

酯-酰胺交换反应对聚对苯二甲酸乙二酯/聚酰胺66 共混体形态结构和流变性能的影响*

李瑞霞 解孝林** 谢新光 吴大诚

(成都科技大学纺织工学院, 成都, 610065)

摘 要

采用不同的共混方式—溶液法、熔融法 I (简单机械共混) 和熔融法 II (存在酯-酰胺交换反应) 将聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 与聚酰胺 66 (PA66) 共混, 研究了共混体的形态结构和流变性能, 探讨了对甲苯磺酸 (TsOH) 催化下的酯-酰胺交换反应和 PET/PA66 共混体系的相容性。

关键词 酯-酰胺交换反应, PET/PA66 共混体, 聚酯-聚酰胺嵌段共聚物, 界面形态结构。

为获得综合性能理想的高分子材料, 人们除继续研制合成新的高聚物外, 更多是对现有高聚物进行改性。在改性的各种途径中, 共混技术是一种简便而有效的方法。

PET 和 PA66 都有各自的优点和使用范围, 通过共混可望得到同时兼有二者优良性能的共混材料, 但因二者相容性很差, 单纯的熔融共混产物的主要力学性能 (拉伸强度、伸长和冲击强度) 比纯聚合物还低^[1, 2]。在熔融状态下可发生酯-酰胺交换反应^[3-8], 产生嵌段共聚物作为增容剂, 对 PET/PA66 共混物的相容性有所改善。本文采用不同的共混方式—溶液法、熔融法 I (简单机械共混) 和熔融法 II (存在酯-酰胺交换反应) 将 PET 与 PA66 进行共混, 研究了 PET/PA66 共混体系的流变性能、形态结构以及二者之间的关系, 并对 PET 与 PA66 在 TsOH 催化剂作用下的酯-酰胺交换反应和 PET/PA66 共混体系的相容性作了一定的探讨。

实 验 部 分

1. 聚合体原料

PET 切片, $[\eta] = 0.62$, 燕山石化厂产品, 135℃ 高真空干燥 12 小时后使用。

PA66 切粒 河南平顶山帘子布厂纺丝废料, 105℃ 高真空干燥 12 小时后使用。

2. 共混物的制备

(1) 溶液法共混 干燥后的 PET 切片和 PA66 切粒以 90/10、75/25、50/50、25/75 和 10/90 的重量比。温度 160℃, 在三颈瓶内使 PA66 切粒溶于苯甲醇中, 待

* 1992 年 2 月 18 日收到; ** 现在武汉化工学院化工系

图1—3 分别为 PET 和共混物的 NMR 谱图,其共混物的制备条件如表 1 所示.

Tab.1 Manufacturing condition and extent of reaction for blends at equal molecular number

Sample	TsOH (wt %)	T (°C)	t (min)	Y (%)
1	0.2	265	15	0
2	0.2	295	15	2.3
3	0.2	295	25	3.6

