

聚环氧乙烷 (PEO) 与聚双酚 A 羟基醚 (PBHE) 共混体系的研究*

莫志深 薛小芙 郭其鹏 田文晶 张宏放

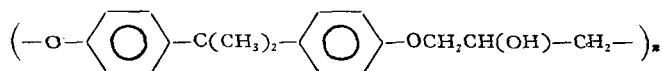
(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘 要

用偏光显微镜 (PLM)、扭辨 (TBA)、IR 及 WAXD 对 PEO/PBHE 共混体系结晶形态进行了研究。结果表明, PEO 含量在 50% 以上的共混体系, 几乎完全被 PEO 球晶充满, 非晶态 PBHE 作为微区分散在大球晶之间或球晶之中。PEO 含量为 40% 和 30% 的照片上呈现树枝晶。PEO 含量为 20% 以下时照片中不再看到结晶出现, PEO 与 PBHE 形成单一非晶相。PEO/PBHE 共混体系的组分之间存在着氢键相互作用, 这种作用强于 PBHE 分子间的氢键作用。共混体系的结晶度及 T_g 随 PBHE 组分含量的增加, 前者减小后者增加并符合 FOX 方程揭示的规律。PEO 与 PBHE 具有很好的相容性。

关键词 聚氧化乙烯、聚双酚 A 羟基醚、聚合物共混物、相容性、偏光显微镜、广角 X-射线衍射、红外光谱

PEO 是一种水溶性结晶高聚物, 它可与聚丙烯酸^[1]、聚甲基丙烯酸^[2]、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯^[3]及聚酯型聚氨酯^[4]等相容。聚双酚 A 羟基醚 (PBHE) 是一种非晶高聚物, 重复单元



由于分子链上含有 $-\text{OH}$ 侧基, 所以是一个强的质子给体, 极易与某些原子形成氢键, 并表现出与聚己内酯^[5]、聚对苯二甲酯丁酯^[6]、环己烷二甲醇型聚酯^[6]、聚酯型聚氨酯^[7]及聚乙烯己二酸酯^[8]等相容。Robeson 等^[9]用动态力学方法对 PEO/PBHE 共混体系进行了研究, 指出它们是相容的。在 PEO/PBHE 体系中, 由于 PEO 可作为一个强的质子受体, PEO/PBHE 体系有很强的相互作用, 极易形成氢键。本文用偏光显微镜、X-射线衍射、红外光谱等对此体系进行了结构形态的研究。

实 验 部 分

1. 共混试样的制备

PBHE 的合成见文献[4], 室温下为非晶固态, $M_w = 4.3 \times 10^5$ 。

* 1989 年 3 月 20 日收到; 国家自然科学基金资助的课题。

PEO:上海试剂厂产品, $M_n = 2 \times 10^5$.

氯仿:分析纯,北京化工厂产品.

按 PEO、PBHE 一定比例称量好样品,保持样品总重量为 5.0 克,混合放入锥形瓶中,用氯仿配制成 10% 的溶液,得到不同配比的 11 种 PEO/PBHE 共混溶液.

将共混溶液涂于载玻片上自然挥发掉溶剂,成膜厚约 $50\mu\text{m}$,用于偏光显微镜观察.

红外光谱试样的制备:将溶液涂在 KBr 盐片上,待溶剂在红外灯下充分挥发后,即可用于实验.

X-射线样品制备:将溶液倒入培养皿中,室温下使溶剂自然挥发,然后放入室温的真空烘箱中抽空干燥,待溶液成膜后将膜取下充分剪碎以消除取向,放入铝槽中,放在压力机中,升温到 100°C ,在 $784\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力下保持 5 分钟,卸载自然冷却至室温,取下样品供 X-射线衍射实验.

2. 实验方法及仪器

用西德产 OPTON Universal-RPOL 偏光显微镜观察体系的形态结构.

红外实验用美国 PE-580B 型红外光谱仪,分辨率 3cm^{-1} ,扫描时间 2.5min ,波数准确度 $\pm 0.5\text{cm}^{-1}$.

