

聚(ϵ -己内酯)/苯乙烯-丙烯腈共聚物 共混物相容性的研究*

李巍 景遐斌 姜炳政**

(中国科学院长春应用化学研究所所长长春)

摘 要

本文采用 DSC、IR 方法研究了聚 ϵ -己内酯 (PCL) 苯乙烯-丙烯腈共聚物 SAN 共混物的相容性。观察到共混物只表现出单一的玻璃化转变温度,而且随着含量的增加,半结晶高聚物的熔点下降,利用 Flory-Huggins 方程计算出共混体系的相互作用参数 χ_{23} 计算结果表明该体系是热力学相容的。红外光谱的研究表明两种高聚物的这种相容性,是由于 PCL 中的羰基和 SAN 中的 α -氢的氢键相互作用引起的。

关键词 聚(ϵ -己内酯)、相容性、平衡熔点、相互作用

聚(ϵ -己内酯)(PCL)能与许多高聚物形成相容的共混物。其中 Seefried^[1]采用扭秤方法对 PCL/SAN 共混物的玻璃化转变温度进行了研究,指出在整个组成范围内出现单一的玻璃化转变,说明 PCL/SAN 共混物是相容的。在此基础上 Chiu^[2]采用 DSC 方法研究了 PCL/SAN 共混体系的玻璃化转变温度和熔点随组成的变化规律,此后又研究了不同共聚比的 SAN 与 PCL 所形成的共混物的相容性^[3]。指出当 SAN 含有 6~28% 的丙烯腈时, SAN 能与 PCL 在任何组成范围内形成相容的共混体系。在本工作中,测试了不同组成的 PCL/SAN 共混物的平衡熔点,计算出 PCL/SAN 共混体系的相互作用参数。证实了 PCL/SAN 共混体系在热力学上是相容的,并用红外光谱法说明这种相容性是由于这两种分子间存在着特殊相互作用所致。

实 验 部 分

1. 试料

本实验所用试料聚(ϵ -己内酯)是美国 Polysciences 公司生产的白色粒料。以甲苯为溶剂,用膜渗透压方法(VPO)测定的数均分子量 $\bar{M}_n = 43,000$;用凝胶色谱法(GPC)测定的相对 PS 标准的 $\bar{M}_n = 50,600$; $\bar{M}_w = 101,000$ 。分子量分布的多分散指

* 本工作得到中国科学院重大科研项目和国家自然科学基金的资助;本刊于1987年10月3日收到,本稿于1990年3月修改完毕;

** 通讯联系人。

数 $\alpha = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.00$.

苯乙烯-丙烯腈共聚物采用自由基聚合制得。共聚物的氮元素分析结果是 24%wt 的丙烯腈。用 GPC 测定 SAN 共聚物相对 PS 的分子量 $\bar{M}_n = 145,000$; $\bar{M}_w = 487,000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.36$.

2. 试样制备

将两种高聚物分别溶于二氯甲烷中, 浓度约 2%, 连续搅拌 4 小时。然后再以适当的比例将两种高聚物共混, 连续搅拌 24 小时。再在玻璃板上制成薄膜, 室温下凉干过夜后, 在 40°C 真空烘箱干燥两天。

将薄膜熔化压成试片。在不同的温度下进行等温结晶, 等温结晶是在恒温水浴中进行的。

红外光谱所用的样品是直接将 PCL/SAN 二氯甲烷溶液涂在 KBr 盐板上。

3. 测试方法

DSC 曲线是用示差扫描量热计 Perkin-Elmer DSC-2C 型和 Perkin-Elmer DSC-7 型测得, 升温速率 10°C/min, N₂ 保护。红外光谱是用 Perkin-Elmer 580B 型, 分辨率是 1.4cm⁻¹, 信噪比 0.4。

结果与讨论

当 PCL 与 SAN 进行混合后, PCL 的组成在 0—30wt% 之间时, 样品的外观是透明的, 当 PCL 的含量增加到 40wt% 或 40wt% 以上时, 样品变得不透明了。DSC 测试结果表明, 当 PCL 的组成在 0—30wt% 时, 共混物的 DSC 谱上只出现单一的玻璃化转变温度, 位置介于两个纯组分的玻璃化转变之间, 并且随着 PCL 浓度的增加逐渐下