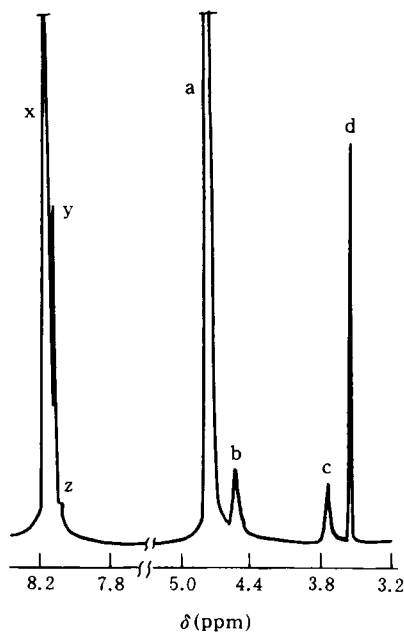


Fig.1 400.13 MHz ^1H -NMR spectra of PET chip

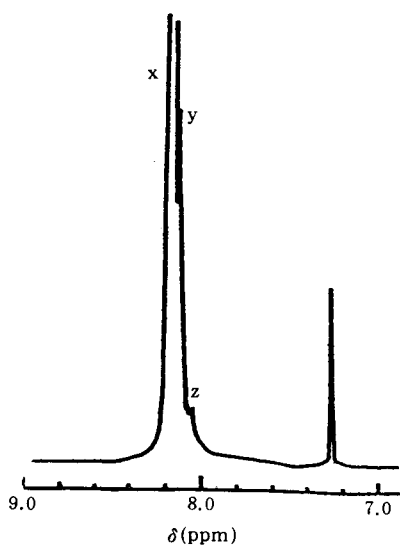


Fig.2 400.13 MHz ^1H -NMR spectra of No.1 blend at 265 °C, 15min

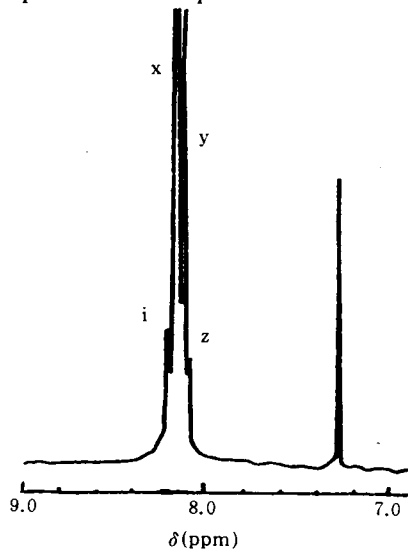


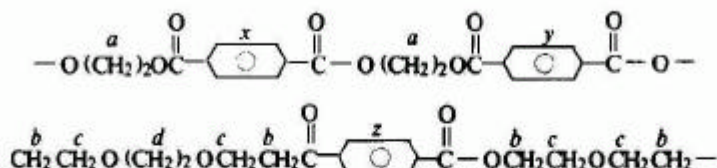
Fig.3 400.13 MHz ^1H -NMR spectra of No.2 blend at 295 °C, 15min

反应程度由下式计算得出

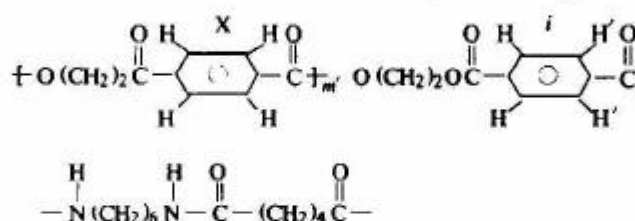
$$Y = \frac{I_i}{\sum_j I_j} \times 100\% \quad (j = i, x, y, z)$$

式中 I 为峰的积分值.

图 1 中各峰对应下式:



当 PET 与 PA66 发生酯-酰胺交换反应后, 在 ^1H NMR 谱中会增加一个芳香质子峰 (i). 图 3 中 i 峰对应下式:



根据 i 峰可以表征是否存在酯-酰胺交换反应, 由 i 峰的峰强可以计算反应的反应程度. 显然, 熔融法 II 共混物存在酯-酰胺交换反应.

2. 形态结构分析

图 4、5、6 分别为溶液法、熔融法 I 和熔融法 II 共混物断面的 SEM 照片. 熔融法 I 共混物, PA66 以球形粒子分散在 PET 连续相中, 粒径分布不均匀 (图 5), PA66 为 10—25% 时, 粒径可达 10—30 μm . 溶液共混明显地改善了组分的分散状态, 提

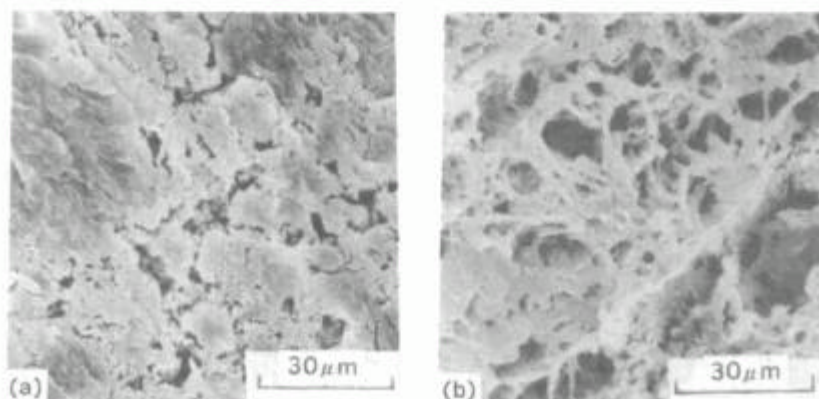


Fig.4 Sectional SEM photographs of blends with mixing of solution
(a) PET/PA66 = 75/25 (b) PET/PA66 = 50/50

