

傅立叶变换红外光谱法研究羧化聚苯醚和 聚苯乙烯共混物的相分离行为*

廖 兵 黄玉惠** 陈鸣才 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

沈德言

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用傅立叶红外光谱 (FTIR) 中差示光谱技术研究了具有特殊相行为的羧化聚苯醚 (CPPO) 和聚苯乙烯 (PS) 共混体系特征红外吸收谱带随相区的转变而发生的变化。发现当羧化度为 8.0 mol% 时, CPPO / PS 共混体系的红外特征吸收峰的频率位移速率随温度的变化与该体系的特殊相行为 (即同时具有 UCST 和 LCST) 有相互对应关系。研究了随温度变化, 共混体系中分子间特殊相互作用的变化, 探讨了此共混体系相容和相分离的机理。

关键词 CPPO / PS 共混物, FTIR, 差示光谱, 相分离

高分子合金是近几年来高分子物理研究领域的热门研究课题。对于高分子合金的研究, 实质上主要是对其相结构的研究, 两种高聚物间的相容性是决定多组份体系物理性质的首要因素^[1]。目前所知, 全组成范围分子水平上相容的高分子对极少, PPO 与 PS 是所知的相容性最好的共混体系, 大部分共混相容高分子对只具有最低临界互溶温度 (LCST), 丛广民等^[2]通过对 PPO 进行改性, 制成 CPPO, 发现羧化度在 8.0 ~ 10.0 mol% 之间时, 将它与 PS 共混, 同时具有 LCST 和最高临界互溶温度 UCST, 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。本文利用 FTIR 中差示光谱技术, 对这共混体系的特征红外吸收谱带进行了研究, 从分子水平上研究了相区转变过程中分子间相互作用的变化。

1 实验部分

1.1 所用试剂和仪器

CPPO 是本实验室合成的, 羧化度为 8.0 mol% (用 C⁸ PPO 表示); PS 是单分散, 分子量为 1.15×10^5 , 由英国 Polymer Laboratories LTD. 生产; 溶剂三氯甲烷; 红外测试用 Bruker 公司的 FTIR。

1.2 共混物红外样品的制备

将干燥好的 C⁸ PPO 与 PS 按 1:1 比例称好, 溶在三氯甲烷中, 然后将此溶液滴在玻璃片上, 在真空烘箱中常温真空干燥成一定厚度的薄膜, 供红外测试使用。

* 1995-01-16 收稿; 国家科委国家基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”;

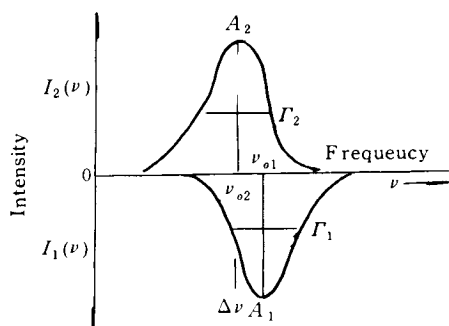
** 通讯联系人

1.3 红外光谱测试条件

扫描次数 128, 分辨率为 2, 升温装置采用红外本身具有的真空升温装置, 升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 每隔 5°C 测试一次。

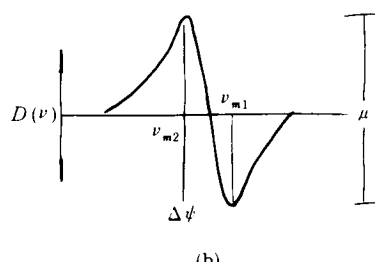
1.4 数据处理方法

Wool 等^[3]发展了一种利用 FTIR 差示光谱技术测量孤立谱带精细频率位移的方法, 其方法的示意图如图1。



(a)

Fig.1 (a) Frequency shift of infrared bands



(b)

Fig.1 (b) Typical resulting difference-spectrum intensity profile

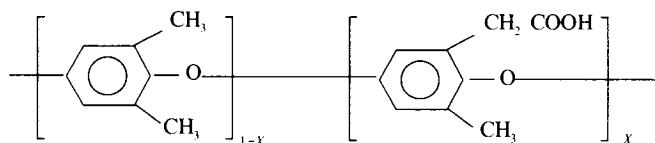
在假设谱带形状符合 Lorentz 函数分布, $A_1=A_2$, $\Gamma_1=\Gamma_2$ 的情况下, 谱带位移 $\Delta\nu$ 可由下式算出:

$$\mu = [2.6(A/\Gamma)]\Delta\nu \quad (1)$$

式中: A 为谱带的吸光度, Γ 为谱带宽度, μ 为差谱中正负峰强度之和。这种方法适用于测量高聚物在温度变化时或外加应力时, 其较为孤立谱带频率的微小位移。本文利用此方法, 由各温度测的红外光谱减去 140°C 时红外光谱所得差谱, 计算出各测试温度红外峰位置。

