

聚苯醚离聚体/聚(苯乙烯-co-4-乙烯吡啶) 共混体系的溶液行为*

潘 雁 黄玉惠** 丛广民 陈红丽

(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 聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)(PPO)离聚体(磺化或羧化聚苯醚)/聚(苯乙烯-co-4-乙烯吡啶)(PSVP)共混物的溶液行为研究表明,与对应的 PPO/PSVP 共混物相比,这两个系列的共混物都表现出较高的比浓粘度.这是由于聚苯醚离聚体上的酸基发生质子转移,产生了酸根阴离子和吡啶基阳离子,两组分间的酸-碱相互作用导致了分子间的缔合,从而使比浓粘度提高.

关键词 溶液行为,酸-碱相互作用,聚苯醚离聚体

离聚体(Ionomer)由于存在离子微区使它形成物理交联的分子结构,从而产生的独特的物理性能已引起工业界和学术界的广泛重视,30多年来 Eisenberg, Macknight 等人对离聚物的结构、性能进行了系统的研究.80年代初人们发现,在共混体系中添加离聚物以引入某些特殊的离子相互作用,往往能大大的提高共混相容性,这种特殊的离子相互作用主要包括酸-碱相互作用^[1],离子-偶极相互作用^[2],过渡金属离子的配位作用^[3].通过酸-碱相互作用(也即离子-离子相互作用,库仑力作用)来提高相容性,已被应用到一些共混体系^[4-8],并取得了一些实际应用.但是,以前对离聚物的研究都主要集中于固态的性能,而对它的溶液行为研究较少,其原因主要是离聚物通常不能溶于单一的溶剂体系中.

最近 Lundberg 和 Weiss 等人分别研究了聚(苯乙烯-co-4-乙烯吡啶)/锌中和的磺化(乙烯-丙烯-二烯)三聚物^[9,10]和聚(苯乙烯-co-4-乙烯吡啶)/磺化聚苯乙烯^[11]共混体系的溶液行为,通过共混物的比浓粘度的变化,表征了引入其中的特殊离子相互作用及其由此而导致的分子间络合的状况.本文以聚苯醚/聚苯乙烯(PPO/PS)这一分子水平相容的共混对为研究的基体,研究磺化聚苯醚(SPPO)或羧化聚苯醚(CPPO)离聚体/聚(苯乙烯-co-4-乙烯吡啶)(PSVP)共混体系中存在的特殊离子相互作用,即酸-碱相互作用,以共混物的比浓粘度的变化作为相互作用强度的衡量,讨论了聚苯醚离聚体中离子基团的性质、含量、极性共溶剂的含量等因素对共混组分间相互作用强度的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯醚(PPO)和 4-乙烯吡啶(4-VP)由 Aldrich Chemical Co. 生产, PPO 的分子量用 GPC 测定为 $M_n = 29244$, $M_w = 67559$. 苯乙烯由广州化学试剂厂生产.

* 1996-02-06 收稿, 1996-04-26 修稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

1.2 羧化聚苯醚, 磺化聚苯醚, 聚(苯乙烯-co-4-乙烯吡啶)的制备

参照黄玉惠等人^[12]报道的方法合成不同羧化度的 x-CPPO(x 表示取代度), 羧化度用 0.1M 的甲醇钾在二氧六环中滴定测量. 参照 Hseih 等^[13]报道的方法合成不同磺化度的 x-SPPO(x 表示取代度), 磺化度用 0.1M 的甲醇钠在混合溶剂甲苯/甲醇(90/10/v/v)中滴定测量. 聚(苯乙烯-co-4-乙烯吡啶)按文献^[14]方法合成, 用测定共聚物在甲苯中的特性粘数的方法, 测得近似的分子量为 $(1.6 \sim 2.0) \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. 共聚物中乙烯吡啶的含量用溶解在冰醋酸中的 0.1M 的高氯酸滴定测量, PSVP-y(y 表示共聚物中乙烯吡啶的摩尔分率).

