

羧化聚苯醚和聚苯乙烯共混物的形态研究*

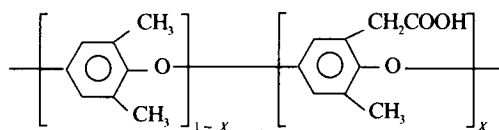
廖 兵 黄玉惠 刘 彦 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 研究了同时具有最高临界互溶温度和最低临界互溶温度的羧化聚苯醚 / 聚苯乙烯共混体系随退火温度的变化而发生的相形态结构的变化. 研究了此共混体系的相分离机理. 并发现了此特殊共混体系低温和高温区的相分离机理是不同的. 从分子的结构和分子间特殊相互作用上探讨了此共混体系产生特殊相行为的原因.

关键词 羧化聚苯醚, 共混, 相分离

众所周知, 聚苯醚(PPO)和聚苯乙烯(PS)是相容性最好的共混体系之一. 大部分共混相容高分子对只具有最低临界互溶温度(LCST). 黄玉惠等^[1]通过对 PPO 改性, 制成羧化聚苯醚(CPPO), 分子式如下:



发现当羧化度为 8.0 ~ 10.0mol% 之间时, 与 PS 共混, 共混体系同时具有最高临界互溶温度(UCST)和 LCST, 当羧化度为 8.0mol%, CPPO 与 PS 共混比例为 1:1($R=0.5$)时, 相容区在 190 ~ 210 °C 之间. 这种特殊的相行为是由这两种高分子微观相互作用引起的, 它必引起此共混体系相形态的变化. 本文利用透射电镜(TEM)研究了相区转变过程中相形态的变化, 并探讨了相分离的机理.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

CPPO 是本实验室合成的, 羧化度为 8.0mol%(以 C^{80} PPO 表示).

PS 是单分散的, 分子量为 115,000, 由英国 Polymer Lab. Ltd. 生产.

溶剂用分析纯的三氯甲烷.

透射电镜(TEM), 型号为 Hitachi, 80M.

DSC 型号: DSC-2C, 美国 PE 公司生产.

1.2 电镜样品的制备

将干燥好的 C^{80} PPO 与 PS 按 1:1 比例称好, 用三氯甲烷作溶剂, 配制 0.5% 浓度的溶液, 然后将此溶液滴在含有碳膜作支撑膜的电镜用铜网上, 红外干燥.

* 1995-01-16 收稿; 1995-12-10 修回; 国家基础性重大关键项目——高分子凝聚态基本物理问题研究

将制好的样品铜网在自制的高温炉中分别在 170 ℃、200 ℃、210 ℃、240 ℃ 退火 20min, 然后用氧化钨的乙醇溶液蒸汽染色 30h, 上电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 染色剂氧化钨与 C⁶⁰PPO 和 PS 反应性研究

用 TEM 研究共混物形态的关键是使共混物组份间获得较大的反差, 从而获得清晰的相结构照片。氧化钨的染色主要是它与被染色对象作用, 发生还原反应, 对于所研究的共混体系, 首先要确定氧化钨易与那种组份作用, 我们作了如下实验来确定。

用纯组份 C⁶⁰PPO 和 PS 分别在铜网上成膜, 然后在相同的条件下染色, 通过电镜观察, 发现 C⁶⁰PPO 容易与氧化钨作用, 因此, 在 C⁶⁰PPO 和 PS 共混物的电镜照片中, 黑色部分为 C⁶⁰PPO 分子。

2.2 C⁶⁰PPO / PS (R=0.5) 共混体系相形态结构随温度的变化

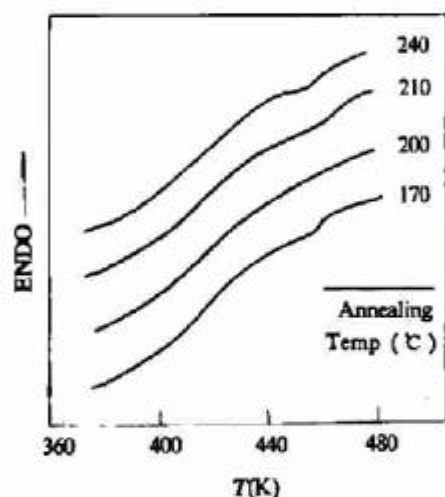


Fig.1 DSC thermograms illustrating phase separation
50 / 50 C⁶⁰PPO / PS blends annealed at different
temperatures for 20min

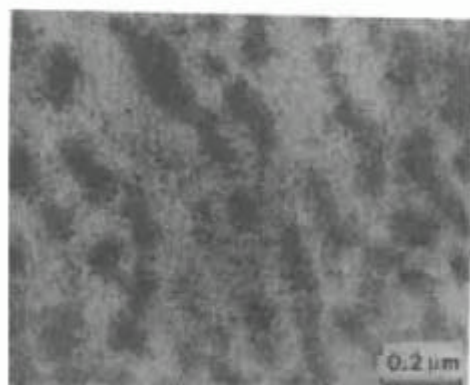


Fig.2 TEM micrograph of C⁶⁰PPO / PS blends
Annealing temperature: 170 ℃;
Annealing time: 20 min

