

离聚物及其共混体系的研究

I. 聚合物链引入同种离子的增容作用*

周春林 张中权 江 明**

(复旦大学高分子科学系, 上海, 200433)

摘 要

通过苯乙烯(S)及甲基丙烯酸正丁酯(nBma)分别与少量的甲基丙烯酸(Maa)和马来酸酐(Man)共聚,从而在聚苯乙烯(PS)及聚甲基丙烯酸丁酯(PBma)链上分别引入了功能基团羧酸基和酸酐基,制得共聚物SMaa、BmaMaa、SMan及BmaMan.通过将这些共聚物分别交换上金属离子制备得相应的离聚物(Ionomer)及其共混物.红外光谱(IR)、差示扫描量热法(DSC)及透射电镜(TEM)的研究结果表明,共混物两组分均具有同种(负)电荷时,仍表现明显的增容作用.

关键词 离聚物、共混物、相容性、增容作用

作为本实验室有关共混物中高分子间的特殊相互作用和相容性的系统研究^[1,2]的一部分,本系列论文将报道我们在向共混物中引入离子相互作用方面的研究结果. Eisenberg等^[3-6]对离聚物的共混物已开展了长期研究,观察到了离子-离子相互作用的显著的增容效应,即少量离子的引入可使不相容的高分子体系变得完全相容.但是,在他们所研究的共混体系中,两组成离聚物主链均具有相反的电荷,因此异种电荷间的静电相互作用被认为是增容的主要驱动力.关于离聚物离子聚集区结构,文献中虽然还存在分歧,然而已取得一定的共识,即由于碳氢主链和离子基团之间结构及极性的悬殊,离子基团总是要形成一定程度的聚集区域(称为 multiplet 及 cluster)^[7,8]. 我们在本研究中提出的问题是,既然离子基团有与碳氢主链相斥形成小的聚集区的倾向,当两聚合物主链具有同种电荷时,尽管电荷间有排斥作用,但它们可能在其对应小离子的伴随下,形成共同的离子聚集区域,这样同样会对两种聚合物链产生一定的增容作用.在本研究中,共混物的两组分均为无规共聚物,它们具有同种可离子化或成为金属配位体的单体单元(如甲基丙烯酸 Maa、马来酸酐 Man 和乙烯基吡啶 V_p 等),经部分中和或络合后,它们就成了具有同种电荷的两个组分.其相容性主要是通过差示扫描量热法(DSC)和透射电子显微镜(TEM)来考察的.

* 1992年8月4日收到;国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人;徐月芳同志参加了部分工作

实 验 部 分

1. 试剂

偶氮二异丁腈 (AIBN) 用 95% 的乙醇重结晶. 单体都经过氮气气氛下减压蒸馏处理. 试剂均为分析纯 (AR), 未经处理.

2. 共聚物

SMaa、BmaMaa、SMan 和 BmaMan) 均用自由基聚合方法制得^[9]. 共聚物中羧基和酸酐基的含量通过酸碱中和滴定测定. 其中 SMaa 中含 13.7 mol% 的 Maa, SMan 中含 13.4 mol% 的 Man, BmaMaa 中含 20.2 mol% 的 Maa, BmaMan 中含 16.4 mol% 的 Man.

3. 离聚物 (Ionomer) 及其共混物

离聚物 (Ionomer) 及其共混物的制备方法已经报道^[9]. 在本文中离子化程度是用离子化单体单元 Maa (或 Man) 的摩尔分数表示的, 如 S-0.14Maa-0.5Na 是指 Maa 的 50% 为 Na^+ 所中和, 即 Na^+ 占全部单体的 7 mol%.

4. 表征

(1) 酸碱滴定: 以酚酞为指示剂, 将 0.1 g 左右的共聚物溶于甲醇/甲苯 (体积比 1/4) 或甲醇/THF (体积比 1/4) 的溶液中, 用经标定过的 NaOH 溶液滴定, 即可测得共聚物中羧基或酸酐的含量.

