

引入离子基团改善聚苯乙烯与热致液晶聚合物的相容性

Ⅱ. 用 FTIR 研究分子间特殊相互作用*

刘 杰 何嘉松** 陈士娟

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 向聚苯乙烯(PS)中引入磺酸基团可以有效地改善 PS 与一种热致液晶聚合物(LCP)之间的相容性. 用溶液共混的方法制备了 PS 和磺化聚苯乙烯(HSPS)与 LCP 的共混物. 用 FTIR 以及红外光谱的合成技术对 LCP 共混体系进行了表征. 共混物中组分聚合物特征吸收的位置和谱图的形状表明在 LCP 与 PS 分子间没有相互作用发生, 而在 LCP 与 HSPS 分子间则存在较强的相互作用. 谱图差减技术确认了 LCP 分子中 C=O 与 C—O 基团和 HSPS 中的磺酸基团参与了相互作用, 使得这些基团的特征吸收发生了偏移.

关键词 FTIR, 离聚物, 热致液晶聚合物, 分子间特殊相互作用, 相容性

引入离子相互作用可以有效地改善不相容高分子共混体系的相容性. 增容的机理在于向组分聚合物中引入的离子基团在共混时会在这些基团间形成离子对或产生相互作用^[1~4]. 本文作者曾通过向聚苯乙烯(PS)分子链上引入磺酸基团以及中和锌盐离子(Zn-SPS)成功地改善了聚碳酸酯(PC)和 PS 之间的相容性. FTIR 结果表明增容的原因在于 PC 与 Zn-SPS 分子链间存在离子-偶极相互作用^[5]. Dutta 等人^[6]在研究 Zn-SPS 对热致液晶聚合物 LCP (Vectra A950 PHB/PHNA 共聚酯)与热塑性基体树脂的增容作用时发现该 LCP 与 Zn-SPS 之间具有一定的相容性. 但迄今为止对 LCP 与磺化聚苯乙烯(PS)相容性的文献报道较少. 本文作者在对 PS 与一种 LCP 共混物的研究中发现, LCP 与 PS 是不相容的, 共混物的 T_g 与组成无关, 且表现出明显的两相结构. 而向 PS 分子链引入磺酸基团, LCP/SPS 共混物的性质发生了明显的改变, 有一个与组成相关的 T_g , 且它明显低于纯 SPS 的. 在低 SPS 含量时, 可以观察到较均一的结构. 本工作用 FTIR 研究了这柔性链高分子与半刚性链高分子构成的共混物的相容性, 并揭示了增容的原因在于组分间存在的特殊相互作用.

1 实验部分

1.1 材料

聚苯乙烯(PS)为燕山石化公司的 666D, $M_w = 243,000$. 离聚物 SPS 为本实验室自己合成, 实验方法参照美国专利^[7]. 通过硫元素分析知磺化度为 6.9% (100 个聚苯乙烯单元上平均有 6.9 个磺酸基团). 本文中记为 HSPS. 热致液晶聚合物 LCP 是一种 PHB/PET 共聚酯, 四川成都有机硅研究中心合成. 其共聚组成为 PHB/PET(60/40)mol%.

* 1997-04-11 收稿, 1997-12-25 修稿; 自然科学基金资助项目(编号: 59373137); ** 通讯联系人

1.2 共混

LCP/PS 和 LCP/HSPS 共混物采用溶液共混的方法制备. 组分聚合物在共混前在 120℃ 真空下烘干 12h 以上. 然后将 PS 溶于 1,2-二氯乙烷, HSPS 溶于甲苯/甲醇(90/10)混合液. 同时将 LCP 溶于 1,1,2,2-四氯乙烷/苯酚(40/60)混合液, 在 70℃ 下溶解 10d. 然后将 LCP 溶液滴加到 SPS 或 PS 溶液中, 制备 LCP/PS 或 LCP/HSPS(75/25)的共混溶液, 并伴有强烈搅拌. 静置 4d 后将共混溶液置于红外灯下烘烤除去部分溶剂, 最后再将样品置于 90℃ 的真空状态下烘干 48h 以除去全部溶剂.

