

研究简报

聚砒-尼龙 6 嵌段共聚体的溶液性质及其与聚砒、尼龙 6 均聚物的相容性的研究*

丁有骏 林霞 邓卓

(北京大学化学系)

我们曾在前二篇文章中^[1,2]指出非晶型双酚 A 聚砒(以下用 B 表示)与结晶形尼龙 6(以下用 N 表示)经共混得到的共混物很脆,而聚砒-尼龙 6 嵌段共聚物(以下用 B-N 和 N-B-N 表示)却具有较 B 或 N 更优的耐溶剂性和耐水性,但是嵌段共聚物中 B 组分含量不能超过 25%^[1,3],这样就限制了材料的使用范围,然而由于 B-N(或 N-B-N)在同一分子主链上含有两种性质不同的组分,它有可能成为性质不同的两种均聚物的相容剂或是两种互不相容的小分子液体的乳化剂。为此,我们研究了 B-N(或 N-B-N)嵌段共聚物的溶液性质及其与 B、N 的相容性,初步证明了上述推想。

乳液稳定性试验

将嵌段共聚物按 1% 量溶于不同比例的甲酸-氯仿混合体系中,室温溶解完全后激烈振荡摇匀、静置、同时计算时间,观察并记录何时出现相分离。同上法将不同组成的嵌段共聚物按 1% 量溶入 1:1 的甲酸-氯仿混合液中,待溶解完全摇匀后观察相分离出现的时间。将上述 1% 的嵌段共聚物的甲酸-氯仿溶液,放入乌氏粘度计中在 18°C 下测定其流经毛细管的时间。

比浓粘度的测定

将嵌段共聚物经氯仿萃取后,分别用甲酸、邻氯酚作溶剂配成 0.2 克/100 毫升浓度的

表 1 嵌段共聚体在不同溶剂中的粘度

编号	溶 剂	邻 氯 酚	甲 酸
	粘 度 值		
821011		1.22	0.90
821012		1.20	1.00
821013		1.44	1.11
821014		1.20	1.01
821015		1.28	1.20
821016		1.46	0.90
821019		1.54	0.80
821020		1.33	1.04

* 1983 年 7 月 4 日收到。

溶液在 25℃ 恒温水槽中用乌氏粘度计测定,按照 $\eta_{sp}/C = (t - t_0)/t_0 \cdot C$ 计算比浓粘度。

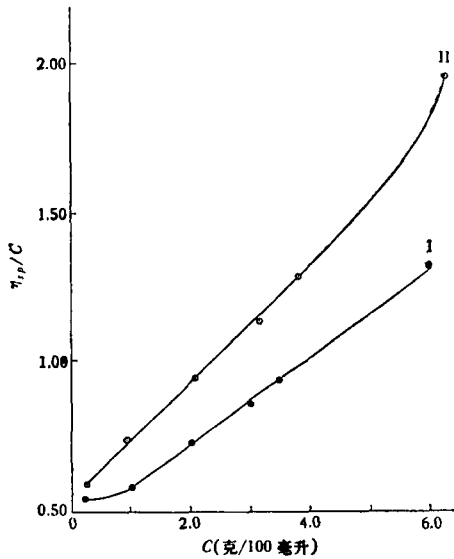


图1 不同溶剂中 $\eta_{sp}/C - C$ 对应图
溶剂: I 为甲酸; II 为邻氯酚;
821123 ($R.V_{PSF} \approx 0.26, PSF\% = 5\%$)

分子链溶于其中都会因溶剂化作用而呈现出较伸展的状态,所以溶液是均匀而透明的;而甲酸只是N链段的良溶剂,B链段在其中比较卷曲,虽然它也分散在甲酸中,只是由于分子中N链段溶解的结果。所以在甲酸溶液中不同链中的B链段可能敛集在一起形成某种高次结构——一个不溶的区域,使整个体系不均匀,有比较明显的溶质密度的涨落,B链段的敛集区就成为光的散射“质点”,使溶液呈白浊状态。所以在图1中当C较小时(≥ 1.0 克/100毫升),共聚物-甲酸体系的比浓粘度明显升高,白浊现象也开始出现,且随着浓度增大白浊程度明显增高。但在邻氯酚-共聚物体系中当C较大时(~ 5.0 克/100毫升)才观察到粘度剧增的现象,说明N-B(或N-B-N)链的伸展状态(溶剂化作用较好)使它需要较高的浓度时才能产生高分子链之间的物理连接(另一种高次结构)。参考 Cerasa^[5] 的关于共聚物的一次结构形态模型,我们将共聚物在溶液中的可能的分子形态示如图2。由图2可见嵌段共聚物之所以在甲酸中呈白浊状态是因为出

