

用苯乙烯-丙烯腈无规共聚物作增容剂改善 聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯相容性的研究*

谢邦互 李光宪**

(四川联合大学塑料工程系 成都 610065)

摘 要 对聚碳酸酯(PC)/苯乙烯-丙烯腈无规共聚物(PSAN)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)三元共混物,运用平均场理论,通过二元链段相互作用参数 χ_{ij} 计算了其中三个二元对共混组成的相互作用参数 χ_{blend} ,并计算了三元共混体系的 spinodal 曲线.由此预测了三元共混物相容的条件,讨论了 PSAN 组成,各聚合物分子量对体系相容性的影响,并进行了实验验证.结果表明通过适当控制共聚组成和分子量,PSAN 可以作为 PC 和 PMMA 共混物的增容剂,并可以通过仅改变 PSAN 在共混物中的比例来改善体系的相容性,直至得到完全均相的三元共混物.

关键词 无规共聚物共混物,相容性,增容剂

通过一定方式将不同聚合物共混,已成为改进现有高分子材料性能,开发新的高性能高分子材料的一个有效而经济的主要途径.众所周知,一般条件下多数高分子共混物是热力学不相容的多相体系,因此如何改善共混物组分间的相容性,进而进行相态的设计和控制,一直是吸引学术界和工业界研究者的一个具有重要理论意义和应用价值的课题.

迄今为止,常用的改进聚合物共混物相容性的方法包括:用接枝、嵌段共聚物作为增容剂;在共混组分间引入特殊相互作用,如氢键,离子相互作用,电荷转移络合等.前者在多数情况下遵循“相似相容”规则,要求增容剂链段组成与共混物中组分相同;后者则需要共混组分的分子链段上有可以相互起作用的基团,因而它们的应用受到一定限制.近年来从一系列实验中^[1,2]发现了一些彼此不相容的均聚物在制成相应的无规共聚物后,在一定共聚组成范围内这些共聚物可以相容.导致共混物相容的驱动力来自于共聚物分子内不同链段的排斥性相互作用.这一理论的基本思想是共混物的相互作用参数可以表示为无规共聚物共聚组成的函数.因此有可能用无规共聚物来达到改善体系相容性的目的.基于上述思路,我们曾设计合成了一系列共聚组成比例不同的聚苯乙烯-丙烯腈(PSAN)用于改善无规共聚物二元共混体系的相容性^[3~5],取得了预期的效果.本文中我们着重研究 PSAN 用于改善由均聚物聚碳酸酯(PC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)形成的二元共混物的相容性.此项工作迄今研究工作报道较少.

对于均聚物(A)和一个无规共聚物(C_yD_{1-y})的二元共混体系,根据 Flory-Huggins 的平均场理论,共混物的相互作用参数 χ_{blend} 与共聚物组成的体积分数 y 的关系可表示为:

* 1996-07-30 收稿,1996-12-21 修稿;自然科学基金资助项目(29474151),国家教委优秀青年教师基金项目;

** 通讯联系人

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

χ_{ij} 即为链段, i, j 之间的相互作用参数;共混物的相容性判别式为:

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

当 $\chi_{\text{blend}} < \chi_{\text{crit}}$ 时体系为均相, $\chi_{\text{blend}} > \chi_{\text{crit}}$ 时分相, N_1, N_2 分别为两个聚合物的聚合度. 对三元共混体系的自由能表达式, 运用相转变的临界条件:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_1^2} \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_1 \partial \Phi_2} \right)^2 = 0 \quad (3)$$

可得 Spinodal 方程表达式(详见[3, 6]), 以判别共混物的相容区域, Φ_1, Φ_2 表示各聚合物在共混物中的体积分数.

我们用上述理论作指导, 设计并预测了 PSAN 作为增容剂, 对由 PC 和 PMMA 形成的不相容共混体系相容性改善情况, 找出了对 PC/PMMA 体系可以起良好增容剂作用的增容剂分子组成、分子量变化范围, 并用实验结果进行了验证.

1 实验部分

1.1 聚合

单体苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈均为化学纯, 使用前经蒸馏(适当减压)除去阻聚剂及精制, 然后以乙苯作溶剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)作引发剂进行自由基溶液聚合. PSAN 和 PMMA 的聚合温度分别为 343K 和 348K. 聚碳酸酯为工业级, 分别由常州有机化工厂(分子量 $\overline{M}_n = 1.6 \times 10^4$)和长风化工厂(分子量 $\overline{M}_n = 2.1 \times 10^4$)提供.

