

用热焓松弛行为研究聚苯醚 和改性聚苯醚共混体系的相容性

黄玉惠 刘彦 丛广民

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

摘 要

用 DSC 分别探讨了苯酰化聚苯醚(PPO) ($BA^{31.0}$ -PPO 和 $BA^{43.4}$ -PPO)/PPO 共混体系的热焓松弛变化规律与差异. 发现已知是相容体系的 $BA^{31.0}$ -PPO/PPO 在低于 T_g 等温退火过程中只出现一个吸热峰; 典型的相容体系 PPO/PS 也表现出类似的行为. 而未知相容性的 $BA^{43.4}$ -PPO/PPO 在等温退火过程中出现两个吸热峰, 此两峰的 T_g 值随退火时间的变化类似于各纯组分相应条件下的变化. 电子显微镜结果表明, $BA^{43.4}$ -PPO/PPO 是相分离体系. 因此对 T_g 非常接近的较刚性主链的 PPO 及其改性物的共混体系可用热焓松弛行为确定其相容性.

关键词 聚苯醚、改性聚苯醚、热焓松弛、相容性

改性 PPO 近年来受到重视的重要原因之一是其能够作为 PPO 与其它聚合物共混的增容物质. 最近的工作^[1]表明, 改性 PPO 与 PPO 共混物的相容性随取代基或取代度的不同将发生很大变化. 而某些改性 PPO 与 PPO 的 T_g 非常接近, 很难用单一 T_g 来确定其与 PPO 共混体系的相容性. 本工作用 DSC 探讨了已知是相容体系的苯酰化度为 31.0 mol% 的苯酰化 PPO ($BA^{31.0}$ -PPO)/PPO 共混体系和未知相容性的苯酰化度为 43.4 mol% 的 $BA^{43.4}$ -PPO/PPO 共混体系以及典型的相容体系 PPO/PS 在稍低于 T_g 等温退火时的热焓松弛变化规律与差异, 并用电子显微镜观察了 $BA^{43.4}$ -PPO/PPO 的形态结构, 发现它是相分离体系.

实 验 部 分

1. 样品与制备

PPO: 美国 Aldrich 化学工业公司样品, 分子量用 GPC 测定为 $M_n = 2.29 \times 10^4$, $M_w = 6.67 \times 10^4$;

PS: 为窄分子量分布样品, $M_w = 115000$, $M_w/M_n < 1.06$

BA^{31.0}-PPO 和 BA^{43.4}-PPO 由本实验室合成^[2]

Tab. 1 The molecular structure and characteristic data of PPO and its derivatives

Sample	Structure	Degree of Substitution (Y) (mol%)	T _g (K)
PPO		—	490
BA ^{31.0} -PPO		31.0	491
BA ^{43.4} -PPO		43.4	492

共混样品是以三氯甲烷为溶剂成膜, 60°C下真空干燥一周得到, 组成比都是50/50, 样品的结构式和物理性质如表1所示。

2. 仪器和测试条件

使用 Perkin-Elmer 公司的示差扫描量热计, 型号为 DSC-2. 将所研究的样品置于 DSC 样品池中高于 T_g 50K 下保持5分钟以除去以前的热历史, 室温淬火以后升至 T_g = T_g - 15 K 退火至所需时间, 然后以 20K/min 的速度从室温扫描至 T_g 以上. 快速淬火至室温, 接着进行第二次扫描. 样品重量约 10 mg.

用日立 S-430 扫描电镜将 BA^{43.4}-PPO/PPO 样品用丙酮经刻蚀 48 小时后观察样品形态。

结果与讨论

根据 Moynihans^[3]模型, 将玻璃态高聚物从温度 T₀ 快速冷却至玻璃态区域的某一温度 T_g, 退火 t_a 时间后用 DSC 扫描, 在退火过程的松弛函数 Φ(t) 可用下式表示:

$$\Phi(t) = [H(t) - H(\infty)]/[H(0) - H(\infty)] \quad (1)$$

这里 H(t) 是在退火过程中向平衡态松弛的热焓, H(∞) 是在温度 T_g 下热焓松弛的平衡值. 根据 William 方程, 松弛函数 Φ(t):

$$\Phi(t) = \exp[-(t/T_0)^\beta] \quad (2)$$

这里 0 < β ≤ 1 是松弛谱宽度的量度, τ₀ 是松弛时间^[4]:

$$\tau_0 = A \exp[\chi \Delta h^* / RT + (1 - \chi) \Delta h^* / RT_f] \quad (3)$$

