

苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物和聚环氧丙烷 共混体系的相容性研究*

林 俊** 王盈康

(北京大学化学系, 北京, 100871)

沈德言*** 李 玄

(中国科学院化学研究所高分子物理联合开放实验室, 北京, 100080)

摘 要

本文用傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 表征了苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物 P (S-MAA) 和聚环氧丙烷 (PPrO) 共混体系的相容性. 用谱带分离的技术比较准确地测定了共混体系中几种羰基的吸光系数比, 并且用简明的方法定量计算了它们之间平衡的平衡常数. 同时实验还表明共混组分中聚醚的分子量、分子结构、P (S-MAA) 中 MAA 的含量以及共混组分的比例和体系的相容性有密切的关系.

关键词 苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚环氧丙烷、相容性、氢键、FTIR

由于热力学上的原因, 大多数的聚合物不能相容, 为了提高相容性人们常在共混体系中引入强的相互作用. 这种相互作用包括氢键、电荷转移、离子-离子、离子-偶极作用等. 其中引入氢键是改进共混体系相容性的常用手段. Coleman 等曾用 FTIR 法广泛地观察了含酸共聚物和各种极性基团的相互作用, 进而研究氢键对共混体系相容性的影响^[1-4]. 本文通过苯乙烯和甲基丙烯酸共聚合, 在苯乙烯分子链上引入带羧基的甲基丙烯酸, 它和聚醚上的氧存在强的氢键相互作用, 从而改善了聚苯乙烯和聚醚这一本不相容体系的相容性. 而且该体系的各组分均不结晶, 便于在较低酸含量下研究氢键对共混体系的增容作用. 使用 FTIR 法分别定量了游离的、和聚醚形成分子间氢键 (以后简称醚氢键) 的以及羧酸间氢键的羰基的含量, 并进一步探讨了改变共聚物中 MAA 的含量, 聚醚的分子量和分子结构以及共混组分的组成比等对体系相容性的影响.

实 验 部 分

1. 原料

苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物 P (S-MAA) 的合成在许多文献中均有报道^[5]. 在氮气

* 1992 年 7 月 17 日收到; ** 现在广东省顺德市金龙油墨实业公司, 邮政编码 528333; *** 通讯联系人

保护下,用已知浓度的甲醇-氢氧化钠溶液(约 0.02N)滴定以体积比为 9:1 的苯-甲醇混合溶剂配置的 P(S-MAA)溶液,得到 P(S-MAA)中 MAA 的含量(见表 1)。不同分子量的聚环氧丙烷由南京金陵石化公司提供,分别记作 PPrO 671、PPrO1140、PPrO 2860 和 PPrO 5898,后面的数字表示数均分子量。聚环氧乙烷(PEO)由美国杜邦公司提供,记作 PEO 998。

Tab.1 MAA contents of P(S-MAA) copolymers by titration

Samples of P(S-MAA)	1A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A
MAA % (mol/l)	0.10	0.29	0.39	0.52	0.66	0.80	0.94	1.17

2. 样品的制备

将适当浓度共混物的苯-甲醇(9:1 V/V)溶液滴在打磨好的、透明的 NaCl 晶片上,待溶剂缓慢挥发,样品成膜后,将盐片放在 60—80℃ 的真空烘箱中抽干两天,缓慢降温后用于 FTIR 测定。

3. 仪器和测试条件

使用 BRUKER IFS 113V 傅里叶变换红外光谱仪,分辨率为 2cm^{-1} ,每张光谱由扫描 128 次获得。在变温测量时,样品的升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

结 果 和 讨 论

1. 体系中游离羰基、醚氢键羰基、羧酸间氢键羰基的吸光系数比的测定

P(S-MAA)和聚醚组成的共混体系中存在三种不同的羰基,即游离羰基 $(\text{C}=\text{O})_f$,醚氢键羰基 $(\text{C}=\text{O})_h$ 和羧酸间氢键羰基 $(\text{C}=\text{O})_d$,在红外光谱中它们分别出现在 1740、1726 和 1700cm^{-1} 左右。

