

## 聚苯醚羧酸盐的聚集态结构\*

黄玉惠 丛广民 刘彦 宋默

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

### 摘 要

本文用热学、力学和散射方法研究了聚苯醚羧酸盐的链结构、羧化聚苯醚(C-PPO)在二氧六环溶液中用 0.5 NaOH 或 CsOH 的醇水溶液中和成钠型或铯型的 C-PPO 离聚体,用 DSC 测定一系列羧酸盐含量的 C-PPO 离聚体的玻璃化转变温度得到形成离子微区的临界阳离子浓度约为 5 mol%; 动态力学谱中在高于玻璃化转变温度域出现的  $\alpha$  松弛峰亦证明了微相结构的存在; SAXS 结果表明其离子微区的尺寸约为 30 Å, 其尺寸大小和离聚体中阳离子浓度无关。

**关键词** 离聚体、羧化聚苯醚、微相分离、小角 X 光散射

离子键交联聚合物(Ionomer 简称离聚体)以其优越的力学性能(如高韧性和高抗拉强度)和离子传递性能而日益受到工业界和科学界的重视。近 10 年来,工业界致力于这种新材料的工艺开发和应用,科学界则从事了解这种含低离子浓度的聚合物的结构与性能的关系,普遍认为:在离聚体中存在由于离子化链段强偶极-偶极相互作用所产生的离子凝聚微相分离区(ionic cluster)。离聚体的物理性能,力学性能和流变性能等均源于这一相当于物理交联的离子凝聚微区结构。小角 X-光散射(SAXS)和小角中子散射(SANS)为这种结构的存在提供了有力的证据。对离子微相区结构的描述有三种模型:片层模型(Lamella model)<sup>[1]</sup>,壳-心模型(Shell-core model)<sup>[2]</sup>及无规晶格模型(Random Lattice model)<sup>[3]</sup>。目前大多数实验支持壳-心模型,其短程有序区域为 20—35 Å 的离子聚集区。电镜可直接观察到离子微区的存在及尺寸大小,磺化 EPDM 离聚体的研究就是一例。

迄今定量研究离聚体离子微区尺寸与分布的例子并不多<sup>[4]</sup>,且多局限于基体为柔性链的离聚体。本工作对主链为 C-PPO 离聚体的离子微区用 DSC, DMTA 和 SAXS 方法进行了研究,探讨了其形成的条件及其影响因素。

## 实 验 部 分

### 1. C-PPO ionomer 的制备

酸型羧化 PPO (H-CPPO) 制备方法如我们以前工作所述<sup>[5]</sup>。H-CPPO 的二氧六

\* 1990 年 2 月 10 日收到。

环溶液用 0.5 N NaOH (或 CsOH) 的水和乙醇混合溶液中和. 正己烷为沉淀剂把 PPO 的羧酸盐沉淀出来. 用乙醇-水混合溶液洗涤沉淀物中的残留的游离正离子, 于 80℃ 真空烘箱中干燥四天, 以除去溶剂.

## 2. 测试

(1) 离聚体中阳离子含量的测定: 用元素分析法测定离聚物中金属离子的含量从而计算中和度.

(2) DSC 测试: 用 Perkin-Elmer DSC IIC 以 20℃/min 升温速率升温, 钢为标准物在 400—600 K 温度范围内进行扫描, 取热容变化的中点作为玻璃化转变温度  $T_g$ .

(3) DMTA 测试: 用 Polymer Laboratories 的三点弯曲振动型动态力学热分析仪进行测试, 升温速率为 5℃/min, 频率为 1 Hz.

(4) WAXD 测量: 供 X-光测试的酸型 CPPO (H-CPPO) 和 CPPO 离聚体均在 250—280℃ 下压片制样. 用日本理学 Max-IVA 型 X-光衍射仪, 铜靶, Ni 滤波  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ . 管电压 40 kV, 电流 30 mA, 室温下测定.

(5) SAXS 测量: 试样与 WAXD 所用的试样相同. Kraky 小角散射系统, 工作电压 45 kV, 工作电流 40 mA,  $\text{CuK}\alpha$  靶,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , 室温下进行测量.

