

· 研究简报 ·

聚酰胺 / 聚醚砜共混物双连续相的形成*

卜文胜 曾继军 何嘉松**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 共混物, 两相共连续

两相共连续指组成二元不相容聚合物共混物的两相完全连续, 是一种特殊的形态结构. 这种结构对共混物的物理机械性能诸如渗透性等有很大的影响. 由于表征困难, 对这种形态的了解还很少, Jordhamo 等^[1]曾提出一个半经验公式将两相粘度比和双连续相组成联系起来:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\Phi_2}{\Phi_1} = 1$$

式中 η_1 , η_2 分别为组成二元不相容共混物各相的粘度, Φ_1 , Φ_2 则是各相对应的体积分数. 有一些结果^[2]并不符合该方程.

本文对共混体系聚酰胺 6 / 聚醚砜(PA / PES)进行了研究, 建立了确定双连续相的一种方法, 探讨了双连续相的形成随组成及共混时间的变化规律.

1 材料

聚酰胺 6(PA)由黑龙江尼龙厂生产, 相对粘度 2.6 ~ 2.9. 聚醚砜(PES)由吉林大学提供, 特性粘数是 0.38 dl / g.

2 共混

聚合物共混在 Haake Rheomix 600 密炼机中进行. 在共混之前, 所有聚合物在 120℃ 真空烘箱中烘干至少 8 h. 密炼机转子转速 50 转 / min. 混合过程中, 在不同共混时间取样. 每次取样时停机, 很快升起活塞, 从转子附近快速取一小团样. 为避免降解, 聚合物最长共混时间不超过 25 min.

3 流变测试

流变测量是在共混温度下于 Goettfert Rheograph 2001 毛细管流变仪上进行的. 毛细管直径 1 mm, 长径比 30. 选取剪切速率 57.6 s^{-1} (接近转子转速 50 转 / min) 下的粘度: PA 是 $3.532 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, PES 是 $1.270 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 两者粘度比是 0.03.

4 形态表征

采用选择溶解法观察共混物中每一相的形态. 选能够完全溶解一个组分而对另一组分没有影响的溶剂进行实验. 用 N,N-二甲基甲酰胺溶解 PES, 甲酸溶解 PA. 实验过程为: 将一块试样称重之后分别溶于相应溶剂, 24 h 后如果试样保持原样没碎, 倒掉溶液再加入新鲜溶剂, 重复上述过程三次足以分离两组分. 从溶剂中取出试样剩余部分,

* 1995-11-18 收稿; 1996-06-06 修回; ** 通讯联系人

干燥称重, 然后用电子显微镜观察. 如果溶液中散布有小块或试样完全变形(如塌陷, 呈海绵状), 用离心机分离溶液和残余固体, 倒掉溶液, 加入新鲜溶剂; 再重复两次这个过程^[3]. 最后取很小一点试样直接放在扫描电镜载物台上, 挥发去溶剂, 喷金观察. 称重结果的分析方法见表 1. 显微观察用 HITACHI S-530 型扫描电子显微镜.

Tab.1 Determination of phase morphology in A/B blends from dissolution test after dissolving B

State of remaining phase (A) compared with the original sample		Morphology of two phases	
Shape	W_r	A	B
no change	$W_r > W_o$	continuous	dispersed or partly continuous
no change	$W_r = W_o$	continuous	continuous
no change with a little powder	$W_r < W_o$	mostly continuous	continuous
spongy or powdery	could not be weighed	dispersed	continuous

Notes: 1. W_r : the weight percentage of the remaining phase after extraction;

2. W_o : the original weight percentage of the phase A

5 PA/PES 共混物的形态变化

图 1 是 PA/PES(45/55) 共混物抽提去 PES 后的 PA 相和抽提去 PA 后的 PES 相的典型形态, 一个试样的两张照片反映出试样中两相的形态. 混合 2 min, PA 相连续, 中间夹有相互贯通的孔洞(图 1a); PES 相也连续, 但由细颈连接的椭球网构成, 似处于即将断开的边缘状态(图 1d). 共混 10 min 和 21 min 之后分别呈椭球(图 1e)和球状(图 1f)的 PES 相, 与 PA 相中的椭球空洞(图 1b)及球形空洞(图 1c)一一对应, 说明本文所