X-射线衍射实验采用日本理学电机公司产 D/max-IIb 型 X-射线衍射仪,辐射源: $\text{CuK}\alpha_1$,石墨弯曲晶体单色器滤波,X-射线管工作电压: 40kV ,工作电流为 20mA ,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$,计算机按 $2\theta = 0.02^\circ$ 计数取点.

结 果 与 讨 论

1. 偏光显微镜的观察

溶液成膜的 PEO/PBHE 共混体系的偏光显微镜照片如图 1 所示:

每个晶体内部都有明显的黑白十字线,将晶体分成八个黑白交叉的区域,它是球晶结构的特点.

PEO/PBHE 不同组分比的偏光显微镜照片如图 1 所示,PEO/PBHE 含量在 50% 以上的共混体系,完全被 PEO 球晶充满,非晶态 PBHE 作为微区分散在大球晶之间或球晶之中. PEO 含量为 40% 和 30% 的照片上呈现树枝晶. PEO 含量为 20% 以下时的照片中不再看到结晶出现,PEO 与 PBHE 形成单一非晶相.

2. 红外

PBHE 在不同温度下的 $2500\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 红外光谱 (图 2) 可以看到室温下 3400cm^{-1} 附近有一宽频吸收峰,它代表形成氢键的羟基伸缩振动. PBHE 分子链中 —OH 侧基的存在,使 PBHE 分子之间和分子内很容易缔合形成氢键,当温度升高到 100°C 以上,在 3570cm^{-1} 处出现一个肩峰. 这是因为在温度较低时, PBHE 分子中 —OH 可能完全与分子内或分子间的氧原子形成氢键,当温度升高到 100°C 以上时 (PBHE 的 T_g 为 100°C),有一部分羟基挣脱了氢键的束缚而成为自由羟基, 3570cm^{-1} 处肩峰代表了自由羟基伸缩振动. 同时可以观察到,随着温度的升高, 3400cm^{-1} 附近的吸收峰向高频方向移动,因温度升高时,形成氢键的 O 与 H 之间键能变弱,于是 —OH 基团的 O 与 H 之间的键能相对增强,吸收峰移向高频. 同时还可以看出,随着温度的升高挣脱氢键的羟基