形态观察

偏光显微镜(PM)观察:在载玻片上制得嵌段共聚物、两种均聚物以及共聚物与均聚物的混合物和两种均聚物的混合物等各种薄膜后在西德产品 Leitz 偏光显微镜下观察其形态。

扫描电镜(SEM)观察:将嵌段共聚物、均聚物、共聚物与均聚物的混合物和两种均聚物的混合物用溶液法制得薄膜后在日本产品 3SC 扫描电镜下观察其表面结构。

实验结果表明,B-N(或N-B-N)嵌段共聚物链在不同溶剂中有不同的形态。我们分别用邻氯酚和甲酸作溶剂测定了一系列共聚物的比浓粘度以及不同浓度下的粘度(表1、图1)。

表1、图1表明相同的共聚物在邻氯酚中的粘度都比在甲酸中的大。显然是与共聚体在两种溶剂中具有的不同形态有关。由于邻氯酚是B与N的良溶剂,因此整个B-N(或N-B-N)

N-B(双嵌段) N-B-N(三嵌段)

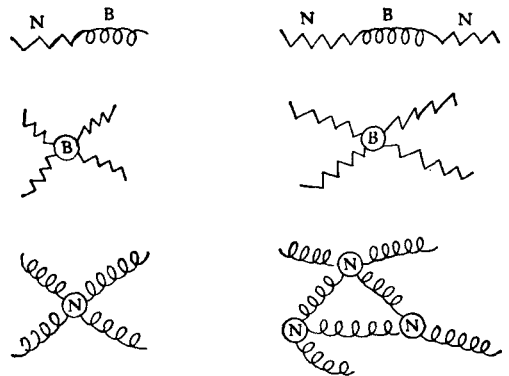


图2 嵌段共聚物在溶液中的可能的分子形态

1. 对 N、B 两链段均为良溶剂
2. 对 N 为良、对 B 为不良溶剂
3. 对 B 为良、对 N 为不良溶剂

可能的分子形态示如图2。由图2可见嵌段共聚物之所以在甲酸中呈白浊状态是因为出

现了图 2-2 所示的星形胶束状态。而且当聚合物浓度增大时粘度很快变大是由于在浓度较高时伸展的链段互相联结而形成这种高次结构。

从实验中可看出,嵌段共聚物能使不互溶的甲酸-氯仿(或二氯甲烷、氯苯)等体系生成乳浊液,乳浊液的稳定性(由刚出现相分离时间的长短表征)与混合溶剂的比例和共聚物的组成有关,见图 3、4。

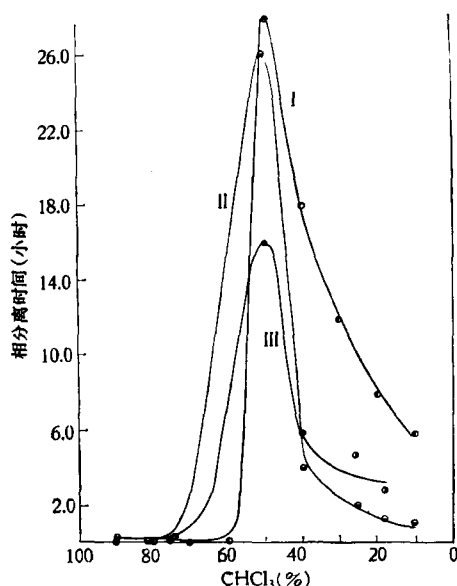


图 3 不同溶剂配比与相分离时间的对应关系
I. 821123 II. 821120 III. 821122;
室温。

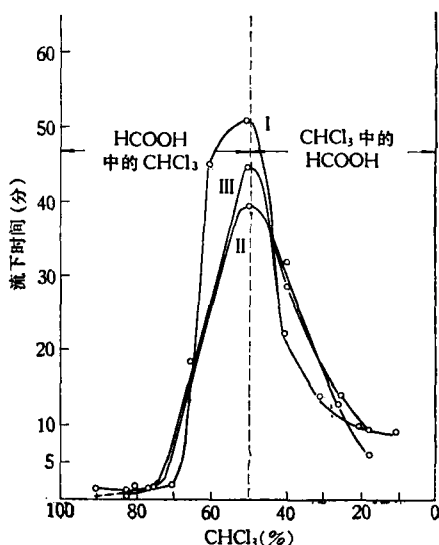


图 4 含有 1% PSF-N6 嵌段共聚物的
CHCl₃-HCOOH 乳浊液的粘度
I. 821123 (浓度 2%, 含 B5%, $B_{RV} = 0.26$)
II. 821120 (浓度 2%, 含 B10%, $B_{RV} = 0.26$)
III. 821122 (浓度 1%, 含 B20%, $B_{RV} = 0.26$)