1.3 表征

用 PE 公司的 2000 型付立叶变换红外光谱仪(FTIR)测量样品的红外吸收特性. 红外样品由共混溶液中拉膜制成. 涂在 KBr 盐片上的薄膜在红外灯下烘烤 20min 然后在 90℃ 真空状态下烘干 6h 以除去残余溶剂. 每张谱图经过 32 次扫描, 扫描范围 4000 ~ 370 cm^{-1} , 分辨率 1 cm^{-1} . 在变温研究中, 使用自制热台调节温度, 在 20 ~ 120℃ 之间的 8 个温度点研究了共混物的红外吸收特性. 由于升温速度为 1℃/180s, 而 32 次扫描只需要 100s, 所以可认为是准恒温条件.

2 结果与分析

在改善高分子共混物相容性的研究中, Olabisi 提出了“补偿不相似”的概念^[8]. 他认为尽管组分聚合物的分子结构有很大的差别, 但分子链间存在的特殊相互作用可以作为改善相容性的驱动力. 在 LCP/HSPS 共混体系中, 存在两种可能的相互作用: (1) LCP 分子链上的极性基团与 HSPS 的离子基团之间的离子-偶极相互作用; (2) HSPS 中磺酸基团的 H 与 LCP 的 C=O 之间的氢键作用.

2.1 LCP/PS 共混体系

图 1 给出了 LCP/PS(75/25)在不同波数区段的红外光谱图. 其中标注“Synthesis”的谱图是合成图, 是将 LCP 和 PS 的红外光谱图按照其共混组成叠加得到的. 很明显, 合成谱图是共混物的两个组分聚合物在完全不存在相互作用时, 也就是一个完全不相容体系的红外光谱图. 从图 1 中可以看到, 合成谱图与实际测得的红外光谱图(blend)几乎完全一样. 对应 C=O 伸缩振动的 1743 cm^{-1} (图 1a)与对应 C—O 伸缩振动的 1264 和 1062 cm^{-1} (图 1b)的特征吸收在两张谱图中出现在相同的位置上.

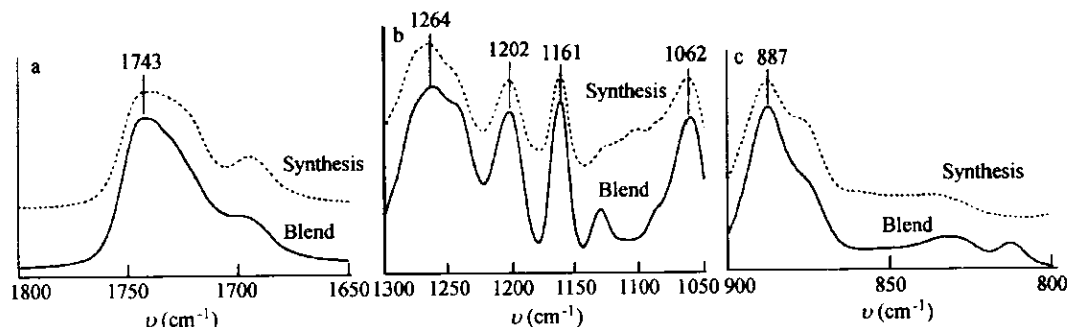


Fig. 1 The IR spectra of LCP/PS(75/25) blend in different regions

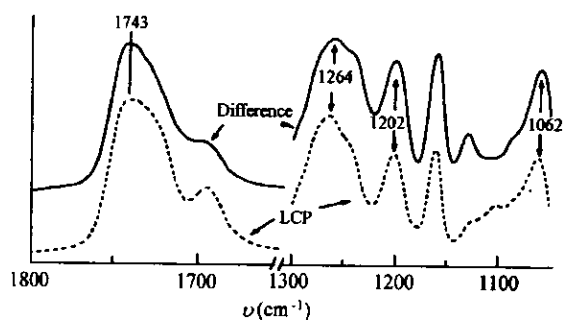


Fig. 2 A spectrum of pure LCP and a difference spectrum of LCP obtained by subtracting PS contribution from the LCP/PS(75/25) blend