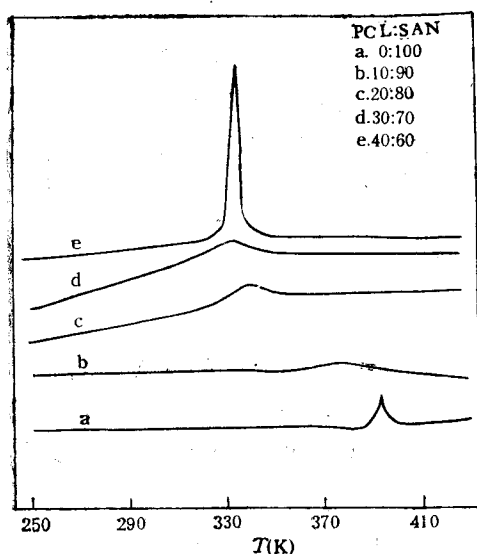
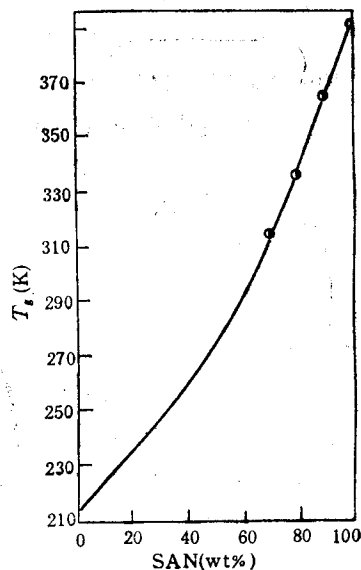


图 1 PCL/SAN 共混物的 DSC 谱图



— 计算值; ○ 测试值
图 2 PCL/SAN 共混物 T_g 与组成的关系

降,当 PCL 的组成增加到 40wt% 以上时,共混物出现了吸热峰,表明此共混物中的 PCL 开始出现结晶,如图 1 所示。

对相容性共混物的 T_g 与组成之间的关系可用 Fox^[4] 方程描述:

$$\frac{1}{T_{g12}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

式中 T_{g12} 、 T_{g1} 和 T_{g2} 分别是共混物,高聚物 1 和高聚物 2 的玻璃化转变温度; W_1 和 W_2 是相应的非晶区含量的重量百分数。图 2 是 Fox 方程的计算值与实验值的比较,基本上是一致的,说明 PCL/SAN 共混体系在无定形相中是相容的。

对于结晶高聚物 PCL,当 SAN 混入后,PCL 的熔点受到影响。随着 SAN 含量的增加,PCL 的熔点下降,如图 3 所示。各种组成的 PCL/SAN 共混物的熔点系用 DSC 方法测量。并且通过 Hoffman-Weeks 的结晶温度(T_c)对熔点(T_m)曲线^[5]确定其平衡熔点。即测定不同温度(T_c)等温结晶的试样的熔点(T_m),通过 T_m - T_c 的线性关系,外推到与 $T_m = T_c$ 直线相交时的 T_m ,即为平衡熔点,如图 4 所示。在结晶高聚物相容共

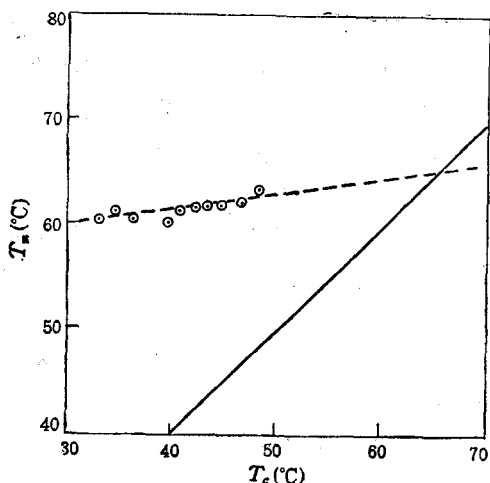


图 3 PCL/SAN 共混物的熔点与结晶温度曲线, PCL:SAN (80:20)

