

甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物/ 梯形聚苯基硅倍半氧烷原位共混体系的性能研究*

李桂芝** 施良和 叶美玲

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物(P(MMA-MAA))与低分子量或高分子量梯形聚苯基硅倍半氧烷(PPSQ)的共混物经原位聚合法制成.用光学透明法、荧光光谱、DSC等技术研究了该共混体系的相容性及组分间的相互作用及结构转变.结果表明,当PPSQ含量较小时,由于PPSQ与P(MMA-MAA)间存在着较强的氢键作用,该共混体系在一定配比下相容,且低分子量PPSQ与P(MMA-MAA)间的相容性较好.当PPSQ的含量 $\leq 1\%$ 时,PPSQ的加入对该共混物的 T_g 影响不大,但其 T_g 随PPSQ含量增加而增大.此外,还测试了P(MMA-MAA)/PPSQ原位共混物的硬度及冲击强度.

关键词 P(MMA-MAA)/梯形PPSQ共混物,相容性,力学性能

高分子共混物可以通过把多种具有优异特性的材料混合,从而使某一原始材料较差的性能得以改善,因而人们对这类材料极为重视.

对于AB/A型的非晶或结晶嵌段共聚物/均聚物共混体系的相容性研究,文献上已有大量报道^[1,2],而对于具有特殊相互作用的AB/C型共聚物/均聚物共混体系相容性的研究,近年来已成为一个比较新而活跃的方面^[3,4].游长江等^[5]对苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物(α -PSMA)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的共混体系进行研究,其研究表明,该共混体系的相容性在一定配比范围内由于共聚物、均聚物之间存在的特殊相互作用而得以改善.从MMA-co-EMA/PVPn(聚乙烯基苯酚)^[6]以及THF-b-MMA/PVC^[7]等AB/C型共聚物/均聚物共混体系中可得到相同的结论.因此,在AB/C型共聚物/均聚物组成的共混体系中,只要共聚物中某一组分与均聚物分子间存在着某些特殊作用,就会提高此共混体系的相容性,使该共混物具有优良的综合性能.

本文中,用光学透明法、荧光光谱等手段研究了具有不同分子量的PPSQ与P(MMA-MAA)组成的原位共混体系的相容性及各组分之间的相互作用,用热分析法对该共混物的玻璃化转变温度、流动温度等进行了测试.此外,还研究了此共混体系在室温下的冲击性能及硬度.

1 实验部分

1.1 试样制备

低分子量PPSQ用水解法制得,其重均分子量为 2.18×10^3 .高分子量PPSQ(简称

* 1996-12-31 收稿, 1997-09-29 修稿; 得到国家自然科学基金及中科院高分子物理开放实验室基金的资助(29374184); ** 现在山东大学化学学院, 济南 250100

PPSQ(H))的制备工艺详见文献[8],其重均分子量为 1.08×10^4 。MMA、MAA 单体经减压蒸馏提纯。在制备 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混物时,先将 PPSQ 或 PPSQ(H)溶解在含微量引发剂 AIBN 的 MMA、MAA 精馏单体中,然后使其聚合,得到块状试样。再用车床将板材加工成各种测试所需的尺寸。所有共混试样中均含 1% 的 MAA,试样编号中的数字与该试样中所含 PPSQ 的重量百分数相同。

1.2 性能测试

1.2.1 透光率测试 P(MMA-MAA)及其共混试样的透光率用 HITACHI 340 光谱仪在室温 16℃ 下测定,测量波长为 400~800nm。试样表面光滑、无划痕,其尺寸为 30mm × 15mm × 5mm。

1.2.2 荧光光谱测试 P(MMA-MAA)及具有不同配比的 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混物的激发谱和荧光发射谱均用 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪测量。其试样要求同透光率测试。对于 PPSQ 及 PPSQ(H),仪器的前后狭缝均为 6nm,对于 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混样品,仪器的前后狭缝均为 8nm。