1.2 聚合物表征

PSAN 用 C、H、N 元素分析法测定后, 计算其共聚组成, 以体积分数表示. PSAN、PMMA 均用 GPC 测定其分子量(以聚苯乙烯作为标准), 以数均分子量计算聚合度. 所用聚合物的情况见表 1.

1.3 共混

共混物试样采用溶液共混、沉淀方法制备. 按实验需要称取各组分重量, 室温下将其溶于 THF(或 THF 和二甲基甲酰胺混合溶剂)中, 浓度为 5%. 然后在甲醇中共沉淀, 样品在 330K 真空干燥 24h 以上.

1.4 相容性测定

共混样品用 DSC-2C 型示差扫描量热仪测定其玻璃化转变温度 T_g , 先以 40℃/min 升温至 500K 以上, 保持 10min 以消除热历史, 降至室温后, 以 20℃/min 从 320K 升至 500K 测定样品的 T_g . 若样品仅有一个 T_g 出现(如图 1 中曲线 a), 则认为该共混物相容; 若样品出现两个以上 T_g (如图 1 中曲线 b), 则认为该共混物不相容.

Table 1 Composition and molecular weight of statistical copolymer PSAN

	AN vol (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$
PSAN1	81	2.0
PSAN2	40	1.04
PSAN3	26	1.65
PSAN4	24	0.65
PSAN5	23	1.51
PSAN6	20	1.46
PMMA		1.23

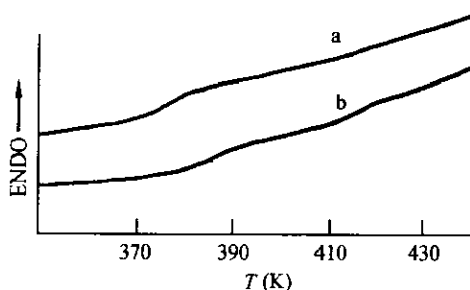


Fig. 1 DSC thermograms of blend PC/PSAN/PMMA, PSAN(AN 20%)
a 10/45/45; b 40/20/40

2 结果与讨论

从(1)式可知,计算二元共混体系的 χ_{blend} 需要三个链段相互作用参数 χ_{ij} , 而预测 PC/PSAN/PMMA 三元体系的相容性需要六个 χ_{ij} ; Nishimoto 和 Cowie 都曾提到^[7,8], 在一个体系中使用的 χ_{ij} 值需要一个确定的参考体积 V_r , 即 Flory-Huggins 模型确定格子大小所选择的参考体积。(2)式中的聚合度应为聚合物摩尔体积 $\tilde{V}_i$ 与参考体积 V_r 之比, 即:

$$N_i = \tilde{V}_i / V_r = (\overline{M}_n / \rho_i) / V_r \quad (4)$$

测定计算 χ_{ij} 值时也涉及 V_r , 同一体系的聚合物应选用同一 V_r . 本文所需的链段相互作用参数选取 Cowie 以 S-MMA 为参照, 参考体积 $V_r = 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 得到的 $\chi_{\text{S-MMA}}$, $\chi_{\text{S-AN}}$, $\chi_{\text{AN-MMA}}$ ^[9] 三个 χ_{ij} 值; 根据 Kim 等^[10~12] 的实验数据, 用 $V_r = 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 计算得到另外三个 χ_{ij} 值, 具体数值见表 2.