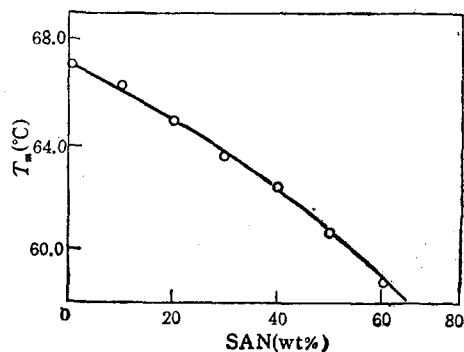


图 4 PCL/SAN 共混物的熔点与 SAN 浓度的关系

混体系中,所观察的熔点下降是动力学和热力学两因素共同产生的结果^[6]。在高聚物中,动力学因素影响是由于结晶体是在低于平衡熔点的温度下形成。熔点与片晶厚度有关,即与结晶温度有关。平衡熔点就是完全伸直链的结晶体的熔融温度,而完全伸直链的结晶体是在平衡熔点下等温结晶生成,但是这要无限长的时间。因此只有利用外推方法得到平衡熔点,这个平衡熔点没有动力学因素的干扰。对于热力学影响,是由于 SAN 分子对 PCL 分子的相互作用,导致了熔点的下降。为了确定 SAN 对 PCL 熔点的热力学影响,即估计两种分子的相互作用参数;排除动力学因素的影响。因此采用平衡熔点计算 PCL/SAN 共混体系的相互作用参数。

Scott^[7] 从 Flory-Huggins 关于高分子溶液的热力学理论推导出二元共混物的化学势热力学方程,而后 Nishi 和 Wang^[8] 将该方程用来描述半结晶高聚物的熔点随着高聚

物共混物组成的变化,如下:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{RV_3}{\Delta H_3 V_2} \chi_{23} (1 - \varphi_3)^2 \quad (2)$$

其中 T_m 和 T_m^0 分别是高聚物 3 (可结晶组分) 在共混物中和纯组分状态下的熔点; V_3 和 ΔH_3 是纯结晶组分的摩尔体积和熔化热; V_2 是组分 2 (不结晶组分) 的摩尔体积; φ_3 是组分 3 的体积分数, χ_{23} 是高分子-高分子的相互作用参数。

为了便于计算相互作用参数 χ_{23} , 将方程(2)改写成:

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = - \frac{RV_3}{\Delta H_3 V_2} \varphi_2^2 \chi_{23} \quad (3)$$

这里 $\Delta T_m = T_m^0 - T_m$, 以 $\Delta T_m/T_m$ 对 φ_2^2 作图, 如图 5 所示。从直线的斜率得到 PCL/SAN 共混体系的相互作用参数 $\chi_{23} = -0.34$ 。相互作用参数是负值, 说明 PCL/SAN 共混体系有一个负的混合焓。而对于高聚物共混体系来说, 它们的混合熵很小。这样根据方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, PCL/SAN 共混体系的 Gibbs 自由能为负值。说明 PCL/SAN 共混体系在熔融状态下是热力学相容的。

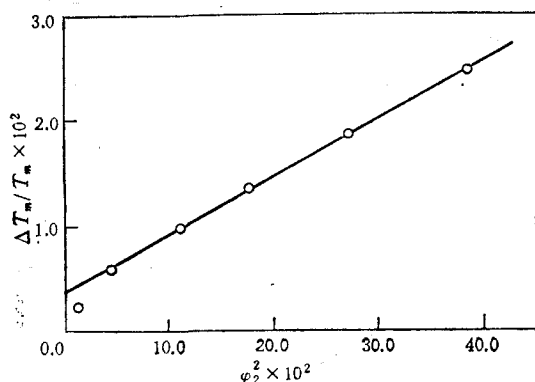


图 5 $\Delta T_m/T_m$ 随 φ_2^2 的变化

为了观察 PCL 与 SAN 相容性产生的原因。采用红外光谱对于 PCL 和 SAN 分子结构变化进行了进一步的研究。PCL 和 SAN 的红外光谱分别如图 6 和图 7 所示, 可以观察到: PCL 的红外光谱在 $1660 \sim 1830 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 出现一个明显的振动峰, 这是 PCL 分子上羰基伸缩振动

的结果; 而 SAN 的红外光谱在 $1660 \sim 1830 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 没有出现任何振动峰。但是在熔融状态下, 当 SAN 混入到 PCL 中时, 随着 SAN 含量的增加, 最大峰值移向低频率, 而且吸收峰宽度逐渐有所加宽, 如图 8 所示。