1.2.3 差示扫描量热分析(DSC) DSC 测试在 Perkin-Elmer DSC-4 测试仪上完成。温度范围为室温~200℃,升温速率为 20℃/min。

1.2.4 硬度测试 所有试样的布氏硬度用 PHB-625 型工程塑料硬度计在室温 25℃ 下测定,载荷为 50kg,压头直径为 2.5mm。对于每组试样,在不同位置测 8 个点,取其平均值。

1.2.5 冲击强度测试 P(MMA-MAA)及其共混试样的冲击强度用 $10\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 Charpy 工程塑料冲击仪测定,室温为 14℃,相对湿度为 52%。每组试样不少于 5 个,试样尺寸为 60mm × 6mm × 5mm。

1.2.6 扫描电镜(SEM)测试 P(MMA-MAA)以及 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混试样的冲击断口经喷金处理,用 S-570 扫描电镜观察其断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混体系的相容性

光学透明法常用以判断共混物的相容性^[9]。P(MMA-MAA)在 MAA 含量为 1% 的条件下是透明的,且其折光指数与 PMMA 相近,约 1.49,而 PPSQ 是一种粉末状物质,用“贝克”线法可推知 PPSQ 的折光指数大于 1.60,由此可知,P(MMA-MAA)、PPSQ 间的折光指数之差大于 0.1,故这两种聚合物组成的体系若为非均相体系,则其共混物不透明。因此,根据 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混物的光学透明性可以判断此共混体系的相容性。

具有不同配比的 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混物及 P(MMA-MAA)共聚物的透明度如表 1 所示。由表 1 可知,试样 C0(纯 P(MMA-MAA)共聚物)的透光率在 400~800nm 波长范围内变化较小,而所有共混试样的透光率均随波长减小而降低。比较这些试样的透光率平均值,可得出以下结论,当 P(MMA-MAA)与较低分子量的 PPSQ 共混时,在 PPSQ 含量为 1% 时,该共混物(试样 C1)的透光率最大,当 PPSQ 含量增加到 5% 时,试样 C5 的透光率与试样 C0 相比,降低了 3%,但 C5 仍具有较高的透明性。又因为若共混物的相畴尺寸小于 100~200nm,远小于光波波长,在相界面处的散射光很弱也会呈现光学透明。由以上分析可知,P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混体系在 PPSQ 分子量较小及其含量 ≤ 5%

的条件下,在 100~200nm 的尺度上是相容的.从表 1 还可得到以下结论, C0.5(H) 与 C0 的透光率相近,而 C1(H) 的透光率却大大小于 C0. 由此可知, P(MMA-MAA)/PPSQ 共混体系中若含高分子量 PPSQ, 即使在其含量为 1% 时, 也使该共混物中出现分相行为. 因此, P(MMA-MAA) 与 PPSQ(H) 的相容性较差.

Table 1 Light transmissivity for P(MMA-MAA) and P(MMA-MAA)/PPSQ blends at different light wavelengths

No.	Light transmissivity (%)					Average value
	800 (nm)	700 (nm)	600 (nm)	500 (nm)	400 (nm)	
C0	89.0	89.8	90.0	89.8	88.5	89.4
C0.5	91.0	90.0	89.4	88.5	86.2	89.0
C1	92.0	91.2	91.0	90.5	88.5	90.6
C5	89.0	88.2	87.3	85.8	81.4	86.3
C0.5(H)*	91.5	91.1	90.0	89.3	85.8	89.5
C1(H)*	82.0	78.5	70.5	61.0	38.5	66.1

* $\bar{M}_w$ of PPSQ(H) in samples C0.5(H) and C1(H) is higher than that of PPSQ in samples C0.5, C1 and C5

