

羧化聚苯醚离聚体/磺化聚苯乙烯离聚体共混 体系中离子基团的增容作用*

潘 雁 黄玉惠** 陈鸣才 丛广民

(中国科学院广州化学研究所工程塑料国家重点实验室 广州 510650)

摘 要 用 DSC 方法研究了羧化聚苯醚(CPPO)/磺化聚苯乙烯(PS)、以及它们对应的碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+)中和的离聚物共混体系的相容性. 结果表明, 这一体系具有较宽的相容范围, 金属离子的引入使共混体系的相容性有所变化, Li^+ 和 Cs^+ 能促进相容性, 而 Na^+ 则使相溶性略有减弱.

关键词 离聚体, 聚苯醚, 聚苯乙烯, 相容性

众所周知, 聚苯醚(PPO)/聚苯乙烯(PS)是分子水平相容的共混体系, 但当其中任一组分被极性基团所修饰后, 它们的相容性会发生很大的改变. 比如聚苯醚/卤代聚苯乙烯^[1]、聚苯醚/磺化或羧化聚苯乙烯^[2]、溴化聚苯醚/聚苯乙烯^[3]、羧化聚苯醚/聚苯乙烯^[4]和磺化聚苯醚/聚苯乙烯^[5]. 对这些共混体系的研究表明, 无论极性基团是在聚苯醚上还是聚苯乙烯上, 都将降低共混相溶性. 这是由于极性基团引入其中某一组分后, 破坏了 PPO 和 PS 之间原来存在的色散相互作用及其所形成的紧密堆砌的构象. 当极性基团为离子基团, 使被修饰的组分成为离聚体时, 其相容性更加劣化. 因为离聚体中碳氢主链和离子基团之间结构及极性的悬殊, 离子基团总是倾向于自聚集形成一定程度的离子聚集区(cluster)^[6,7], 产生纳米级的微相分离, 因此妨碍了两组分的碳氢主链的均匀混合. 但是, 如果这两组分都引入一些离子基团, 相容性又会有什么变化呢? 对此, 过去研究得很少, 只有 Peiffer 等人^[8]对磺化聚苯醚(SPPO)/磺化聚苯乙烯(PS)共混体系做过一些研究, 结果发现当 PPO 和 PS 都被磺化时, 和只磺化其中一个组分相比, 相容性提高了许多. 被认为是由于不同组分上的磺酸基也产生聚集, 所以促进了两组分的混合. 本文研究的则是, 当这两个组分(PPO 和 PS)分别被引入两种不同的离子基团(羧酸基和磺酸基)时, 以及这些酸基被不同的碱金属离子中和后, 共混相容性将如何变化.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯醚(PPO)由 Aldrich Chemical Co. 生产, 其分子量用 GPC 测定为 $M_n = 29920$, $M_w = 67560$. 聚苯乙烯由广州化工原料厂生产, 其分子量用粘度法测定约为 16000.

1.2 羧化聚苯醚(CPPO)、磺化聚苯乙烯(PS)、及其共混体系的制备

按黄玉惠等^[9]报道的方法合成不同羧化度的 x -CPPO(x 表示摩尔取代度), 羧化度

* 1996-06-01 收稿, 1997-06-02 修稿; 国家自然科学基金资助项目, 国家重大关键基础研究项目“高分子凝聚态物理”; ** 通讯联系人

用 0.1mol/L 的甲醇钾在二氧六环中滴定测量. 按 Register 等^[10]报道的方法合成不同磺化度的 y -SPS(y 表示磺化度), 磺化度用 0.1mol/L 的甲醇钠在甲苯/甲醇混合溶剂中滴定测量.

所有共混物都用溶液共混法制得, 将适量的羧化聚苯醚(CPPO)和磺化聚苯乙烯(PS)溶解在氯仿/甲醇混合溶剂中, 搅拌 48h, 然后在室温下挥发溶剂, 真空干燥, 制得 CPPO/SPS 共混物膜. 它们相应的碱金属离子中和的盐的共混物也用类似方法制备, 只需在上述的溶有 CPPO 和 SPS 的溶液中, 加入与其中酸基含量相对应的等当量的甲醇钠(或醋酸锂、醋酸铯)的甲醇溶液, 搅拌 48h 以上, 将酸基中和成钠盐(或锂盐、铯盐), 则制得含不同碱金属离子的离聚体共混物, 以 Na(或 Li、Cs)-(x -CPPO/ y -SPS)表示它.