图 2 是纯 LCP 的谱图(LCP)以及由差减技术得到的 LCP 谱图(difference, 从 LCP/PS 中减去 PS 的成分). 这样得到的差谱不仅包括 LCP 在共混物中的贡献而且包括由于相互作用而带来的谱图变化, 例如峰位置和波形变化. 与纯 LCP 谱图相比较, 可以看到差减谱图中, 各官能团的特征吸收仍出现在原来的位置(1734, 1264, 1062 以及 1202 cm^{-1}), 而且波形也没有明显的变化. 以上结果表明在 LCP 与 PS 的分子链之间没有相互作用.

在共混物中各组分聚合物保持了它们原有的性质, 特别是保持各自的分子环境. 这与前期工作中 DSC 和 SEM 结果相吻合.

2.2 LCP/SPS 共混体系

图 3 是 LCP/HSPS(75/25)实测的红外吸收谱图(Blend)以及按照前面的方法作出 LCP/HSPS 共混物的合成图(Synthesis). 如前所述此时合成图代表的是一个完全不相容体系, 即假定在 LCP 与 HSPS 之间完全不存在相互作用时, 共混物简单加和的红外吸收

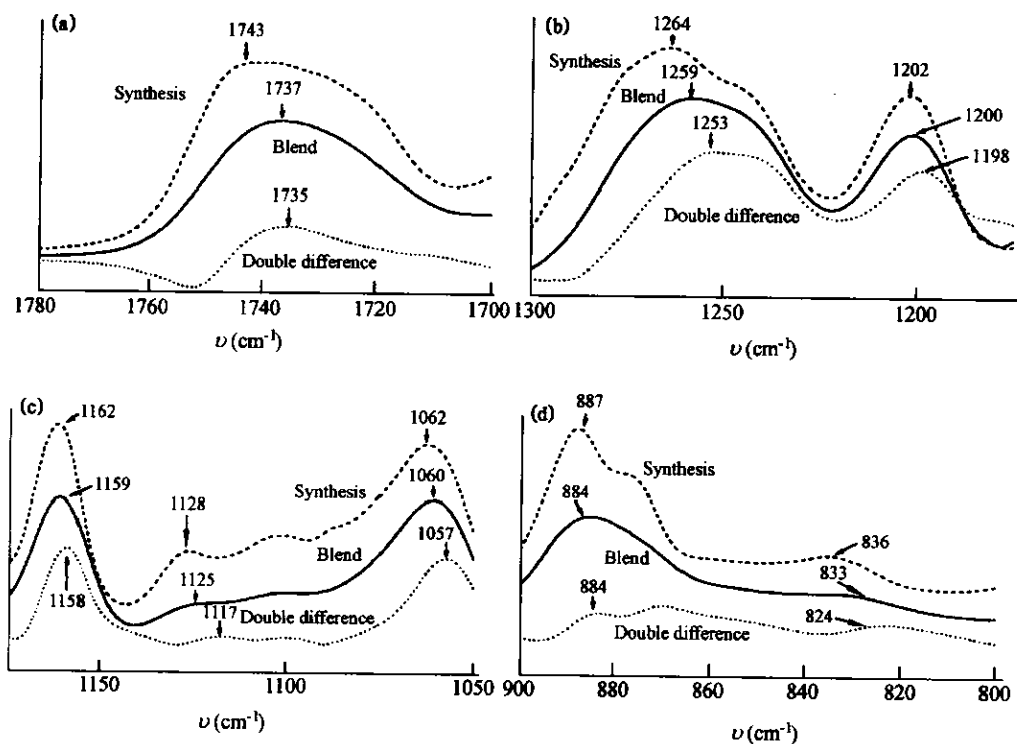


Fig. 3 FTIR absorption spectra of LCP/HSPS(75/25) blend in the interested regions