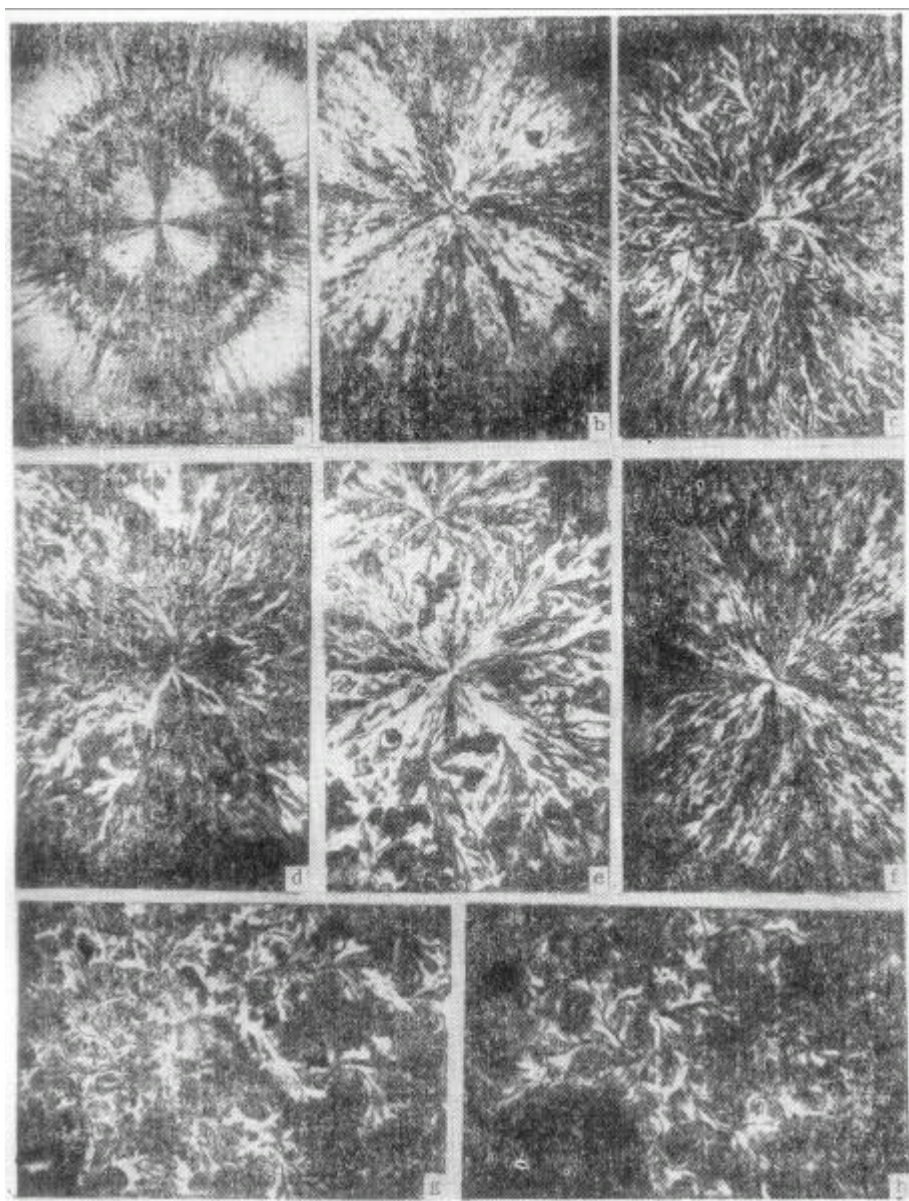


图1 PEO/PBHE PLM 照片

PEO/PBHE: a = 100/0, b = 90/10, c = 80/20, d = 70/30, e = 60/40
f = 50/50, g = 40/60, h = 30/70.

增多,所以自由羟基的吸收峰随温度的升高强度增加,即肩峰越来越明显,但其位置不改变。

图 3(a) 是室温下不同配比的 PEO 与 PBHE 共混物的红外光谱, 在 100℃ 时结果与此相似 (图 3(b))。PEO 的加入起到一定“稀释作用”使体系产生了一些自由羟基, 当 PEO 加入量达 (PEO/PBHE = 50/50) 时, 代表自由 —OH 基团 3570cm^{-1} 处的高频谱带吸收较明显。随着 PEO 的加入和 PBHE 分子之间或分子内氢键的减弱, 3400

cm⁻¹ 处羟基吸收应移向高频,但实际上并未发生. 这说明 PEO 与 PBHE 之间氢键比 PBHE 分子间或分子内氢键强,并且 PEO 加入时 3400cm⁻¹ 处吸收峰应向低频移动^[10,11], 由于存在上面“稀释作用”使向高频移动情况,两者综合结果,此处吸收峰基本未发生移动(图 3(a) (b)).

3. 扭辫分析

用扭辫分析仪测定不同共混比 PEO/PBHE 的 T_g , 结果列于表 1, 从表中可以看到在所有共混比下, PEO/PBHE 具有单一的 T_g , 随着 PBHE 组分含量增加, T_g 向高温方向移动, 这说明 PEO 与 PBHE 相容于共混物的非晶相,符合 FOX 方程所揭示的、两种高聚物共混相容时表现的规律性:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \tag{1}$$

对于 PEO/PBHE 体系,式(1)中 T_{g1}, W_1 分别为 PEO 的玻璃化温度 (216K) 及重量分数, T_{g2}, W_2 分别为 PBHE 的玻璃化温度 (373K) 及重量分数. 表中 T_{gd} 为减去结晶部分按 FOX 方程计算的 PEO/PBHE 非晶相玻璃化温度, T_{ge} 是

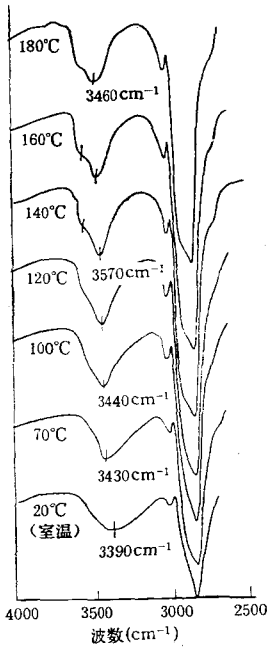


图 2 不同温度下 PBHE 的红外光谱,范围 2500—4000cm⁻¹.