A 是一个常数, R 是气体常数, 0 < χ ≤ 1 是非线性参数^[5], Δh* 是活化热焓, T_f 是假设温度, 这个温度 T 的平衡热焓值是 H(t). 因此玻璃态高聚物在低于玻璃化转变的温度等温退火时, DSC 曲线上吸热峰的实际位置受诸多因素的影响, 其中如冷却速率、老化温度、老化时间和加热速率等, 是可以任意改变的; 但有些因素如 A、χ、β 等是高聚物材料本身所固有的特征量. 因此可以利用不同聚合物在等温退火过程中固有的松弛行为, 研究具有非常接近 T_g 的聚合物共混时的相容性。

图1 是 BA^{31.0}-PPO 和 BA^{31.0}-PPO/PPO 在 475K 下退火不同时间的 DSC 曲线. 虚

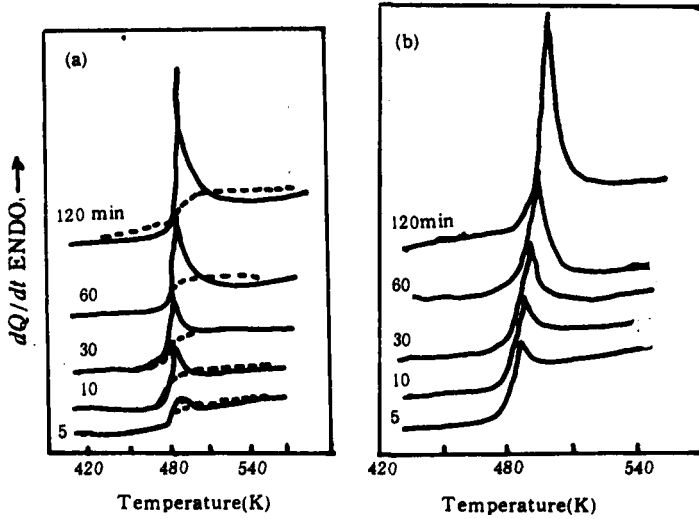


Fig. 1 Effect of annealing time on enthalpy relaxation peak at 475 K.

(a) BA^{31.0}-PPO; (b) BA^{31.0}-PPO/PPO

(—)first scanning of DSC curve; (---)second scanning of DSC curve

线为第一次扫描后快速淬火立即进行第二次扫描的曲线. 可见在一定退火温度下, BA^{31.0}-PPO/PPO 与 PPO 或 BA^{31.0}-PPO 的峰形类似, 只出现一个吸热峰, 且峰顶位置 T_p 都随退火时间增加而移向高温, 这与我们以前所讨论的改性 PPO 在等温淬火过程中所观察到的热焓松弛行为一致^[6].

图2 是 BA^{43.4}-PPO 与 BA^{43.4}-PPO/PPO 在475 K 等温退火不同时间的 DSC 曲线. 可见 BA^{43.4}-PPO/PPO 共混体系热行为与 BA^{31.0}-PPO/PPO 相比较发生了完全不同的变化: 在等温退火过程中出现两个明显各自独立的吸热峰, 且每个峰面积和 T_p 皆随退火时

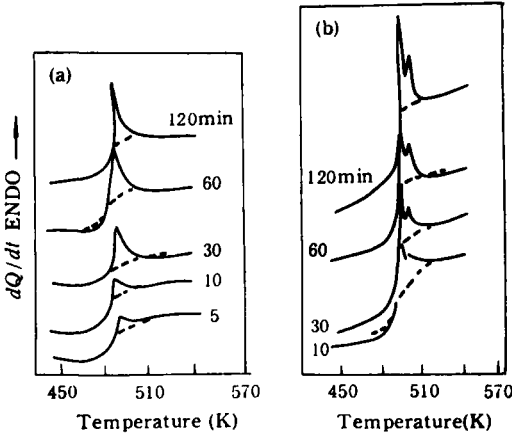


Fig. 2 Effect of annealing time on enthalpy relaxation peak at 475 K.