1.3 测量

用 Perkin-Elmer DSC-2C 热分析仪测量共混样品的玻璃化转变温度(T_g), 所有样品都在氮气保护的条件下测试, 所有给出的 T_g 值都是第二次扫描热谱测出的. 第一次热扫描, 以 40℃/min 的速率从 30℃ 到 250℃, 然后以程序设定的速率 320℃/min 迅速冷却到室温, 再进行第二次热扫描, 以 20℃/min 的速率从 30℃ 到 350℃.

2 结果与讨论

2.1 羧化聚苯醚(CPPO)和磺化聚苯乙烯(PS)的表征

一系列不同羧化度的 CPPO 和不同磺化度的 SPS 的 T_g 分别列于表 1 中, 随着酸基含量的增加, CPPO 和 SPS 的 T_g 都略有增加.

Table 1 Characteristics of CPPO and SPS

Polymers	T_g (℃)	Polymers	T_g (℃)
PPO	212	PS	98
3-CPPO	215	1.2-SPS	103
6.7-CPPO	217	2.5-SPS	108
11.5-CPPO	220	4.4-SPS	110
13.3-CPPO	220	7.8-SPS	116
18.2-CPPO	222	14.6-SPS	124
22.3-CPPO	228	16.8-SPS	126

2.2 羧化聚苯醚/磺化聚苯乙烯(CPPO/SPS)共混体系的相容性

对 PPO/PS 的相容性研究表明, 和文献报道相一致, 它们具有很好的相容性, 如表 2 示, 共混物在整个组成范围都是相容的. 将羧化度为 11mol% 的 CPPO 和一系列磺化度不同的 SPS 共混, 制得 50:50 的共混物, 这些共混物的相容性用 DSC 研究, 其结果如表 3 所示. 我们以出现单一的 T_g 为相容的标准. 从过去的研究中我们知道, 当羧化度高于 9.0mol% 后, PS/CPPO 不再相容^[4], 一般认为是由于 CPPO 中羧酸基的聚集妨碍了 PPO 和 PS 碳氢主链的彻底分散混合, 同样的原因, 当磺化度高于 4.2mol% 后, SPS/PPO 也不相容^[2]. 但是, 当两个组分都引入了离子基团后如 SPS/CPPO 体系, 其相容性发生了很大的变化. 从表 3 可明显的看到, PS/11-CPPO(50/50)几乎是完全相分离的, 较低的 T_g 和较高的 T_g 分别对应于纯的 PS 和 PPO. 当 PS 中引入 2.5mol% 的磺酸基后, 尽管仍然出现

两个 T_g , 但体系相容性已有所改善. 当磺酸基含量增加为 4.4mol% 后, 直到 16.8mol%, 体系都只出现单一的 T_g , 表现出很好的相容性. 由于较宽的玻璃化转变宽度 (ΔT_g) 往往能反映出某一相的不均匀性, 仔细观察这系列共混物的 ΔT_g , 可见, 随着 PS 磺化度的增加, 体系相容性增强, 但当磺化度超过 14mol% 后, 相容性又略有降低. 在 7.8-SPS 和一系列羧化度不同的 CPPO 共混的研究中 (表 4), 也观察到了同上类似的情况. 7.8-SPS 和 PPO 是不相容的, 但在 PPO 中引入仅 2.9mol% 的羧酸基后体系就变相容了, 直到羧化度高达 18.3mol% 以后, 体系才出现两个 T_g , 表明产生了相分离.

Table 2 Characteristics of PS/PPO blends

PS/PPO	100/0	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
T_g (°C)	98	116	139	145	158	177	212

Table 3 Characteristics of SPS/11-CPPO (50/50) blends

Blends	T_g (°C)	ΔT_g (°C)
PS/11-CPPO*	113	18
	217	15
1.3-SPS/11CPPO*	149	20
	295	10
2.5-SPS/11-CPPO*	156	28
	266	40
4.4-SPS/11-CPPO	160	28
7.8-SPS/11-CPPO	164	28
14-SPS/11-CPPO	188	75
16.8-SPS/11-CPPO	204	85

(In all the tables, * represents that blends have two glass transition temperatures)