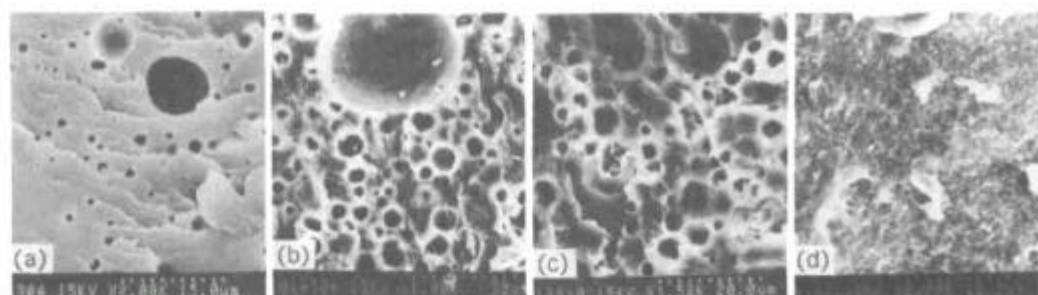


Fig.5 Sectional SEM photographs of blends with melt I

(a) PET/PA66 = 90/10 (b) PET/PA66 = 75/25 (c) PET/PA66 = 50/50 (d) PET/PA66 = 25/75

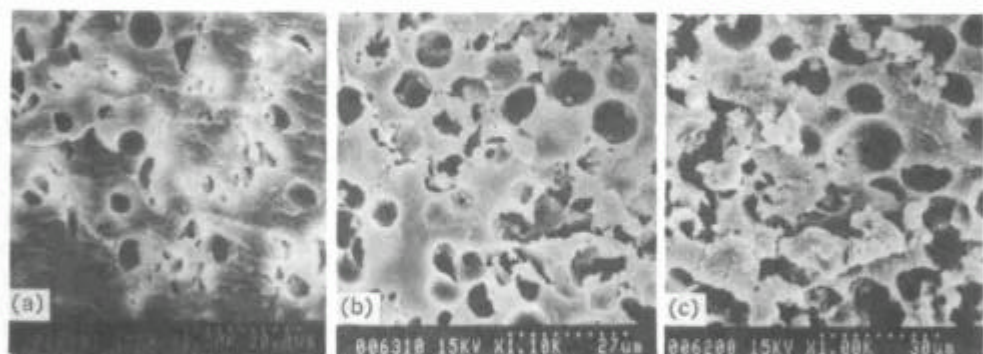


Fig.6 Sectional SEM photographs of blends with melt II

(a) PET/PA66 = 75/25 (b) PET/PA66 = 50/50 (c) PET/PA66 = 46/54 (Equal Molecular Number)

高了分散相的分散度(图4)。熔融法 II (图6) PA66 圆球状粒子较为均匀地分散在 PET 连续相中, 粒径分布在 $9\mu\text{m}$ 左右, 并且在 PA66 与 PET 相界面之间形成了一些粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的细小粒子, 作者认为这些细小粒子是由于 PET 与 PA66 在 TsOH 催化下发生酯-酰胺交换反应所生成的 PET-PA66 嵌段共聚物, 它使 PET 相与 PA66 相之间的相互作用发生变化, 使分散相分散均匀, 分散度提高。

3.DSC 分析

图 7、8、9 分别为溶液法、熔融法 I 和熔融法 II 共混物(包括纯组分)的 DSC 曲线, 不同组分的共混物和纯组分的熔点 T_m 、熔融热焓 ΔH_m 见表 2。由表 2 可见, 随 PA66 含量增加, 共混物 T_m 和 ΔH_m 呈增高趋势, 共混方式不同, 其 T_m 和 ΔH_m 不同。熔融法 II 由于在 PET 和 PA66 之间发生了酯-酰胺交换反应, 生成嵌段共聚物而导致 T_m 降低, 这和 Kimura^[10]、Pillon^[11] 对 PA、双酚 A 与对苯二甲酸及邻苯二甲酸共聚物的研究结果相类似。熔融法 I 和溶液法对各组成的分子结构, 分子量及其分布影响不大。另外, 由于熔融法 II 共混物中有聚酯-聚酰胺嵌段共聚物存在, 使两相界面能减小, 提高了相容性。

Tab.2 Melt point (T_m) and melt enthalpy (ΔH_m)