2 结果与讨论

PPO 和 PS 共混体系是相容性最好的体系之一, Wellinghoff 等^[4]认为可能是 PPO 的亚苯基与 PS 苯基之间的 Vander Waals 作用导致相容, 近年来 NMR 研究^[5]认为 PPO 中缺电子的甲基和 PS 苯基的 π 轨道形成 π 氢键, 从而导致相容。丛广民等^[2]对 PPO 进行改性, 制成羧化 PPO(CPPO), 分子式如下:



将它与 PS 共混, 发现随羧化度不同, 共混体系有不同的相行为, 当羧化度在 $8.0 \sim 10.0 \text{ mol}\%$ 之间时, 共混体系(组成 $R=0.5$)同时具有 UCST 和 LCST, 对于羧化度为 $8.0 \text{ mol}\%$ 的 C^{80}PPO 与 PS 共混物(组成 $R=0.5$)体系, 当退火温度在 $190^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$

之间,体系是相容的,而在此温度范围外,体系是不相容的.这种特殊的相行为必然是两种共混物分子间微观相互作用的结果,体现在共混物特征红外吸收峰:如醚键(—O—)吸收峰(1200cm^{-1} 附近);苯环骨架振动吸收峰(1600cm^{-1} 附近)和苯环 CH 弯曲振动吸收(700cm^{-1} 附近)等,也必定有相互对应的变化.由于这种相互作用在红外光谱表现并不十分明显,我们采用差示光谱技术,来研究这些特征谱带的微小频率位移.为了作对比,我们同时对 PPO / PS($R=0.5$) 共混物的特征红外谱带也进行了研究.

2.1 C⁸⁰PPO / PS 和 PPO / PS 共混物的醚键伸缩振动吸收峰随温度的变化

图 2 为实验所得 C⁸⁰PPO / PS 和 PPO / PS 共混物醚键峰的差示光谱.每个谱图是由所测温度时红外光谱减去 140℃ 温度时的红外光谱而得.

表 1 和图 3 是根据实验获得的红外光谱和差示光谱,按公式(1)处理所得 C⁸⁰PPO / PS 和 PPO / PS 共混物醚键峰频率及吸收峰位置随温度的变化.

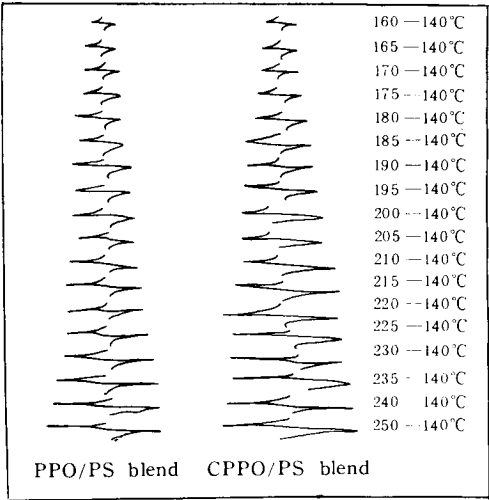


Fig.2 Difference-spectrum of phenylene ether bond IR band of C⁸⁰PPO / PS and PPO / PS blends

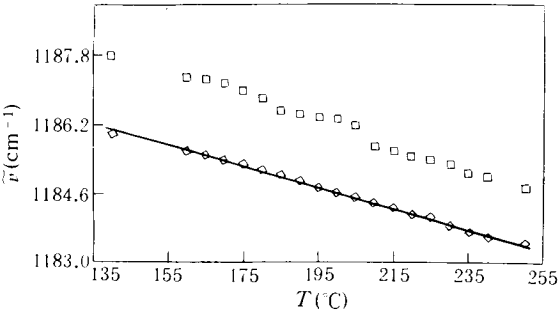


Fig.3 Effect of temp. on ether bond FTIR band of C⁸⁰PPO / PS and PPO / PS blends
□ CPPO / PS Blends ◇ PPO / PS Blends

Tab.1 Effect of temperature on ether bond IR absorption band of C⁸⁰PPO / PS and PPO / PS blends

