,共混物的相容性一直是高分子材料研究的热点之一^[1]. 较早的研究认为^[2-7]在氢键作用、强的偶极-偶极作用、离子-偶极作用等“分子间的特殊相互作用”存在时,可以获得热力学相容的共混物体系. 80 年代以来, Paul^[8-10]等发现,某些高分子共混物体系虽然不存在上述任何一种特殊相互作用,却可以获得热力学相容性的改善. 一个典型例子是无规共聚物聚(苯乙烯-丙烯腈)[P(S-AN)]与甲基丙烯酸甲酯(PMMA)体系,它们在一定的 AN 含量范围内是相容的,但是相应组分的均聚物聚苯乙烯(PS)、聚丙烯腈(PAN)、PMMA 彼此均不相容. 从 Flory-Huggins 平均场理论出发, Paul 等认为无规共聚物 P(S-AN)分子内的排斥性相互作用促使体系相容性获得改善. 无规共聚物共混体系的这一特殊而有趣的相行为也同时导致了高分子共混物合金的相容性理论的多样化. 一般而言,对许多高分子共混体系,运用“分子内的排斥性相互作用”或“分子间的特殊相互作用”之一便能较好地解决高分子共混物合金的热力学相容行为. 但是,在某些体系中,单纯依靠一种相互作用并不能获得热力学相容的体系. 例如,聚碳酸酯(PC)与 PS 或 PAN 完全不相容, Paul 等^[9]发现无规共聚物 P(S-AN)与 PC 的共混物体系中由于存在“分子内排斥性相互作用”效

应,聚合物间的相界面厚度增加,体系的热力学相容性得到较大的改善,但仍然是热力学不相容体系. 聚对羟基苯乙烯(PVPh)拥有极高的羟基(—OH)含量,能与一些含亲核基团的聚合物(如聚酯、聚胺、聚丙烯酸盐等)产生氢键作用,促进体系相容^[11,12],但是 PC/PVPh 共混体系仍然是热力学不相容体系^[13]. 因此,是否有可能在一个共混体系中设法同时引入上述这两种效应,从而获得新的相容共混物,这显然是很有理论和实际应用价值的课题. 用对羟基苯乙烯(VPh)代替丙烯腈与苯乙烯无规共聚得到的无规共聚物聚(苯乙烯-对羟基苯乙烯)[P(S-VPh)]^[13],这一无规共聚物与 PC 形成的共混物体系在一定的相容窗口内可以获得热力学相容. PC/P(S-AN)为不相容体系,而 PC/P(S-VPh)体系则存在相容窗口. 实验表明,上述思路具有可行性.

本文中我们将着重研究聚(丙烯腈-对羟基苯乙烯)[P(AN-VPh)]与 PC 及聚四甲基双酚-A 碳酸酯(TMPC)共混物体系的相容性. 设想在原来共聚物不同组成单元形成的“分子内排斥作用”效应的基础上进一步在 P(S-AN)苯环对位引入羟基基团,利用其可能产生的“分子间的特殊相互作用”,从而获得类似 P(S-VPh)/PC 体系的效果,即在一定的 VPh 含量范围内可以使得原来不相容的 P(S-AN)/PC 及 P(S-AN)/TMPC 成为热力学相容体

* 2003-05-26 收稿, 2003-09-18 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金 29934070; 50273023); ** 通讯联系人

系,为人们改进多组分高分子体系的相行为提供一条新的途径.

1 实验部分

4-乙酰氧基苯乙烯(Ac)及丙烯腈减压蒸馏备用,P(AN-VPh)由以上两种单体聚合后碱性条件下脱去乙酰基制得.4-乙酰氧基苯乙烯与丙烯腈合成的竞聚率为0.08:0.42^[14].AIBN为引发剂(1%~2%),甲苯为溶剂(20% W/V),333K水浴恒温反应10 h,甲醇沉淀得白色产物.去乙酰化以1,4-二氧六环为溶剂(2% W/V),水合肼去乙酰基(50% W/V),去离子水为催化剂(0.5%),室温(298K)下反应20 h后,石油醚沉淀获得P(AN-VPh),333K下真空干燥48 h备用.