(a) BA^{43.4}-PPO; (b) BA^{43.4}-PPO/PPO

(—)first scanning of DSC curve;

(---)second scanning of DSC curve

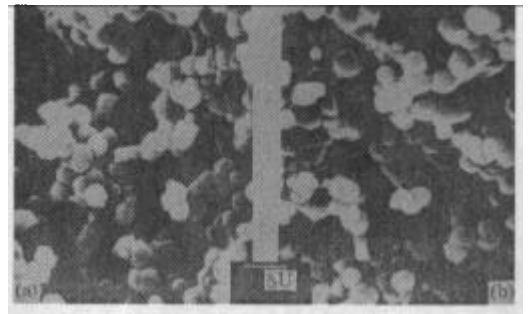


Fig. 3 SEM micrographs of BA^{43.4}-PPO/PPO

(a) at room temperature;

(b) annealed at 475 K for 30 min

间增加而增加。

扫描电镜结果(图3)表明,无论是在室温或475 K退火时,BA^{43.4}-PPO/PPO 都表现出不相容性(图中暗场为被刻蚀掉的BA^{43.4}-PPO)。由于BA^{43.4}-PPO/PPO 体系中,两组份是相分离的故它们在等温退火过程中表现出各自的热焓松弛行为,即在DSC曲线上出现两个独立的吸热峰。而PPO/PS在415 K下退火其吸热峰随时间的变化与BA^{31.0}-PPO/PPO类似(图4)。大量工作已证明PPO/PS是典型的相容体系,同时结合Martin^[7]等人对柔性主链高聚物的研究,表明对 T_g 非常接近的改性PPO/PPO共混体系,可用其低于 T_g 等温退火的热行为可用来判别其相容性。

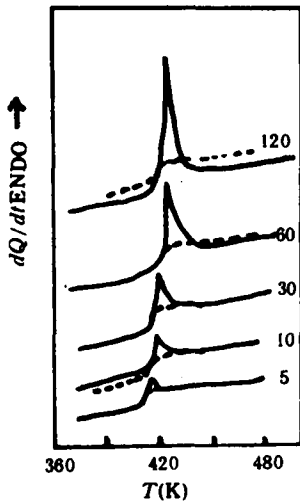


Fig. 4 Effect of annealing time on enthalpy relaxation peak of PPO/PS mixture at 415 K

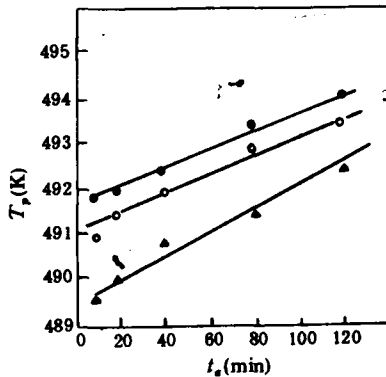


Fig. 5 The dependence of T_g on annealing time
 (○) PPO; (●) BA^{31.0}-PPO;
 (▲) BA^{31.0}-PPO/PPO

PPO、BA^{31.0}-PPO 和 BA^{31.0}-PPO/PPO 的热焓松弛吸热峰的 T_g 值随退火时间的变化如图5所示。各样品的 T_g 值随退火时间线性增加。且值得注意的是,BA^{31.0}-PPO 的 T_g 值在几乎相同退火条件下略高于 PPO 的相应值,而 BA^{31.0}-PPO/PPO 的 T_g 值却低于纯组份的相应值。由(2)式和(3)知,样品在低于 T_g 等温退火的热焓松弛过程除了受外界条件影响外,还受非指数参数 β 、非线性参数 χ 和活化热焓 Δh^* 的影响。Hodge^[3]等人指出,在松弛过程中,样品的 β 值越小, T_g 值较低,热焓松弛谱变宽;另一方面,样品的非线性参数 χ 越小,则 T_g 值越高。活化热焓 Δh^* 的作用与 χ 一致。对于单分散样品,则 χ 值较小^[9]。本文中我们还不能定量给出 PPO 和改性 PPO 的 β 、 χ 、 Δh^* 等特征参数,但在以前的工作^[6]中曾发现,侧基链对改性 PPO 的热焓松弛速率的影响,只有当侧基链足够长时才能表现出来;另外,BA^{31.0}-PPO 侧链上的苯酰基团,对样品单分散性的变化影响不大。诸因素综合作用的结果使 BA^{31.0}-PPO 和 PPO 在几乎相同条件下,其 T_g 值相差不大。而 BA^{31.0}-PPO 和 PPO 共混后,由于分子间的特殊相互作用形成了相容体系,此时体系的单分散性远远低于各组分的单分散性,同时结构排列的有序程度也发生了变化,由于 β 、 χ 值的相

