

## 苯酰化聚苯醚/聚苯乙烯共混物相容性研究\*

杨向宏 黄玉惠\*\* 赵树录 丛广民

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

### 摘 要

采用 DSC 方法研究了聚苯醚 (PPO) 和苯甲酰化聚苯醚 (APPO) 共混体系的相容性。相容共混体系 Gordon-Taylor 方程  $K$  参数随苯甲酰化程度 (取代度) 增加而变小, 其玻璃化转变区随取代度增加而变宽, 取代度大于 76mol% 时, 共混物呈现双玻璃化转变。APPO/PS 共混体系热诱导相图同时存在 LCST 和 UCST 现象, 且相行为是可逆的。

**关键词** 相容性、聚苯醚、聚苯乙烯、苯甲酰化、共混、DSC

随着对聚苯醚 (PPO) 及其与聚苯乙烯 (PS) 共混物相容性研究的深入, 人们发现通过溴化<sup>[1]</sup>和羧基化<sup>[2]</sup>等对 PPO 进行化学改性, 引入的各种基团对改性 PPO 及其与 PS 共混物性能影响很大<sup>[1-2]</sup>。Kambour<sup>[3]</sup> 和 Goh<sup>[4]</sup> 等研究溴化 PPO/PS 共混物发现溴化程度影响共混物相容性, 在一定溴化程度范围内共混体系存在 LCST 现象; 丛广民<sup>[5]</sup> 等通过对羧化 PPO/PS 共混物研究表明, 羧化度 8—10mol% 时, 共混物同时存在 LCST 和 UCST 现象, 而在聚合物共混物中同时存在 LCST 和 UCST 现象是十分罕见的。本工作采用 Friedal-Crafts 反应<sup>[6]</sup>合成了不同取代度苯甲酰化 PPO (APPO), 同时用 DSC 方法研究了苯甲酰取代基对 APPO/PS 共混体系相容性影响。我们发现取代度为 49mol% 时, 共混物同时存在 LCST 和 UCST 现象。

## 实 验 部 分

### 1. 原料

聚苯醚 (PPO), 北京市化工研究院生产, 使用前经二次纯化, 粘度法 (25℃, 氯仿为溶剂) 测定 PPO 特性粘度  $[\eta]$  为 0.58 [dl/g]。

聚苯乙烯 (PS), 上海高桥化工厂生产, 在苯-甲醇体系中采用溶解沉淀法分级, 所取级分经粘度法 (25℃, 苯为溶剂) 测定分子量为  $19.0 \times 10^4$ 。编号: PS<sub>19</sub>。

无水三氯化铝为化学纯试剂; 苯甲酰氯、氯仿、甲醇、苯和硝基苯均为分析纯试剂。

### 2. 苯酰化 PPO 合成

采用 Friedal-Crafts 反应<sup>[6]</sup> 制备不同苯甲酰化程度 (取代度) 的 A<sup>y</sup>PPO (y-取代度), 取代度由 Jeol-90 kHz 型核磁共振仪测定 <sup>1</sup>H-NMR 谱图 (溶剂: CDCl<sub>3</sub>), 按文献<sup>[6]</sup> 方法计算。

\* 1990年10月9日收到; 国家自然科学基金和物理开放实验室资助项目; \*\* 通讯联系人。

### 3. A<sup>γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物制备

将一定量 A<sup>γ</sup>PPO/与 PS<sub>1</sub>, 溶解在氯仿中, 待完全溶解后让溶剂在 333K 下挥发成膜, 并于 353K 真空干燥至恒重。

### 4. DSC 研究共混物

试样玻璃化转变温度测定在 Perkin-Elmer DSC-2C 型热分析仪上进行, 升温速率为 20°C/min, N<sub>2</sub> 保护, 温度校准物为铟。每个样品扫描二次, 以第二次记录曲线作为判断共混物相容性依据。研究退火温度对共混物相容性影响时, 退火时间为 20 分钟。

## 结果与讨论

从表 1 看到, 苯甲酰化导致 PPO 的  $T_g$  升高。这是由于引入体积庞大的(苯甲酰)侧基团降低了聚合物分子链柔顺性从而使改性聚合物(A<sup>γ</sup>PPO)的  $T_g$  升高。然而与溴化 PPO<sup>[1]</sup> 和磺化 PPO<sup>[2]</sup> 不同, 随 PPO 苯甲酰化程度增加  $T_g$  增加幅度不大, 这可能是由于苯甲酰基属弱极性基团, 它的引入只是因其庞大体积影响分子链堆积形态, 但没在分子内或分子间产生氢键或偶极等特殊相互作用。

