

引入离子基团改善聚苯乙烯和热致液晶聚合物的相容性

I. 热性能和形态*

刘 杰 何嘉松**

(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 DSC 和 SEM 研究结果表明聚苯乙烯(PS)与一种热致液晶聚合物(LCP)(PHB/PET (60/40)共聚酯)完全不相容. 共混体系具有与组分无关的 T_g , 并且表现出明显的两相结构. 将 PS 进行化学改性(引入磺酸基团)制备成磺化聚苯乙烯(SPS), 随中和盐离子的变化有: 酸式、Li、Na、Zn 和 Mn 盐五种形式. 用 DSC 和 SEM 对 LCP 与 SPS 共混物的热性能和形态进行了分析和表征. 共混体系有一个与组成相关, 且明显低于纯 SPS 的 T_g . 这表明了 PS 与 LCP 的相容性因为磺酸基团的引入而得到了改善. 同时用 Fox 方程计算了 LCP 的 T_g . 当 SPS 含量较低时(不大于 50%)在各个共混体系中, 所估算的 LCP 的 T_g 相互吻合. 表明共混体系满足 Fox 方程的前提条件, 即 LCP 与 SPS 形成相容体系. 当 SPS 含量较低时(25%), LCP/SPS 的共混物为较均一体系, 断面光滑; 而 SPS 含量较高时, 在脆断面可以观察到纳米级的颗粒. 电子能谱分析证明了这些颗粒是 SPS 负离子的聚集体.

关键词 相容性, 离聚物, 热致液晶聚合物

高聚物共混是开发新材料很有效的方法之一. 在众多的高分子共混物中, 原位复合材料(含有热致液晶聚合物(LCP)的高分子共混体系)因为 LCP 的引入而具有优良的力学性能与加工流变性能, 从而日益受到人们的重视^[1-3]. 然而由于 LCP 与大多数热塑性树脂不相容, 导致共混体系中组分间的界面作用较弱. 所以共混体系的最终力学性能还未达到根据混合律所预期的指标. 在我们前期工作中成功地使用一种离聚物, 磺化聚苯乙烯的锌盐-Zn-SPS 作为增容剂改善了 LCP 共聚酯与聚碳酸酯、聚砜以及聚醚酰亚胺的相容性. 组分间界面作用增强使体系的力学性能得到明显的提高^[4, 5].

在上述研究过程中, 当表征 Zn-SPS/LCP(40/60)的热熔共混物时, 观察到一个“奇怪”的现象, 即尽管 Zn-SPS 与 LCP 的分子结构截然不同(一个是柔性链, 另一个是半刚性链高分子), 但是热分析结果表明 Zn-SPS 与 LCP 却是相容的^[4], 共混物只具有一个明显低于纯 Zn-SPS 的玻璃化转变温度. 在 Wiess^[6]的文章中也报道了同样的现象, Zn-SPS 与另一种 LCP(Vectra A950 PHB/PHNA 共聚酯)相容. 但迄今为止对 LCP 与 SPS 的相容性的文献报道较少. 本文是基于上述结果, 通过 DSC 和 SEM 深入研究了磺化聚苯乙烯(SPS)及其几种盐与 LCP 的相容性.

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

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-磺化聚苯乙烯(SPS)为本实验室自己合成,实验方法参照美国专利^[7]. 通过硫元素分析可知磺化度为 6.9% (100 个聚苯乙烯单体单元上平均有 6.9 个磺酸基团). 在本文中将酸式记为 HSPS. 将 HSPS 溶于甲苯/甲醇(90/10)混合液中,用过量的氢氧化钠、乙酸锂、乙酸锰和乙酸锌溶液中和分别制备 SPS 的 Na、Li、Mn 和 Zn 盐,本文中分别记为 NaSPS、LiSPS、MnSPS 和 ZnSPS. 热致液晶聚合物 LCP 是 PHB/PET 共聚酯,四川成都有机硅研究中心生产. 共聚组成为 PHB/PET(60/40)mol%.

1.2 共混

LCP/PS 和 LCP/SPS 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. 将各种 SPS 分别溶于甲苯/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/SPS(75/25)、(50/50)和(25/75)的共混溶液,并伴有剧烈搅拌. 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℃ 的真空中烘干 48h 以完全除去残余溶剂.

1.3 表征

样品的玻璃化转变温度(T_g)用 PE 公司的 DSC-7 型差示扫描量热仪测量. 温度范围从 50~200℃,氮气氛围. 升温速率为 20℃/min.

用 Hitachi S-530 扫描电镜观察共混样品的微观形态,样条在液氮中折断,然后喷金形成导电通路.