从 82 至 126°C 升温测定的 PPrO 1140(含量 20 wt%) 和 P(S-MAA) 7A 共混样品的红外光谱见图 1。对不同温度下的光谱进行谱带差减和分峰后再线性回归,得到它们之间的吸光系数比是:羧酸间氢键羰基 (a_d) :醚氢键羰基 (a_h) :游离羰基 $(a_f)=2.4:1.3:1$ 。和文献中报道的类似体系的结果相比^[2],由于我们考虑了游离羰基的存在,而且测量的温度范围较宽,因此更为准确。

2. 体系中几种平衡的平衡常数计算

共混体系中三种羰基的平衡常数可以表达成:

$$\begin{aligned}
 K_a &= [\text{AA}] / ([\text{A}] \times [\text{A}]) & K_b &= [\text{AB}] / ([\text{A}] \times [\text{B}]) \\
 [\text{A}] &= [\text{A}]_{\text{总}} \times X_a & [\text{AB}] &= [\text{A}]_{\text{总}} \times X_{ab} \\
 [\text{AA}] &= [\text{A}]_{\text{总}} \times X_{aa} & [\text{B}] &= [\text{B}]_{\text{总}} - [\text{AB}]
 \end{aligned}$$

其中 K_a 表示羧酸间氢键的羰基与游离羰基之间的平衡常数, K_b 表示醚氢键羰基与游离羰基之间的平衡常数, A 和 B 分别表示羧基和醚键, X_{aa} 、 X_{ab} 和 X_a 分别表示羧酸间氢键羰基、醚氢键羰基和游离羰基占总羰基的比例。通过三种羰基的吸光系数比可以很方便地得到 X_{aa} 、 X_{ab} 和 X_a , 可进一步计算出 K_a 和 K_b 。这样就可以免去 Coleman 采用的那套复杂的处理方法^[2]。对于 P(S-MAA) 7A 和 PPrO 1140(80:20 wt%) 的共混

样品, 每升中有 200g PPrO 1140 ($d=1.00\text{g/ml}$), 其中可以形成分子间醚氢键的 B 链节—CH₂—CH(CH₃)—O—的分子量是 58, $[B]_{\text{总}}=200/58=3.45\text{mol/l}$, 结果归纳在表 2.

Tab.2 K_a and K_b values of P (S-MAA) 7A and PPrO 1140 blend sample at varying temperature

Temp. (℃)	82	88	94	100	112	119	126
X_{aa}	0.383	0.372	0.365	0.360	0.352	0.247	0.338
X_{ab}	0.504	0.495	0.478	0.460	0.439	0.420	0.392
X_a	0.114	0.133	0.152	0.178	0.209	0.234	0.272
K_a	56.23	36.53	26.18	19.58	10.07	7.901	5.684
K_b	1.851	1.450	1.217	1.025	0.680	0.577	0.459

从表 2 中可以看出 K_a 和 K_b 随着温度的升高而降低, 说明升温有利于羧酸间氢键羰基和醚氢键羰基的解离.

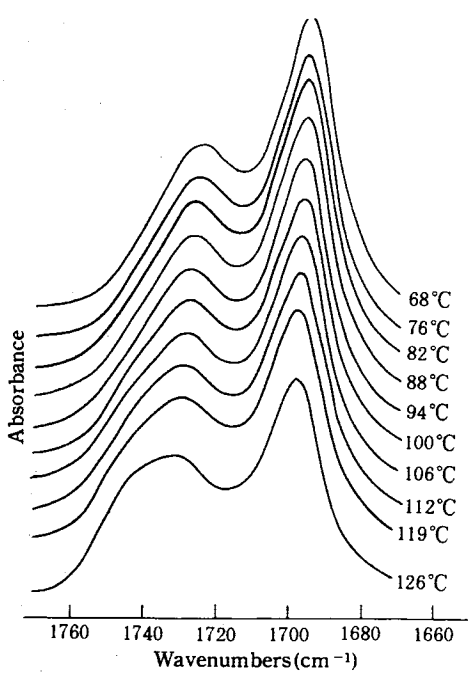


Fig.1 Infrared spectra of P (S-MAA) 7A and PPrO 1140 blend sample (80:20 wt%) recorded as a function of increase temperature in carbonyl stretching region