表 1 用于共混的改性聚合物特征参数

试样	PHCO (mol%)	$T_g$ (K)	$T_{g,b}$ (K)	$T_{g,e}$ (K)	$\Delta T_g$ (K)	试样	PHCO (mol%)	$T_g$ (K)	$T_{g,b}$ (K)	$T_{g,e}$ (K)	$\Delta T_g$ (K)
PS <sub>1</sub>	—	363	348	376	28	A <sup>3γ</sup> PPO	39	504	495	514	19
PPO	—	489	479	499	20	A <sup>4γ</sup> PPO	49	508	499	519	20
A <sup>10γ</sup> PPO	20	498	488	508	20	A <sup>16γ</sup> PPO	76	508	496	519	23
A <sup>23γ</sup> PPO	29	497	489	509	20	A <sup>27γ</sup> PPO	87	513	504	531	27

A<sup>γ</sup>PPO:  $\gamma$  为苯甲酰化程度即取代度;

$T_{g,b}$ : 玻璃化转变区开始温度;

$T_{g,e}$ : 玻璃化转变区终止温度

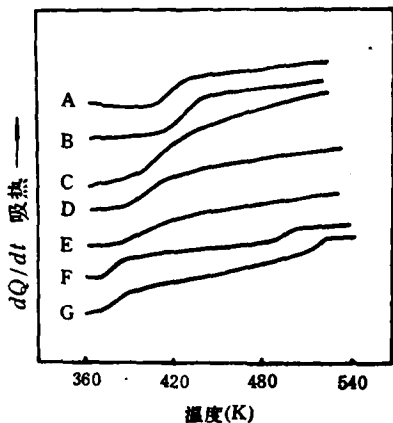


图 1 50/50A<sup>γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物 DSC 曲线

曲线 A、B、C、D、E、F 和 G 对应如下:

A-A<sup>3γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub>, B-A<sup>10γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub>, C-A<sup>23γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub>,  
D-A<sup>27γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub>, E-A<sup>49γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub>, F-A<sup>76γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub>,  
G-A<sup>87γ</sup>PPO/PS<sub>1</sub>,

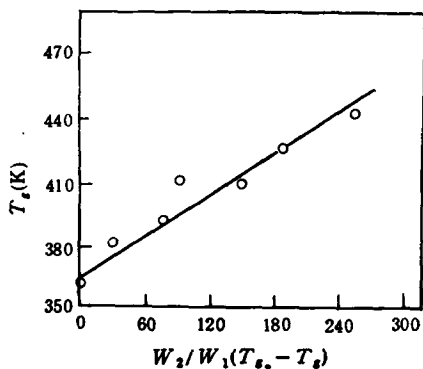


图 2 A<sup>49</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物 Gordon-Taylor 方程直线  
斜率为 K 参数

表 2 50/50 A<sup>x</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物特征参数

试 样	$T_g$ (K)	$T_{g,b}$ (K)	$T_{g,e}$ (K)	$\Delta T_g$ (K)	试 样	$T_g$ (K)	$T_{g,b}$ (K)	$T_{g,e}$ (K)	$\Delta T_g$ (K)
A <sup>0</sup> PPO/PS <sub>1</sub>	421	402	433	31	A <sup>39</sup> PPO/PS <sub>1</sub>	403	381	420	39
A <sup>30</sup> PPO/PS <sub>1</sub>	426	407	439	32	A <sup>49</sup> PPO/PS <sub>1</sub>	403	370	434	64
A <sup>39</sup> PPO/PS <sub>1</sub>	414	393	429	36					

$T_{g,b}$ : 玻璃化转变区开始温度,  $T_{g,e}$ : 玻璃化转变区终止温度

### 1. A<sup>x</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物的相容性

我们以共混物出现单个  $T_g$  作为判断相容性标准,同时通过分析其玻璃化转变区宽度以及采用 Gordon-Taylor 方程来研究共混物相容性。从图 1 看到, A<sup>x</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混体系当取代度  $y$  小于 49 (mol%) 时呈现单个  $T_g$ , 但玻璃化转变区随  $y$  值增加而变宽(表 2), 反映出 A<sup>x</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混体系相容性随  $y$  值增加而变差; 进一步增加  $y$  值 ( $y > 76\text{mol}\%$ ), 共混物变为不相容, 在 DSC 曲线上出现双  $T_g$ 。然而图 1 表明 A<sup>76</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物仍存在部分相容性, 其较低  $T_g$  比 PS<sub>1</sub> (表 1) 的高约 16K, 较高  $T_g$  又比纯 A<sup>76</sup>PPO 的低约 13K, 说明共混物中有部分 A<sup>76</sup>PPO 溶在 PS<sub>1</sub> 富集相中同时又有部分 PS<sub>1</sub> 溶在 A<sup>76</sup>PPO 富集相中; 对取代度更高的 A<sup>87</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混体系也存在类似现象, 只是两个  $T_g$  更趋近各自的  $T_g$  值。