PC及TMPC分别由Aldrich公司及Bayer公司提供.参数如下,PC: $M_w = 5.7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_g = 428 \text{ K}$;TMPC: $M_w = 5.0 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_g = 465 \text{ K}$.

采用N元素分析计算AN含量.所用仪器为意大利产CARLO-ERBA 1160型元素分析仪.

采用DSC(Perkin-Elmer DSC7型示差扫描量热仪)测量体系的玻璃化转变温度(T_g)来判断体系的相容性.即体系只有一个 T_g 表示体系相容,有两个 T_g 表示体系不相容^[15].实验条件及步骤:将试样升温(20 K/min)至某一给定温度(473K附近),维持一段时间(1~3 min)以求达到热力学平衡,淬火至低温(室温)后再升温(20 K/min)测定.TMPC/P(AN-VPh)共混体系中,部分样品采用制膜^[16]的方式来测定体系的相容性,共聚物与均聚物的比例为1:1,室温制膜,溶剂为二甲基甲酰胺,膜透明则表示体系相容,反之,则不相容.

采用红外光谱FTIR(Perkin-Elmer FTIR 1720)测试羟基和羰基峰的变化.结合NMR和FTIR两种测试方法,可以判定去乙酰化的程度.

2 结果与讨论

2.1 P(AN-VPh)与PC的共混

P(AN-VPh)与PC共混的结果如表1所示.以共聚物的摩尔体积分数表示共聚物的不同组成,例如VPh-AN12.3表示共聚物中,AN的摩尔体积分数为12.3%,VPh的摩尔体积分数为87.7%.

实验结果如表1所示,我们发现共聚物中AN的摩尔体积分数在12.3%~49.5%范围内时,P(AN-VPh)/PC体系是热力学相容的共混体系;当

共聚物中AN的摩尔体积分数高于49.5%时,这一体系则表现为热力学不相容.由于AN与VPh的竞聚率差异较大,合成AN的摩尔体积分数低于12.3%的共聚物有一定困难,但已有的研究结果显示,PVPh与PC是热力学不相容体系^[13].PC/P(S-AN)体系热力学相容性的改善被认为是“分子内排斥性相互作用”的贡献,但前面的讨论已经表明^[9]仅仅依靠这种作用仍然不能使体系达到热力学相容.在苯乙烯的对位接上羟基基团,获得无规共聚物P(AN-VPh),其与PC的共混体系却能够在一定条件下获得热力学相容.Landry等^[17~20]曾系统地研究了含VPh的共混物体系的相容性,他们发现含VPh的聚合物与具有亲核基团(包括部分脂肪族和芳香族的聚酯、聚胺等)的高聚物的相容性均可获得改善.一般而言,对羟基苯乙烯的羟基与这类聚合物的羰基部分发生特殊相互作用,从而导致体系相容.在研究PC/P(S-VPh)共混物相容性时,我们用FTIR系统研究了不同VPh含量条件下PC中羰基基团峰的变化情况^[13],结果表明 1754 cm^{-1} 处羰基基团峰位没有发生位移,但是体系中VPh对应的自由羟基峰 3523 cm^{-1} 却消失,显示体系中,VPh的羟基与PC的苯环间可能发生了分子间的特殊相互作用.本文中,发现了类似的现象,PC与共混物VPh的FTIR测试结果同样显示 1774 cm^{-1} 处的羰基基团的峰位没有发生移动,即没有证据显示PC的羰基与VPh的羟基之间发生了有效的相互作用,因此P(AN-VPh)/PC体系中,有可能VPh的羟基与PC的两个苯环发生了分子间的特殊相互作用,也即,—OH与苯环大 π 键之间产生了特殊相互作用^[10,13].实验结果表明,在PC/P(AN-VPh)体系中,“分子间特殊相互作用”对体系的相容性同样做出了应有的贡献.

对于二元无规共聚物的共混体系,理论上通过Flory-Huggins平均场理论的计算,可以模拟获得高分子共混物体系的相容性相图.