2.2 P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混物中两组分间的相互作用

荧光光谱是研究含荧光性高聚物的共混物各组分间相互作用的灵敏探针^[10,11]. 由于 PPSQ 是一种荧光较强的聚合物^[12], 并且我们曾用荧光光谱研究 PS/PPSQ 原位共混体系中两聚合物间的相互作用^[13]. 故本文用荧光光谱法研究了 P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混体系中共聚物和均聚物分子间的相互作用. P(MMA-MAA) 以及含低分子量 PPSQ 的 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混物的激发谱和荧光发射谱如图 1 和 2 所示. 由于 P(MMA-MAA) 与在不同配比下其共混物的激发峰或荧光发射峰的强度相差太大, 难以在同一灵敏度下测量, 故图中给出灵敏度参数 S. S. S 值越大, 灵敏度越低, 聚合物的激发峰或发射峰越弱, 峰被放大的倍数越大, 实验误差也越小. 从试样 C0 (纯 P(MMA-MAA)) 在 320nm 发射波长下的激发谱 (图 1) 可观察到, 该共聚物在低灵敏度下仅在 289nm 处出现一较弱的激发峰, 该峰归因于共聚物中羰基发生 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[14]. PPSQ 分子中相邻苯环可生成激基缔合物, 故 PPSQ 的激发谱在 290nm 处出现一较强峰. 当 P(MMA-MAA) 中混入微量 PPSQ (0.5%) 后, 共混试样 C0.5 的激发峰强度比纯 P(MMA-MAA) (试样 C0) 的激发峰强度大得多, 可见, P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混体系中的荧光性主要由 PPSQ 决定. 由图 1 可知, 试样 C0、C0.5、C1、C5 和 PPSQ 的激发峰位分别为 289nm、286nm、275nm、286nm、290nm. 与纯 PPSQ 的激发峰相比, 所有共混试样的激发峰均蓝移 4~15nm, 而且 PPSQ 含量为 1% 的共混试样 C1 的蓝移量大. 从它们在 280nm 激发波长下的荧光发射谱 (图 2) 也可观察到, 它们的发射峰位分别为 323nm (C0)、326nm (C0.5)、322nm (C1)、325nm (C5)、329nm (PPSQ), 与 PPSQ 的发射峰相比, 共混物的发射峰均蓝移 3~7nm, 且 C1 的蓝移最大. P(MMA-MAA) 与高分子量 PPSQ (H) 组成的共混体系的激发谱和发射谱分别如图 3、4 所示. C0、C0.5(H)、C1(H) 及 PPSQ (H) 的激发峰位分别为 289nm、281nm、282nm、297nm, C0.5(H)、C1(H) 峰位接近, 与纯 PPSQ 比, 蓝移 15~16nm. 它们的发射峰位 (图 4) 分别为 323nm (C0)、299nm (C0.5H))、

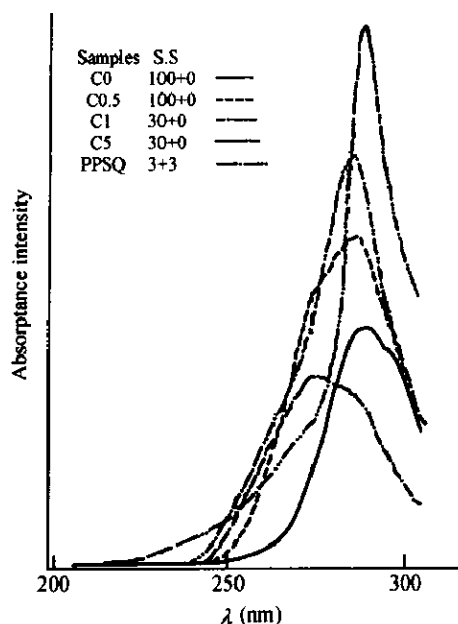


Fig. 1 Excited spectra of samples C0, C0.5, C1, C5 and PPSQ at $\lambda_{em} = 320\text{nm}$