用与 SEM 联用的 Philips EDAX-9100 电子能谱仪对样品断面选区的元素组成进行了测定. 因为该能谱仪使用 Be 窗,所以只能分辨原子序数大于 12 的元素. 另外由于断面喷金,在能谱中可以明显检测出金离子的存在.

2 结果与讨论

2.1 热性能

图 1、2 给出了组分聚合物以及共混体系的 DSC 曲线. 它们的玻璃化转变温度 T_g 列于表 1. LCP 在所用的测试条件下没有明显的 T_g , 如图 1 所示. 在三个 LCP/PS 共混体系中,可以观测到一个与组成无关,且与纯 PS 基本一样的 T_g . LCP/PS(75/25)的 T_g 在 94.4℃, LCP/PS(50/50)在 95.3℃, LCP/PS(25/75)在 96.7℃. 这表明 PS 与 LCP 是不相容的^[8]. 如下面 SEM 所显示的该体系是相分离的. 这是因为 PS 与 LCP 分子结构明显不同而且在两组分间缺少足够强的相互作用.

而在 LCP/HSPS 的各个共混体系中情况发生了显著的变化(图 1). 在不同组分的共混物中可以检测出一个与共混组成相关的玻璃化转变,且该转变的 T_g 明显低于纯 HSPS. 对 LCP/HSPS(75/25), 所测得的 T_g 为 71.2℃; LCP/HSPS(50/50), 为 82.3℃; LCP/HSPS(25/75), 为 94.7℃. 在其它 SPS 与 LCP 的共混体系中,也观察到与组成相关

而且明显低于纯 SPS 的 T_g (图 2). 共混体系的 T_g 随组成变化表明了组分间的相容性得到了改善. 此时 LCP 与各种 SPS 至少是部分相容.

SPS 共混体系的 DSC 谱图中另外一个特征就是在各种 SPS 含量较高时, (如 75% wt) 共混体系的玻璃化转变与另外两个组成的共混体系相比转变区域变宽. 玻璃化转变加宽意味着共混物中存在着组成的局部波动^[9]. 这是由于随 SPS 含量的增加, SPS 中的离子对浓度增加, 加剧了 SPS 的离子聚集, 进而导致相互作用的浓度降低^[4, 10].

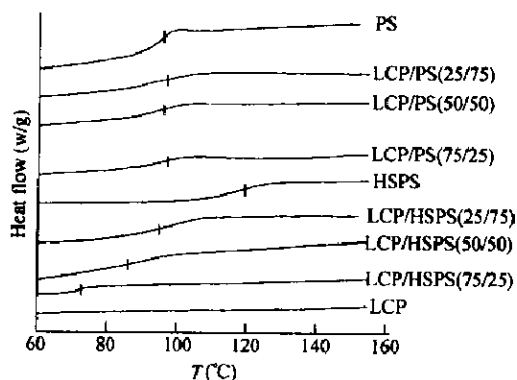


Fig. 1 DSC thermograms of starting materials and LCP/PS and LCP/HSPS blends

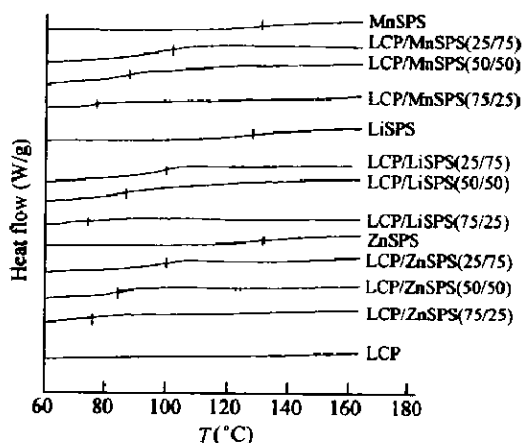


Fig. 2 DSC thermograms of starting materials and LCP blends with three kinds of SPS

Table 1 T_g 's of components and their blends

Components and their T_g 's(°C)	LCP/SPS(wt%)	Blends' T_g 's ^a	LCP's T_g ^b
PS 96.8	75/25	93.7	—
	50/50	94.4	—
	25/75	96.3	—
HSPS 119.3	75/25	71.2	62.8
	50/50	82.3	62.6
	25/75	94.7	61.4
MnSPS 130.5	75/25	71.9	62.5
	50/50	85.5	63.8
	25/75	97.6	59.2
ZnSPS 133.4	75/25	74.2	64.7
	50/50	84.3	61.3
	25/75	101.1	58.4
LiSPS 128.4	75/25	72.1	62.9
	50/50	84.4	62.4
	25/75	98.7	58.3
NaSPS 126.6	75/25	72.5	63.5
	50/50	84.7	62.8
	25/75	99.2	59.8