Tab.2 The state of the remaining phase in PA/PES blends of different compositions after different time of mixing

Composition (W/W) (PA/PES)		30/70	40/60	42.5/57.5	45/55	50/50	60/40
Time (min)							
PA	2	c	c	c	c	c	c
		(29.4)	(44.1)	(40.5)	(49.1)		
	10	c+d	c ⁻	c ⁻	c	c	c
			(32.1)	(36.1)	(47.4)		
	21	d	c ⁻	c ⁻	c	c	c
			(29.5)	(27.6)	(59.5)		
PES	2	c	c	c	c	d	d
			(55.5)	(59.0)	(54.2)		
	10	c	c	c	c+d	d	d
			(61.0)	(58.9)			
	21	c	c	c	d	d	d
			(61.6)	(58.7)			

Notes: 1. d: dispersed c: continuous c+d: partly continuous and dispersed c⁻: mainly continuous

2. Numbers in parentheses are measured weight percentages of the remaining component

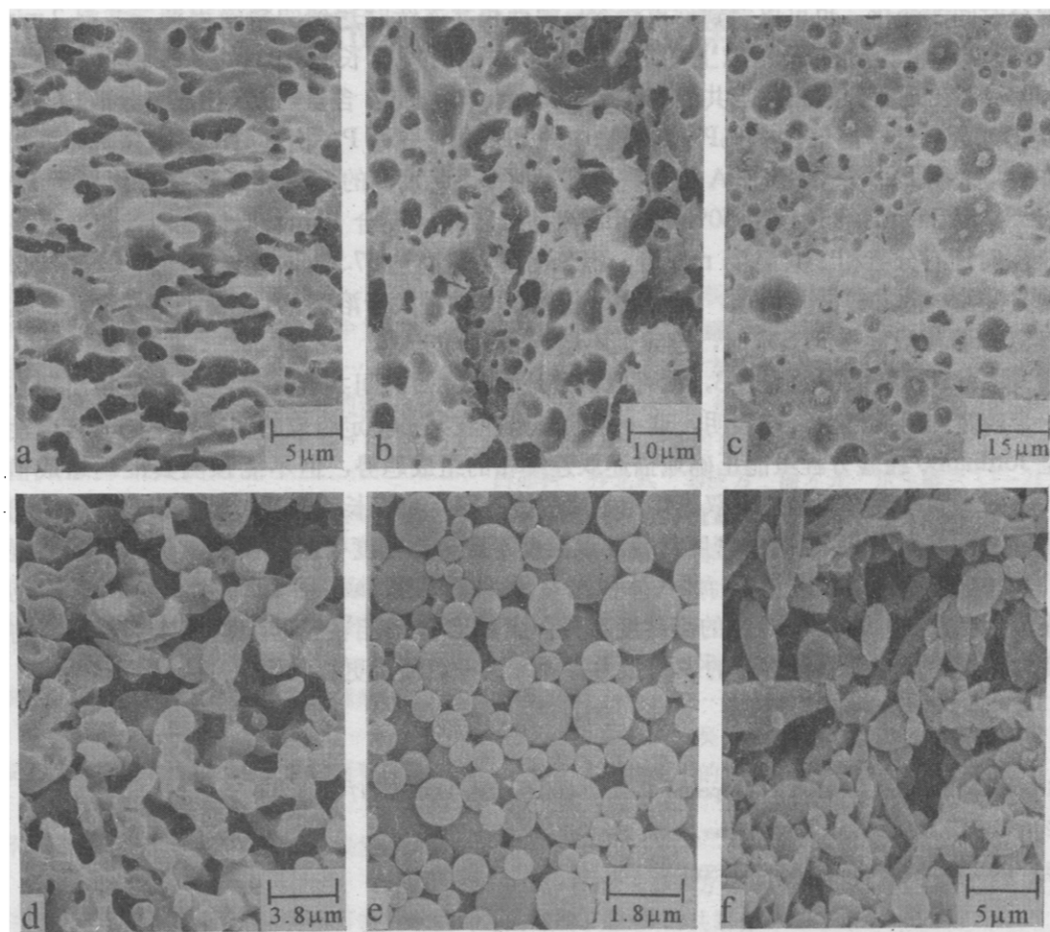


Fig.1 SEM micrographs of remaining phases in PA /PES (45 /55) after extraction of the other phase