Table 4 Characteristics of CPPO/
7.8-SPS (50/50) blends

Blends	T_g (°C)	ΔT_g (°C)
PPO/7.8-SPS*	147	30
	202	22
2.9-CPPO/7.8-SPS	162	20
6.7-CPPO/7.8-SPS	165	23
11.5-CPPO/7.8-SPS	165	28
13.5-CPPO/7.8-SPS	167	28
18.3-CPPO/7.8-SPS*	131	15
	198	32

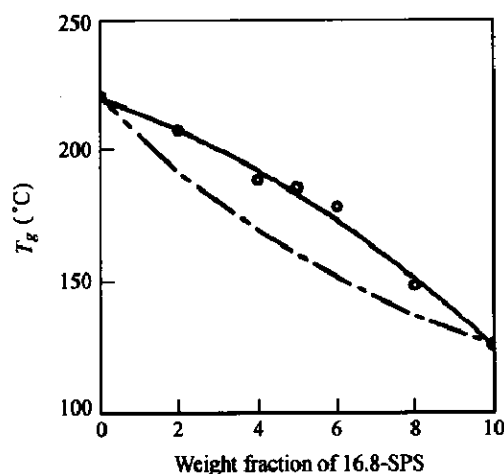


Fig. 1 DSC results for 16.6-CPPO/16.8-SPS blends
---represents Fox equation

显然, CPPO/SPS 共混体系具有较宽的相容范围, 它和过去研究的只含有一个羧化组分或一个磺化组分的体系有很大的差别. 因为在那些体系中, 往往是酸基含量越低越容易出现相容, 而这里却不同. 我们认为, 其原因可能是由于在共混物中, 两组分分别所含有的羧酸和磺酸基在聚集时, 它们是混杂聚集而不是各自聚集的, 也就是说有羧酸-磺酸聚集或作用出现, 这种作用带动了两组分碳氢分子主链的均匀混合, 成为一种促使两组分混合的推动力, 从而使相容性大大提高. 所以, 在一定程度上可说, 不论这两共混组分的功能基含量有多高, 只要它们各自的离子基含量足够接近, 出现较大范围的某一组分的离子独自聚集区的可能就很小, 因此就能

得到相容的共混物. 这可用以下研究进一步说明. 图 1 是 16.6-CPPO/16.8-SPS 共混物在不同组成比下的 DSC 研究结果, 虽然这两组分所含的离子基团都相当高, 但它们在整個组成范围都只出现单一的 T_g , 说明它们是相容的. 相容的共混物通常基本符合 Fox 方程:

$$1/T_g = W_1/T_{g_1} + W_2/T_{g_2}$$

图 1 中的虚线表示 Fox 方程, 比较两条曲线可见, 该体系相对 Fox 方程有很大的正偏离, 表明体系中有较强的离子间相互作用存在, 它们起着物理交联的作用, 从而使共混物的 T_g 增大.

2.3 碱金属离子中和的 (SPS/11-CPPO) 共混体的相容性

当 SPS/11-CPPO 共混物中的酸基被金属离子中和后, 和原来的 SPS/11-CPPO 相比, 其相容性会有何变化以及金属离子的种类是否影响其相容性, 这些都是值得探讨的问题. 为便于比较, 我们将一系列碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+) 在同样情况下引入该体系, 然后研究它们的相容性, 结果如表 5、6 和图 2 所示.

Table 5 Characteristics of Li-(SPS/11-CPPO)
(50/50) blends

Blends	T_g (°C)	ΔT_g (°C)
Li-(PS/11-CPPO)*	105	18
	206	15
Li-(2.5-SPS/11-CPPO)	152	32
Li-(4.4-SPS/11-CPPO)	162	30
Li-(7.8-SPS/11-CPPO)	164	18
Li-(14-SPS/11-CPPO)	198	12
Li-(16.8-SPS/11-CPPO)	204	16

Table 6 Characteristics of Cs-(SPS/11-CPPO)
(50/50) blends

Blends	T_g (°C)	ΔT_g (°C)
Cs-(PS/11-CPPO)*	110	12
	202	5
Cs-(2.5-SPS/11-CPPO)	132	18
Cs-(4.4-SPS/11-CPPO)	130	20
Cs-(7.8-SPS/11-CPPO)	123	30
Cs-(14-SPS/11-CPPO)	210	20
Cs-(16.8-SPS/11-CPPO)	210	18