通过 DSC 研究发现, C⁶⁰PPO / PS(R=0.5) 共混物具有 UCST 和 LCST。图 1 是共混物在不同退火温度下(退火 20min)的 DSC 谱图。从图 1 可看到, 在低温和高温退火, 共混物具有两个明显的 T_g , 而在 200 ℃ 附近退火, 共混物只具有一个 T_g 。

图 2 是 C⁶⁰PPO / PS 在 170 ℃ 退火 20 分钟后的透射电镜照片。从照片中可看到, C⁶⁰PPO 分子聚集成大小不等的条状或球状集团, 从整体上看, 这些条状或球状集团极不均匀分散在 PS 组成的连续相中, 说明在此退火温度下, 共混物是分相的。Djordjevic^[2] 等用 NMR 法研究了 PPO / PS 体系相容的原因, 认为是 PPO 中缺电子的甲基和 PS 的苯基的 π 轨道形成 π 氢键所引起的。而在羧化 PPO 中, 一部分甲基的氢被体积较大的极性基团羧基所取代, 对于 C⁶⁰PPO 分子链, 可认为由被羧化和未被羧化的分子链段组成。由于 PPO 中甲基的氢被较大的极性基团羧基取代, 增加了位阻效应, 减

弱了 $C^{60}PPO$ 分子与 PS 分子间的相互作用, 导致共混物相分离。

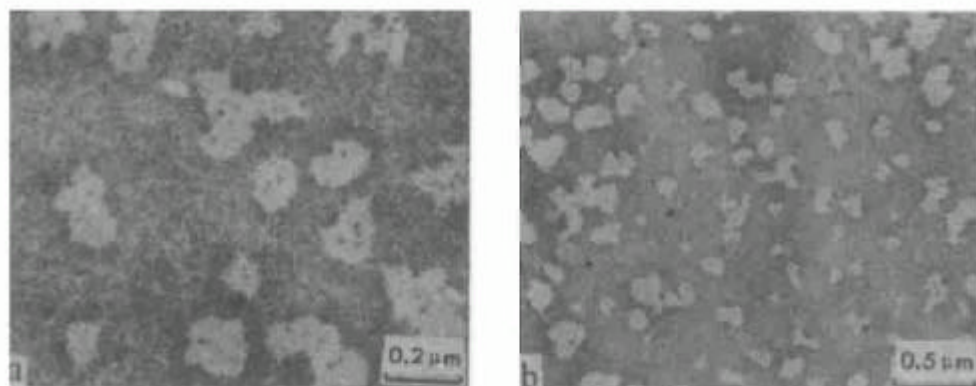


Fig.3 TEM micrographs of $C^{60}PPO$ / PS blends Annealing temperature: 200 °C ;
Annealing time: 20 min

图 3 是 $C^{60}PPO$ / PS 在 200 °C 退火 20min 后的电镜照片。从 DSC 研究(图 1)中可知, 共混物此时只具有一个 T_g 。从图 3 可看到,

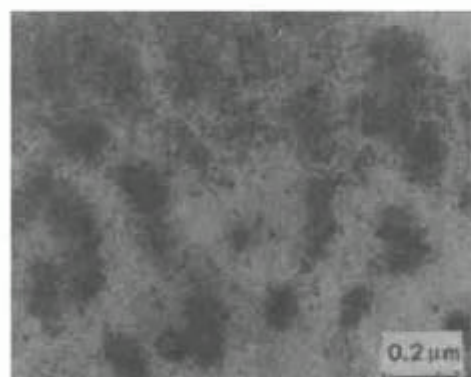


Fig.4 TEM micrograph of $C^{60}PPO$ / PS blends
Annealing temperature: 210 °C
Annealing time: 20 min

共混物是处于微相相分离。PS 分子逐步聚集成大小均匀的雪花状集团。而且 PS 与 $C^{60}PPO$ 分子间互有渗透。 $C^{60}PPO$ 的 T_g 在 218 °C 附近, 当退火温度达 200 °C 时, 接近 $C^{60}PPO$ 分子的 T_g , 部分链节或链段可以运动, 而 PS 在此温度下处于熔融状态, 它可以推开 $C^{60}PPO$ 分子链而逐步凝聚。另一方面, $C^{60}PPO$ 分子链中未酸化的分子链节(或链段)与 PS 分子的相容性较好, 在此温度下, 由于这部分链节(或链段)可以运动, 易与 PS 分子形成分子间或分子束间的分散, 同时, 在低于 $C^{60}PPO$ 的 T_g 下共析出时, 由于动力学因素, 使 $C^{60}PPO$