## 结果与讨论

表 1 是不同正离子浓度的 CPPO 离聚体的玻璃化转变温度  $T_g$ . 图 1 为 H-CPPO 和 Na-CPPO 的玻璃化转变温度  $T_g$  与基质 PPO 的  $T_g$  差值,  $\Delta T_g$ , 与羧基含量的关系. 结果表明: 当  $-\text{COONa}$  浓度高于 5 mol% 时, Na-CPPO 的  $T_g$  发生跃变, 而 H-CPPO 的  $T_g$  提高幅度较小, 且无跃变发生, 由此认为在 Na-CPPO 体系中, 由于 Na 离子的物理交联作用, 限制了分子链骨架运动, 使得分子链变得更刚性, 随着正离子浓度增高, 离子聚集体逐渐形成, 导致系统热行为的突变,  $T_g$  跃变点即为所形成离子微区的阳离子浓度的临界值, 在该体系中其值为 5 mol%. H-CPPO 的  $T_g$  提高幅度较小, 说明羧基的引进虽然使分子链中产生了 H-键相互作用, 但相对于离子相互作用要弱得多. 这一结果表明: 以 PPO 为主链的含离子聚合物, 当正离子浓度达到某一临界值 (这里

表 1 H-CPPO 和 Na-CPPO 的  $T_g$  值

| C <sup>a</sup> PPO*    | PPO | C <sup>1.5</sup> PPO |                 | C <sup>4.5</sup> PPO |                 | C <sup>6.7</sup> PPO |                 | C <sup>7.7</sup> PPO |                 |
|------------------------|-----|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
|                        |     | H <sup>+</sup>       | Na <sup>+</sup> | H <sup>+</sup>       | Na <sup>+</sup> | H <sup>+</sup>       | Na <sup>+</sup> | H <sup>+</sup>       | Na <sup>+</sup> |
| $T_g(\text{℃})$        | 210 | 212                  | 214             | 216                  | 219             | 217                  | —               | 217                  | 242             |
| $\Delta T_g(\text{℃})$ | 0   | 2                    | 4               | 6                    | 9               | 7                    | —               | 7                    | 32              |

| C <sup>a</sup> PPO     | C <sup>9.5</sup> PPO |                 | C <sup>11.5</sup> PPO |                 | C <sup>17.5</sup> PPO |                 | C <sup>22.6</sup> PPO |                 |
|------------------------|----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
|                        | H <sup>+</sup>       | Na <sup>+</sup> | H <sup>+</sup>        | Na <sup>+</sup> | H <sup>+</sup>        | Na <sup>+</sup> | H <sup>+</sup>        | Na <sup>+</sup> |
| $T_g(\text{℃})$        | 218                  | 263             | 219                   | 268             | 221                   | **              | 228                   | **              |
| $\Delta T_g(\text{℃})$ | 8                    | 53              | 9                     | 58              | 11                    | —               | 18                    | —               |

\* (C) 代表羧基, (a) 代表羧基含量; \*\* 加宽的  $T_g$ ,  $\Delta T_g = T_g(\text{CPPO}) - T_g(\text{PPO})$ .

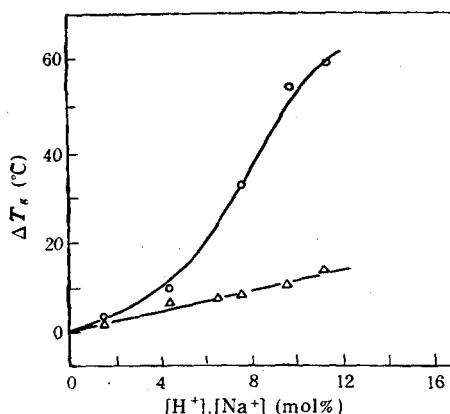


图1 玻璃化转变温度与  $H^+$  和  $Na^+$  浓度关系  
—○—Na-CPPO; —△—H-CPPO.

