

·研究简报·

PPEKK/PEI 共混物的相容性及拉伸性能*

廖功雄 蹇锡高** 靳奇峰 何 伟 吴立豪 李 荃

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012) (大连宝力摩新材料有限公司 大连 116012)

关键词 含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮, 聚醚酰亚胺, 相容性, 拉伸性能

作为相容体系,聚芳醚酮与聚醚酰亚胺(PEI)共混物体系的研究受到了研究者的重视^[1-4].由于现在已商品化的聚芳醚酮基本上都是半结晶型聚合物,所以有有关无定型聚芳醚酮与聚醚酰亚胺共混物的研究鲜见报道.

含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮(PPEKK)是一种新型耐高温聚合物,相比于已经商品化的各种聚芳醚酮,PPEKK除具有优异的综合性能外,它最大的特点表现在以下两方面,PPEKK耐热性突出,玻璃化转变温度(T_g)为245℃左右,远高于各种商品化的聚芳醚酮;PPEKK为无定型聚合物,易溶于多种有机极性溶剂,大大的扩展了材料的应用领域且丰富了成型手段^[5].但由于PPEKK高的 T_g ,使得其熔体粘度较大,熔融加工困难. PEI耐热性优异,熔融加工性相对PPEKK来说优良,将其与PPEKK共混有利于改善PPEKK的熔融加工性.作为无定型聚芳醚酮的代表,PPEKK与PEI共混物的相容性和力学性能研究,不仅具有理论价值,也为以后研究工作的深入进行创造了条件.

1 主要原料

PPEKK,按参考文献[5]方法自制,特性粘度(25℃,CHCl₃中)为0.62 dL/g. PEI, G.E. Ultem 1000,特性粘度为0.37 dL/g.

2 共混物的制备

按设计比例将PPEKK和PEI共同溶解于氯仿中,用酒精将聚合物沉降出来,烘干,得到不同比例的PPEKK/PEI共混物.

3 测试

3.1 共溶剂法 将不同比例的共混物溶于氯仿中,溶液静置10天后观测溶液的分层状况,从而初步确定共混物的相容性

3.2 玻璃化转变温度 PE DSC-7上,N₂环境,先升温至320℃,保持5 min后骤冷至室温,然后以10 K/min升温速率测得聚合物及其共混物的 T_g .

3.3 扫描电镜 薄膜样条用液氮脆断后,喷金处理,在OXFORD-6587S扫描电子显微镜上测得.

3.4 FT-IR表征 NICOLET-20DXB型红外光谱仪,采用KBr压片法测得.

3.5 拉伸性能测试 采用聚合物及其共混物氯仿溶液浇膜的方式制得厚约0.5 mm的薄膜,并由此参考有关文献^[6]制成哑铃型拉伸样条,每组样条5~8个.拉伸性能在岛津AG-2000A拉伸试验机上测定,测试速率为10 mm/min.

4 相容性

共溶剂法是研究聚合物共混物最简单,最直观的一种方法^[7].可能是在室温下由于一般的聚合物共混物难以找到共溶的溶剂,所以这种方法很少有人使用.不同比例的PPEKK/PEI共混物氯仿溶液在静置10天以上后,依然保持均相,未出现分层的情况,由此可以初步判定该共混体系具有较好的相容性.

PPEKK/PEI共混体系的DSC检测结果见图1和表1.所有的共混物均只检测到了一个 T_g ,而且其玻璃化转变区间(ΔT_g)要小于或相似于纯树脂的,从而进一步表明该共混体系是完全相容的.总的来说^[8],相容性共混物的玻璃化转变温度应符合Fox方程:

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

或Gordon-Taylor方程:

$$T_g = (w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2})/(w_1 + kw_2) \quad (2)$$

式中 w_1 和 w_2 分别表示共混物各组分的重量分

* 2001-10-31 收稿,2001-12-15 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59473901);** 通讯联系人

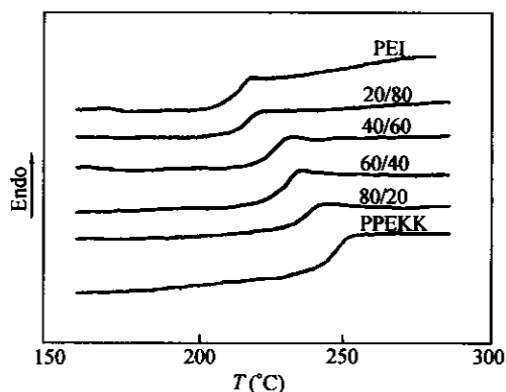


Fig. 1 DSC curves of PPEKK/PEI blends for different compositions

数; T_g , T_{g1} , T_{g2} 分别为共混物及两纯树脂的玻璃化转变温度; 方程(2)中的 k 为可变参数, 对某特定的共混体系其值往往是定值, 可以用于表征相容共混物体系的相容程度, 其值小于或等于 1, 当 $k = 1$ 时表明该共混体系的分散程度相当于无规共聚物。