Numbers in the first row denote sampling time in minutes

a, b, c: PA; d, e, f: PES; a, d: 2 min; b, e: 10 min; c, f: 21 min

Tab.3 The state of the remaining phase in PA /PES blends of different compositions after different time of mixing

Composition (w /w) (PA /PES)		15 /85	30 /70	40 /60	42.5 /57.5	45 /55	50 /50	60 /40	70 /30
Time (min)	2	d	c	c	c	c	d	d	d
	10	d	c+d	c ⁻	c	c+d	d	d	d
	21	d	d	c ⁻	c	d	d	d	d
		PA phase (PES dissolved)			PES phase (PA dissolved)				

Note: d: dispersed α continuous c+d: partly continuous and dispersed c⁻: mainly continuous

采用的选择溶解法可以用于研究不相容二元共混物的两相共连续。

表 2 是选择溶解称重法得到的结果。从表中可以看出 PA /PES 共混物形态随组成及

混合时间的变化,也可以看到称重法在反映两相共连续时达到的精确程度.共混 2 min 取样,PA 相含量在 30% 以上都是连续的;共混时间延长到 10 min,PA 相含量较低(30%)时出现有分散相;当共混时间增至 21 min 时,30% 含量的 PA 相成为分散相;共混 21 min 后选择溶解含 45%PA 共混物中的 PES 相,剩余 PA 相重量比例比起始时高出许多,表明 PES 分散相被 PA 相包裹后难于抽提.粘度高的 PES 相,形态变化异于 PA 相.共混 2 min,含量低于 50% 的 PES 相是分散相;混合 10 min 取样,PES 相含量在 55% 时还有分散相;共混 21 min 后,PES 相在含量高达 57.5% 时才连续.含 PES57.5% 的共混物,随共混时间增加,剩余 PES 相重量分数稍大于溶解 PA 之前的初始含量.这表明 PES 相浓度在 57.5% 时,连续性不随混合时间变化.

将表 2 的结果归纳为表 3,就可以清楚地看出,短时间共混之后,双连续相出现在一个较宽的组成范围.这表明,这一现象与出现在某一特定组成的相反转不同.这可能是 Jordhamo 经验方程虽能正确地描述双连续相的组成趋势,但不能预测其准确组成值的原因.随共混时间增加,双连续相组成范围变窄,足够长时间后,将变得只有一个组成值.考虑到用 25 °C 时的密度代替共混温度下聚合物密度引起的误差,PA / PES 共混 21 min 双连续相组成应是 50 / 50 (体积比).此外,从图 1a 与图 1d 看到,PA 与 PES 的连续相有差异,这与 PES 相的高粘度有关;而 PES 分散相在长时间共混之后,最终将变为球形,又与各组分熔体的表面张力有关.这一点值得更深入研究.

参 考 文 献

- [1] Jordhamo G M, Manson J A, Sperling L H. *Polym Eng Sci*, 1986, 8: 517
- [2] Favis B D, Chahfoux J P. *Polymer*, 1988, 29: 1761
- [3] He J, Bu W. *Polymer*, 1994, 35: 5061

CO-PHASE CONTINUITY IN PA / PES BLENDS

BU Wensheng, ZENG Jijun, HE Jiasong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The morphology development in blends of polyamide 6 / polyethersulfone (PA / PES) has been investigated. These blends were melt blended with different compositions and for different mixing time. Based on macroscopic quantitative characterization and microscopic observation, a procedure for determining the state of co-phase continuity was set up and the relationship among co-phase continuity, composition, and blending time was investigated.

Key words Blends, Co-phase continuity