一般说来, 三元共混体系相容的条件是至少有两个二元对相容, 另一个二元对可不相容, 但其 χ_{blend} 值也不宜很大. 在 PC(1)/PSAN(2)/PMMA(3) 三元体系中, 二元对 PC/PMMA 是不相容的两相体系^[11]. 二元对 PSAN/PMMA 则在 PSAN 中 AN 含量为 9~39% 时可以相容^[13], 从图 2 中的 χ_{23} 理论曲线可看到 PSAN 在这一组成范围内时, 对应的 χ_{23} 曲线小于零(相对于聚合物的分子量趋于无穷大时的 χ_{crit} 值), 习惯上将 PSAN 的这一共聚组成范围称为“相容窗口”. 对于 PC/PSAN 二元对, 以往报道 PC/PSAN 是不相容的体系^[12,14], 从图 2 中 χ_{12} 理论曲线可知在 PSAN 的各种组成下, χ_{12} 确都大于零, 即在分子量很高的条件下此聚合物共混体系是不相容的. 但若适当控制聚合物的分子量, χ_{crit} 值会随之改变, 则 χ_{blend} 可能小于 χ_{crit} (如图 3), 使 PC/PSAN 二元体系相容. 图 3 中虚线代表 $\chi_{\text{crit}} = 0.014$, 即与数均分子量约为 17,000 的聚合物对相应, 可以看到“相容窗口”约为 AN 5%~25%. 从图 3 可见, 当 PSAN 中 AN 含量较高, 超过 25% 时, $\chi_{\text{blend}} > \chi_{\text{crit}}$, 实验证明 PSAN 与 PC 会发生分相; 当 PSAN 中 AN 含量较低, 约 5%~24%

Table 2 Segmental interaction parameters used in this paper

Parameters	Value
$\chi_{\text{S-MMA}}$	0.03
$\chi_{\text{S-AN}}$	0.92
$\chi_{\text{AN-MMA}}$	0.54
$\chi_{\text{C-S}}$	0.02
$\chi_{\text{C-MMA}}$	0.023
$\chi_{\text{C-AN}}$	0.69

时, $\chi_{blend} < \chi_{crit}$, PSAN 与 PC 相容, 得到了均相的二元共混物. 图中各实验样品共混物的相容状况与理论预测一致, 证明了通过改变 AN 在 PSAN 中的含量并适当控制分子量可使 PC/PSAN 二元体系从不相容向相容转化. 若聚合物分子量再适当减小, χ_{crit} 值将有所变大, 相容窗口的范围也会有所增加.

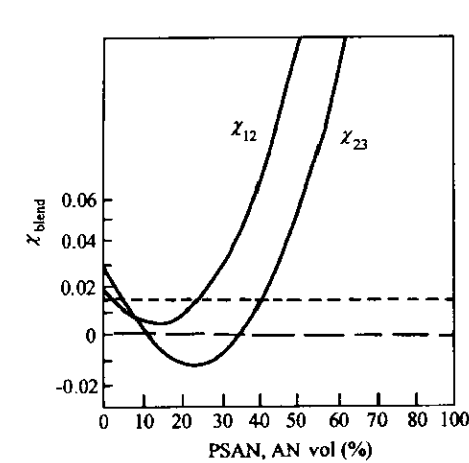


Fig. 2 Calculated χ_{12} and χ_{23} curves plotted against the acrylonitrile composition of PSAN
.....; $\chi_{crit} = 0.014$; ---; $\chi_{crit} = 0$

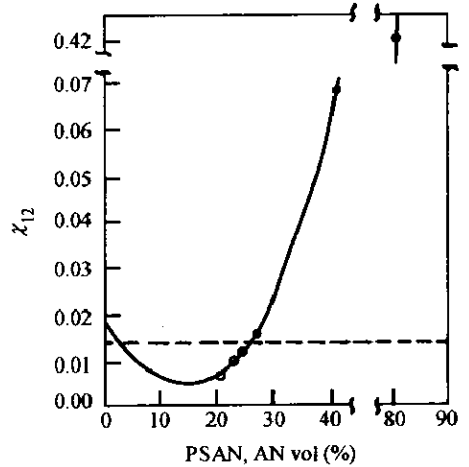


Fig. 3 Calculated χ_{12} curve plotted against the acrylonitrile composition of PSAN
●: Immiscible blend; ○: Miscible blend;; $\chi_{crit} = 0.014$