1.3 测量

将适量的 CPPO(或 SPPO)和 PSVP 分别溶解在氯仿/甲醇混合溶剂中, 配成相同浓度的组分溶液, 再以不同的体积比将两者混合, 从而得到一系列组成比不同但总浓度相同的共混物溶液, 这些共混溶液的比粘度用标准乌氏粘度计在 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中测量, 所有的流出时间都超过 100s, 忽略动能修正.

2 结果与讨论

对于不存在特殊相互作用的共混体系, 如 Weiss 等^[11]所述, 共混物的比浓粘度 $\eta_{sp,m}/C_0$ 是其共混组分重均值的, 即

$$\eta_{sp,m}/C_0 = (W_A \eta_{sp,A}/C_A + W_B \eta_{sp,B}/C_B) \quad (1)$$

$\eta_{sp,A}$, $\eta_{sp,B}$ 分别是聚合物 A 和聚合物 B 在浓度为 C_A 和 C_B 时的增比粘度; W_A 和 W_B 是聚合物 A 和聚合物 B 在共混溶液中的重量分率; $W_A + W_B = 1$, C_0 是共混溶液的浓度. 由于本文所有实验中两共混组分溶液的浓度都是相同的, 所以以不同的体积比将它们混合所得的共混溶液的浓度仍相同, 即

$$C_0 = C_A = C_B \quad (2)$$

则在本文中公式(1)可简化为:

$$\eta_{sp,m} = W_A \eta_{sp,A} + W_B \eta_{sp,B} \quad (3)$$

若体系中存在特殊相互作用, 比浓粘度将提高, 定义一个比浓粘度增加因子 R :

$$\begin{aligned} R &= (\eta_{sp,exp}/C_0 - \eta_{sp,m}/C_0) / \eta_{sp,m}/C_0 \\ &= (\eta_{sp,exp} - \eta_{sp,m}) / \eta_{sp,m} \end{aligned}$$

这里 $\eta_{sp,exp}$, $\eta_{sp,m}$ 分别是实际测定的和由公式(3)计算得到的共混溶液的增比粘度值. R 表示了组分间由于特殊相互作用导致的比浓粘度的相对变化. 在相同的溶剂体系中, 则 R 值的大小可作为相互作用强度的度量.

以前的研究表明^[10], 在低极性的溶剂中, 和对应的不含离子的聚合物相比, 离聚物的溶液在中等浓度时往往表现出较高的比浓粘度, 而在极稀溶液中则表现出较小的比浓粘度. 这种现象是由于在极小浓度时离子基的分子内聚集占主导地位, 和较高浓度时离子基的分子间聚集占主要地位造成的. 但适当的共溶剂往往能有效的降低离子基的分子内聚集. 图 1 是 PPO, 7.0-SPPO 和 7.0-CPPO 在混合溶剂氯仿/甲醇中的溶液浓度-比浓粘度曲线. 当混合溶剂中共溶剂甲醇的含量增加到 10% (v/v) 时, 7.0-CPPO 的粘度曲线有较

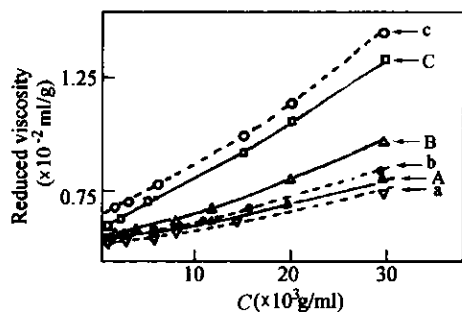


Fig. 1 Reduced viscosity-concentration relations of: (A) PPO, (B) 7.0-CPPO and (C) 7.0-SPPO in chloroform/methanol(96/4/v/v); (a) PPO, (b) 7.0-CPPO and (c) 7.0-SPPO in chloroform/methanol(90/10/v/v)