Component PET/PA66		100/0*	90/10	75/25	50/50	25/75	10/90	0/100*
T_m (K)	Mixing of solution	515.51	514.15	514.63	524.75	522.54	515.88	524.08
	Melt I	515.51	522.24	514.41	517.63	520.37	523.09	524.68
	Melt II	515.51	514.47	510.38	514.49	514.02	519.92	524.08
ΔH_m $\times 10^{-4}$ (J/Kg K)	Mixing of solution	3.827	4.363	5.192	7.264	7.829	5.686	5.116
	Melt I	3.827	3.215	3.605	4.149	4.949	4.999	5.116
	Melt II	3.827	2.981	4.162	3.278	5.460	5.539	5.116

* Different heat history

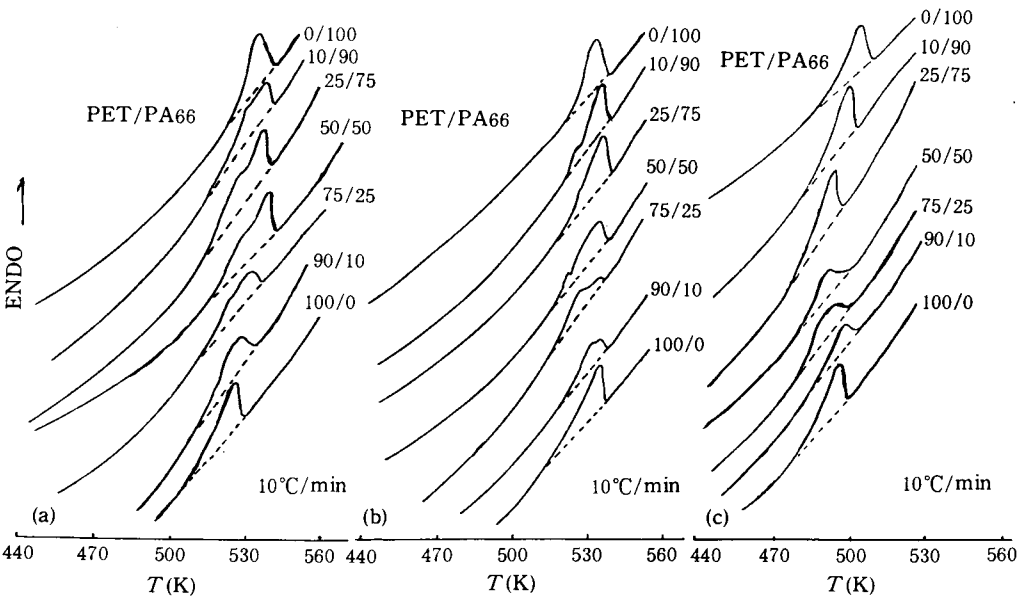


Fig.7 DSC curves of blends
(a) with mixing of solution ; (b) with melt I ; (c) with melt II

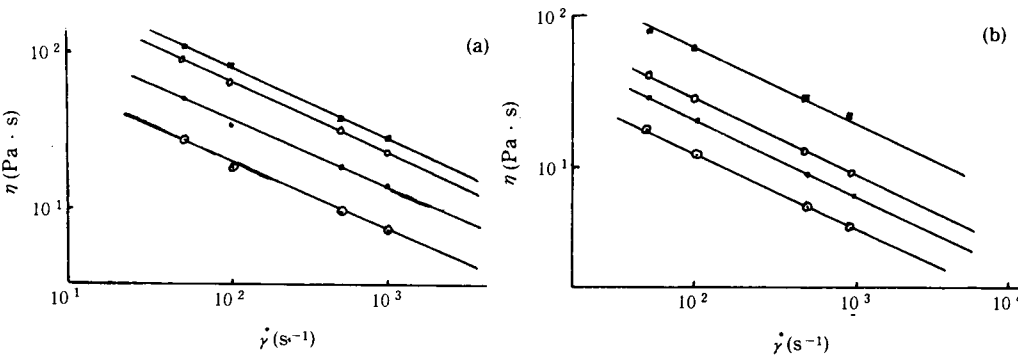


Fig.8 Viscosity versus shear stress for blends with mixing of solution at 260 °C(a), 270 °C(b)
● PET/PA66=90/10 ; ◐ PET/PA66=75/25 ; ○ PET/PA66=50/50 ; ■ PET/PA66=25/75