比较表 5、6 和表 3, 我们发现 Cs-(SPS/11-CPPO) 体系和 Li-(CPPO/SPS) 体系的相行为十分相似, 它们和未用碱金属离子中和的 SPS/11-CPPO 相比, 差别主要在于当 SPS 的磺化度只为 2.5mol% 时, SPS/CPPO 还是不完全相容的, 而 Li(或 Cs)-(SPS/11-CPPO) 却已是相容的, 说明 Li^+ 、 Cs^+ 的引入使体系更容易相容. 但是, Li-(SPS/11-CPPO) 体系的 T_g 值和对应的 SPS/11-CPPO 体系的 T_g 值差别很小, 而 Cs-(SPS/11-CPPO) 体系的 T_g 值和对应的 SPS/11-CPPO 体系的 T_g 值却有些不同. 例如, Li-(7.8-SPS/11-CPPO)(50/50) 的 T_g 值为 164°C, 而 Cs-(7.8-SPS/11-CPPO)(50/50) 的 T_g 值只有 123°C, 由于 Li、Cs 同属一族, 其电荷值相同而离子半径相差很多, 所以这种差别的原因可能是因为 Cs^+ 的离子半径太大, 电荷密度相对很小, 因而它和其它离子的相互作用较松散, 也就容易被打破, 所以它在共混物中所起的物理交联作用很弱, 在较低的温度下分子链段就能运动.

和 SPS/11-CPPO 体系相比, Na-(SPS/11-CPPO) 体系的相容性略弱一些, 图 2 是这两体系的相行为比较. Na-(SPS/11-CPPO) 的相容性也随 SPS 磺化度的提高而逐渐提高, 和 SPS/11-CPPO(50/50) 一样当磺化度增加到 4.4mol% 时, 体系变为相容, 直到磺化度达

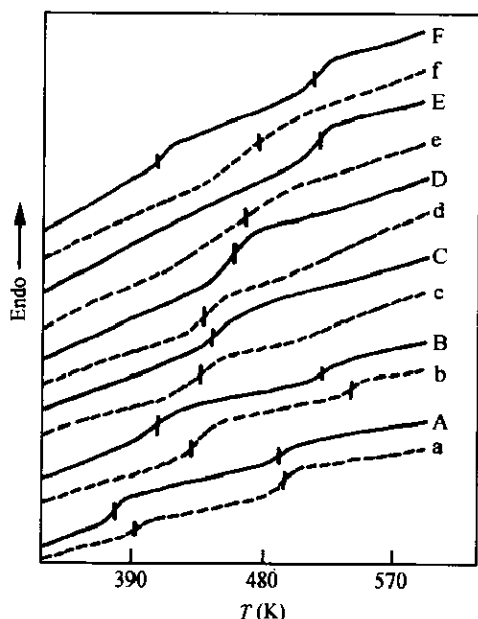


Fig. 2 Phase behavior comparison of Na-(SPS/11-CPPO) (50/50) and SPS/11-CPPO (50/50)

A, B, C, D, E, F represent Na-(PS/11-CPPO), Na-(2.5-SPS/11-CPPO), Na-(4.4-SPS/11-CPPO), Na-(7.8-SPS/11-CPPO), Na-(14-SPS/11-CPPO), Na-(16.8-SPS/11-CPPO) respectively

a, b, c, d, e, f represent PS/11-CPPO, 2.5-SPS/11-CPPO, 4.4-SPS/11-CPPO, 7.8-SPS/11-CPPO, 14-SPS/11-CPPO, 16.8-SPS/11-CPPO respectively

14.0mol%时仍只出现单一的 $T_g = 252^\circ\text{C}$ 。但和 SPS/11-CPPO 不同的是,当磺化度高到 16.8mol%时,出现了另一个较低的 $T_g = 137^\circ\text{C}$ 。此外,总的来看,Na-(SPS/11-CPPO)体系的 T_g 值比 SPS/11-CPPO 体系的高,尤其是 Na-(14-SPS/11-CPPO) (50/50)的 T_g 值为 252°C ,而 14-SPS/11-CPPO (50/50)的 T_g 值只有 188°C ,比 Li(或 Cs)-14-SPS/11-CPPO)体系的 T_g 也高出许多。我们认为产生这些差别的原因,可能是由于钠离子(Na^+)具有较强的聚集潜能并能产生强度更大的离子聚集。所以,当 SPS 的磺化度超过 16.8mol%时,Na-(SPS/11-CPPO)出现一个新的较小的 T_g ,这表明当磺化度过大时,由于体系中没有足够多的羧酸钠盐与之匹配,而钠离子本身又具有很强的聚集倾向,所以出现了较大范围的磺酸钠盐自聚集,从而产生出一个新的 Na-SPS 富相。同时,由于钠离子能产生较强的离子聚集,它所起的物理交联作用就较强,所以共混物分子链段的运动需在较高温度下才能产生。