A<sup>x</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混体系相容性可通过 Gordon-Taylor 方程<sup>[7]</sup>来描述:

$$T_g = (w_1 T_{g1} + K \cdot w_2 T_{g2}) / (w_1 + K \cdot w_2) \quad (1)$$

这里  $T_g$  为共混物玻璃化温度,  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  分别为组分 1、2 各自的玻璃化温度,  $w_1$  和  $w_2$  为各组分在共混物中的重量分数, 参数  $K$  被定义为:

$$K = \frac{\alpha_{l2} - \alpha_{g2}}{\alpha_{l1} - \alpha_{g1}} \quad (2)$$

这里  $\alpha_i'$  分别是组分 1 和 2 在玻璃态( $g$ )及液态( $l$ )的体积膨胀系数。文献表明<sup>[8-9]</sup>  $K$  值直接依赖于两聚合物相互作用强度, 当共混物两组分间无限混溶时,  $K$  为 1, 此时由方程(1)得到的  $T_g$ -组成为直线, 而随着共混物两组分间相容性变差(发生微观相分离),  $K$  小于 1, 相应  $T_g$ -组成曲线上凹,  $K$  越小, 曲线上凹程度越大, 反映出共混物组分间相容性越差。为计算  $K$  值, 可将方程(1)变为:

表 3 共混物玻璃化转变温度

试样 $T_g$ (K)	试 样
20/80 A <sup>0</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 391	20/80 A <sup>39</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 390
40/60 A <sup>0</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 413	40/60 A <sup>39</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 408
60/40 A <sup>0</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 435	60/40 A <sup>39</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 427
80/20 A <sup>0</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 475	80/20 A <sup>39</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 464
20/80 A <sup>30</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 393	20/80 A <sup>49</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 384
40/60 A <sup>30</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 412	40/60 A <sup>49</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 394
60/40 A <sup>30</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 424	60/40 A <sup>49</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 412
80/20 A <sup>30</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 455	70/30 A <sup>49</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 427
	80/20 A <sup>49</sup> PPO/PS <sub>1</sub> , 443

$$T_g = T_{g1} + K \cdot \left(\frac{w_2}{w_1}\right) (T_{g2} - T_{g1}) \quad (3)$$

只要将方程(3)中  $T_g$  作为  $w_2/w_1(T_{g2} - T_{g1})$  的函数作图, 所得直线斜率即为  $K$ 。以  $A^0PPO/PS_0$  共混体系为例, 计算得  $K = 0.356$  (图 2)。结合表 2 和表 3 数据采用类似

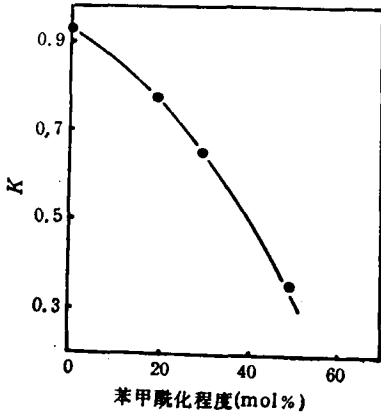


图 3 Gordon-Taylor 方程  $K$  参数与 PPO 苯甲酰化程度关系

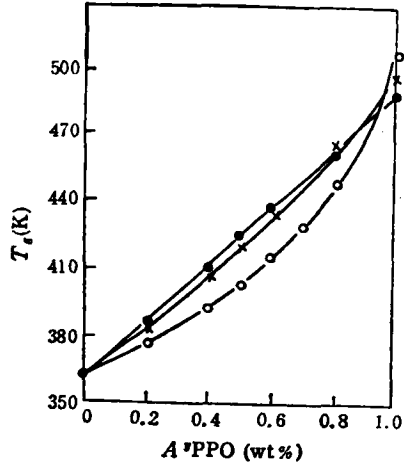


图 4  $A^0PPO/PS_0$  共混物  $T_g$ -组成曲线  
 ●●●- $A^0PPO/PS_0$  共混物 ×××- $A^{20}PPO/PS_0$  共混物;  
 ○○○- $A^{40}PPO/PS_0$  共混物。以上各值是经 Gordon-Taylor 方程使用适当  $K$  参数计算所得