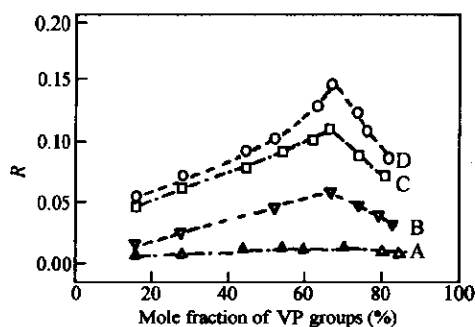


Fig. 2 Composition dependence of R for 4.0×10^{-3} g/ml solutions of CPPO/PSVP blends in chloroform/methanol(96/4/v/v)

(A) PPO/PSVP-7.0, $\eta_{sp}/C_{PPO} = 0.220$, $\eta_{sp}/C_{PSVP-7.0} = 0.306$; (B) 3.0-CPPO/PSVP-3.0, $\eta_{sp}/C_{3.0-CPPO} = 0.221$, $\eta_{sp}/C_{PSVP-3.0} = 0.280$; (C) 7.0-CPPO/PSVP-7.0, $\eta_{sp}/C_{7.0-CPPO} = 0.0229$, $\eta_{sp}/C_{PSVP-7.0} = 0.306$; (D) 11.5-CPPO/PSVP-11.0, $\eta_{sp}/C_{11.5-CPPO} = 0.232$, $\eta_{sp}/C_{PSVP-11.0} = 0.322$

系中比浓粘度的提高主要是由于质子转移产生的酸-碱复合导致的. 如图 3 所示, 羧酸基上的质子转移到 VP 基的氮原上, 则在一个链上产生酸根阴离子, 在另一个链上产生 VP 基阳离子, 功能基水平越高(即离子含量越高), 产生的阴、阳离子越多, 酸-碱相互作用越强, 所以表现出来的 R 值就越大.

从图 4 可见, SPPO/PSVP 共混体系表现出与 CPPO/PSVP 相似的溶液行为, 离子含量越高, R 值越大, 而且相比之下 SPPO/PSVP 共混体系的比浓粘度的提高值更大, 意味

小变化, 更加接近 PPO; 而 7.0-SPPO 的粘度曲线则较大的变化, 比浓粘度值更大, 更加偏离 PPO. Lundberg 等对聚苯乙烯离聚体溶液行为的研究中也发现同样的规律, 共溶剂对磺化聚苯乙烯的影响比对羧化聚苯乙烯大得多.

2.1 离子含量对共混物溶液行为的影响

图 2 是在浓度为 4.0×10^{-3} g/ml 的 CPPO/PSVP 共混物的氯仿/甲醇(96/4/v/v) 溶液中, R 和共混物中 VP 基的摩尔含量的关系.(本文中所述的共混物中 VP 基的摩尔含量, 都指共混物中所有的 VP 基的数量除以共混物中所有的 VP 基和羧酸基或磺酸基的数量之和, 是用来表示共混物组成比的)在这种溶剂这种浓度下, 由图可见, PPO/PSVP 共混物的 R 值在整个组成范围几乎都为 0, 说明它们之间没有明显的特殊相互作用产生. 而 CPPO/PSVP 共混物则都表现出正的偏离公式(3)的值, $R > 0$, 而且离子含量越高, R 值越大, 也就是相互作用越强, 但 R 的最大值都出现在 VP 基的含量为 66mol% 时, 即 $[VP]/[COOH] = 2:1$, 不随离子含量而变化.

在该体系中, 共混物的溶液中可能包含以下两种相互作用: (1) 羧酸基和 VP 基之间的酸-碱复合作用; (2) CPPO 中未复合的羧酸基之间的缔合, 在较高浓度时, 这种缔合主要是分子间的缔合, 而在低浓度时则主要是分子内的缔合. 由于恰当的极性共溶剂(如甲醇)往往能有效的降低分子内的缔合, 而且这里所有共混对的溶液的浓度都是 4.0×10^{-3} g/ml, 分子链之间应该有足够的重叠, 所以溶液的比浓粘度主要是受分子间的作用的影响, 所以在该体