尽管我们研究的 CPPO/SPS 共混物中,两组所带的离子基并不相同,但所观察到的现象和 Peiffer^[8]研究 SPPO/SPS 共混物时所

观察到的却很相似,即当两组分都带离子基团时,表现出很强的增容作用。这些表明在该共混体系中,羧基和磺基在聚集时,它们聚集的对象是很不特定的,不仅不特定于离子所键合的大分子链的结构,也不特定于离子的种类。但是由于不同离子之间作用的强弱不同,含同种离子的共混体系和含不同离子的共混体系又略有不同。如 Peiffer 等发现 6.0-SPS 和磺化度高 14.3mol% 的 SPPO 是相容的,此时两组分的离子含量差别大于 2 倍。而我们研究的 7.8-SPS/18.3-CPPO (50/50)体系却是不相容的,尽管这两组分的离子含量差别同前者一样。这可能是由于羧基倾向于自聚集所致,我们合成的 CPPO 中羧基多以二聚体出现^[9],所以尽管羧基和磺基在聚集时并不特定于某类离子,但由于羧基强烈的自聚集倾向,当磺基含量相对太小时,磺基不能有效的防止这种自聚集,较大范围的羧基自聚集区产生的可能性增大,从而出现一个 CPPO 富相。同样的原因,我们可以解释为何锂离子和铯离子引入体系后,体系更容易相容。这主要是因为羧基被锂离子(或铯离子)中和成盐以后,羧酸盐自聚集的倾向大大减弱。所以,当磺化度只有 2.5mol%时,SPS/11-CPPO (50/50)是不相容的,而 Li(或 Cs)-(SPS/11-CPPO) (50/50)却表现出很好的相容性。可是,钠离子的引入却使体系相容性略为减弱,可见,这些金

属离子的引入的确影响体系相容性,尽管它们同属一族,但它们各自的影响是不同的.这种不同可能主要源于离子半径的不同,更确切的解释有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Brinke G T, Karasz F E, Macknight W J. *Macromolecules*, 1983, 16:1827~1832
- 2 Tomita H, Register R A. *Macromolecules*, 1993, 26:2704~2710
- 3 Kambour R P, Bendler J T, Bopp R C. *Macromolecules*, 1983, 16:753~757
- 4 Huang Y H, Cong G M, Macknight W J. *Macromolecules*, 1986, 19:2765~2770
- 5 Kang H S, Macknight W J, Karasz F E. *Am Chem Soc Div Polym Chem, Polym Prepr*, 1986, 27:65~66
- 6 Wollmean D, Eisenberg A. In "Multiphase Macromolecular Systems", Ed. Cullbertson. W. Plenum Press, 1989. 23~30
- 7 Eisenberg A, Hird B, Moore R. *Macromolecules*, 1990, 23:4098~4107
- 8 Heih D T, Peiffer D G. *Polymer*, 1992, 33:1210~1217
- 9 Huang Y H, Cong G M, Macknight W J. *Macromolecules*, 1986, 19:2267~2273
- 10 Register R A, Bell T R. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1992, 30:569~575

COMPATIBILIZATION BY INTRODUCING IONIC GROUPS IN CARBOXYLATED POLY (PHENYLENE OXIDE) IONOMERS/ SULFONATED POLYSTYRENE IONOMERS BLENDS

PAN Yan, HUANG Yuhui, CHEN Mingcai, CONG Guangmin

(*Engineering Plastics State Key Laboratory, Guangzhou Institute of Chemistry Academia Sinica, Guangzhou 5100650*)

Abstract A broad range of miscibility was observed in blends of carboxylated poly-(phenylene oxide) ionomers/sulfonated polystyrene ionomers, Compared with blends containing only one component ionomers, compared with blends containing only one component ionomers. It was suggested that it was because the different ionic groups in different components aggregate miscellaneously rather than respectively, which acts as one of driving forces to mix more evenly the components. In addition, the types of cation influence the miscibility.

Key words Miscibility, Ionomer, Poly(phenylene oxide), Polystyrene