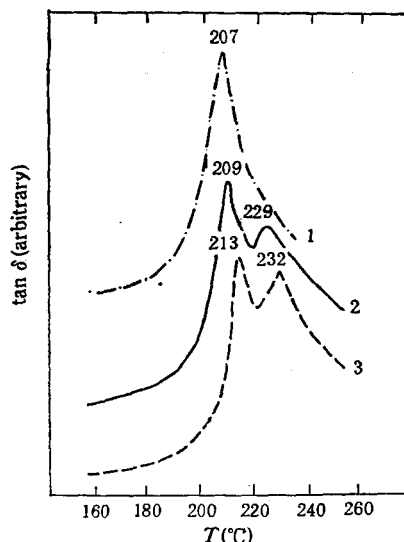


图2 H-CPPO 和  $Cs$ -CPPO 的动态力学谱  
(1)  $[H^+]$  为 5.3 mol%; (2)  $[Cs^+]$  为 5.3 mol%; (3)  $[Cs^+]$  为 10.0 mol%.

为 5 mol%) 时形成具有碳-氢主链离聚体的热行为的新的离聚体。

图2为 H-CPPO 和  $Cs$ -CPPO 的动态力学谱, 铯盐离聚体的谱图中, 除出现对应于体系玻璃化转变温度的  $\beta$  峰外, 在高于  $T_g$  区域出现一松弛峰 ( $\alpha$  峰), 随阳离子浓度的增加, 峰位移向高温区, 且强度也相应增加, 这一松弛峰对应离子微区盐基的运动, 即  $\alpha$  松弛峰的出现及强度变化反映分子链中离子微区的存在及微区的数量的变化. 与此同时,  $\beta$  峰的位置和强度也发生相应的变化, 盐浓度增加,  $\beta$  峰移向高温且强度相应减弱, 这说明 C-PPO 中羧酸基被中和后形成的离子对之间强的相互作用增加了链的刚性, 同时由于更多的 C—H 链段进入离子微区使  $\beta$  峰强度相对降低. 在 H-CPPO 的动态力学谱中只出现  $\beta$  松弛峰, 说明这一体系中没有离子微区存在, 这与 DSC 测量中  $T_g$  没有出现突跃的现象是一致的。

PPO 是半结晶高聚物, 引进羧酸基团使结晶程度降低, 当羧酸取代度达 25 mol% 时, CPPO 的 WAXD 曲线表明它是无定形聚合物<sup>[5]</sup>. 低取代度的酸型 CPPO 进一步中和为 PPO 羧酸盐时, 其结晶结构进一步被破坏. 图3是这些羧酸盐的 WAXD 曲线. 显然, 对—COONa 含量为 11.5 mol% 的离聚体已呈现无定形形态, 而—COOCs 的含量仅为 5.4 mol% 时就已完全破坏其半结晶结构而呈无定形形态, 由此可见, 离聚体中阳离子的半径的大小对结晶形态影响甚大。

小角 X-光散射是检测高分子结构中离子簇是否存在以及提供离子微区尺寸的重要工具, 图4为本研究体系的 SAXS 的测量结果. 横坐标是散射角度 ( $2\theta^\circ$ ) 或散射矢量  $q$ ,  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $\lambda$  是 X-射线波长,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA} = 0.1542 \text{ nm}$ . 纵坐标为扣除背底、去模糊的光强. 其结果表明, 随阳离子浓度的增加, 离聚体出现明显的相分离, 典型的“离子化峰” (Ionic peak) 出现了, 其峰值在散射角  $2\theta$  为  $3^\circ$  左右, 即散射矢量为  $2.1 \text{ nm}^{-1}$  附

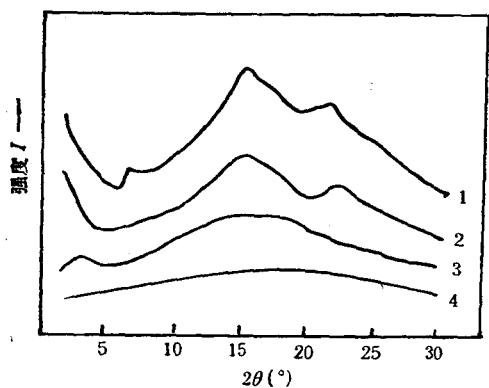


图3 H-CPPO 和 Na-CPPO 的 WAXD 曲线

(1) H-CPPO —COOH = 7.7mol%; (2) Na-CPPO —COONa = 7.7mol%; (3) Na-CPPO —COONa = 11.6mol%; (4) Cs-CPPO —COOCs = 5.3mol%.