与 PS 不会马上产生大的分相, 可能形成均匀微分相, 从而使共混物只显示一个 T_g 。

图 4 和图 5 是共混物在 210 °C 和 240 °C 退火后的电镜照片。从图 4 可看到, 当退火温度达 210 °C 时, $C^{60}PPO$ 分子又开始聚集成条状大集团, PS 分子又分散成连续相, 共混物明显分相。当退火温度高达 240 °C 时(图 5), $C^{60}PPO$ 分子由条状集团进一步聚集成规整性较好的、大小均一的片状物。对这些片状物进行电子衍射, 产生衍射点, 见图 6, 证明 $C^{60}PPO$ 形成晶体。

退火温度 240 °C 远远高于 $C^{60}PPO$ 的 T_g (218 °C), 这时 $C^{60}PPO$ 分子处于高内能状态, 另外加上 PS 熔体的增塑作用, $C^{60}PPO$ 分子链较易活动, $C^{60}PPO$ 分子中羧基容易形成羧基二聚体, 并可以排入晶格而结晶。240 °C 已接近 $C^{60}PPO$ 的熔点, 故晶体可以

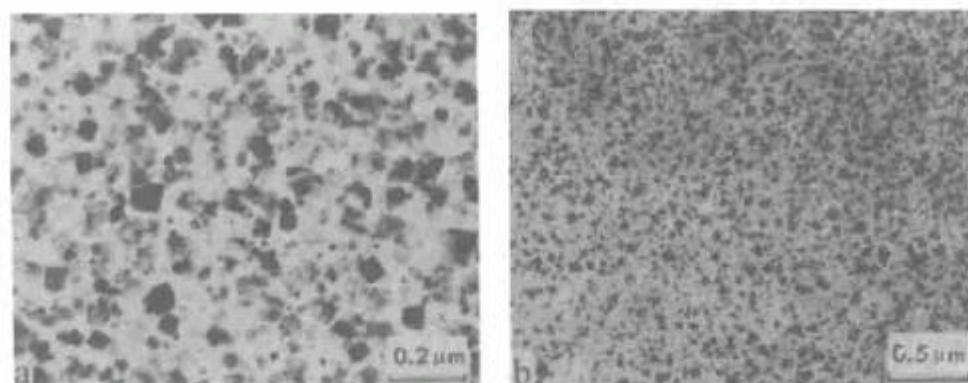


Fig.5 TEM micrographs of C*PPO/PS blends. Annealing temperature: 240 °C
Annealing time: 20 min



Fig.6 Electron diffraction photograph of C*PPO/PS blends. Annealing temperature: 240 °C
Annealing time: 20 min

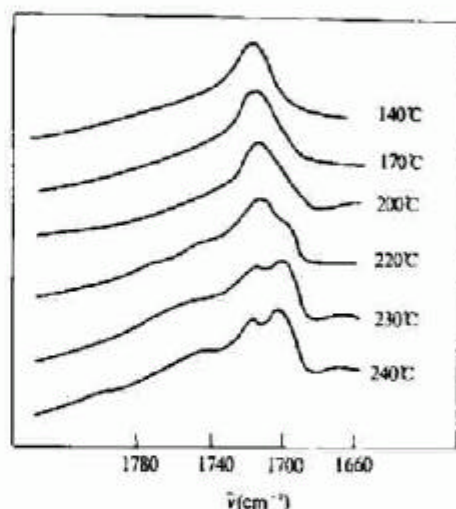


Fig.7 Annealing temperature dependence of carboxyl IR absorption band of C*PPO/PS blends
Annealing time: 20 min

生长的较完善, 规整性较好。我们作了共混物中羧基红外吸收峰随温度变化的研究(见图7), 当退火温度大于210 °C时, 羧基峰分裂成两个峰, 分裂出的新峰位置在较低波数(1696cm^{-1})附近, 与羧基二聚体红外吸收位置一致, 证明产生了羧基二聚体。

参 考 文 献

- [1] Huang Y H, Cong G M, Macknight W J. *Macromolecules*, 1986, 19: 2267
- [2] Miorir B Djordjevic, Roger S Porter. *Polym Eng Sci*, 1983, 23(12): 650

STUDIES ON MORPHOLOGY OF CARBOXYLATED PPO AND POLYSTYRENE BLENDS

LIAO Bing, HUANG Yuhui, LIU Yan, CONG Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Abstract The phase behavior of blends of polystyrene (PS) and a random copolymer carboxylated poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (CPPO) with 8.0mol% carboxyl content was studied by DSC. It was found that the blends showed a coexistence of an UCST and a LCST behavior. TEM was used to study the phase morphology of blends. It was found that the phase morphology of blends at low annealing temperature is different from that at high annealing temperature. The mechanism of phase transformation was discussed. It was found that the mechanism of phase separation of blends in UCST area is different from that in LCST.

Key words Carboxylated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), Blend, Phase separation