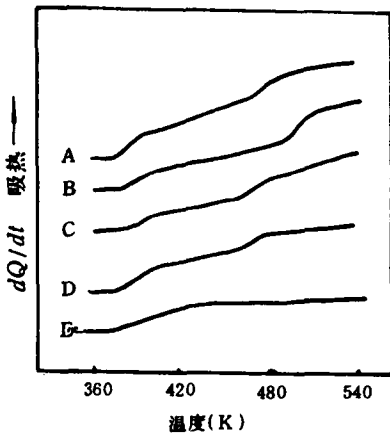


图 5 50/50  $A^0PPO/PS_0$  共混物在 563K 退火不同时间的 DSC 曲线  
 图中 A、B、C、D 和 E 分别对应退火时间 30、20、15、10 和 0 分钟

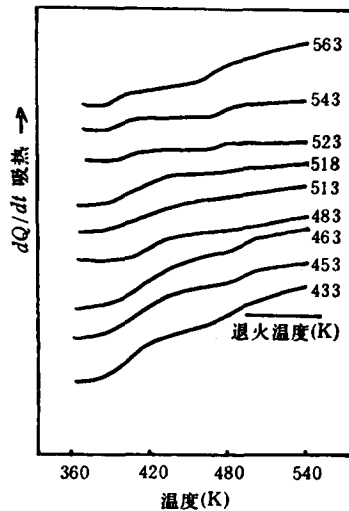


图 6 50/50  $A^0PPO/PS_0$  共混物在不同温度退火 20 分钟的 DSC 曲线

方法得其它共混物  $K$  值见图 3。从图 3 看到  $A^0PPO/PS_0$  共混物  $K$  为 0.933, 随  $y$  值增加,  $A^yPPO/PS_0$  共混物  $K$  值减小, 由此得到的  $T_g$ -组成曲线逐渐上凹(图 4), 反映出共混体系相容性变差。前述共混物玻璃化转变区域随 PPO 苯甲酰化程度增加而变宽充分

证实了这一点。

## 2. 退火温度对 A<sup>9</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物相容性影响

从 A<sup>9</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物(共混比 50:50) 在 563K 不同时间退火的 DSC 曲线发现此温度下退火 15~20 分钟体系的相分离基本稳定, 我们选择退火时间 20 分钟。从图 6 可以清楚地看到热诱导对 A<sup>9</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物(50:50) 相行为的影响, 体系在 433—453K 之间退火导致分相, DSC 曲线上出现双  $T_g$ ; 在 453—518 K 之间退火则 DSC 曲线上仅出现单个  $T_g$ , 而高于 518K 退火又导致分相, 因此共混体系同时存在 UCST 和 LCST 现象。从表 4 我们还发现, 在 LCST 区域共混物  $T_g$  并不与纯组分  $T_g$  对应, 其低  $T_g$  高出约 30K, 且此值随退火温度升高而变小; 而高  $T_g$  也比 A<sup>9</sup>PPO 的  $T_g$  低, 但此值随退火温度上升并不改变, 表明溶于 PS<sub>1</sub> 富集相的那部分 A<sup>9</sup>PPO 易产生相分离, 而溶于 A<sup>9</sup>PPO 富集相的 PS<sub>1</sub> 大分子不易分离出来; 在 UCST 区域情况也有类同, 但共混体系在 LCST 区域产生的相分离现象比 UCST 区域更明显(表 4)。

表 4 退火温度对共混物  $T_g$  的影响

试样	退火温度 (K)	UCST		退火温度 (K)	LCST	
		低 $T_g$	高 $T_g$		低 $T_g$	高 $T_g$
60/40	443	427	490	523	406	487
A <sup>9</sup> PPO/PS <sub>1</sub>	433	401	485	563	396	488

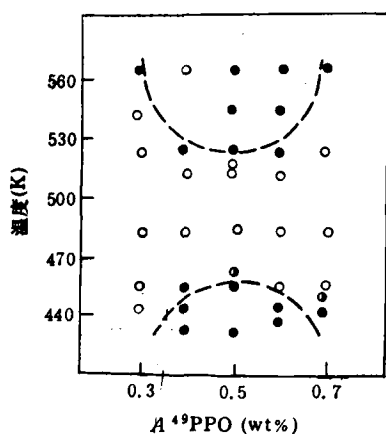


图 7 A<sup>9</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混体系相图中实心点表示经 20 分钟退火导致相分离, 空心点表明经 20 分钟退火没有相分离现象发生