Flory-Huggins平均场理论认为,在二元无规聚合物共混体系中,如 $A_x B_{1-x}$ 和C所形成的共混物体系,其相容作用参数 χ_{Blend} 可表示如下^[6]:

$$\chi_{\text{Blend}} = X\chi_{AC} + (1-X)\chi_{BC} - X(1-X)\chi_{AB} \quad (1)$$

式中 X 表示共聚物中任一单体组成的体积分数,则另一单体的体积分数可表示为 $1-X$, χ_{ij} 为单体链段 i,j 之间的相互作用参数.二元共混物体系相容性的判别式为

Table 1 The composition, glass transition temperature of copolymers and the miscibility of PC/P(AN-VPh) blends

Copolymer	Composition AN/VPh (mol %)	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Copolymer T_g (K)	Blend T_g (K)	Blend miscibility
VPh-AN0 ^[13]	0/100				Immiscible
VPh-AN12.3	12.3/87.7	62000	406	416	Miscible
VPh-AN20.0	20.0/80.0	57000	406	416	Miscible
VPh-AN24.6	24.6/75.4	57000	406	416.35	Miscible
VPh-AN30.1	30.1/69.9	62000	406	416.89	Miscible
VPh-AN38.4	38.4/61.6	54000	376	422.95	Miscible
VPh-AN39.2	39.2/60.8	72000	381	418.14	Miscible
VPh-AN42.4	42.4/57.6	43300	395	419.80	Miscible
VPh-AN49.5	49.5/50.5	55900	393	415.12	Miscible
VPh-AN54.5	54.5/45.5			429.7	Immiscible
				440.5	
VPh-AN57.6	57.6/42.4			429.0	Immiscible
				440.9	
VPh-AN72.9	72.9/27.1			429.7	Immiscible
				434.1	
VPh-AN95.5	95.5/4.5			426.9	Immiscible
				441.5	

* The glass transition temperature of PC is 428 K

$$\chi_{\text{Crit}} = 1/2[N_1^{-0.5} + N_2^{-0.5}]^2 \tag{2}$$

式中 N_i 为组分的聚合度, 可以根据 $\Delta\chi = \chi_{\text{Blend}} - \chi_{\text{Crit}}$ 的结果来判定体系的相行为. 即, $\Delta\chi > 0$ 体系不相容, $\Delta\chi < 0$ 体系相容.

采用 Flory-Huggins 方法模拟相图所涉及的参数为 $\chi_{\text{PC-AN}}$ 、 $\chi_{\text{PC-VPh}}$ 、 $\chi_{\text{AN-VPh}}$ 、 χ_{Crit} , 其中 $\chi_{\text{PC-AN}}$ 可以通过文献直接获得^[12], $\chi_{\text{PC-VPh}}$ 和 $\chi_{\text{AN-VPh}}$ 目前无直接的实验数据来源, 故只有通过溶解度参数公式 $\chi_{ij} = (V_i/R_T)(\delta_i - \delta_j)^2$ 计算获得, 式中 $V_i = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, δ 为溶解度参数. 由溶解度参数法可以算出 $\chi_{\text{PC-VPh}} = 0.037$, $\chi_{\text{AN-VPh}} = 1.03$. 由实验数据计算获得 $\chi_{\text{Crit}} = 0.0073$.

图 1 为 Flory-Huggins 方法模拟出的相图, 曲线为 $\Delta\chi$ 函数, 虚线表示临界相互作用参数. X 轴坐标表示 AN 的摩尔体积分数. 从图 1 可知, P(AN-VPh)/PC 体系的相容窗口为 AN 的摩尔体积分数为 15% mol ~ 50% mol. 对比 P(AN-VPh)/PC 体系实验结果 (AN 的摩尔体积分数在 12.3% ~ 49.5% 范围内时, 体系是热力学相容的共混体系), 发现理论计算的相容窗口与实验结果显示的相容窗口较好地吻合.