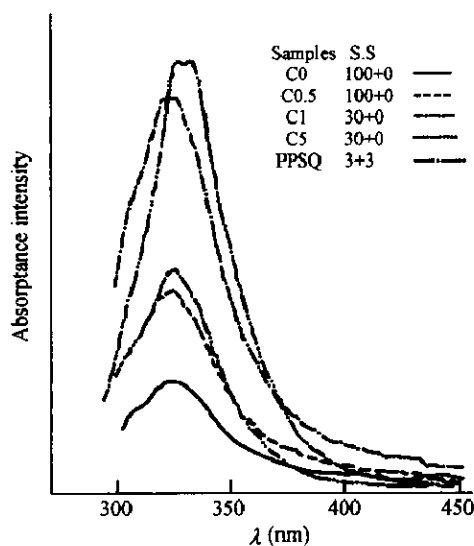


Fig. 2 Emission spectra of samples C0, C0.5, C1, C5 and PPSQ at $\lambda_{ex} = 280\text{nm}$

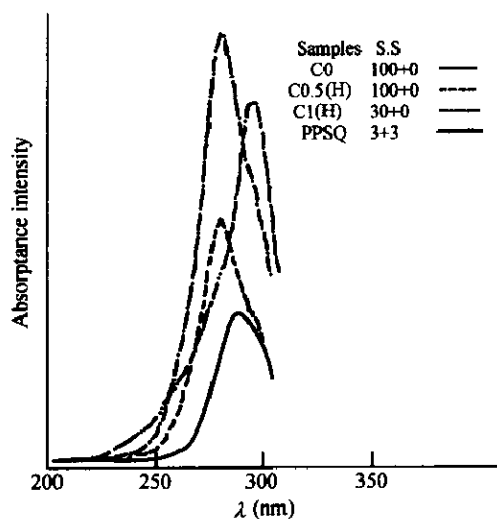


Fig. 3 Excited spectra of samples C0, C0.5(H), C1(H) and PPSQ(H) at $\lambda_{em} = 320\text{nm}$

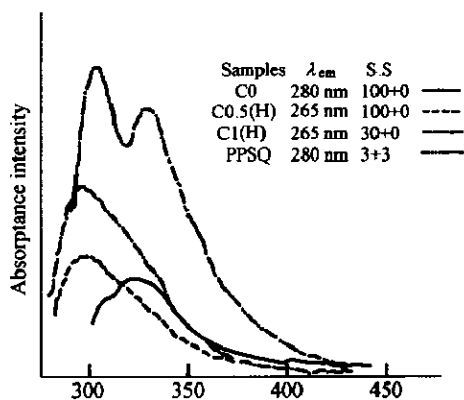


Fig. 4 Emission spectra of samples C0, C0.5(H), C1(H) and PPSQ(H) at different excited wavelength

296nm(C1(H))和 303nm(PPSQ(H)),与 PPSQ(H)的发射峰相比,C0.5(H)、C1(H)的发射峰蓝移了 4~7nm。尽管 C0.5(H)、C1(H)的激发峰蓝移较大,而其发射峰蓝移较小,可能由于共混物中各组分间的相互作用,使激发后 C0.5(H)、C1(H)的某些能量损失掉。从上述分析可推论出,在 P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混体系中,两种聚合物分子间存在着某

种较强的相互作用,可能为 P(MMA-MAA)分子上的 C=O 与 PPSQ 分子中残存的 -OH 间的氢键作用,从而使得 PPSQ 的苯基缔合物的激发峰和荧光发射峰均蓝移.该作用随该共混物中 PPSQ 含量变化而变化,当 PPSQ 含量为 1% 时,这种作用最强.而当 PPSQ 含量为 5% 时,从其透光率结果可知, P(MMA-MAA)/PPSQ 在此配比下产生分相, PPSQ 自成一相, PPSQ 与 P(MMA-MAA)间相互贯穿减少,生成的氢键数目减小,故两者间相互作用减弱.