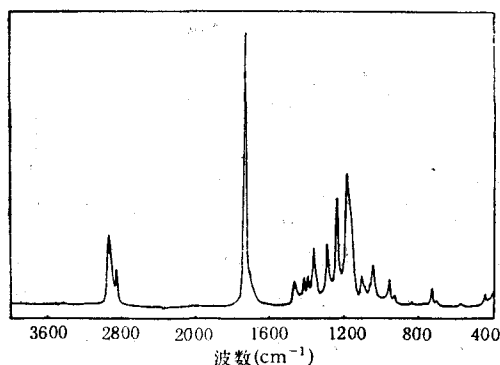


图 6 纯 PCL 的红外光谱

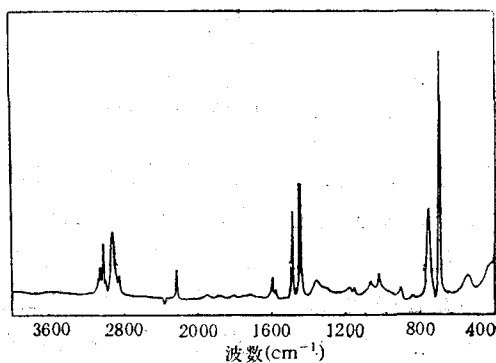


图 7 纯 SAN 的红外光谱

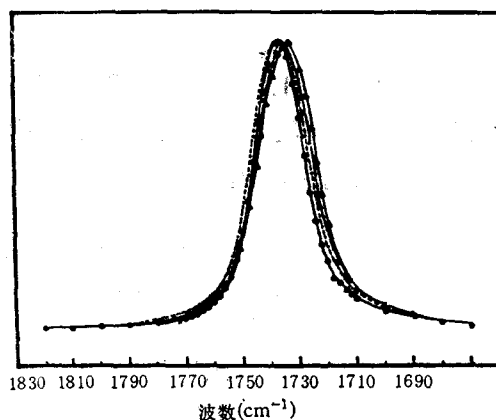


图8 PCL/SAN 共混物在熔融状态下的红外光谱(在 80°C 下记录)

○ PCL:SAN (100:0) ● PCL:SAN (80:20) × PCL:SAN(60:40) ▲ PCL:SAN (20:80)

羰基伸缩振动区, 最大峰位置移向低频率说明在 PCL 分子和 SAN 分子之间存在着特殊的相互作用。这种相互作用可以从 PCL 和 SAN 分子结构上得到解释, 在 PCL 分子上包含着羰基氧, 为具有未共用电子对的原子; 而在 SAN 分子中与腈基相连的碳包含 α 氢, 并且腈基为负电性的基团。当两种分子混合后, 在 PCL 分子和 SAN 分子之间产生了分子间的氢键作用, 使羰基 $C=O$ 的伸缩振动力常数变小, 使得 1732cm^{-1} 吸收峰移向低频率, 谱带加宽。但是这种分子间氢键作用很弱, 因此谱带变宽很小, 而且向低频方向位移也很小。这种相互作用在 PCL 与其它的高聚物所形成的共混体系中也被发现到^[9]。由于这种相互作用, 使得 PCL/SAN 共混体系热焓降低。而高分子混合时, 熵变很小, 这样混合自由能降低, 导致了 PCL/SAN 共混体系的相容。

参 考 文 献

- [1] Seefried, C. G., Jr., and Koleske, J. V., *J. Test and Evaluation*, 1976, 4, 220.
- [2] Chiu, S. C., and Smith, T. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 1781.
- [3] Chiu, S. C., and Smith, T. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 1791.
- [4] Fox, T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, 2, 123.
- [5] Hoffman, J. D., and Weeks, J. J., *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 1962, 66, 13.
- [6] Morra, B. S., and Stein, R. S., *J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed.*, 1982, 20, 2243.
- [7] Scott, R. L., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 279.
- [8] Nishi, T., and Wang, T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909.
- [9] Varnell, D. F., Runt, J. P., and Coleman, M. M., *Polymer*, 1983, 24, 37.

STUDY ON THE COMPATIBILITY OF BLENDS OF POLY (ϵ -CAPROLACTONE) WITH POLY (STYRENE-co-ACRYLONITRILE)

LI Wei JING Xiabin and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The compatibility of poly (ϵ -caprolactone) (PCL) with poly (styrene-co-acrylonitrile) (SAN) has been investigated using DSC and IR methods. It is shown that the mixture is compatible based on the glass transition temperature measurement. With the increasing concentration of SAN, the melting points of a semicrystalline polymer PCL depress in the PCL/SAN blends. By means of Flory-Huggins equation, the interaction parameter (χ_{23}) between these two macromolecules has been evaluated from the melting point depression. The shift and the broadening of the IR absorption band of carbonyl group indicate that there exists some special interaction between ester group in PCL and α -hydrogen in acrylonitrile units of SAN. This interaction results in the compatibility of PCL/SAN blends.

Key words poly (ϵ -caprolactone), compatibility, equilibrium melting point, interaction