C ⁸⁰ PPO / PS Blend					PPO / PS Blend				
Testing temp.	Δν	Wavenumbers	Δν	Wavenumbers	Testing temp.	Δν	Wavenumbers	Δν	Wavenumbers
(℃)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(℃)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
140	0.000	1188.0	0.000	1186.000	205	1.606	1186.1	1.469	1184.531
160	0.508	1187.2	0.417	1185.583	210	2.078	1185.7	1.599	1184.401
165	0.561	1187.2	0.523	1185.477	215	2.196	1185.6	1.706	1184.294
170	0.624	1187.1	0.631	1185.369	220	2.320	1185.4	1.924	1184.076
175	0.803	1186.9	0.709	1185.291	225	2.400	1185.4	1.965	1184.035
180	0.976	1186.8	0.854	1185.146	230	2.500	1185.3	2.176	1183.825
185	1.255	1186.5	0.952	1185.048	235	2.690	1185.1	2.399	1183.601
190	1.360	1186.4	1.107	1184.893	240	2.800	1185.0	2.392	1183.609
195	1.419	1186.3	1.253	1184.746	250	3.036	1184.7	2.585	1183.415
200	1.441	1186.3	1.366	1184.634					

从表 1 可看到, 随温度升高, 频率发生变化. 当温差加大时, 频率变化幅度较大, 红外吸收峰位置变化也较大, 从实验上可直接观察到, 表 2 就是从红外谱图中直接观察到的 $C^{80}PPO/PS$ 共混物红外峰位的变化. 比较两表, 我们发现用计算法和实测法所得的结果基本一致, 这也说明用差谱法处理结果是可信的. 但对于较小的频率变化, 用实测法就无法精确观察到.

从图 3 可知, $C^{80}PPO/PS$ 共混物醚键吸收峰在低温 ($<190^{\circ}C$) 和高温 ($>210^{\circ}C$) 不相容区, 谱带随温度升高, 频率位移速率不变, 在高温和低温不相容区, 频率位移速率基本相同. 在相容温度区 $190 \sim 210^{\circ}C$, 频率位移速率发生改变. 这说明在相容区和不相容区, 分子间相互作用的性质发生了变化. 而 PPO/PS 共混物的醚键峰谱带随温度的升高, 频率位移速率没有发生变化, 由于 PPO/PS 是典型的相容体系, 随温度的变化不会产生相转变, 因此这也说明频率位移速率发生变化是由于发生相转变即共混物中分子间相互作用发生改变而引起的.

2.2 共混物中苯环骨架伸缩振动吸收峰和苯环 C—H 面外弯曲振动吸收峰随温度的变化

按 2.1 中对醚键峰的实验和数据处理方法, 可得到 $C^{80}PPO/PS$ 和 PPO/PS 共混物中苯环骨架伸缩振动吸收峰及 $C^{80}PPO/PS$ 共混物中苯环 C—H 面外弯曲振动吸收峰随温度变化的曲线(图 4, 图 5).

Tab.2 Ether bond IR absorption band of $C^{80}PPO/PS$ blends

Testing temp. ($^{\circ}C$)	$C^{80}PPO/PS$ Blend Wavenumbers (cm^{-1})
140	1188
175	1187
205	1186
240	1185

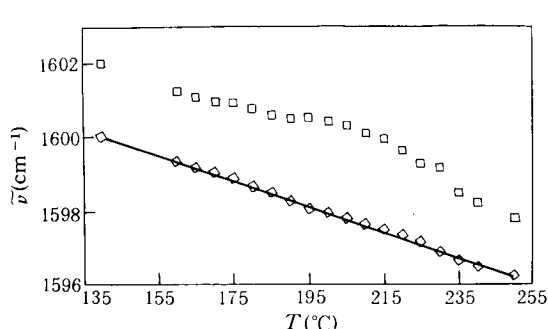


Fig.4 Effect of temp. on phenylene ring FTIR band of $C^{80}PPO/PS$ and PPO/PS blends

□ $CPPO/PS$ Blends; ◇ PPO/PS Blends

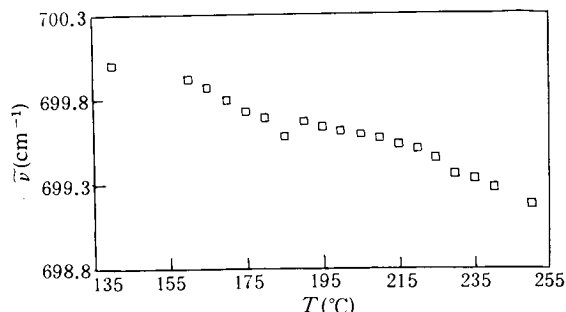


Fig.5 Effect of temp. on —CH— FTIR band of phenylene ring of $C^{80}PPO/PS$ blend