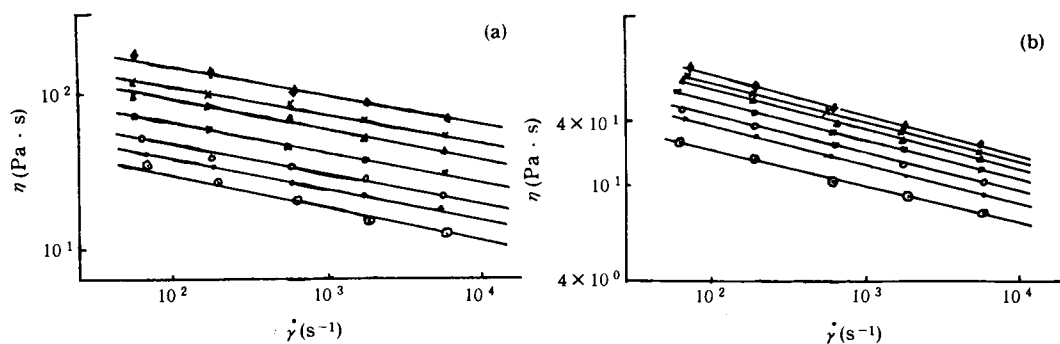


Fig.9 Viscosity versus shear stress for blends with melt I at 260 °C (a), 270 °C (b)

◆ PA66×PET; ● PET/PA66=90/10; ○ PET/PA66=75/25; ○ PET/PA66=50/50;
■ PET/PA66=25/75; ▲ PET/PA66=10/90

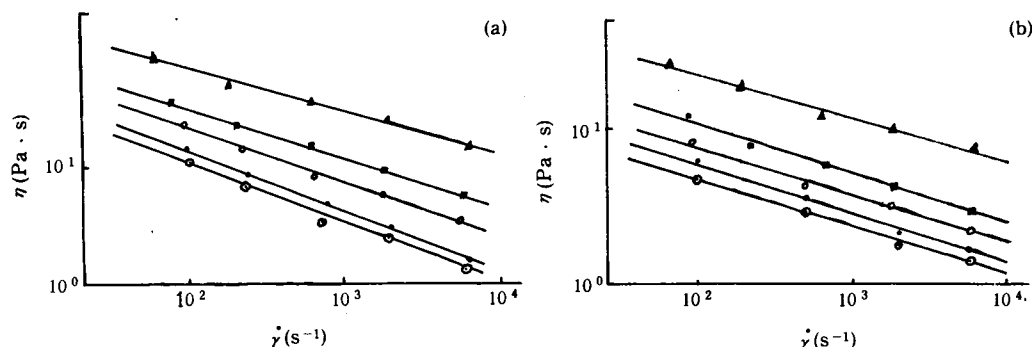


Fig.10 Viscosity versus shear stress for blends with melt II at 260 °C (a), 270 °C (b)

● PET/PA66=90/10; ○ PET/PA66=75/25; ○ PET/PA66=50/50;
■ PET/PA66=25/75; ▲ PET/PA66=10/90

4. 流变性能研究

图 8、9、10 分别为溶液法、熔融法 I 和熔融法 II 共混物在 260 °C 和 270 °C 下的流变曲线。

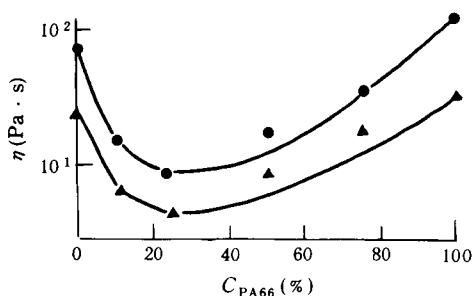


Fig.11 Viscosity versus blending ratio for blends with mixing of solution

● 260 °C, $\dot{\gamma}=10^3$ s⁻¹; ▲ 270 °C, $\dot{\gamma}=10^3$ s⁻¹

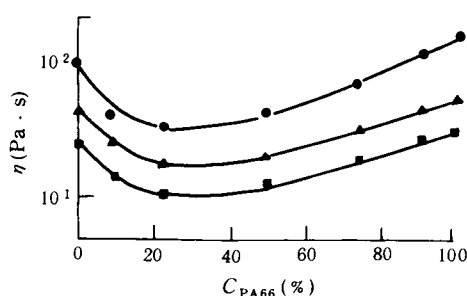


Fig.12 Viscosity versus blending ratio for blends with melt I

● 260 °C, $\dot{\gamma}=10^2$ s⁻¹; ▲ 270 °C, $\dot{\gamma}=10^2$ s⁻¹;
■ 270 °C, $\dot{\gamma}=10^3$ s⁻¹

由图可见, 在 260 °C 和 270 °C 下, 从纯 PET 到纯 PA66, 包括各种方法制得的不同配比的 PET/PA66 共混体的表观粘度均随着剪切速率的增大而变小, 表现出切力变稀行为, 并且可用幂律方程描述. 因组成及共混工艺的不同, 其表观粘度对剪切速率的依赖性也有一定的差异, 这与纯组分的流变特性、共混物的形态结构和相界面特征有着直接的关系.