谱图.同时在图3中还给出了LCP/HSPS共混物的两次差减谱图(Double difference).两次差减谱图是从共混物谱图中依次减去LCP和HSPS的成分.它表明了该共混体系中由于相互作用的存在而产生的谱图变化.图3a是各谱图在 $1780\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 区域的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰.当组分间没有相互作用时,如合成谱图所示, $\text{C}=\text{O}$ 应出现在 1743cm^{-1} .而在实测的共混物谱图中,该吸收出现在 1737cm^{-1} ,向低频方向偏移了 6cm^{-1} .而在差谱中在 1735cm^{-1} 处有一个吸收峰不能完全被差减掉,表明 $\text{C}=\text{O}$ 基团由于参与相互作用而发生了偏移.

图3b是共混物在 $1300\sim 1175\text{cm}^{-1}$ 之间的红外吸收.合成谱图中在 1264cm^{-1} 处有一个对应 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰,而在实测谱图中,该峰出现在 1259cm^{-1} .在共混物的两次差谱中在 1253cm^{-1} 处有一个峰不能被完全差减掉.同样对应于 $\text{C}-\text{O}$ 的另一个伸缩振动吸收峰在合成图中出现在 1062cm^{-1} (图3c),在实测图中向低频方向偏移,出现在 1060cm^{-1} ,在差谱中出现在 1057cm^{-1} . $\text{C}-\text{O}$ 吸收位置的偏移表明 $\text{C}-\text{O}$ 也因参与相互作用,使得该键的力常数发生了变化,吸收位置发生偏移.

图4更有力地证明了LCP官能团参与了相互作用.从LCP/HSPS共混物的红外谱图中减去HSPS的成分,可以得到LCP的差减谱(Difference).与纯LCP的谱图相比较,可以看出在差减谱中,LCP的各个特征吸收的位置发生了明显的变化.纯LCP在 1743cm^{-1} 处有一个对应于 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰(图4a)在 1264 和 1062cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰(图4b).而在差谱中这些特征吸收分别出现在 1737 , 1260 和 1060cm^{-1} .

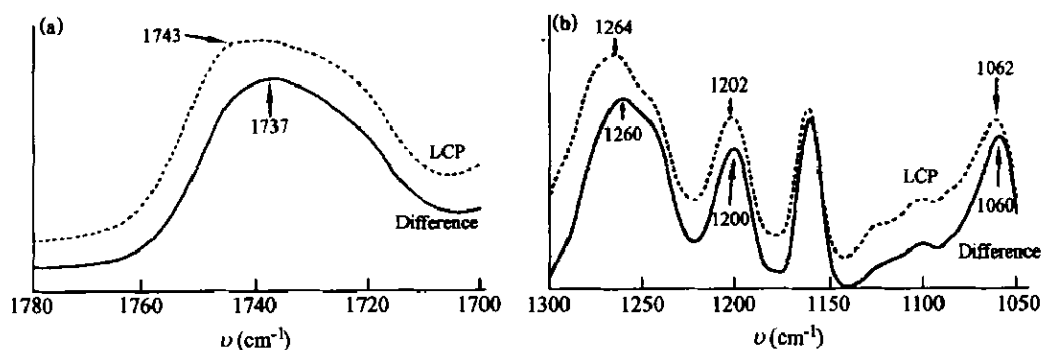


Fig. 4 FTIR spectra of pure LCP and difference spectra of LCP/HSPS minus HSPS contribution