(2) 红外 (IR) 测试: 将合成的共聚物、离聚物及其共混物, 用甲醇/THF (体积比 1/4) 的混合溶剂溶解, 配成 5% 的溶液, 浇于 KBr 盐片上, 红外灯下烘干. 固体样品也可与 KBr 混合研匀后压片. 然后在 Perkin-Elmer 9830 红外光谱仪上测试, 分辨率为 2cm^{-1} .

(3) 差示扫描量热法 (DSC): 取试样 (膜或粉末) 10 mg 左右, 置于铝坩埚中, 在 130°C 真空烘箱中恒温 1 小时后, 再缓慢冷却至室温, 使样品的热历史相同. 以 Dupont 1090B 热分析仪在升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下进行测试, 取 DSC 曲线玻璃化转变区的拐点为 T_g .

(4) 透射电镜 (TEM) 观察: 取离聚物及共混物的膜, 在 CQR-1 型超薄切片机上作超薄切片, 并将切片用 1% 左右的 RuO_4 水溶液熏染 3 小时; 然后, 在 Hitachi H500H 型透射电镜上作高分辨观察.

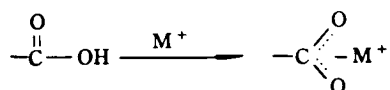
结 果 与 讨 论

1. 共聚物及其离聚物的表征

红外光谱研究表明, 共聚反应及中和反应得到了相应的共聚物和离聚物. 例如, 对于 SMaa, 与 PS 的红外光谱相比, 在 1700cm^{-1} 左右出现了一个强的羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动吸收峰; 另外, 在 3500cm^{-1} 至 2500cm^{-1} 之间有一较弥散的峰出现, 可归属为羧基中羟基 ($\text{O}-\text{H}$) 伸缩振动吸收峰, 这与聚甲基丙烯酸在此范围内的宽峰很相像.

SMan 在 1854cm^{-1} 、 1779cm^{-1} 和 1731cm^{-1} 处分别出现了属于酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称和对称振动吸收峰, 同样在 3500cm^{-1} 至 2500cm^{-1} 之间也有了 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动的宽峰存在, 这可能与酸酐的部分水解有关。

对 PBma 及其共聚物的 IR 光谱进行了研究, PBma 在 1725cm^{-1} 处有一个 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 而 BmaMaa 在 1726cm^{-1} 和 1700cm^{-1} 处有两个部分重叠的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 其中 1700cm^{-1} 处的峰正是属于 Maa 的。BmaMan 在 1856cm^{-1} 、 1781cm^{-1} 及 1723cm^{-1} (宽) 处有三个吸收峰, 为酸酐中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动的结果, 当然后者还包括 Bma 中 $\text{C}=\text{O}$ 的贡献。同样对离聚物也进行了红外表征, 当含 Maa 的共聚物形成离聚物后, 其结构发生了一定的变化,



由 IR 测定可以明显地看到, 形成离聚物后, 原来 1700cm^{-1} 处属于 Maa 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰减弱或消失, 而在 $1500-1570\text{cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{C} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \ominus$ 不对称振动峰和

1410cm^{-1} 左右出现了一 $\text{C} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \ominus$ 对称伸缩振动峰^[10, 11], 和 NaAc 的这两种峰所在位置一致。且 3250cm^{-1} 左右对应于 $\text{O}-\text{H}$ 的宽峰特征峰部分消失。