图 11、12、13 分别为溶液法、熔融法 I 和熔融法 II 共混物在 260 °C 和 270 °C 下的表观粘度和共混组成的关系.

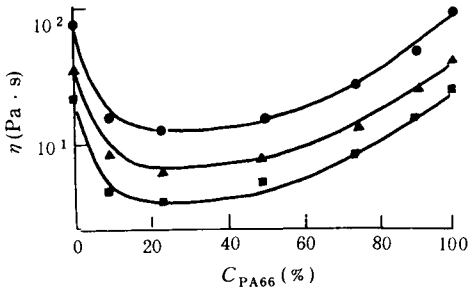


Fig.13 Viscosity versus blending ratio for blends with melt I

● 260 °C, $\dot{\gamma} = 10^2 \text{ s}^{-1}$; ▲ 270 °C, $\dot{\gamma} = 10^2 \text{ s}^{-1}$;
■ 270 °C, $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$

从图 11、12、13 可以看出三种共混方式所得的共混物均表现出负偏差行为. 当加入 PA66 时, 共混体的表观粘度显著下降, 并且当 PA66 为 25% (wt) 左右时, 负偏差最大, 表观粘度出现最小值. 然后随 PA66 含量的增加, 共混体的表观粘度逐渐增加. 上图也可看出在不同的剪切速率和不同的温度下, 表观粘度随共混组成的变化趋势相同.

Han 认为在两相体系中, 分散相粒子的变形和相互作用与体系粘度值的偏差以及极小(大)值有着紧密的关系^[9].

作者认为: 溶液法、熔融法 I 和熔融法 II 共混物由于其形态结构、界面特征的不同, 因而导致共混体流变性能的差异. 即: 共混体的流动行为与两相的粘性比、弹性比、分散状态和分散度、形态结构和界面特征有直接的关系.

参 考 文 献

- [1] Kamal M. R., Sahto M. A., *Polym. Eng. Sci.*, **1982**, 22 (17), 1127
- [2] Kamal M. R., Sahto M. A., *Polym. Eng. Sci.*, **1983**, 23 (11), 637
- [3] Firestone Tire, Rubber Co., *Neth. Pat.*, 6410530, **1965**, 3, 20pp
- [4] Toyo Rayon Co. Ltd., *Brit. Pat.*, 1141118, **1969**, 1, 18pp
- [5] Obazaki K., Nakagawa T., *Japan Pat.*, 11669, 1969, 5, 6pp
- [6] 清造刚, 高分子化学 (日), **1971**, 28 (312), 302
- [7] Martins J. G., Ashley K. F., *Ger. Offen.*, 2129476, **1971**, 12, 29pp
- [8] Inoshita K., Terakawa M., *Japan Pat.*, 28916, **1972**, 7, 3pp
- [9] Han C. D., 聚合物加工流变学, 科学出版社, 北京, **1985**, 439 pp
- [10] Kimura M., Porter R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1983**, 21, 367
- [11] Pillon L., Z., Utracki L. A., *Polym. Process Eng.*, **1986**, 4, 375

ESTER-AMIDE EXCHANGE REACTION AND ITS INFLUENCE TO MORPHOLOGY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PET/PA66 POLYBLENDS

LI Ruixia, XIE Xiaolin, XIE Xinguang, WU Dacheng

(Textile College, Chengdu University of Sci. & Tech., Chengdu, 610065)

ABSTRACT

In this work three kinds of polyethylene terephthalate/polyamide 66 (PET/PA66) blends are prepared by means of different ways, i.e., by mixing of solution, melt I (simply mechanical) and melt II (including ester-amide exchange reaction), respectively. The morphology and rheological properties of these blends are investigated. Especially, it is stressed that the influence of the ester-amide exchange reaction under the catalysis of terephthalic acid to the compatibility of PET and PA66 in blends.

Key words Ester-amide exchange reaction, Polyethylene terephthalate/polyamide 66 blend, Block copolymer of polyester/polyamide, Morphology at interphase