2.2 P(AN-VPh)与 TMPC 的共混

Paul 等^[21]发现当苯环有取代甲基时, PC 的衍生物与 PS 及含 S 单元的共聚物的相容性会发生明显改善. 当苯环的取代位置被甲基完全取代时的 TMPC 能与 PS 在所有共混组成范围相容, 且

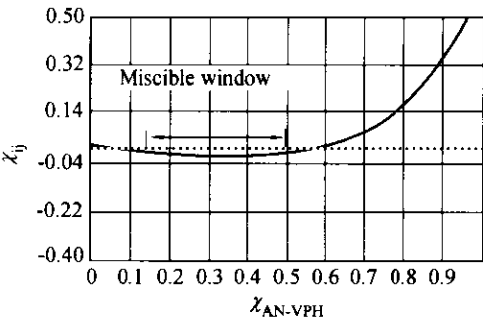


Fig. 1 The calculated phase diagram of PC/P(AN-VPh) blends, in which the curve shows the value of χ_{blend} and the dot line shows the χ_{crit} value, equaling to 0.0073
 $\chi_{\text{PC-AN}} = 0.64^{[17]}$; $\chi_{\text{PC-VPh}} = 0.037^{[19]}$; $\chi_{\text{AN-VPh}} = 1.03^{[19, 20]}$; $\chi_{\text{Crit}} = 0.0073$

与含 S 单元的共聚物的相容性也大为改善. 结构上, TMPC 比 PC 仅仅是多了 4 个甲基, 从体积效应来看 TMPC 的单元结构比 PC 的大, 其柔顺性相应要比 PC 的小, 相同分子量时其无规线团体积要比 PC 的大, 分子与分子之间的相互扩散相应要困难一些. 然而, TMPC 却能与 PS 及含 S 单元的共聚物相容^[22-24] 而 PC 却不能. 一种可行的解释: 对苯环来说, 甲基是弱的活化基 (强的如氨基, 烷氧基等), 其推电子的倾向使苯环活化, 使苯环更富于电子, 极性增强, 从而使 TMPC 与 PS 及含 S 单元的共聚物之间产生较强的相互作用从而导致体系相容.

TMPC 苯环富含电子 (图 2), 对于 TMPC/

P(AN-VPh)体系而言,“分子内排斥”效应依旧,但是“分子间吸引”作用应该增强,从而体系的相容性将较 PC/P(AN-VPh)体系的相容性更为良好.本文从理论研究的角度出发,选择 TMPC 代替 PC 与 P(VPh-AN)进行了共混体系的相容性研究,以便进一步证实我们对 P(VPh-AN)与聚碳酸酯类共混体系相容机理的判断,即 VPh 的羟基与 PC 的苯环间可能发生的“分子间特殊相互作用”有利于使体系的热力学相容性获得改善.表 2 结果显示这一体系在 AN 的摩尔体积分数为 0~58.9% 的范

围内是相容体系.实验结果证实了 TMPC/ P(VPh-AN)共混体系的相容范围的确大于 PC 的共混体系.共混体系的 FTIR 测试结果显示共混物体系中 TMPC 在 1754 cm^{-1} 处的羰基基团峰位没有发生位移,同时体系中 VPh 对应的自由羟基峰 3523 cm^{-1} 却消失,出现了与 PC/P(AN-VPh)共混体系类似的结果,这可能是由于 TMPC 的苯环活化后,与 VPh 的羟基作用效果更加显著,“分子间特殊相互作用”效应增强,从而导致体系的相容性更为缓和.

Table 2 the composition, molecular weight, glass transition temperature and the miscibility of copolymers, and the miscibility of TMPC/P(AN-VPh) blends

Copolymer	Composition AN/VPh(mol %)	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Copolymer T_g (K)	Blend T_g (K)	Blend miscibility
VPh-AN0 ^[13]	0/100				Miscible
VPh-AN12.3	12.3/7.7	62000	406	436.0	Miscible
VPh-AN30.1	30.1/9.9	62000	406	429	Miscible
VPh-AN49.5	49.5 /0.5	55900	393	428.6	Miscible
VPh-AN54.5	54.5 /5.5			Transparent	Miscible
VPh-AN57.6	57.6/2.4			Transparent	Miscible
VPh-AN58.9	58.9/1.1			428	Miscible
VPh-AN72.9	72.9/27.1			Opaque	Immiscible
VPh-AN91.4	91.4/8.6			Opaque	Immiscible
VPh-AN97.2	97.2/.8			Opaque	Immiscible