^a Data obtained from DSC measurements; ^b Data calculated based on the Fox equation

对于完全相容的共混体系,有很多理论方程表征了共混组成与 T_g 之间的关系. 其中被广泛应用的是 Fox 方程^[11]. 它常被用在已知组成和各组分 T_g 的两元共混体系中预测其共混物的 T_g . 同样当知道一个组分聚合物和共混物的 T_g 时也可以用 Fox 方程来估算已知组成的共混体系的另一组分聚合物的 T_g ^[12].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}}$$

T_g , T_{g_1} 和 T_{g_2} 分别为共混物与组分 1 和组分 2 的玻璃化转变温度, w_1 和 w_2 分别为组分 1 和组分 2 的重量分数.

为了在各个 LCP/SPS 共混体系中应用 Fox 方程, 我们应首先假定 LCP/SPS 共混体系满足 Fox 方程的适用条件, 即 LCP/SPS 形成一个完全相容的体系. 然后根据 SPS 和 T_g 和所测得的共混物的 T_g 来估算 LCP 的 T_g . 计算所得的数据也列于表 1. 从表 1 中可以看到, 在所研究的体系以及组成下, 特别是在较低的 SPS 含量时 ($\leq 50\%$) 用 Fox 方程所计算的 LCP 的 T_g 相互吻合, 基本为同一数值, 62°C . 同时, 这一结果与其它作者所测量的 PHB/PET 60/40 的 T_g 保持一致^[8, 13, 14]. 数据的吻合, 反过来又验证了 Fox 方程在这些体系的可用性. 同时也证明了前面的假定即 LCP/SPS 是一个相容体系.

而在 SPS 含量较高 (75%) 的共混体系中, 根据 Fox 方程所计算的 LCP 的 T_g 比在其它组成下计算的值偏低. 对 LCP/LiSPS 体系而言, 根据 LCP/LiSPS (75/25) 和 (50/50) 所计算的 T_g 值分别为 62.9 和 62.4°C , 而对 LCP/LiSPS (25/75) 估算的 LCP 的 T_g 为 58°C , 低了 4°C . 与上述所提及的玻璃化转变区域变宽一样, LCP T_g 的负偏移也可归因于随 SPS 含量的增加促进了 SPS 的离子聚集.

2.2 形态

图 3, 4 给出了 LCP/PS 和 LCP/SPS 两元体系的断面形貌. 脆断面的 SEM 照片证实了在 LCP/PS 共混体系中的分相结构. 分散相以球状或椭球状形式分散于连续相中. LCP/PS (75/25) 中 (图 3a) PS 贫相以球状分散在 LCP 相中, 且球的粒径变化较大, 最大球的直径超过了 $3\mu\text{m}$. 在 LCP/PS (25/75) 中 (图 4a), 在 PS 连续相中分散着直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的 LCP 微区. 断面上清晰可见的光滑孔洞 (分散相从连续相中拔出所留下的孔洞), 表明 LCP 与 PS 界面作用很弱.

在 LCP/SPS 共混物中, 形态发生了明显的变化. 与同组分 LCP/PS 共混体系相比, LCP/SPS 的共混物具有均匀细致的表面, 分散相微区的粒径显著降低. 以 LCP/HSPS 共混物为例. LCP/HSPS (75/25) (图 3b) 中观察不到 HSPS 分散相, 表明了 LCP 与 HSPS 之间良好的相容性.

而当 HSPS 含量升高至 75% (图 4b) 在 LCP/HSPS (25/75) 共混体系中可以看到散布的微小颗粒, 直径小于 150nm .

在 LCP 与另外几种 SPS 的共混体系中, 也观测到同样的结果. 在 SPS 含量较低时 (如 25%) 可以得到较均一结构 (图 3c~f); 而在 SPS 含量较高时 (如 75%) 共混体系的形态发生了变化, 在断面上可以看到纳米级的颗粒 (图 4c~f).

为进一步认识共混物的形态结构, 用电子能谱仪对材料的断面选区进行了元素分析.