对于含 Man 的离聚物, 原来的酸酐吸收峰也消失或部分消失, 并同时出现了与上述相同的两种新峰。

离聚物的微观形态是离聚物研究中的核心问题之一。然而, 对于离子是否形成离子簇 (cluster), 离子簇的结构、尺寸、分布等等, 电子显微镜观察至今未给出很明确的结论^[12, 13], 很重要的原因是离子区的尺寸很小 (由 SAXS 结果, 是在几个 nm 范围)。在应用电子显微镜作观察时, 由于离子的存在体系相对地说比较复杂, 干扰的因素很多。据 Eisenberg 新近提出的模型^[14] (multiplet-cluster mold), 离聚物中存在有几个离子形成的尺寸仅为零点几个 nm 的 multiplet, 它相当于一种大尺寸交联点, 限制了高分子的链运动。离子浓度较高时, 这些分子链运动受限制的区域相互交叠, 构成尺寸在数十个 nm 的既包含离子又包含受限制的高分子链的区域, 称为 cluster。这些 cluster 和聚合物本体之间不能形成足够的反差, 因而电子显微镜观察常得到负结果。我们也对离聚物的形态作了研究, 尚不能得到明确的有规律性的结论。我们这里仅报道对于 SMaa-Zn 体系所观察到的一种新形态。所用试样为甲醇/THF (体积比 1/4) 溶液中浇铸膜的超薄切片。对于 S-0.14Maa-0.28 Zn, 我们观察到的结构如图 1 所示, 该电镜图最主要的特征是, 由极细小的黑色微区组成近乎平行的条纹, 沿着这些条纹, 还散布着一些较大尺寸 ($\sim 10\text{nm}$) 的黑色微区。由于本体系仅含一种聚合物, 这大小不等的黑色微区可以认为是离子富集 (ion-rich) 区域。它们排列成近乎平行的线条, 类似于文献中所提出过的层状 (lamellar) 结构^[12]。以上的解释只能说是尝试性的。

2. SMaa/BmaMaa 体系相容性研究

对于由苯乙烯和甲基丙烯酸丁酯分别与甲基丙烯酸的共聚物组成的共混体系, 离子

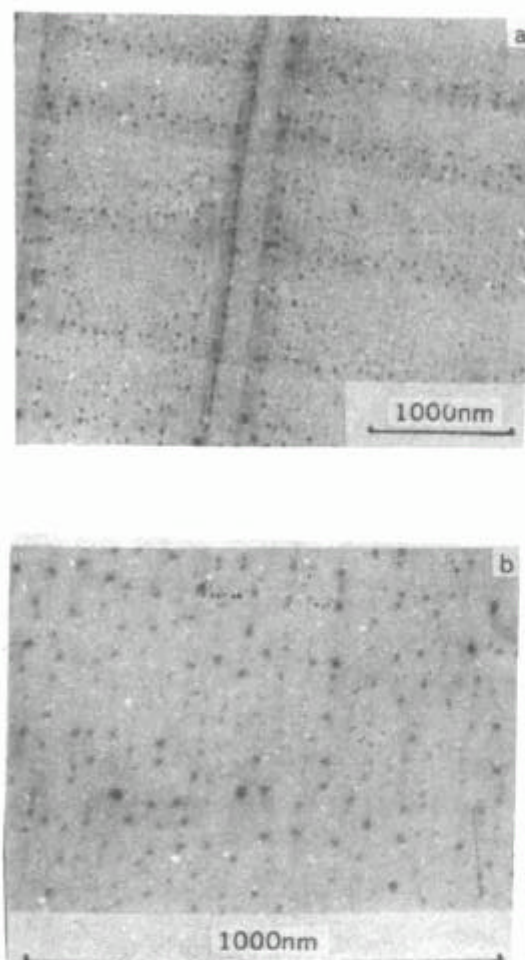


Fig.1 Electron micrograph of S-0.14Maa-0.28Zn
(film formed in methanol/THF) without staining

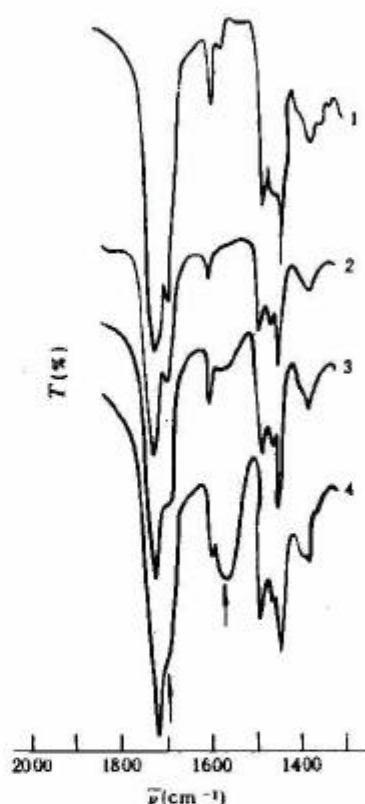


Fig.2 IR spectra of blends of SMaa/BmaMaa
(w/w 50/50) with different contents of Na^+
 Na^+ mol% based on Maa units: 1, 0;
2, 5.3; 3, 21.1; 4, 52.7