应改变,使共混体系的 T_g 值低于各纯组分的相应值。

图 6 是 BA^{43,4}-PPO、BA^{43,4}-PPO/PPO 的 T_g 与退火时间的关系曲线。为讨论方便, PPO 的相应结果也绘于图中。虽然 PPO 和 BA^{43,4}-PPO 的玻璃化转变温度非常接近, 在给定退火条件下 PPO 的 T_g 值要比 BA^{43,4}-PPO 的低很多, 这是因为一方面, 经改性后 BA^{43,4}-PPO 的 β 、 χ 及 Δh^* 发生了某些变化, 使得 BA^{43,4}-PPO 在低于 T_g 退火时其 T_g 值的增加; 另一方面虽然两样品的 T_g 非常接近, 但其 $(T_g - T_a)$ 值有差异, 可能就是这种差别使得它们各自的老化动力学

不同, 导致其 T_g 值较大差异。Martin^[7] 指出这种松弛行为的差异可能不完全是由聚合物结构上的差异引起的。将 BA^{43,4}-PPO/PPO 的两个 T_g 与它们各自的纯组份在相同退火条件下的 T_g 加以比较, 发现 BA^{43,4}-PPO/PPO 共混物在等温退火过程中的第一个峰的 T_g 接近纯 PPO 相应的 T_g 值, 而第二个峰的 T_g 值接近纯 BA^{43,4}-PPO 的相应值。共混体系在等温退火过程中各组份表现出其独立的热焓松弛行为。

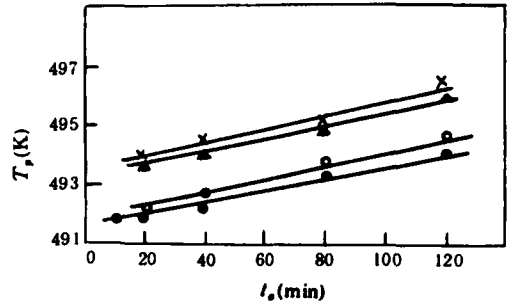


Fig. 6 The dependence of T_g on annealing time

(○) PPO; (×) BA^{43,4}-PPO; (●) first endothermic peak of BA^{43,4}-PPO/PPO; (▲) second endothermic peak of BA^{43,4}-PPO/PPO

参 考 文 献

- [1] Cong Guangmin, Huang Yuhui, MacKnight, William J., Karasz, F. E., *Macromolecules*, **1986**, 19(11), 2765
- [2] Zhao Qing, Cong Guangmin, Huang Yuhui; China-Japan Bilateral Symposium on Polymer Sci. and Materials, Guangzhou, China, Sep. 1990, 21-24, 430
- [3] Moynihan, C. T., Macedo, P. B., Montrose, C. T., Gupta, P. K., Debolt, M. A., Dill, J. F., Dom, B. E., Drake, P. W., Easteal, A. J., Elterman, P. B., Moeller, R. P., Sasabe, H., Wilder, J. A., *Ann. New York Acad. Sci.*, **1976**, 279, 15
- [4] Narayanas, Wamy. O. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 54 491
- [5] Moynihan C. T., Easteal A. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, 59, 12
- [6] 刘彦、黄玉惠、丛广民, *功能高分子学报*, **1991**, 4(3), 181-187
- [7] Martin, B., Thomas, G. B., Ellis, S., *Macromolecules*, **1988**, 21, 1465
- [8] Hodge, I. M., Bereue, A. R., *Macromolecules*, **1982**, 15, 762
- [9] Hodge, I. M. Huvard, G. S., *Macromolecules*, **1983**, 16, 371

MISCIBILITY OF PPO AND ITS DERIVATIVES BY ENTHALPY RELAXATION

HUANG Yuhui, LIU Yan, CONG Guangmin

(GuangZhou Institute of Chemistry, Academia Sinica,

GuangZhou, Post code: 510650)

ABSTRACT

DSC was used to study the changes of enthalpy relaxation behavior of blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) and benzoylated PPO (31.0 mol% and 43.3 mol% of benzoyl group respectively) (BA^{31.0}-PPO, BA^{43.4}-PPO). It was found that for the miscible blend of BA^{31.0}-PPO/PPO, there was only one endothermal peak during the isothermal annealing. This behavior was very similar to that of PPO/PS blend. But for the BA^{43.4}-PPO/PPO blend whose miscibility was unknown, there were two endothermal peaks during the annealing, and the T_g values of the two peaks were very close to those of pure components of BA^{43.4}-PPO or PPO. The results of SEM micrographs indicated that BA^{43.4}-PPO/PPO was two phase system. So the enthalpy relaxation can be used to study the compatible properties of blend of PPO and its derivatives which have similar T_g .

Key words PPO, Derivatived PPO, Enthalpy relaxation, Miscibility