各元素在所选定区域的含量列于表 2. 在 LCP/HSPS(25/75)的颗粒区域 S 元素的原子数含量(AT%)为53.44, 重量组成(WT%)为16.56. 而在没有颗粒的区域S元素的含量为:

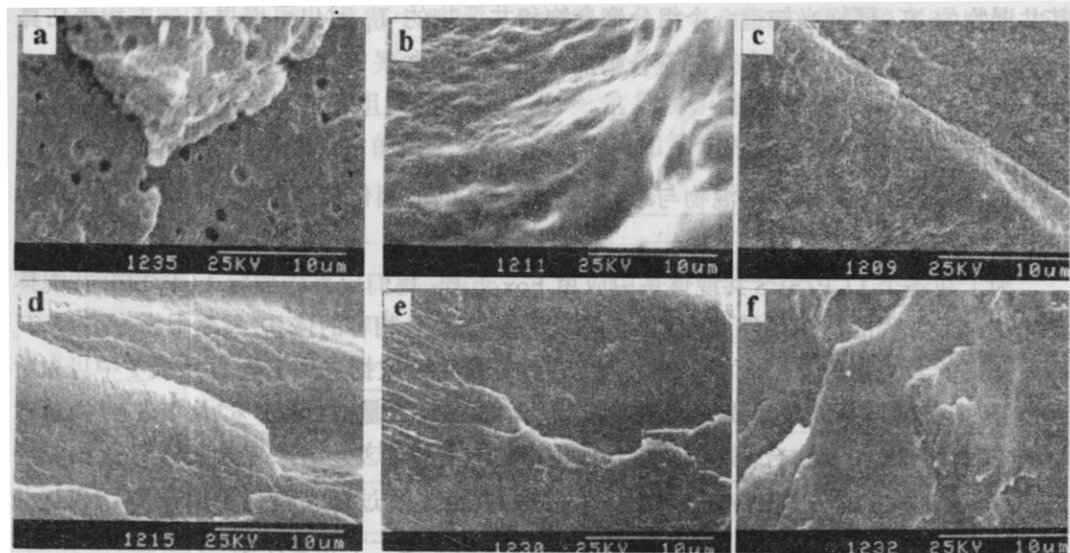


Fig. 3 SEM micrographs of blends at the composition of 75/25 with (a)LCP/PS, (b)LCP/HSPS, (c)LCP/MnSPS, (d)LCP/LiSPS, (e)LCP/ZnSPS and (f)LCP/NaSPS

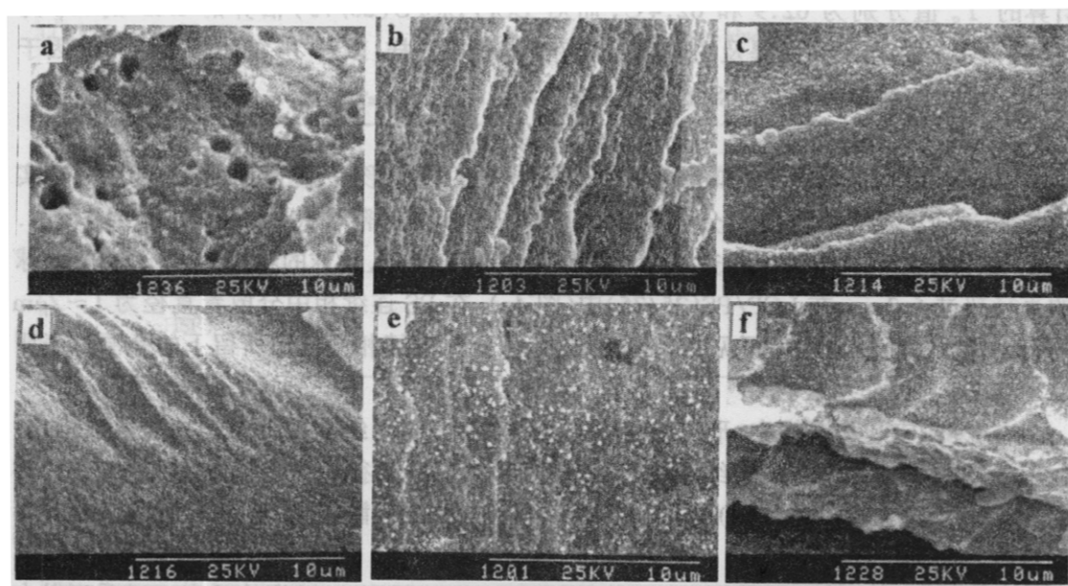


Fig. 4 SEM micrographs of blends at the composition of 25/75 with (a)LCP/PS, (b)LCP/HSPS, (c)LCP/MnSPS, (d)LCP/LiSPS, (e)LCP/ZnSPS and (f)LCP/NaSPS

43.25AT%, 12.01WT%. 可见在颗粒区域 S 原子的个数及重量分数均大于在非颗粒区域的值. 同样在 LCP/MnSPS(25/75)共混物中颗粒区域 S 元素的含量也明显大于非颗粒区域的含量. 这表明颗粒区域内富集 S 元素. 从这一结果以及前面所述 SPS 含量较高的共