化的程度是通过中和反应时改变醋酸盐的投入量来控制的。红外光谱(图2)表明,随着 Na^+ 含量的增加,相应于羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动(1700cm^{-1})逐渐变小,而离子— COO^- —的不对称(1566cm^{-1})及对称(1400cm^{-1})振动吸收峰增强,表明生成的离子聚合物越来越多。

图3为中和了不同量钠盐的共混物的DSC结果,在没有 Na^+ 存在时,该体系有两个明显的 T_g (曲线1),显然它们分别属于 SMaa 富相和 BmaMaa 富相。当体系中引入少量(5.3mol%)的 Na^+ 时,仍有二个 T_g (曲线2),且比无 Na^+ 存在时转变区更宽,温度也高些。然而, Na^+ 含量进一步增加引起了相容性很大的变化,即当 Na^+ 含量达到 10.6mol% 时体系只出现一个明显的 T_g (曲线3);此后,随着 Na^+ 含量的继续增

加, 体系始终只出现一个 T_g , 且其数值向低温方向移动 (曲线 4、5、6)。

对于 Na^+ 含量最高的试样, 即 $\text{SMaa/BmaMaa}-0.53\text{Na}$ 还作了甲醇/THF 溶剂浇膜后的透射电镜观察, 在体系未染色时, 其形态如图 4a, 这里我们观察到大量尺寸不等的近乎球状的黑色微区无规分布着, 这属于离子聚集区域。但从未观察到明显的两相结构。由于 RuO_4 对于苯环有选择染色作用, 我们对同一试样的超薄切片经 RuO_4 染色后再作电镜观察, 结果如图 4b, 这里已无如图 4a 那样明显的离子聚集区存在。由于 RuO_4 的作用, 随着整个试样中金属原子浓度增加, 降低了 Na^+ 离子富集区域与基质的反差, 尤其重要的是, 虽经过染色, 我们对该试样并未观察到明显的两相结构, 这也进一步证实了共混物形成了均相体系的 DSC 结果。因此, 本文现提出的 $\text{SMaa}-\text{Na}$ 和 $\text{BmaMaa}-\text{Na}$ 共混物体系中因金属离子的引入, 两组分均带一 COO^- 负离子, 由此促进两相的相容性并进而得到完全均相的共混物的结论, 是一项新的结果。

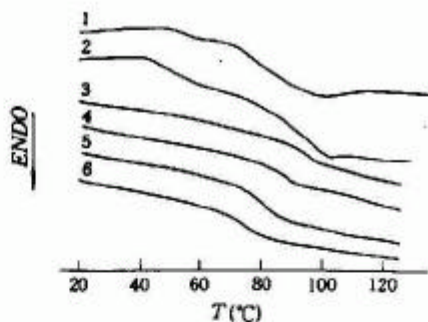


Fig.3 DSC curves of blends of SMaa/BmaMaa (w/w 50/50) with different contents of Na^+ (film formed in methanol/THF)
 Na^+ mol% based on Maa units: 1. 0; 2. 5.3; 3. 10.6; 4. 21.1; 5. 31.7; 6. 52.7