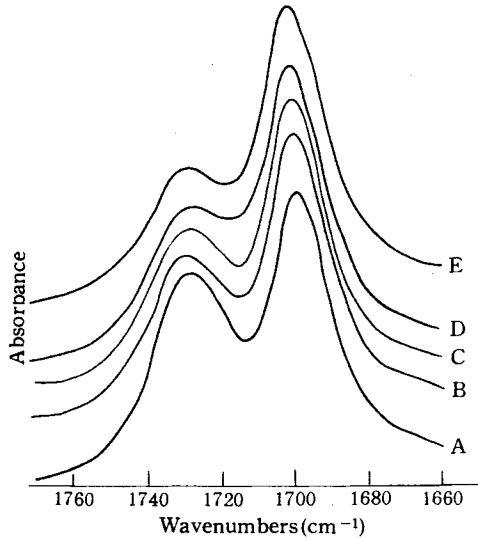


Fig.2 Infrared spectra of P (S-MAA) containing varying MAA contents and PPrO 2860 blend samples (80:20 wt%) recorded at room temperature in the carbonyl stretching region
A: P (S-MAA) 3A; B: P (S-MAA) 5A;
C: P (S-MAA) 6A; D: P (S-MAA) 7A;
E: P (S-MAA) 9A

3. P (S-MAA) 中 MAA 的含量对共混体系相容性的影响

室温下测定 MAA 含量不同的几个 P (S-MAA) 共聚物和 PPrO 2860 (80:20 wt%) 共混样品的红外光谱见图 2. 由于在室温下自由羰基的吸收很微弱, 可忽略不计. 通过

分峰, 测量峰面积, 可由下式算出共混样品中形成分子间醚氢键的 MAA 占总 MAA 的比例.

$$(\text{MAA})_h / \text{MAA} = A_h / (A_h + A_d / a_r)$$

其中 A 是峰面积, a_r 是羧酸间氢键羰基和醚氢键羰基的吸光系数比. 由于样品中共聚物占 80 wt%, 可以进一步算出形成醚氢键的 MAA 含量, 实验数据见表 3.

Tab.3 FTIR results of P (S-MAA) containing varying MAA contents and PPrO 2860 blend samples (80:20 wt%)

P (S-MAA)	3A	5A	6A	7A	9A
Wavenumber (C=O) _h (cm ⁻¹)	1725.8	1725.6	1725.8	1724.4	1726.3
(C=O) _d	1696.7	1695.8	1696.0	1696.5	1696.4
Area (C=O) _h	9.75	10.49	9.16	9.51	9.49
(C=O) _d	8.13	9.84	10.70	12.99	9.85
Relative contents of (C=O) _h	0.68	0.66	0.61	0.59	0.50
Total concentration of (C=O) (mol/l)	0.23	0.42	0.53	0.64	0.94
Concentration of (C=O) _h (mol/l)	0.157	0.274	0.318	0.364	0.469

从上表中看到醚氢键羰基的波数位置基本上不随 MAA 含量的变化而变化, 可见醚氢键的强度不受 MAA 含量的影响. 在该系列中随着 MAA 含量的增加, 虽然羧酸间氢键羰基占总羰基的比例不断升高, 甲基丙烯酸的自缔合越来越严重, 但醚氢键的总量也在增加, 因此提高 P (S-MAA) 中 MAA 的含量可以改善体系的相容性.

4. 聚醚的分子量对共混体系相容性的影响

分子量对共混体系相容性的影响, 人们的看法比较一致. 一般认为降低共混组分的分子量有利于体系的相容. 室温下测定不同分子量的 PPrO 和 P (S-MAA)7A 共混样品 (20:80 wt%) 的红外光谱见图 3. 忽略自由羰基的吸收, 分峰、定量不同羰基的峰面积, 同样可以计算出形成醚氢键的 MAA 含量, 实验数据见表 4.