2.3 P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混物的结构转变

用差示扫描量热法(DSC)对 P(MMA-MAA)以及 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混物的结构转变进行了研究.所有试样的 DSC 曲线如图 5、6 所示.由图可知, P(MMA-MAA)共聚

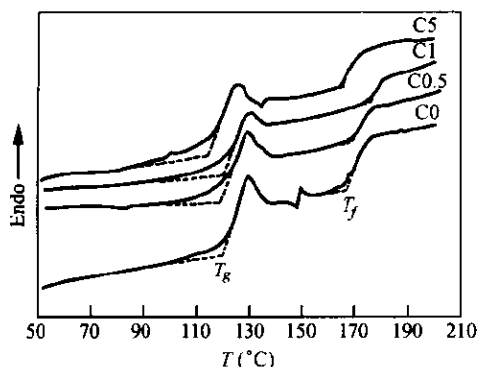


Fig. 5 DSC curves of C0, C0.5, C1 and C5

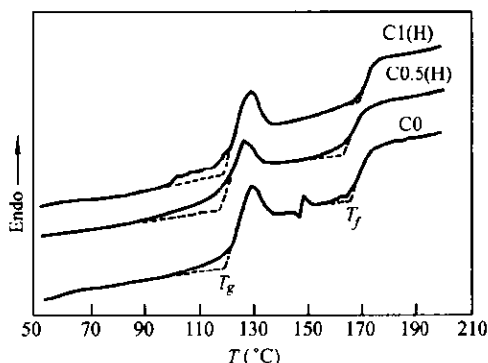


Fig. 6 DSC curves of C0, C0.5(H), C1(H)

物及其共混物在 110~130℃、160~190℃ 两个温区内出现转变,前者为 P(MMA-MAA) 的玻璃化转变.根据文献[15]可知, PMMA 以及 P(MMA-MAA)(8% MAA) 在温度高于 200℃ 时才出现轻微热失重.故,该共混物及 P(MMA-MAA) 在 160~190℃ 范围内出现的转变对应于 P(MMA-MAA) 的整个大分子链的运动,此温区为流动区.玻璃化转变温度 (T_g)、流动温度 (T_f) 均被定义为沿基线以及转变区曲线变化最大处所做两条切线的交点,如图 5、6 所示.

从图 5 可得到纯 P(MMA-MAA) 及含低分子量 PPSQ 的共混物的 T_g 和 T_f . 试样 C0、C0.5、C1 和 C5 的 T_g 分别为 120℃、120℃、121℃ 和 116℃,可见,当 PPSQ 含量 ≤ 1% 时,共混物的 T_g 与纯 P(MMA-MAA) 的数值相近.当 PPSQ 含量增加到 5% 时, T_g 则下降为 116℃. 试样 C0、C0.5、C1 和 C5 的 T_f 分别为 166℃、169℃、175℃ 和 165℃,尽管在 PPSQ 含量 ≤ 1% 条件下,共混物的 T_g 几乎与配比无关,但其流动温度 (T_f) 却随 PPSQ 含量增加而移向高温,这说明, P(MMA-MAA) 中引入 PPSQ 分子,使其整个大分子链运动受到阻碍,从而也表明了 P(MMA-MAA)/PPSQ 共混体系中两聚合分子链间存在某些相互作用. C5 与 C0 相比,其 T_f 略低.也就是说,试样 C5 的 T_g 、 T_f 均较低,这是因为试样 C5 具有较大的自由体积分数(详细原因见另文).

高分子量 PPSQ(H) 与 P(MMA-MAA) 组成的共混物的 DSC 曲线如图 6 所示.由图可知, C0、C0.5(H)、C1(H) 的 T_g 分别为 120℃、119℃、120℃. 它们的 T_f 分别为 166℃ (C0)、165℃ (C0.5(H))、171℃ (C1(H)). 由此可知,在分子量 PPSQ(H) 含量 ≤ 1% 的条件

下,高分子量 PPSQ(H)并不影响该共混体系的玻璃化转变温度,且对其流动温度影响也甚小.