Table 1 Glass transition temperature (T_g) and transition width of T_g (ΔT_g) of poly(phthalazinone ether ketone ketone) (PPEKK)/poly(ether imide) (PEI) blends

	T_g (°C)	ΔT_g (°C)
PPEKK	245.0	13.9
80/20	235.3	9.8
60/40	228.2	8.7
40/60	221.0	9.2
20/80	215.8	10.8
PEI	213.1	10.4

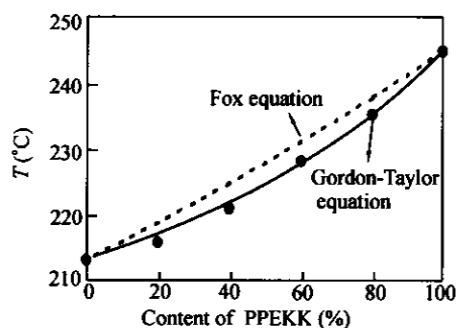


Fig. 2 Composition dependence of T_g of PPEKK/PEI blends

图 2 为共混体系的 T_g 与组分的关系图. 其中虚线为根据 Fox 方程计算得到的 T_g 与组分的关系图, 实线为根据 Gordon-Taylor 方程计算得到的

T_g 与组分的关系图, 其中 $k = 0.57$. 由图可以看出实测 T_g 与组分的关系图更符合 Gordon-Taylor 方程. 从文献结果来看, 半结晶性聚芳醚酮与 PEI 的共混物体系更符合 Gordon-Taylor 方程, 这与我们的研究结果一致, 但其中 k 值一般在 0.79 ~ 0.84 之间^[3], 要高于 PPEKK/PEI 共混体系的, 也就是说 PPEKK/PEI 共混体系的相容程度要比一般的半结晶性聚芳醚酮与 PEI 差, 这可能与半结晶性聚芳醚酮中的结晶部分参与了与 PEI 的作用有关。

图 3 是 PEI 含量为 60% 时的扫描电镜图, 由图可以看出, 断面是均相的, 没有出现相分离情况。

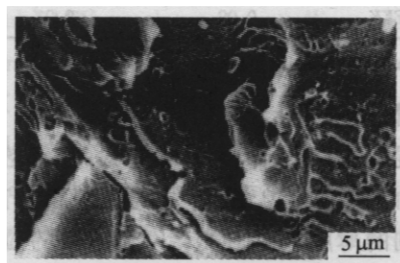


Fig. 3 SEM Micrograph for as-quenched PPEKK/PEI blend sample containing 60 wt% PEI

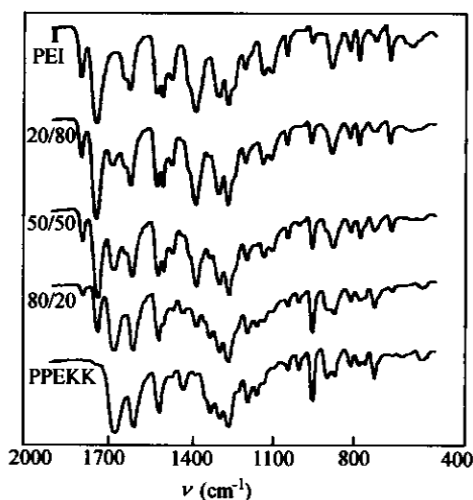


Fig. 4 FT-IR absorbance spectra for PPEKK/PEI samples of various compositions

一般认为, 仅当聚合物之间存在很强的相互作用或者组分自身链段之间的斥力大于组分之间链段的斥力时, 才可能完全相容. 对于聚芳醚酮与 PEI 的共混体系, 研究者一般认为其完全相容性可以从 PEI 分子链中的酰亚胺基与聚芳醚酮分子链上的苯环形成了受-供电子体系得到解释^[4]. 对此我们测试了 PPEKK/PEI 共混物的 FT-IR (见图 4), 由图可以看出, 共混物的各特征吸收峰相对纯

树脂来说位置基本上没有大的变化,表明这种相互作用强度较小,用所采用的仪器无法测试出来.从而表明 PPEKK/PEI 的相容性主要是由于共混物中 PPEKK 和 PEI 自身链段的斥力大于它们之间的斥力.