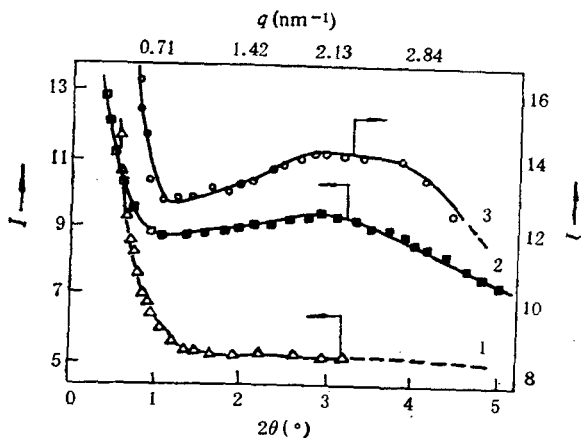


图4 Na-CPPO 的 SAXS 曲线

(1) —COONa 7.7mol%; (2) —COONa 11.6mol%; (3) —COONa 22.6mol%.

近,这与通常离聚体的散射峰出现于  $1-3 \text{ nm}^{-1}$  的结论<sup>[6]</sup>相吻合。从图4还可以发现,随阳离子浓度增加,离子峰的位置不变但强度大大增强。由此可知,CPPO 离聚体中的离子簇 (clusters) 的数目随阳离子浓度增加而增加,而最可几尺寸不随阳离子浓度增加而发生变化,这一结果与 Weiss<sup>[7]</sup> 对磺化聚苯乙烯离聚体和我们对磺化乙丙离聚体的研究结果相似。对于 Na-CPPO 离聚体,由 SAXS 数据估算,其离子微区的最可几尺寸为  $30 \text{ \AA}$ 。

羧化 PPO 的钠盐和铯盐,当阳离子浓度高于  $5 \text{ mol\%}$  时, DSC 测量结果表明  $T_g$  发生突跃升高;铯盐的动态力学损耗谱出现由离子微区松弛引起的离子损耗峰。WAXD 表明阳离子对 CPPO 的结晶结构的破坏能力与阳离子半径有关,其顺序为:  $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$ , 同时也与阳离子浓度有关。SAXS 结果表明 CPPO 离聚体当阳离子浓度达到某一程度时发生离子聚集的微相分离区,其微区尺寸为  $30 \text{ \AA}$ ,这一尺寸不随阳离子浓度增加而增加。

### 参 考 文 献

- [1] Roche. E. J, Stein. R. S, and MacKnight. W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 1035.
- [2] MacKnight. W. J, Taggart. W. P, and Stein. R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1974**, 45, 113.
- [3] Marx. C. L, Caulfield. D. F, and Cooper. S. L, *Macromolecules*, **1973**, 6, 344.
- [4] Weiss. R. A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 3321.
- [5] Huang, Y. H, Cong. G. M, and MacKnight. W. J., *Macromolecules*, **1986**, 19, 2267.
- [6] Fitzgerald. J. J, and Weiss. R. A, *J. Macromole. Sci. Rev., Macromol. Chem. & Phys.*, **1988**, 28, 99.
- [7] Weiss. R. A, Agarwal. P. K, and Lunberg. R. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 2719.

## THE AGGREGATION STRUCTURE OF CARBOXYLATED POLY(2,6-DIMETHYL-1,4-PHENYLENE OXIDE) IONOMER

HUANG Yuhui, CONG Guangmin, LIU Yan and SONG Mo

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, Post code: 510650)

### ABSTRACT

The aggregation structure of carboxylated poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide) (CPPO) ionomer has been studied with DSC, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), WAXD and SAXS techniques. The results of DSC predict that there exist a critical concentration for CPPO ionomer, and  $T_g$  increases dramatically up to cation concentration of 5mol%. A relaxation peak corresponding to the relaxation of ionic microphase structure appears beyond the  $T_g$  region by DMTA measurement. SAXS provided a powerful evidence that there exists ionic clusters in CPPO ionomer, and the dimension of these ionic microphase domains are about 30 Å which is independent of the cation concentration.

**Key words** Ionomer, Carboxylated PPO, Microphase separation, Small angle X-ray scattering