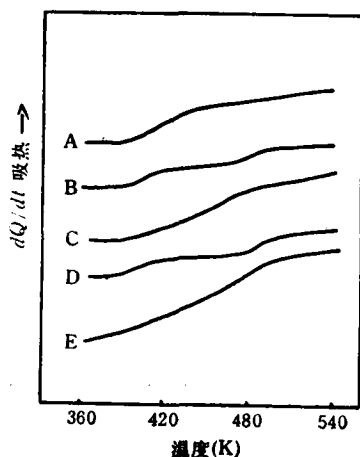


图 8 60/40A<sup>9</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混物经不同退火温度处理后的 DSC 曲线 曲线 A、B、C、D 和 E 分别对应退火温度: 483、543、483、438 和 483K

共混物组成对不同温度下退火的相行为有影响(图 7)。图中实心点表示经 20 分钟退火导致分相, 空心点则意味着 DSC 曲线上仅出现单个  $T_g$ 。从此相图看到 A<sup>9</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混体系同时存在 UCST 和 LCST 现象, LCST 临界点为 513K, 临界点组成为含 A<sup>9</sup>PPO 50wt%, UCST 临界点为 453K, 临界点组成为含 A<sup>9</sup>PPO 50wt%。与羧化 PPO/PS 共混体系<sup>[9]</sup>不同, A<sup>9</sup>PPO/PS<sub>1</sub> 共混体系 UCST 与 LCST 区域间最小温差达

60°C, 即它们之间存在一宽的相容温度范围。

正如文献<sup>[10-12]</sup>所报道, 当共混物在高于 UCST 及低于 LCST 下退火时, 其热诱导相分离很容易回复。图 8 看到, 共混比 60/40 的 A<sup>9</sup>PPO/PS, 共混物热诱导相分离也是一可逆过程。试样在 483K 退火出现单相, 升温到 543K 退火其 DSC 曲线上出现双 T<sub>g</sub>, 再回到 483K 退火又回复单相, 之后于 438K 退火分相, 最后于 483K 退火又呈单相。

### 参 考 文 献

- [1] Kambour, R. P., Bendler, J. T., Bopp, R. C., *Macromolecules*, 1983, 16, 75
- [2] Chalk, A. J., Hay, A. S., *J. Polym. Sci.*, 1969, A1(7), 691
- [3] Kambour, R. P., Bopp, R. C., Maconnachie, A., Macknight, W. J., *Polymer*, 1980, 21, 133
- [4] Goh, S. H., Lee, S. Y., *Eur. Polym. J.*, 1988, 24, 923
- [5] Cong, G. M., Huang, Y. H., Macknight, W. J., Karasz, F. E., *Macromolecules*, 1986, 19, 2765
- [6] Percec, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, 191
- [7] Gordon, M., Taylor, R. E., *J. Appl. Chem*, 1952, 2, 493
- [8] Belorgey, G., Prud'home, R. E., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 191
- [9] Allard, D., Prud'home, R. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 559
- [10] Fried, J. R., Karasz, F. E., Macknight, W. J., *Macromolecules*, 1978, 11, 150
- [11] Alexandrovich, P., Karasz, F. E., Macknight, W. J., *Polymer*, 1977, 18, 1022
- [12] Vukovic, R., Karasz, F. E., Macknight, W. J., *Polymer*, 1983, 24, 529

## MISCIBILITY OF BENZOYLATED POLY (2,6-DIMETHYL-1,4-PHENYLENE OXIDE) WITH POLYSTYRENE

YANG Xianghong, HUANG Yuhui, ZHAO Shuliu, CONG Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, Post code: 510650)

### ABSTRACT

In the presence of a Friedal-Crafts catalyst, the benzoylated PPO (APPO) was prepared by the reaction of PPO with benzoyl chloride. By changing the ratio among PPO, catalyst and benzoylating agent, we obtained a series of samples (APPO) with different substitution levels. The miscibility of PS with various substituted PPO were studied by DSC. When the degree of benzoylation is more than 49 mol%, the blends of APPO/PS show two T<sub>g</sub> in DSC curves. The effect of temperatures on the phase behavior of A<sup>9</sup> PPO/PS blends were studied by DSC. The blend system was found to exhibit both UCST and LCST behavior. It is also found that the thermally induced phase separation is reversible.

**Key words** Miscibility, Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), Polystyrene, Benzoylation, Blends, DSC