Table 2 Tensile properties of PPEKK/PEI blends

	Modulus (GPa)		Strength (MPa)		Elongation at break (%)	
	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S
PEI	0.99	< 0.01	68.26	3.15	11.05	1.76
20/80	1.05	0.04	66.53	1.20	13.98	0.60
40/60	1.11	0.04	69.93	3.04	11.51	0.84
60/40	1.14	0.05	72.73	3.03	11.61	0.80
80/20	1.01	0.02	66.65	2.97	10.54	1.19
PPEKK	0.99	< 0.01	63.28	3.57	10.36	1.36

$\bar{X}$: average; S: standard deviation

5 拉伸性能

共混体系的拉伸样条是通过溶液浇膜制得的,得到的薄膜均匀,没有发现任何相分离情况,而且得到的薄膜韧性较好.共混体系的拉伸性能见表 2.共混体系在拉伸过程中没有出现成颈现象,断裂方式为脆性断裂.共混体系的拉伸模量和

拉伸强度及断裂伸长率与组分的关系均呈正偏差,其中共混物的拉伸模量均高于两纯树脂;共混物拉伸强度在 PEI 含量为 60% 时达到最大值,且要高于两种纯树脂的拉伸强度;断裂伸长率也出现了十分明显的正偏差,这种正偏差的出现是相容性共混体系的典型特征.

REFERENCES

1 Chun Y S, Lee H S, Jung H C, Kim W N. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 733 ~ 739
2 Jenkins M J. Polymer, 2001, 42: 1981 ~ 1986
3 Huang B S, Woo E M. Colloid Polym Sci, 2000, 278: 392 ~ 398
4 Kong X, Tang H, Dong L, Teng F, Feng Z. J P S, Part B, 1998, 36: 2267 ~ 2274
5 Liu Yanjun(刘彦军), Jian Xigao(蹇锡高), Liu Shengjun(刘圣军), Zhangjun(张军), Wang Zhiyuan(王植源). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1): 37 ~ 41
6 Malkin A Ya, Askadsky A A, Kovriga V V, Chalykh A E. Experimental Methods of Polymer Physics. Moscow: Mir Publishers, 1983. 17 ~ 19
7 Olabisi O, Robeson L, Shaw M T. Polymer-Polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979. 157 ~ 166
8 Ma S P, Takahashi T. Polymer, 1996, 37(26): 5589 ~ 5596

MISCIBILITY AND TENSILE PROPERTIES OF POLY (PHTHALAZINONE ETHER KETONE KETONE) /POLY(ETHER IMIDE) BLENDS

LIAO Gongxiong, JIAN Xigao, JIN Qifeng, HE Wei

(*Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

WU Lihao, LI Quan

(*Dalian Polymer New Materials Co. Ltd, Dalian 116012*)

Abstract As the miscible polymer blend systems, poly(arylene ether ketone)s (PAEK)/poly(ether imide) (PEI) blends had attracted many researches. Because almost all the commercial PAEK are the semi-crystalline polymers, no amorphous PAEK and PEI blends had been researched. Poly(phthalazinone ether ketone ketone) (PPEKK), a novel high heat resistant performance thermoplastic, is an amorphous PAEK. The miscibility of PPEKK/PEI blends was investigated using ternary-solution methods and differential scanning calorimetry (DSC). The ternary-solution methods results indicated that the blends are miscible because chloroform solution of blends is uniform after being kept more than 10 days. A single glass transition temperature (T_g) for different compositions blends was showed by DSC results and the relationship of T_g s and composition is in agreement with Gordon-Taylor equation which is applied for the miscible polymer blends. Scanning electron microscopy for as-quenched PPEKK/PEI blend sample further proved the miscibility of the blends. The FT-IR results indicated that the interaction of two polymers in the blends is weak, therefore, the miscibility of the blends should be contributed to the repulsion between the two components is weaker than that in themselves. The tensile properties of blends' film samples were tested and the tensile modulus, tensile strength and elongation at break of some composition blends are larger than that of pure resins, which can be explained by the miscibility of the blends.

Key words Poly(phthalazinone ether ketone ketone), Poly(ether imide), Miscibility, Tensile properties