着其中的酸-碱相互作用更强. 当磺化度提高到 11.5mol/% 时, 浓度为 2.0×10^{-3} g/ml 的 11.5-SPPO/PSVP-11.0 共混物溶液中有絮状沉淀产生, 无法再测粘度, 这种絮状沉淀加热到 60℃ 也不溶解, 并且找不到良溶剂来溶解它, 说明这种强烈的酸-碱复合产生了类似交联的作用. Weiss 等人^[11]研究 Ca(或 Mg)-SPS/PSVP 共混物在 DMF 中的溶液行为时也观察到相似的现象, 当磺化度提高到 6mol% 时, 共混物溶液中有沉淀产生. 但是 11.5-CPPO/PSVP-11.0 共混物中, 即使溶液浓度高到 40.0×10^{-3} g/ml 也没有沉淀产生, 说明其中羧酸和 VP 基的酸-碱复合作用较弱. 此外, 在这两个体系中, R 对共混物中的 VP 基的摩尔分数作图时都有一最大值 $R_{\max}$, 可把 $R_{\max}$ 看成共混组分间的等化学复合, 当过了此“等当点”, 多余的 PSVP 对复合物来说是“稀释剂”, 因此过了 $R_{\max}$ 值, R 随 [VP] 的增加而减小. 从图 2, 4 中可见, 这两个体系中 $R_{\max}$ 分别对应 [VP]/[SO₃H] $\approx$ 1:1, [VP]/[COOH] $\approx$ 2:1, 这一比例不随离子含量的变化而变化. 在羧化体系中的较高的 [VP] 值我们认为由于羧基倾向分子内缔合, 所以为了达到等化学的复合必须消耗更多的 [VP].

2.2 溶液浓度对共混物溶液行为的影响

图 5 是 7.0-CPPO/PSVP-7.0 共混物在氯仿/甲醇(96/4/v/v)中, 不同溶液浓度时, R 值和共混物中 VP 基的摩尔分率的关系图. 与预期的一样, 随浓度的增加 R 值也增加, 因为浓度越大则单位体积中的离子含量越高, 质子转移造成的阴、阳离子就越多, 所以酸-碱相互作用就越强, R 值越大. 对 7.0-SPPO/PSVP-7.0 共混体系也表现出同样的规律, 如图 6 所示, R 值也随溶液浓度的增加而增加, 并且 $R_{\max}$ 出现的位置不随浓度的变化而变化, 显然, 在这一研究的浓度范围内, 离聚物中的离子的缔合形式和程度没有明显变化, 所以 $R_{\max}$ 出现的位置不发生改变.

2.3 极性共溶剂的含量对共混物溶液行为的影响

图 7 是浓度为 4×10^{-3} g/ml 的 7.0-CPPO/PSVP-7.0, 在不同组成比的氯仿/甲醇混合溶剂中的 R 值和共混物中的 VP 基的摩尔分率的关系图. 甲醇含量高时, R 值较小, 但 $R_{\max}$ 出现的位置不变, 也就是在这一含量范围内共溶剂影响 R 值的大小, 但不影响酸-碱复合的“等当量”. 在相同条件下, 7.0-SPPO/PSVP-7.0 共混物也有类似的表现, 如图 8 所示. 这是由于甲醇可以通过氢键等作用 and 酸基缔合, 所以当甲醇含量增加, 共混物中的吡啶基和甲醇竞争与酸基作用, 则必然有许多酸基被醇所“屏蔽”从而大大减小了与吡啶基的复合, 使相互作用减弱, 导致 R 值减小. 但相比之下, 共溶剂甲醇的含量对后者的影响

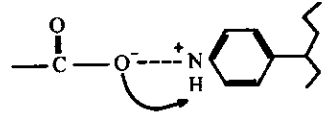


Fig. 3 Schematic of acid-base interaction formed between CPPO and PSVP in chloroform/methanol