同样,HSPS中磺酸基团特征峰位置的变动证明了磺酸基团也参与了相互作用.图5给出了纯HSPS以及HSPS的差谱图(Difference,从LCP/HSPS共混物谱图中减去LCP的成分).可以看到,HSPS的差谱与纯HSPS的谱图明显不同.图5a是各谱图在 $1800\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 区域的吸收.最显著的特征是在差谱中出现了 1736cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰.这是因为 $\text{C}=\text{O}$ 参与相互作用,吸收位置发生了偏移,在差减时不能完全被差减掉.在HSPS中磺酸基团的特征吸收有, 1245cm^{-1} (对应 SO_3^- 的不对称伸缩振动), 1058 和 1014cm^{-1} (对应 SO_3^- 的对称伸缩振动).而这些特征峰在HSPS差减谱中吸收位置向低频方向发生了偏移,分别出现在 1224 , 1041 和 1011cm^{-1} .磺酸基团振动吸收向低频移动可归因于磺酸基团参与相互作用,使得 H^+ 与 SO_3^- 离子之间的距离增大,从而降低了 $\text{C}-\text{O}$ 的极

化率^[9].

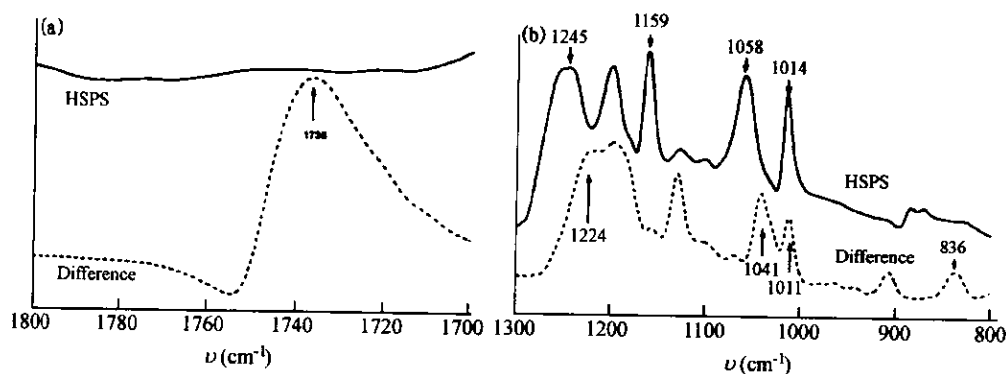


Fig. 5 FTIR spectra of pure HSPS and difference spectra of LCP/HSPS(75/25) minus the LCP contribution

然而对谱图的分析并没有得到预期的与氢键相关的直接证据. 这主要是因为共混物中氢键的浓度太低. 另外在该区域出现的多个吸收峰使得谱图变得很复杂, 干扰了氢键吸收的归属, 如图 6 所示. 同时, 由于即使在纯 HSPS 中也可以观测到磺酸根离子的聚集, 而聚集的原因又来源于氢键的存在^[10]. 这样组分聚合物在共混以前, 就有一部分磺酸根离子在基团之间或与水形成了氢键. 纯 HSPS 在 3449cm^{-1} 处有明显的氢键吸收(图 6). 这些因素都限制了对共混物中氢键作用定量及定性的表征.

最后, 用 FTIR 研究了温度对存在于 LCP 与 HSPS 之间的相互作用的影响. 在 $20\sim 120^\circ\text{C}$ 之间, 观测了 LCP/HSPS(75/25) 在 8 个不同温度下的红外吸收情况, 如图 7 所示. 不同温度下各特征峰的吸收位置列于表 1.

在不同温度下, 特征吸收峰的位置以及形状保持不变. 表明在所选用的测试温度范围内和测试条件下, 存在于 LCP 与 HSPS 之间的特殊相互作用与温度无关.