从扭辫实验测得的玻璃化温度.

4. X-射线衍射

(1) 结晶度

用 X-射线衍射方法测定共混物结晶度 (X_c) 计算公式^[12]如下:

表 1 不同共混比 PEO/PBHE 的 T_g

PEO/PBHE 100/0	90/10	70/30	50/50	40/60	30/70	0/100
$T_{gd}(^{\circ}\text{C})$ -57	3	28	45	46	55	100
$T_{ge}(^{\circ}\text{C})$ -57	2	32	42	—	53	100

$$X_c = \frac{\sum C_{hkl}(\theta) S_{hkl}}{\sum C_{hkl}(\theta) \cdot S_{hkl} + K S_a} \times 100\%, K = C_a(\theta) \cdot k \tag{2}$$

式中 $C_{hkl}(\theta)$, S_{hkl} 分别是晶面 (hkl) 的校正因子和衍射峰的积分强度. K 称总校正因子, $C_a(\theta)$, S_a 是非散射峰校正因子和非晶散射峰积分强度. 计算结果如表 2 所示, 随着非晶组份 PBHE 含量的增加,共混体系结晶组分 PEO 的结晶度下降, 当 PEO 含量低于 20% 时共混物成为非晶态.

(2) 晶胞参数

PEO 属于单斜晶系^[13]，晶胞参数为： $a = 0.805$ ； $b = 1.304$ ； $c = 1.948(\text{nm})$ ， $\alpha =$

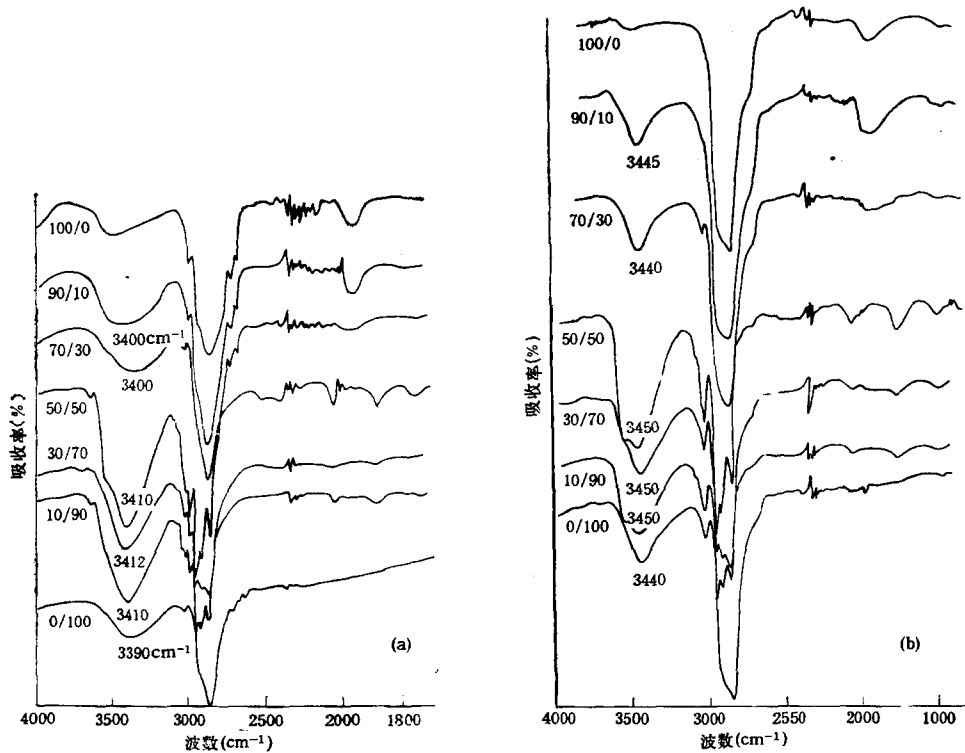


图 3 不同配比的 PEO/PBHE 共混体系的红外光谱
(a) 室温，(b) 100℃。

$\gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 125.4^\circ$ 。按单斜公式^[14]计算得 PEO/PBHE 不同比例共混物晶胞参数列于表 3。