混体系所表现的玻璃化转变区域加宽以及估算的 LCP T_g 负偏移,可以很自然地将这些颗粒认为是 SPS 离子聚集的结果。

Table 2 The elements and their contents in the surfaces, measured by Energy Dispersion

	Element	Particle area		Non-particle area	
		AT(%) ^c	WT(%)	AT(%)	WT(%)
LCP/HSPS	Au ^a	43.21	82.29	50.47	86.07
	S	53.44	16.56	43.25	12.01
	Cl ^b	3.35	1.15	6.28	1.92
LCP/MnSPS	Au	43.36	79.54	70.51	91.21
	S	33.03	9.86	9.41	1.98
	Mn	15.45	7.90	16.68	6.02
	Cl	8.16	2.70	3.4	0.79

a Caused by the gold coating; b Caused by the trace of solvent; c Percentage of atom number

在 LCP/MnSPS(25/75)的能谱结果中还有一个明显的特征:颗粒区域内富集 S, 但 Mn 的含量较低,此时 S 原子与 Mn 原子的原子含量比为 $33.03/15.45 \approx 2$;而在非颗粒区域内 S 含量相对较小,但 Mn 的含量相对较大, S 与 Mn 的原子含量比为 $9.41/16.68 \approx 0.5$. 表明在 MnSPS 含量为 75% 时,一部分 S 原子(以磺酸形式)参与同 LCP 的离子-偶极相互作用,另一部分富余的 SPS⁻ 则以离子基团形式形成聚集体,而 Mn 离子则随机的分散在 LCP 与 MnSPS 的混容相中。

综上所述,PS 与 LCP 不相容,它们的共混体系具有明显的两相结构. 而向 PS 分子链上引入磺酸离子基团则成功地改善了 PS 与 LCP 之间的相容性. LCP/SPS 共混体系有一个与组成相关的 T_g , 而且该 T_g 明显低于纯 SPS 的 T_g . 在 SPS 含量较低时(如 25%), LCP/SPS 的共混物显示出较均匀结构,断面清晰、光滑;而在 SPS 含量较高时(如 75%), 在断面上可以观测到纳米级且富含 SPS 的颗粒。

REFERENCES

- 1 Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27:410~423
- 2 Blizard K G, Baird D G. Polym Eng Sci, 1987, 27:653~667
- 3 Isayev A I, Modic M. Polym Comp, 1987, 8:158~175
- 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 patent, 3,870,841. 1975
- 8 Zhuang P, Kyu T, White J L. Polym Eng Sci, 1988, 28:1095~1106
- 9 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. in: Polymer-Polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979
- 10 Lu X, Weiss R A. Macromolecules, 1991, 24:4381~4385
- 11 Fox T G. Bull Am Phys Soc, 1956, 1:123~129
- 12 Koleske J V, Lundberg R D. J Polym Sci, Part A-2, 1969, 7:795~807
- 13 Shih H H, Hornberger L E, Siemens R L, et al. J Appl Polym Sci, 1986, 32:4897~4908

14 Gedde U W, Buerger D, Boyd R H. *Macromolecules*, 1987, 20:988~992

MISCIBILITY ENHANCING IN POLYSTYRENE BLENDS WITH A LIQUID CRYSTALLINE POLYMER VIA INCORPORATING IONIC GROUPS

I . THERMAL PROPERTIES AND MORPHOLOGIES

LIU Jie, HE Jiasong

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

Abstract Polystyrene (PS) was completely immiscible with a liquid crystalline polymer (LCP), PHB/PET copolyester, and their blends had a distinctive two-phase structure. Then PS was chemically modified by introducing sulfonic acid group onto its molecular chains. Thereafter the properties of LCP blends with modified PS, sulfonated polystyrene (SPS), taking five forms: acid form, Li, Na, Mn and Zn salt forms, were carefully characterized with the DSC and SEM. DSC results demonstrate that SPS is miscible with LCP evidenced by exhibiting only one composition dependent T_g . The LCP's T_g 's calculated from the Fox Equation were about the same in blends at the studied composition. This means that the requirement of Fox Equation has been met, *i. e.* LCP is completely miscible with SPS. The miscibility enhancing is confirmed by SEM observations too. LCP/PS blends showed a distinct two phase structure. LCP blends and SPS with low SPS contents (25%) exhibited only a single very smooth texture, whereas those with high SPS contents (75%) had nanometer scaled droplets dispersed through the whole surface. Energy Dispersion confirmed the presence of sulfur-rich structures in those particles.

Key words Miscibility, Ionomer, Thermotropic liquid crystalline polymer