^{*} The glass transition temperature of TMPC is 465 K

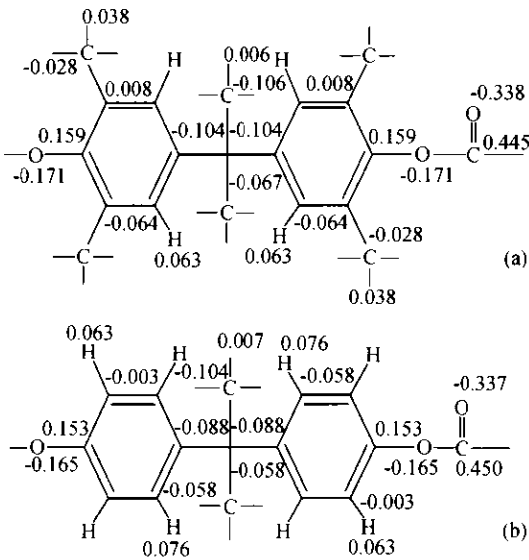


Fig. 2 Atomic charge distribution for the repeat units of (a) TMPC and (b) PC (Ref. [20])

通过 Flory-Huggins 平均场理论除了可以计算二元无规共聚物体系的相图外,根据实验数据,同样可以拟合出体系的相图,进而获得未知的参数.

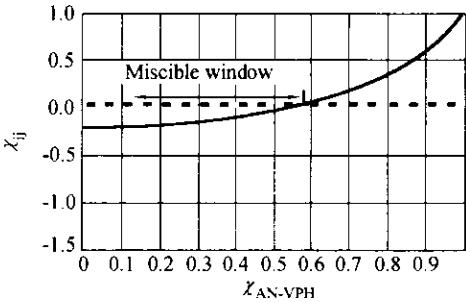


Fig. 3 The calculated phase diagram of TMPC/P(AN-VPh) blends, in which the curve line shows the value of χ_{blend} and the dot line shows the χ_{crit} value, equaling to 0.007

$\chi_{\text{TMPC-AN}} = 1.03^{[7]}$; $\chi_{\text{TMPC-VPh}} = -0.19$; $\chi_{\text{AN-VPh}} = 1.03^{[17,20]}$;
 $\chi_{\text{crit}} = 0.007$

对于 TMPC/P(AN-VPh)体系,我们已知 $\chi_{\text{TMPC-AN}}$ 、 $\chi_{\text{AN-VPh}}$ 和 χ_{crit} , $\chi_{\text{TMPC-VPh}}$ 未知,因此,根据实验数据点和已知的相互作用参数,通过 Flory-Huggins 平均场理论进行计算和拟合,我们获得 TMPC/P(AN-VPh)体系的相图(图 3)的同时,也获得了 $\chi_{\text{TMPC-VPh}} = -0.19$,这一负值的相互作用常数与设想的 VPh 的羟基与 TMPC 苯环上的富 π 电子云之间

发生了分子间“吸引”作用的判断是吻合的。

P(AN-VPh)/PC 体系实验结果与理论预测较好地吻合。当 AN 在共聚物 P(AN-VPh)的摩尔百分含量为 12.3% ~ 49.5% 时,体系成为热力学相容体系;对于 P(AN-VPh)/TMPC 体系,当 AN 在共聚物 P(AN-VPh)的摩尔百分含量为 0 ~ 58.9% 时,

体系成为热力学相容体系。通过 Flory-Huggins 平均场理论的计算和相容性相图的拟合,我们获得 $\chi_{TMPC-VPh} = -0.19$ 。理论和我们进一步的实验都证实,当两种相互作用同时存在同一体系时,有利于获得原来仅靠一种效应难以获得的热力学相容的高分子共混物。