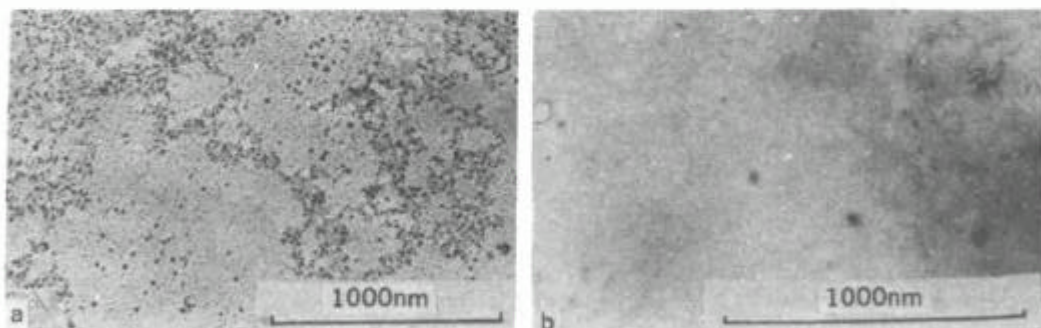


Fig.4 Electron micrograph of blend of $\text{SMaa/BmaMaa}-0.53\text{Na}$ (film formed in methanol/THF)
 a. without staining; b. stained with RuO_4

与 Na^+ 类似, 以 Zn^{2+} 为对应离子时其红外光谱同样表明, 随着 Zn^{2+} 含量的增加, 生成的离聚物越来越多。然而, 这组样品的 DSC 结果 (图 5) 却与含 Na^+ 的体系完全不同, 即不论 Zn^{2+} 含量如何, 体系均呈现两个 T_g , 表明体系始终呈两相结构, 这一结论也得到电镜研究的支持。对 $\text{SMaa/BmaMaa}-0.26\text{Zn}$ 样品作电镜观察, 看到了图 6 所示的结果, 显然体系存在两相, 暗区的呈椭圆形的 SMaa -rich 相无规分布于 BmaMaa -rich 基质中。我们还对该共混物采用不同制样方法进行对比研究, 即将共混物溶液共沉淀后, 在高温压膜, 则

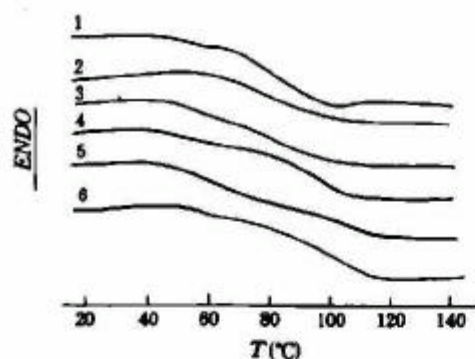


Fig.5 DSC curves of blends of SMaa/BmaMaa (w/w 50/50) with different contents of Zn^{2+} (film formed in methanol/THF). Zn^{2+} mol% based on Maa units: 1. 0; 2. 2.6; 3. 5.3; 4. 10.6; 5. 15.8; 6. 26.4

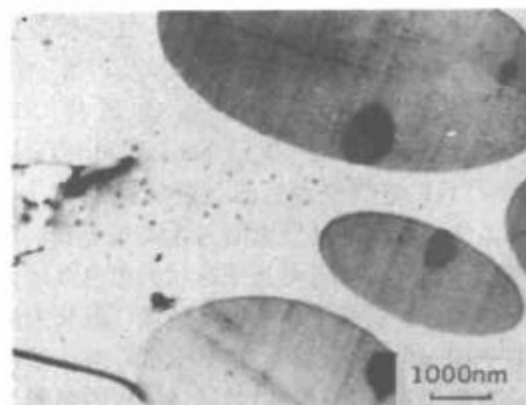


Fig.6 Electron micrograph of blend of SMaa/BmaMaa - 0.26Zn (film formed in methanol/THF) stained with RuO_4

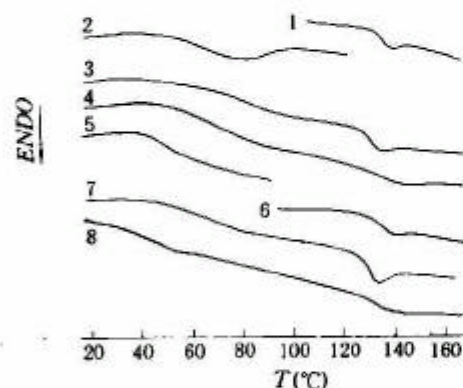


Fig.7 DSC curves of the samples prepared at different heat-pressing conditions heating at 180—200 $^{\circ}\text{C}$ for 4 min and then pressed at 60 kg/cm² for 1 min; 1. SMaa - 0.24Zn; 2. BmaMaa - 0.25Zn; 3. SMaa/BmaMaa; 4. SMaa/BmaMaa - 0.26Zn; heating at 180—200 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min and then pressed at 60 kg/cm² for 1 min; 5. BmaMaa - 0.25Zn; 6. SMaa - 0.24Zn; 7. SMaa/BmaMaa; 8. SMaa/BmaMaa - 0.26Zn