2.4 P(MMA-MAA)/PPSQ 原位共混物的力学性能

P(MMA-MAA)及其原位共混物在室温下的布氏硬度及冲击强如表 2 所示. P(MMA-MAA)与低分子量 PPSQ 的共混试样 C0.5、C1 和 C5 的布氏硬度与纯 P(MMA-MAA) (试样 C0) 比略高. 而 P(MMA-MAA)/PPSQ(H)共混试样 C0.5(H)和 C1(H)的布氏硬度跟 C0 相近. 故, PPSQ 分子量对该共混物的硬度有所影响.

由表 2 可知, 当 PPSQ 含量 $\leq 1\%$ 时, 试样 C0.5 和 C1 的冲击强度与 C0 相比, 相差很小. 在 PPSQ 含量相同的情况下, 含高分子量 PPSQ(H)的共混试样 C0.5(H)室温冲击强度与含低分子量 PPSQ 的共混试样 C0.5 的冲击强相比, 略低. C1(H)的冲击强度比 C0 低, 但比 C0.5(H)的高, 与 C1 的冲击强度相同. 从它们的冲击断面扫描电镜照片(图 7(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)可观察到, 其断面形貌上有镜面区、粗糙区, 镜面区面积越大, 试样的冲击强度越大. 比较试样 C0、C5 的镜面区, 可知, C0 的镜面区面积较大, 而 C5 却没有明显的镜面区, 故该共混物的冲击强度因 PPSQ 含量较大而减小. 从图 7(a)、(e)、(f)可观察到 C0 的镜面区比 C1(H)的大,

Table 2 Ball hardness and impact strength of P(MMA-MAA) and its blends

No.	Hardness	Impact strength (kJ/m ²)
C0	17.7	8.4
C0.5	18.2	8.3
C1	18.5	8.2
C5	18.2	7.7
C0.5(H)	17.8	7.3
C1(H)	17.7	8.2

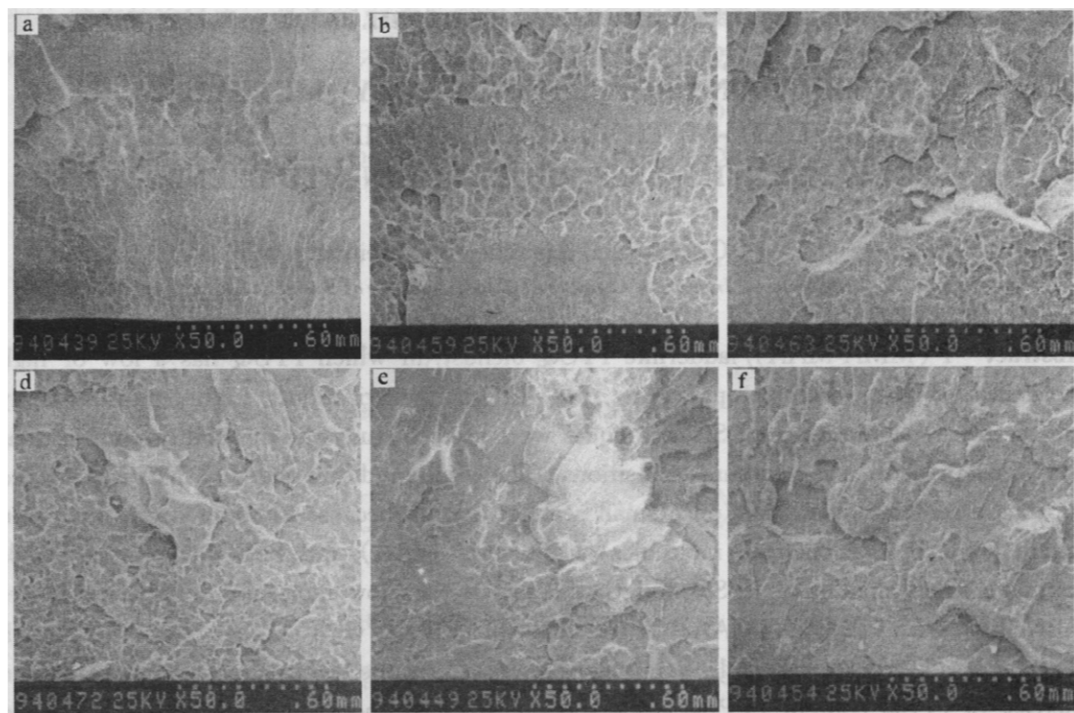


Fig. 7 SEM micrographs of fractured surfaces for samples C0 (a), C0.5 (b), C1(c), C5(d), C0.5(H) (e) and C1 (H) (f) after impact test