Tab.4 FTIR results of PPrO with varying molecular weights and P (S-MAA)7A blend samples (20:80 wt%)

Molecular weight	671	1140	2860	5898
Wavenumber (C=O) _h (cm ⁻¹)	1724.1	1725.0	1726.2	1726.5
(C=O) _d	1696.1	1696.3	1696.2	1696.2
Area (C=O) _h	9.25	5.90	5.78	4.25
(C=O) _d	10.02	6.80	10.03	8.18
Relative content of (C=O) _h	0.62	0.61	0.51	0.48
Concentration of (C=O) _h (mol/l)	0.50	0.49	0.41	0.39

由表4可知,随着聚醚分子量的减少,样品中 $(C=O)_h$ 的浓度不断升高,醚氢键羰基的位置向低波数方向移动,说明醚氢键的数量在增加、强度在增强.这主要是因为聚醚含量相同时,分子量越小,分子的总数相对越多,形成醚氢键的机会也越大. Eisenberg 等人用粘弹法分别测定了P(S-MAA)和PEO、PPrO的共混体系^[6].发现随着PEO、PPrO含量的增加,共聚物的玻璃化温度移向低温,而且PEO、PPrO的分子量越低,移动得也越多.这也说明低分子量的聚醚和P(S-MAA)更容易形成分子间醚氢键.

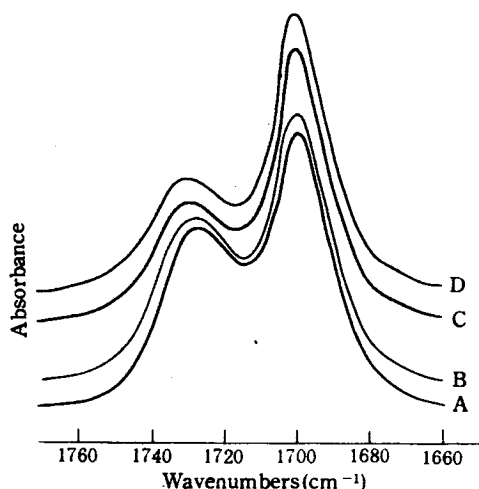


Fig.3 Infrared spectra of P(S-MAA)/7A and PPrO with varying molecular weights blend samples (80:20 wt%) recorded at room temperature in the carbonyl stretching region
A: PPrO 671; B: PPrO 1140; C: PPrO 2860; D: PPrO 5898

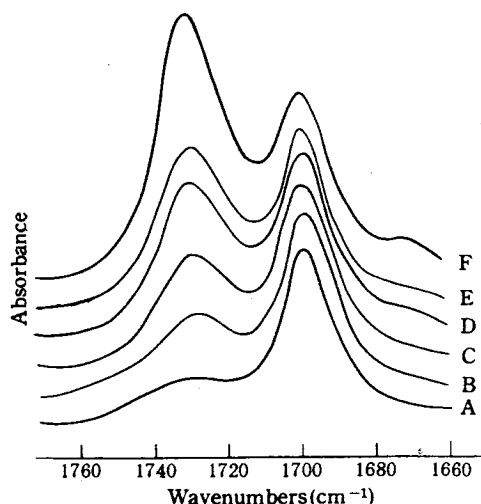


Fig.4 Infrared spectra of P(S-MAA)/8A and PPrO 5898 blend samples in carbonyl stretching region recorded as a function of composition
A: 90:10; B: 80:20; C: 70:30; D: 60:40; E: 50:50; F: 40:60 wt%

5. 聚醚的分子结构对共混体系相容性的影响

高分子链结构对基团间形成分子间氢键的影响,目前这个问题的研究甚少.本文试图通过改变聚醚分子链的结构对这个问题做初步的尝试.

把P(S-MAA)7A样品分别和PPrO 1140及PEO 998(80:20 wt%)共混.升温

Tab.5 FTIR results of 80:20 wt% P(S-MAA)/7A-PEO 998 blend (Sample 1) and P(S-MAA)/7A-PPrO 1140 blend (Sample 2)

Temp. (°C)	100	106	112	119	126
Relative contents of $(C=O)_h$	0.63	0.62	0.60	0.59	0.57
Wavenumber of $(C=O)_h$ (cm^{-1}) (Sample 1)	1726.9	1727.2	1727.2	1727.3	1727.4
Relative contents of $(C=O)_h$	0.48	0.46	0.44	0.42	0.39
Wavenumber of $(C=O)_h$ (cm^{-1}) (Sample 2)	1726.8	1727.1	1727.1	1727.2	1727.4

测量红外光谱, 考察聚醚分子间结构的不同对体系相容性的影响. 虽然 PEO 是结晶性高分子, 但其熔融温度才 75 °C, 将温度升高到 100 °C 以上时, 完全可以消除其结晶的影响. 表 5 归纳了这两种不同结构的聚醚对共混体系相容性的影响.