表 2 不同比例 PEO/PBHE 共混物的结晶度

PEO/PBHE (重量)	100/0	90/10	70/30	50/50	40/60	30/70 20/80
$X_c(\%)$	90.3	89.6	78.9	69.6	54.7	46.1 0

表3 不同比例 PEO/PBHE 共混体系的晶胞参数 (nm)

PEO/PBHE	100/0	90/10	70/30	50/50	40/60	30/70
a	0.806	0.804	0.804	0.805	0.802	0.807
b	1.305	1.305	1.308	1.305	1.308	1.308
c	2.055	1.915	1.982	2.045	1.936	2.030

表 3 结果表明: PEO 在共混前后晶胞参数基本不变。说明 PEO 是在非晶区与 PBHE 相容,未引起 PEO 结晶结构及晶胞参数的改变。

参 考 文 献

- [1] Smith, K. L., Winslow, A. E. and Petersen, D. E., *Ind. Eng. Chem.*, 1959, 51, 1361.
- [2] Osada, Y. and Sato, M., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1976, 14, 129.
- [3] 李玄、王盈康、杨杨, *高分子学报*, 1987, 1, 66.
- [4] 郭其鹏、黄今玉、陈天禄, *J. Appl. Polym. Sci.*, 待发表.
- [5] Brode, G. L. and Koleske, J. V., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1972, 6(6), 1109.
- [6] Robeson, L. M. and Furtek, A. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 645.
- [7] Seefried, C. G., Jr., Koleske, J. V. and Critchfield, F. E., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16, 771.
- [8] Paul, D. R., Barlow, J. W., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1980, C 18(1), 109.
- [9] Robeson, L. M., Hale, W. F. and Merriam, C. N., *Macromolecules*, 1981, 14, 1644.
- [10] Coleman, M. M. and Maskala, E. J., *Polymer*, 1983, 24, 251.
- [11] Rao, Ramana, G., Castiglioni, C., Cussoni, M., zerbi, G. and Martuscelli, E., *Polymer*, 1985, 26, 811.
- [12] 莫志深、张宏放, *高分子材料科学与工程*, 1988, 3, 9.
- [13] Takahashi, Y. and Tadokoro, H., *Macromoles*, 1973, 6, 672.
- [14] 吴人洁主编“现代分析技术-在高聚物中的应用”,第五章,X-射线衍射和散射,上海科技出版社,1987.

PHASE STRUCTURE AND COMPATIBILITY STUDIES IN POLY (ETHYLENE OXIDE) (PEO)/POLY (HYDROXY ETHER) OF BISPHENOL A(PBHE) BLENDS

MO Zhishen, XUE Xiaofu, GUO Qipeng, TIAN Wenjing and ZHANG Hongfang
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

WAXD, PLM, IR and TBA have been used to investigate the morphology, crystallinity, T_g and intermolecular interaction of PEO/PBHE blends as a function of composition and temperature. Up to a content of about 50 wt% of PEO the blend films are completely filled with PEO spherulites, no separated domains of PBHE being observed. Blends with 30—40 wt% of PEO show islands of crystalline PEO within a matrix of PBHE. Blends with lower PEO content (20 wt%) show no evidence of crystallinity. A IR study of PEO PBHE blends reveals that intermolecular interaction occurring between these two polymeric components is stronger than that occurring in pure phenoxy. Decrease of crystallinity and increases of T_g in the blend system are accompanied by an increase in the content of PBHE composition, which is in good agreement with FOX equation. These two polymers are compatible in amorphous zone.

Key words Poly (ethylene oxide), Poly (hydroxy ether) of bisphenol A, Polymer blends, Compatibility, Polarizing microscope, WAXD, IR