而 C1(H)的镜面区又比 C.5(H)的大,故 C0 的冲击强度大于 C1(H),而 C1(H)的冲击强度又大于 C.5(H)。

REFERENCES

- 1 Liu Lizhi(刘立志), Shi Xiaohong(石晓红), Fang Tianru(方天如), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1991, 7(6): 666~671
- 2 Shi Xiaohong(石晓红), Liu Lizhi(刘立志), Fang Tianru(方天如), et al. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1992, (1): 23~27
- 3 Tucker P S, Barlow J W, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34: 1817~1833
- 4 Tucker P S, Paul D R. *Macromolecules*, 1988, 21: 2801~2807
- 5 You Changjiang(游长江), Lie Wenxue(雷文学), Wei Xiuping(魏秀萍), et al. *Polymeric Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 1992, (2): 93~101
- 6 Pomposo J A, Cortazar M, Calahorra E. *Macromolecules*, 1994, 27: 245~251
- 7 Liu Jianjun(刘建军), Liu Lizhi(刘立志), Wang Guoying(王国英), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1993, 9(5): 657~661
- 8 Li Guizhi, Ye Meiling, Shi Lianghe. *Chinese J Polym Sci*, 1994, 12(4): 31~336
- 9 Jiang Jiadong(姜姜东). *Polymer Bulletin* (高分子通报), 1993, (3): 178~184
- 10 Herberb Morawetz. *Science*, 1988, 240(8): 172~176
- 11 Lan Soutar. *Polymer International*, 1991, 26: 35~40
- 12 Huang Chaoran, Xu Guanzhi, Zhang Xinseng, et al. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(4): 347~352
- 13 Guizhi Li, Yan Jin, Lianghe Shi, et al. *J Polym Sci, B: Polym Phys*, 1996, 34: 1079~1084
- 14 Chen Tiqing(陈体清). *Instrument Analysis* (仪器分析), 上海: Shanghai Science and Technology Literature Press(上海科学技术文献出版社), 1990. 33
- 15 Gao Jiawu(高家武), Zhou Fuzhen(周福珍), Liu Shixin, (刘士昕), et al. *Thermal Analysis Spectra of Polymeric Materials* (高分子材料热分析曲线集), 北京: Science Press(科学出版社), 1990. 127~133

STUDIES ON PROPERTIES OF POLY (METHYL METHACRYLATE-METHYL ACRYLIC ACID)/ LADDERLIKE POLY(PHENYL SILSESQUOXANE) IN SITU BLENDS

LI Guizhi, SHI Lianghe, YE Meiling

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract P(MMA-MAA)/ladderlike PPSQ blends, in which PPSQ has a low or high molecular weight, were prepared by in situ copolymerization. Light transmissivity measurement, fluorescence, DSC techniques were used to study the miscibility, interactions of two components and structural transitions. The results indicate that P(MMA-MAA) and PPSQ are completely miscible on a small scale of 200nm because of some strong hydrogen bonding interactions between molecules of P(MMA-MAA) and PPSQ when the blends contain a small amount of PPSQ and that PPSQ with a low molecular weight has better miscibility with P(MMA-MAA) than that of PPSQ with higher M_w . Although compositions of the blends has little influence on T_g , T_f of the blends almost increase with an increase of PPSQ content ($PPSQ \leq 1\%$). Ball hardness and impact strength of all blend samples were also measured.

Key words P(MMA-MAA)/ladderlike PPSQ blends, Miscibility, Mechanical property