□ $CPPO/PS$ Blends

从图 4 可知, PPO/PS 共混体系苯环骨架伸缩振动吸收谱带频率位移速率随温度变化保持不变. 从图 4 和图 5 可看出, 在相容区 $190 \sim 210^{\circ}C$, $C^{80}PPO/PS$ 共混物中苯环骨架伸缩振动吸收谱带和苯环 C—H 面外弯曲振动吸收谱带频率位移速率均发生明显的变化, 而在不相容区, 频率位移速率保持不变, 但在高温和低温不相容区苯环特征谱带的频率位移速率稍有差别, 这是由于苯环特征吸收谱带是由 $C^{80}PPO$ 和 PS 分子中的

苯环贡献而得, 在高温时, C^{80} PPO 中的羧基有可能形成羧基二聚体, 从而改变了 C^{80} PPO 分子中苯环的电荷分布, 导致频率位移速率发生变化. 为此, 我们研究了共混物中羧基峰随退火温度变化(图 6). 从图 6 可看到, 在温度高于 220°C 时, 1710cm^{-1} 附近的羧基峰在低波数分裂出一小峰(1696cm^{-1}), 这小峰与羧基二聚体吸收峰位置相当, 证明在高温 C^{80} PPO 分子形成羧基二聚体.

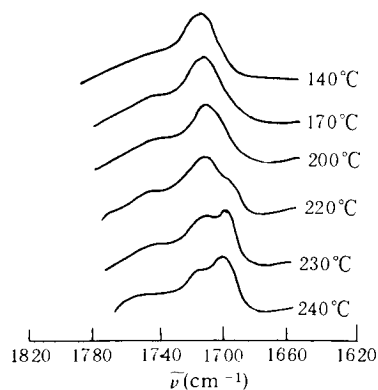


Fig.6 Annealing temp. dependence of carboxyl FTIR band of C^{80} PPO/PS blend

对于完全相容的 PPO/PS 共混体系, Djordjevic 等^[5]认为导致其相容的原因是由于 PPO 中缺电子的甲基和 PS 苯基的 π 轨道间形成的 π 氢键所引起的. 根据红外实验结果, 我们认为 C^{80} PPO 中一部分甲基被体积大的羧基取代, 增加了位阻效应, 使 C^{80} PPO/PS 共混物在低温时, C^{80} PPO 中剩余的甲基与 PS 苯环不能形成 π 氢键而导致不相容. 当温度增加时, 分子内能增高, 运动增强, 增加了 C^{80} PPO 与 PS 分子间的碰撞几率, 使 C^{80} PPO 中甲基与 PS 苯基的 π 轨道形成氢键而导致相容. 在高温区, 可能由于分子运动加聚, C^{80} PPO 中羧基形成羧基二聚体, 破坏了 C^{80} PPO 中甲基与 PS 中苯基间的作用, 从而导致相分离.

参 考 文 献

- [1] 江明. 高分子合金的物理化学, 四川: 教育出版社, 1989, 10
- [2] Guangmin C, Yuihui H, Macknight J, et al. *Macromolecules*, 1986, **19**: 2765
- [3] Wool R P. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1981, **19**: 449
- [4] Wellinghoff W, Koenig J, Baer E. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1977, **15**: 1913
- [5] Djordjevic M, Porter R. *Polym Eng Sci*, 1983, **23**: 650

STUDIES ON MISCIBILITY OF CARBOXYLATED PPO AND POLYSTYRENE BY FTIR

LIAO Bing, HUANG Yuhui, CHEN Mingcai, CONG Guangmin

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

SHEN Deyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract A difference-spectrum method of FTIR was used to study the variation of characteristic infrared spectral absorption band in carboxylated PPO and polystyrene blends. It was found that vibration frequency shifts of the characteristic infrared absorption bands in CPPO / PS blends, with 8.0% carboxylated contents in CPPO and 50 / 50 ratio of CPPO / PS, varied regularly with raising temperature. It was found that three slopes corresponding to the three temperature ranges: below 190 °C , 190 ~ 220 °C and above 220 °C , appeared in frequency-temperature curves for the CPPO / PS blend. These temperature ranges are consistent with the UCST area, the miscible area and the LCST area obtained by our previous works. The variation of interaction between CPPO and PS molecules with raising temperature was studied. The mechanism of phase transformation was discussed.

Key words CPPO / PS blends, FTIR, Difference-spectrum, Phase transformation