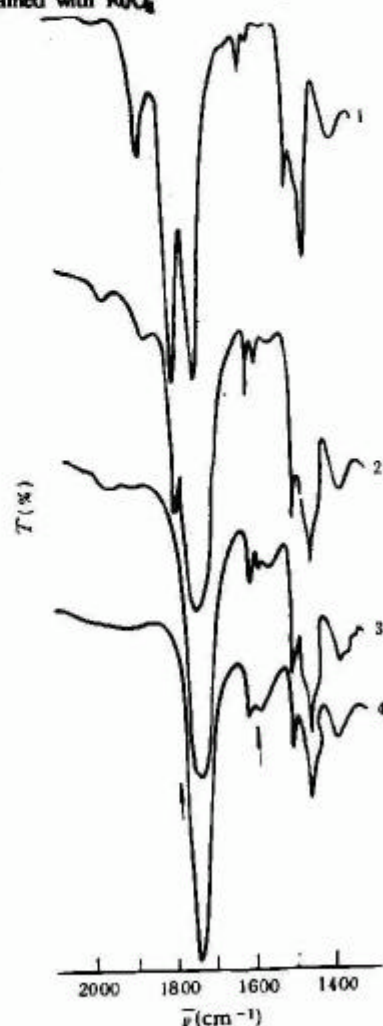


Fig.8 IR spectra of blends of SMan/BmaMan (w/w 50/50) with different contents of Na^{+} . Na^{+} mol% based on Man units: 1. 0; 2. 6.1; 3. 24.3; 4. 60.8

得到的 DSC 结果见图 7, 很容易发现共混物均呈现两个 T_g , 而两个 T_g 分别和相应的离聚物 SMaa-Zn 和 BmaMaa-Zn 完全一致, 表明体系是完全相分离的, 考虑到压膜过程中试样经历高温, 这种完全的相分离也是可以理解的. 因为特殊相互作用总是随温度的上升而降低的. 此外, 在高温下压膜时, Maa 基团可能会失水生成酸酐^[15], 从而增加交联结构, 因而其 T_g 较溶液浇膜的高得多.

上述的实验证明, 不同的对应离子 (Na^+ 和 Zn^{2+}) 对共混物的相容性所引起的变化是不同的. 为进一步积累数据, 总结规律, 我们还对其它一系列对应离子如 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 等的离聚物也进行了初步研究, 这些样品的 DSC 测试结果表明, 当 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 在离子含量大到 26.4mol% 时, 体系只出现一个明显的 T_g , 说明加入 Mg^{2+} 对体系具有与 Na^+ 类似的增容效果; 而 Cu^{2+} 在同样条件下, 却出现两个 T_g , 与 Zn^{2+} 类似.

尽管不同的对应离子对相容性的影响不同, 我们还不能得到清楚的解释, 然而, 对以 Na^+ 和 Mg^{2+} 为对应离子的情况, 我们确实观察到了离子引入的增容作用, 甚至可形成单一玻璃化转变的均相体系. 在这里, 两组成聚合物均带负电荷, 显然不可能存在有利于混合的静电相互作用. Eisenberg 等对于这种具有同种电荷的体系, 是否存在增容作用的问题, 是持否定意见的^[3], 文献中仅有的实验结果也支持这个看法^[16, 17]. 因此, 本文提供的是一项新结果. 至于同种电荷间的增容作用的驱动力, 我们目前的看法是, 离子基团和碳氢主链间的排斥力促使了离子对聚集体的形成, 包括同种高分子间的以及异种高分子间的, 后者的形成必促进两相间相容性的提高, 这一新的实验结论是值得进行更深度研究的.