在 PC/PSAN/PMMA 三元共混体系中, PSAN 中 AN 含量的改变, 将使 χ_{12} 和 χ_{23} 值同时发生变化, 从图 2 可见到当 PSAN 中 AN 含量约在 8%~23% 范围(即相容窗口)内时, χ_{12} 和 χ_{23} 均小于 χ_{crit} 的值. 由于三个二元对中两个可相容, 从而使三元体系相容成为可能, PSAN 的组成在窗口以外时, 三元体系很难成为均相, 如图 4 的实验例子所示, 不相容区域几乎覆盖整个相图, 实验表明共混样品在几乎整个组成范围内都出现分相现象. 控制 PSAN 的组成在窗口内, 则可能形成均相的三元共混体系, 见图 5, 当 PSAN 中 AN 含量为 20% 时, 只要在一定共混比例条件下可以获得相容的共混物. 在这种三元体系中, 适当组成的 PSAN 起到了 PC 和 PMMA 两种均聚物的增容剂作用. 从图 5 还可以看出, 当增容剂 PSAN 的体积分数较小时, 三元体系不易形成相容体系, 随增容剂 PSAN 的体积分数增加, 三元体系相容的范围也增加, 若增容剂 PSAN 的体积分数大于 50%, 则不论 PC、PMMA 的用量如何变化, 三元体系均相容. 图中的实验结果和理论计算吻合情况令人满意, 表明了通过改变增容剂 PSAN 在共混物组分中的比例可方便地改善 PC/PSAN/PMMA 三元体系的相容性, 使三元体系从不相容逐渐改变到完全相容.

为了改善体系相容性, 除了要求无规共聚物组成在“相容窗口”之内, 还必须注意相互作用参数的对称性的影响, 即所谓的 $\Delta\chi$ 效应($\Delta\chi = \chi_{12} - \chi_{23}$)^[3,15]. 比较图 6 中的曲线 a 和 b, 其中聚合物的分子量都相同, 但 χ_{blend} 的对称性不同, 当 PSAN 中 AN 含量约 10% 时, 因 $|\Delta\chi| = |\chi_{12} - \chi_{23}|$ 较小, 使得不相容的区域较小, 获得相容体系的机会较大(曲线

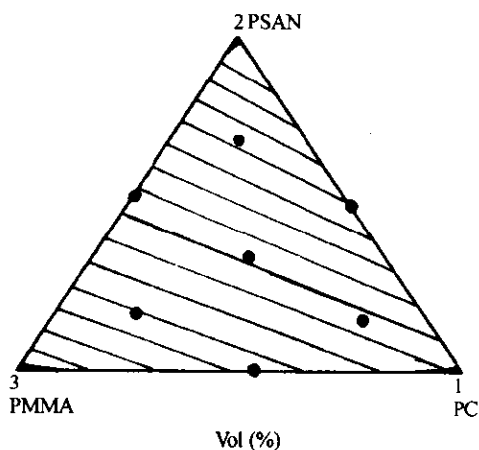


Fig. 4 Calculated spinodal curve of ternary blend PC/PSAN/PMMA, PSAN(AN 81%)

$$\chi_{12} = 0.4211; \chi_{13} = 0.023; \chi_{23} = 0.3015 \quad N_1 = 130$$

$$N_2 = 185 \quad N_3 = 105$$

●: Immiscible blend

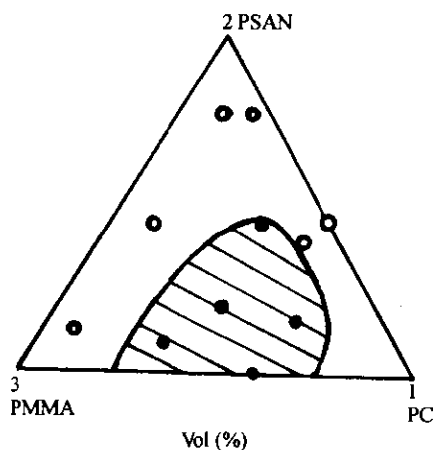


Fig. 5 Calculated spinodal curve of ternary blend PC/PSAN/PMMA, PSAN(AN 20%)

$$\chi_{12} = 0.0068; \chi_{13} = 0.023; \chi_{23} = -0.0152$$

$$N_1 = 130; N_2 = 135; N_3 = 105$$

●: Immiscible blend; ○: Miscible blend

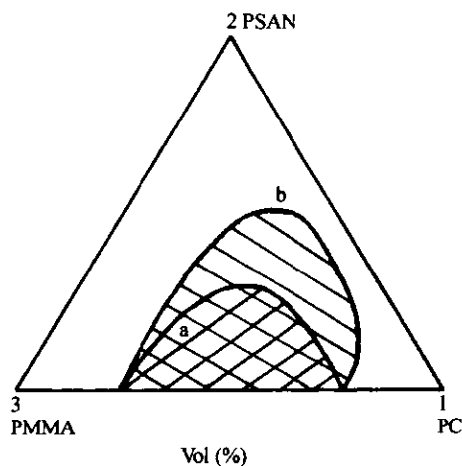


Fig. 6 Calculated spinodal curves of ternary blend PC/PSAN/PMMA

$$N_1 = N_2 = N_3 = 120; \chi_{13} = 0.023$$

$$\text{a PSAN (AN 8.5\%), } \chi_{12} = 0.005; \chi_{23} = 0.002;$$

$$|\Delta\chi| = 0.003; \text{b PSAN (AN 22.3\%), } \chi_{12} = 0.010; \chi_{23}$$