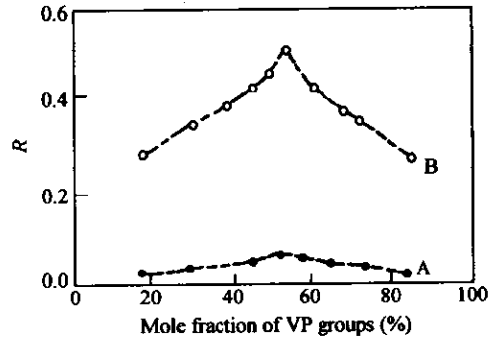


Fig. 4 Composition dependence of R for 4.0×10^{-3} g/ml solutions of SPPO/SPVP blends in chloroform/methanol(96/4/v/v)

(A) 3.0-SPPO/PSVP-3.0, $\eta_{sp, 3.0-SPPO} = 0.259$, $\eta_{sp, PSVP-3.0} = 0.280$; (B) 7.0-SPPO/PSVP-7.0, $\eta_{sp, 7.0-SPPO} = 0.266$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.306$

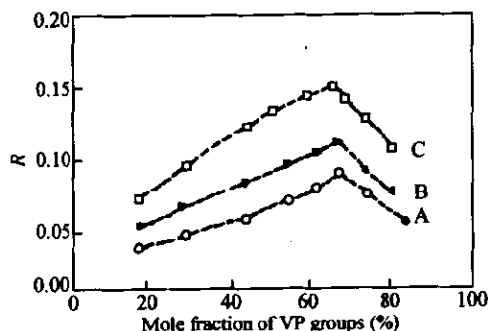


Fig. 5 Composition dependence of R for different concentration solutions of 7.0-CPPO/PSVP-7.0 blends in chloroform/methanol(96/4/v/v)

(A) 2.8×10^{-3} g/ml, $\eta_{sp, 7.0-CPPO} = 0.153$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.202$; (B) 4.0×10^{-3} g/ml, $\eta_{sp, 7.0-CPPO} = 0.229$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.306$; (C) 8.0×10^{-3} g/ml, $\eta_{sp, 7.0-CPPO} = 0.480$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.660$

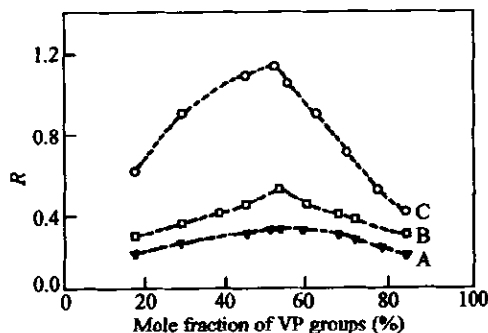


Fig. 6 Composition dependence of R for different concentration solutions of 7.0-SPPO/PSVP-7.0 blends in chloroform/methanol(96/4/v/v)

(A) 2.3×10^{-3} g/ml, $\eta_{sp, 7.0-SPPO} = 0.168$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.202$; (B) 4.0×10^{-3} g/ml, $\eta_{sp, 7.0-SPPO} = 0.269$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.306$; (C) 8.0×10^{-3} g/ml, $\eta_{sp, 7.0-SPPO} = 0.586$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.660$

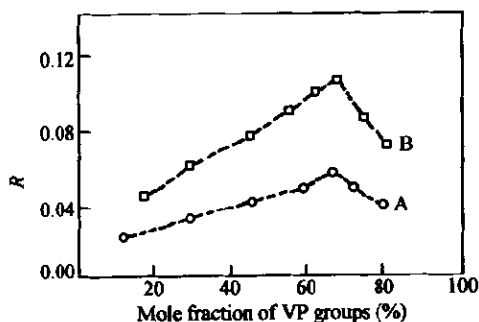


Fig. 7 Effects of cosolvent content on R for 4.0×10^{-3} g/ml solutions of 7.0-CPPO/PSVP-7.0 blends

(A) chloroform/methanol (96/10/v/v), $\eta_{sp, 7.0-CPPO} = 0.217$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.350$; (B) chloroform/methanol (96/4/v/v), $\eta_{sp, 7.0-CPPO} = 0.229$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.306$