3. SMan/BmaMan 体系的相容性研究

图 8 的红外光谱表明, 当共混体系 Na^+ 含量不断增加时, 体系中形成的离聚物也随之增加. 在体系中引入其他离子如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 等, 从其红外光谱得到了与此一致的结论. 然而对于以 Cu^{2+} 为对应离子的情况, 红外光谱 (图 9) 没有明显变化, 即使体系中 Cu^{2+} 增加到 30.4mol% 时, 也是如此, 这表明它们之间没有生成离子键. 但这不排斥 Cu^{2+} 与酸酐间发生了配位络合作用的可能性.

对于 SMan/BmaMan 及经 Na^+ 、 Zn^{2+} 等部分中和的离聚物的共混物的溶剂浇铸膜, 也进行了系统的 DSC 测量. 虽然对于以 Na^+ 和 Zn^{2+} 为对应离子的情况, 我们也观察到对应于 BmaMan 富相的 T_g 的上升和 SMan 富相 T_g 的降低, 即同样表现出“同种电荷”的增容作用, 然而, 由于在略高于高温的 T_g 区域 (100—120℃), DSC 曲线均显示体系吸热, 干扰了相容性的准确判别. 不过对 SMan/BmaMan 及其盐的离子化产物的共沉淀物, 通过不同时间 (4 分钟和 10 分钟) 预热后模压成膜, 并进而进行 DSC 检测, 仍得到了比较明确的结果 (图 10). 我们同样发现, 延长预热时间, 两个 T_g 没有明显的变化, 表明体系在加热 4 分钟后已形成稳定的结构. 离聚物的共混物均呈现两个 T_g , 而两个 T_g 分别和相应的离聚物 SMan-Zn 和 BmaMan-Zn 完全一致, 表明体系是完全相分离的, 这一点与 SMaa/BmaMaa 及其 Zn 盐离子化产物共沉淀膜压成膜非常类似. 另外, 就高温玻璃化转变而言, 共聚物共混物的 T_g (155℃, 曲线 4, 6) 要比离聚物共混物的 (125℃, 曲线 5, 7) 高出 30℃. 这一点与 SMaa/BmaMaa 及

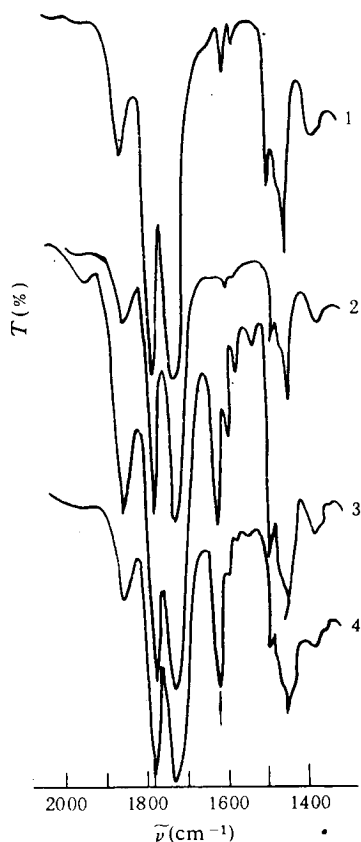


Fig.9 IR spectra of blends of SMan/BmaMan (w/w 50/50) with different contents of Cu^{2+} . Cu^{2+} mol% based on Man units: 1, 0; 2, 3.0; 3, 12.2; 4, 30.4

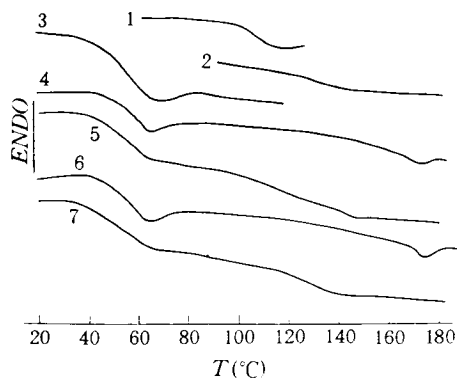


Fig.10 DSC curves of the samples prepared at different heat-pressing conditions
1, SMan (film formed in methanol/THF); heating at 180—200 °C for 4 min and then pressed at 60 kg/cm² for 1 min;
2, SMan-0.29Zn; 3, BmaMan-0.32Zn;
4, SMan/BmaMan; 5, SMan/BmaMan-0.30Zn;
heating at 180—200 °C for 10 min and then pressed at 60 kg/cm² for 1 min;
6, SMan/BmaMan; 7, SMan/BmaMan-0.30Zn