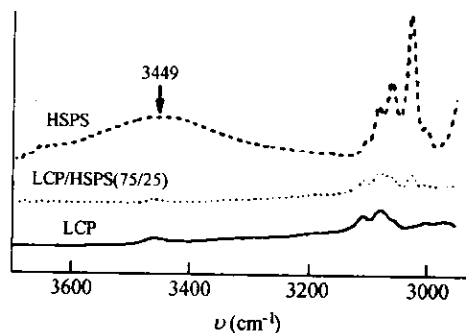


Fig. 6 The absorption of hydrogen bond in spectra of HSPS, LCP and their blend

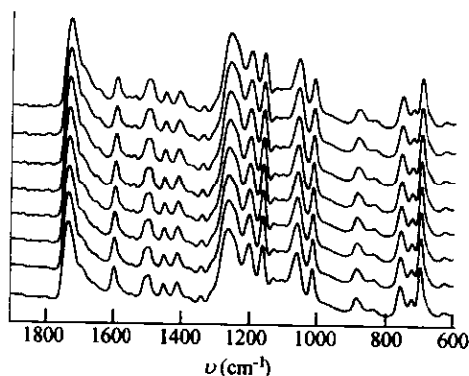


Fig. 7 The spectra of LCP/HSPS(75/25) at different temperatures (from bottom to top $20, 30, 40, 50, 60, 80, 100$ and 120°C)

Table 1 The absorption characteristics of a LCP/HSPS(75/25) blend at different temperatures

T(°C)		Absorption position		$\nu(\text{cm}^{-1})$	
20	1737	1200	1259	1128	884
30	1737	1200	1260	1127	884
40	1737	1200	1260	1127	884
50	1737	1200	1259	1127	884
60	1738	1200	1259	1127	884
80	1738	1200	1260	1127	883
100	1738	1199	1260	1128	883
120	1738	1199	1259	1127	883

FTIR 研究结果表明在 LCP 与 PS 之间不存在相互作用,而在 LCP 与 HSPS 之间则存在较强的相互作用.在 LCP/HSPS 共混物中 LCP 分子链中 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 基团以及 HSPS 中磺酸基团的特征吸收位置发生了偏移,表明这些基团参与了分子间特殊相互作用.

REFERENCES

- 1 Eisenberg A, Smith P, Zhou Z. *Polym Eng Sci*, 1982, 22:1117~1122
- 2 Hara M, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1984, 17:1335~1340
- 3 Lu X, Weiss R A. *Macromolecules*, 1991, 24:4381~4385
- 4 Liu Jie(刘 杰), He Jiasong(何嘉松). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1996, (4):506~508
- 5 Liu Jie(刘 杰), He Jiasong(何嘉松). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1997, (4):496~499
- 6 Dutta D, Weiss R A, He J. *Polymer*, 1996, 37:429~435
- 7 Makowski H S, Lundberg R D, Singhal G H. *US Pat*, 1975, 3,870,841
- 8 Olabisi O. *Macromolecules*, 1975, 8:316~322
- 9 Tannenbaum R, Rutkowska M, Eisenberg A. *J Polym Sci. Polym Phys*, 1987, 25:663~671
- 10 Weiss R A, Lefelar J A. *Polymer*, 1986, 27:3~10

MISCIBILITY ENHANCING IN POLYSTYRENE BLENDS WITH A LIQUID CRYSTALLINE POLYMER VIA INCORPORATING IONIC GROUPS II. FTIR INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS

LIU Jie, HE Jiasong, CHEN Shijuan

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Presents the FTIR spectra and spectral manipulations of liquid crystalline polymer (LCP) blends with polystyrene (PS) and modified polystyrene, lightly sulfonated polystyrene (HSPS). Earlier DSC and SEM studies have demonstrated that HSPS is completely miscible with LCP, although their molecular structure differs greatly from each other, whereas PS is immiscible with LCP. FTIR study now elucidates the origin of miscibility enhancing is the presence of specific interactions involving the carbonyl groups and $\text{C}-\text{O}$ groups in the LCP and sulfonate groups in the HSPS molecular chains, resulting in very intimate mixing of the HSPS with the LCP's segment.

Key words Sulfonate ionomer, Liquid crystalline polymer, FTIR, Intermolecular interaction, Miscibility