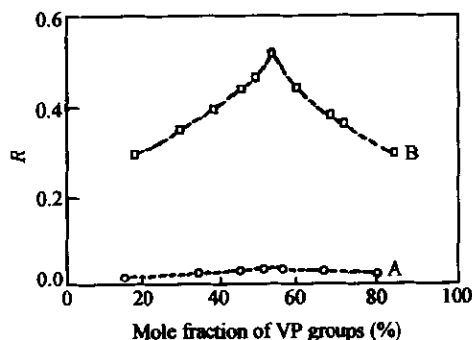


Fig. 8 Effects of cosolvent content on R for 4.0×10^{-3} g/ml solutions of 7.0-SPPO/PSVP-7.0 blends

(A) chloroform/methanol (96/10/v/v), $\eta_{sp, 7.0-SPPO} = 0.289$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.350$; (B) chloroform/methanol (96/4/v/v), $\eta_{sp, 7.0-SPPO} = 0.267$, $\eta_{sp, PSVP-7.0} = 0.306$

要大得多, 对于 4×10^{-3} g/ml 的 7.0-SPPO/PSVP-7.0, 当氯仿/甲醇 = 96/4 时 R_{max} 为 0.51, 而当氯仿/甲醇 = 90/10 时 R_{max} 只有 0.035, 显然, 甲醇有效的抑制了 SPPO 和 PSVP 之间的酸-碱复合, 而对 CPPO 和 PSVP 的影响较小, 这和观察到的磺化离聚物比羧化离聚物对共溶剂的含量和种类更敏感相一致, 其原因可能是由于磺酸基和甲醇产生了更强的缔合, 很大程度上阻碍了磺酸基和 VP 基之间的质子转移。

REFERENCES

- 1 Smith P, Eisenberg A. *J Polym Sci Lett Ed*, 1983, 21:223~230
- 2 Hara M, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1984, 17:1335~1340
- 3 Sen A, Weiss R A, Garton A. In *multiphase polymers: Blends and Ionomers*; L. A. Utracki, R. A. Weiss, Eds.; ACS Symp Ser. 395; American Chemical Society; Washington D. C., 1989; 353~358
- 4 Rutkowska M, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1984, 17:821~824
- 5 Molnar A, Eisenberg A. *Polym Commun*, 1991, 32:370~373
- 6 Patterson D. *Polym Eng Sci*, 1982, 22:64~73
- 7 Bernstein R E, Cruz A A, Paul D R et al. *Macromolecules*, 1977, 10:681~686
- 8 Smith P, Hara M, Eisenberg A. In *Current Topic in Polymer Science*; Ottenbrite R M, Utracki L A, Inoue S, Eds, Hanser; Munich, 1987, (2):255~266
- 9 Horron J, Jerome R, Teyssie P. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1990, 28:153~171
- 10 Lundberg R D, Phillips R, Peiffer D G. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1989, 27:245~260
- 11 Lu X Y, Weiss R A. *Macromolecules*, 1991, 24:5763~5768
- 12 Huang Y H, Cong G M, Macknight W J. *Macromolecules*, 1986, 19:2267~2273
- 13 Hsieh D, Peiffer D G, *Polymer*, 1992, 33:1210~1217
- 14 Gauthier S, Duchesne D, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1986, 20:753~759

SOLUTION BEHAVIOR OF POLY(PHENYLENE OXIDE) IONOMER AND POLY(STYRENE-co-4-VINYLPYRIDINE) BLENDS

PAN Yan, HUANG Yuhui, CONG Guangmin, CHEN Hongli

(Engineering Plastics State Key Laboratory, Guangzhou Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract The solution behavior of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO)ionomer (carboxylated PPO or sulfonated PPO)/poly(styrene-co-4-vinylpyridine)(PSVP) blends were investigated. The reduced viscosities of both the two series of blends were higher than those of comparable blends composed of PPO and PSVP. These were attributed to the acid-base interactions resulting from proton transfer between the acid groups of the PPO ionomer and the vinylpyridine groups of the PSVP.

Key words Solution behavior, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide)ionomer, Acid-base interaction