$$= -0.016; |\Delta\chi| = 0.026$$

Shadowed areas are immiscible regions

a), 也即 PSAN 所起增容剂效果较好; 而 AN 含量为 20% 左右时, 虽 χ_{23} 最小, 而 $|\Delta\chi|$ 较大, 使得不相容区域显著增大(曲线 b), 体系相容的机会较小. 表明良好的增容剂需要具备下列条件: 同时与两个被增容的组分有尽可能相近(如果不是相等的话)的亲合性(可由相应的 χ 值判断).

应该指出, 本文预测和研究得到的无规共聚物增容剂 PSAN 并不含有与被增容的 PC 和 PMMA 两种均聚物相同的链段, 这为改善高分子共混物的相容性, 研制开发性能优良的高分子共混材料提供了一条新的思路.

可以根据 Folry-Huggins 平均场理论用链段相互作用参数预测 PC/PSAN/PMMA 三元共混物的相容性. 该三元共混体系的相容性与 PSAN 的组成及分子量大小有很大关系; 适当调整这些因素, 使其满足①对称性要求, $\Delta\chi$ 值尽可能小, ② $\chi_{\text{blend}} < \chi_{\text{crit}}$, 则可以在较大共混范围内形成相容的三元共混物.

用无规共聚物 PSAN 作为 PC/PMMA 共

混合物有效的增容剂,具有以下优点:易于制备;不含有与被增容组分相同的链段,便于推广到其它一些体系中去;除了调控分子量、共聚物组成外,用改变增容剂用量的方法也可获得相容的共混物。

REFERENCES

- 1 ten Brinke G, Karasz F E, MackKnight W J. *Macromolecules*, 1983, 16:1827~1832
- 2 Paul D R, Barlow J W. *Polymer*, 1984, 25:487~494
- 3 Cowie J M G, Li G X, Ferguson R, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1992, 30:1351~1358
- 4 Cowie J M G, Li G X. *Polymer*, 1994, 35:5519~5525
- 5 Li G X(李光宪). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1994, (5):1~6
- 6 Su A C, Fried J R. *Polym Eng Sci*, 1987, 27:1657~1661
- 7 Nishimoto M, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1989, 30:1279~1286
- 8 Cowie J M G, Reid V M C, McEwen I J. *Polymer*, 1990, 31:486~489
- 9 Cowie J M G. *Macromol Symp*, 1994, 78:15~28
- 10 Kim W N, Burns C M. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34:945~967
- 11 Kim W N, Burns C M. *Macromolecules*, 1987, 20:1876~1882
- 12 Kim W N, Burns C M. *Polym Eng sci*, 1988, 23:1115~1125
- 13 Cowie J M G, Lath D. *Makromol chem, Makromol Suppl*, 1988, 16:103~112
- 14 Paul D R. *Macromol Symp*, 1994, 78:83~93
- 15 Zeman I, Patterson D. *Macromolecules*, 1972, 5:513~519

ENHANCEMENT OF MISCIBILITY OF PC/PMMA BY USING COPOLYMER PSAN AS COMPATIBILIZER

XIE Banghu, LI Guangxian

(*Department of Plastic Engineering Sichuan Union University, Chengdu 610065*)

Abstract The phase behaviour of ternary blends polycarbonate (PC)/poly(styrene-stat-acrylonitrile) (PSAN)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) was analyzed using F-H meanfield theory. The miscibilities of the ternary blends were predicted by calculating the interaction parameters, χ_{blend} , from the corresponding binary segmental interaction parameters. It has been proved that PSAN within suitable composition range and molecular weight can act as an effective compatibilizer to improve the phase separation of PC/PMMA blend, and a miscible ternary blend is available accordingly.

Key words Statistic copolymer blend, Miscibility, Compatibilizer