数据表明 $(C=O)_h$ 的吸收位置不因聚醚分子结构的改变而改变, 可见聚醚分子结构对醚氢键的强度没有影响. 与此不同的是 PEO 和 P(S-MAA) 7A 的共混样品形成的 $(C=O)_h$ 浓度比 PPrO 多. 由于两种聚醚的分子量和分子量分布都比较接近, 因此 PPrO 侧链上的甲基对形成醚氢键的阻碍作用可能就是造成这种差异的主要原因.

6. 体系组成比对共混体系相容性的影响

室温下测定 P(S-MAA) 8A 和不同比例的 PPrO 5898 共混样品的红外光谱如图 4 所示, 分峰定量处理后的结果归纳在表 6. 虽然随着聚醚组分的增加, 醚氢键的强度并没有增加, 但醚氢键的浓度却在增加, 由此可见在一定组分范围内, 聚醚组分的增加有利于体系的相容.

Tab.6 FTIR Results of P(S-MAA)8A and PPrO 5898 Blend Samples with Varying Compositions

Composition of PPrO 5898 (wt%)	10	20	30	40	50
Wavenumber $(C=O)_h$ (cm^{-1}) $(C=O)_d$	1726.2 1696.4	1726.1 1696.0	1726.3 1696.1	1726.1 1696.1	1725.5 1696.0
Relative content of $(C=O)_h$	0.31	0.50	0.59	0.66	0.75
Ether H-bonds ether bonds	0.15	0.11	0.07	0.05	0.04

综上所述, 可将影响 P(S-MAA) 和 PPrO 共混体系相容性的因素归纳如下: 1. 提高共混物中酸的含量, 有助于醚氢键的增加, 从而改善体系的相容性. 2. 降低聚醚的分子量, 可以增加分子间的氢键相互作用, 改善体系的相容性. 3. 聚醚分子结构的不同 (如用 PEO 代替 PPrO), 对醚氢键的强度影响不大, 但会影响醚氢键的浓度. 增加空间阻碍不利于醚氢键的生成, 也不利于体系的相容. 4. 在一定浓度范围内, 聚醚组分的增加有利于体系的相容.

参 考 文 献

- [1] Moskala, E. J., Howe, S. E., Painter, P. C., Coleman, M. M., *Macromolecules*, **1984**, 17, 1671
- [2] Lee, J. Y., Painter, P. C., Coleman, M. M., *Macromolecules*, **1988**, 21, 346
- [3] Lee, J. Y., Painter, P. C., Coleman, M. M., *Macromolecules*, **1988**, 21, 954
- [4] Lichrus, A. M., Painter, P. C., Coleman, M. M., *Macromolecules*, **1988**, 21, 2636
- [5] Matsuura, H., and Eisenberg, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1976**, 14, 1201
- [6] Hara, M., Eisenberg, A., *Macromolecules*, **1984**, 17, 1335

STUDIES ON THE MISCIBILITY OF STYRENE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER WITH POLYPROPYLENE OXIDE

LIN Jun, WANG Yingkang

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871*)

SHEN Deyan, LI Xuan

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

ABSTRACT

Miscibility of styrene-methacrylic acid copolymer P (S-MAA) with polypropylene oxide PPrO were studied by means of FTIR. Some kind of carbonyl absorptivity ratio in blends were given through curve-fitting technique and equilibrium constants between varying carbonyls were calculated by simple way. The results show that miscibility depends on MAA content in P (S-MAA), the molecular weight and structure of polyether and composition of blends.

Key words Styrene-methacrylic acid copolymer, Polypropylen oxide, Miscibility, Hydrogen bonding, FTIR