REFERENCES

- 1 Jiang Ming(江明). Physical Chemistry of Polymer Alloy (高分子合金的物理化学). Chengdu(成都): Sichuan Education Publication (四川教育出版社), 1980. 1 ~ 2
- 2 Yang H, Yetter W. Polymer, 1994, 35(11): 2417 ~ 2421
- 3 Kunori T, Geil P H. J Macrol Sci-Phys, 1980, B18(1): 93 ~ 134
- 4 Keitz J D, Barlow J W, Paul D R. J Appl Poly Sci, 1984, 29: 3131 ~ 3145
- 5 Sanchis A, Prolongo M G. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 95 ~ 104
- 6 Kuo Shiao Wei, Chang Feng Chih. Macromolecules, 2001, 34: 7737 ~ 7743
- 7 Kim C K, Paul D R. Polymer, 1992, 33: 4941 ~ 4950
- 8 Kim C K, Paul D R. Polymer, 1986, 27: 1788 ~ 1798
- 9 Kim C K, Paul D R. Polymer, 1992, 33: 4941 ~ 4950
- 10 Liu Xinya, Weiss R A. Macromolecules, 1996, 29: 1216 ~ 1221
- 11 Landry C J M, Teegarden D M. Macromolecules, 1991, 24: 4310 ~ 4321
- 12 Xu Y, Painter P C, Coleman M M. Macromolecules, 1992, 25: 7076 ~ 7077
- 13 Li G, Cowie J M G, Arrighi V. J Appl Poly Sci, 1999, 74: 639 ~ 645
- 14 Shaw M T. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 449 ~ 472
- 15 Zhu K J, Chen S F, Pearce E M. Macromolecules, 1990, 23: 150 ~ 154
- 16 Yu Dan, Andradi Laksiri N, Hellmann Goetz P. Die Makromolekulare Chemie, 1991, 192: 2615 ~ 2633
- 17 Landry M R, Massa D J, Landry C J T, Teegarden D M. J Appl Poly Sci, 1994, 54: 991 ~ 1011
- 18 Hill D J T, Whittaker A K. Macromolecules, 1999, 32: 5285 ~ 5291
- 19 Landry C J T, Coltrain B K, Teegarden D M, Long V K. Macromolecules, 1996, 29: 4712 ~ 4721
- 20 Van Krevelen D W. Properties of Polymer, 3rd ed., Amsterdam: Elsevier, 1990. 790 ~ 803
- 21 Kim C K, Paul D R. Macromolecules, 1992, 25: 3097 ~ 3105
- 22 Wisniewsky C, Marin G, Monge P. Eur Polym J, 1984, 7: 691 ~ 695
- 23 Guo W, Higgins J S. Polymer, 1990, 31: 699 ~ 706
- 24 Landry C J T, Massa D J. Macromolecules, 1993, 26: 6299 ~ 6307

MISCIBILITY OF POLY(ACRYLONITRILE-co-4-VINYLPHENOL) WITH BISPHENOL-A POLYCARBONATE AND TETRAMETHYL BISPHENOL-A POLYCARBONATE

MENG Shiyun, JIANG Sujun, LI Guangxian

(The Institute of Polymeric Material Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The miscibility of blends of poly(acrylonitrile-vinylphenol) [P(An-VPh)], in which hydroxyls were introduced to the opposites sites of phenolic rings of poly(acrylonitrile-styrene) [P(An-S)], with bisphenol-A polycarbonate (PC) and tetramethyl bisphenol-A polycarbonate (TMPC) was studied. As a consequence, miscible systems could be obtained under the combination of the “intermolecular special interaction” and the “intramolecular repulsive interaction”, due to the existing of hydroxyl groups in the copolymer of the blend system. The miscible blends were obtained only when the An content in the copolymer was between 12.3% and 49.5% mol in the first pair, and 0 ~ 58.9% mol in the second pair. The theoretical calculation and simulation based on the Flory-Huggins mean field theory were made, and the results agreed well with the experimental ones, from which $\chi_{TMPC-VPh} = -0.19$ was obtained.

Key words Miscibility, PC, TMPC, Interaction parameter, Miscible window