其 Zn 盐的体系完全不同。其原因可能为在高温和压力下, 不同 PS 链上的 Man 单元生成分子间酸酐而形成交联, 不利于 PS 链段的运动, 导致 T_g 升高; 而对于形成离聚物的共混体系, Zn 盐可能部分地阻碍了这种分子间酸酐的形成, 因而其 T_g 反而较低。作为对比, 我们还列出了 SMan 溶剂浇铸膜的 T_g , 只有 100 °C, 这表明热处理过程中, 很可能发生了部分交联反应, 这也是溶液浇铸膜的 DSC 测量在高温 T_g 区域出现干扰的原因。

参 考 文 献

- [1] Jiang, M., Cao, X., Chen, W., Xiao, H., Jin, X., Yu, T., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1990**, 38, 161
- [2] 江 明, 高等学校化学学报, **1991**, 12, 127; *Chemical J. Chinese Univ., Series B*, **1990**, 6, 378
- [3] Smith, P., Mara, M., Eisenberg, A., in "Current Topics in Polymer Sci.", Eds. Ottenbrite, Utracki,

- Inoue, Hanser Prob. 1987, 2
- [4] Rutkowski, M., Eisenberg, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 3317
- [5] Eisenberg, A., Smith, P., Zhou, Z. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1982, 22, 455
- [6] Zhou, Z. L., Eisenberg, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 595
- [7] Wollmean, D., Eisenberg, A., in "Multiphase Macromolecular Systems", Ed. Culbertson, W. Plenum Press, 1989
- [8] Eisenberg, A., Hird, B., Moore, R., *Macromolecules*, 1990, 23, 4098
- [9] 周春林, 张中权, 江 明, 功能高分子学报, 1993, 6(1), 32
- [10] 杨 伟, 谢洪泉, 合成橡胶工业, 1986, 10(1), 27
- [11] Eisenberg, A., Navratil, M., *Polymer Letter*, 1972, 10, 537
- [12] Lantman, C. W., Macknight, W. J., Lundberg, R. D., "Ionomer" in "Comprehensive Polymer Science", Eds. Allen, Bevington, Pergamon Press, 1989, 2
- [13] Macknight, W. J., Earnest, T. R., *J. Polym. Sci., Macromolecular Reviews*, 1981, 16, 41
- [14] Eisenberg, A., Hird, B., Moore, R. B., *Macromolecules*, 1990, 23, 4098
- [15] Joon, Y. L., Paul, C. P., Michael, M. C., *Macromolecules*, 1988, 21, 346
- [16] Vollmert, B., Schoene, W., *Angew. Makromol. Chem.*, 1971, 19, 157
- [17] Vollmert, B., Schoene, W., In "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", Ed. Molan, G. E. Plenum Press, New York, 1971

STUDIES ON IONOMERS AND THE RELATED BLENDS

I. Compatibilization by Introducing Like Ions into Component Polymers

ZHOU Chunlin, ZHANG Zhongquan, JIANG Ming

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

ABSTRACT

Styrene (S), butyl methacrylate (Bma), methacrylic acid (SMaa) and maleic anhydride (SMan) were used to produce copolymers of SMaa, BmaMaa, SMan, and BmaMan with minor components of Maa and Man. The blends of the corresponding ionomers of SMaa/BmaMaa and SMan/BmaMan with a series of counter metal ions produced by solvent casting and moulding were examined by DSC and TEM. In the blends both the polymer components possess negative charge. It has been shown that introducing metal-ions to the blends of SMaa/BmaMaa apparently improves the miscibility. This miscibility enhancement depends on the nature and amount of the counter ions. For the system of SMaa-Na/BmaMaa-Na, even a single phase blend can be produced.

Key words Ionomer, Blend, Miscibility, Compatibilization