由图 3 可见对于几种组成不同的共聚物,它与甲酸-氯仿形成的乳浊液的稳定性最大值都出现在氯仿含量为 50% 附近。同时,从测定各种共聚物在不同比例的甲酸-氯仿中的乳浊液的粘度发现:粘度最大值也出现在氯仿含量约 50% 附近(图 4)。图 3 与图 4 都表明,在组成比例为 1:1 的混合溶剂体系中,共聚物分子链中 N, B 两个链段都采取最伸展的构象,因此,乳浊液具有最大的稳定性和最大的粘度。

实验表明 PSF-N6 嵌段共聚物的组成对乳液稳定性亦有明显的影响,当共聚物中 B 链段组成为 5% 时乳液稳定性迅速增大,这可能与溶剂化效应有关,因为在 5% 时,对 N-B (或 N-B-N) 分子链中相亲和部分 (B-CHCl₃, N-HCOOH) 有足够的溶剂化效应。

对照试验表明, B 只溶于氯仿、氯苯、二氯甲烷中而 N 只溶于甲酸中,当将两者的均聚物溶液混合一起时,不仅不出现乳化现象而且是分为两层并都是透明溶液。

嵌段共聚物能使不相混合的 B、N 两种均聚物溶液很好的相混合生成乳状液,说明共聚物体现了相溶剂的作用。我们用 PM、SEM 分别观察了共聚物、两种均聚物的混合物,共聚物与均聚物的混合物以及均聚物的薄膜的形态,见图 5、6。由图 5 可见,(a) 与 (c) 是 N 与 B 两种均聚物的 PM 图,表明 N 具有很完整的球晶结构而 B 是非晶型结构。(b)

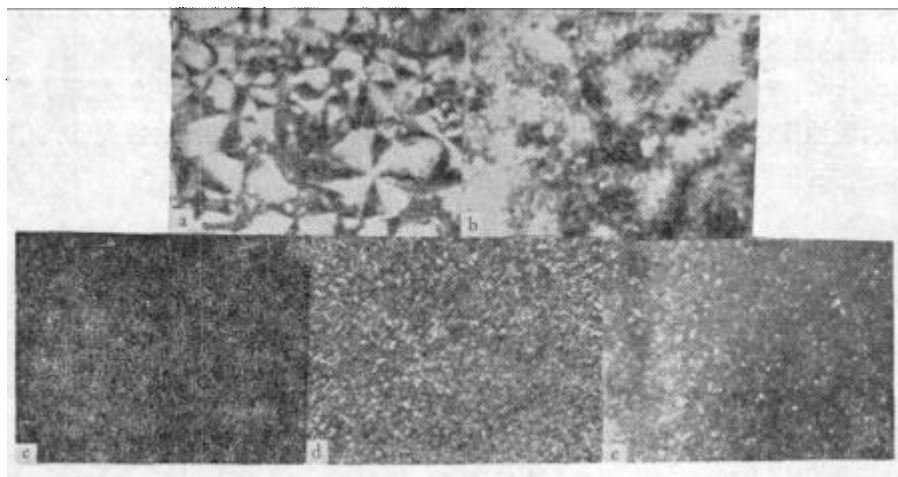
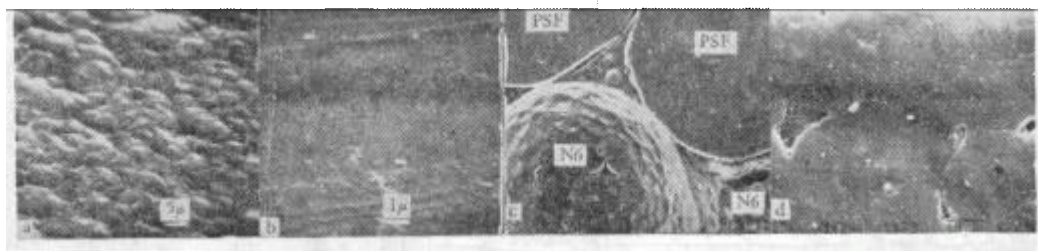
图5 均聚物、嵌段共聚物与共混物的 PM 图 ($\times 400$ 倍)

图6 均聚物、共聚物与共混物的 SEM 图

是 B + N 的共混物图,其中亮处是 N 结晶,暗处是 B 非晶形部分,(b)说明 N 与 B 混合极差,有明显的相分离而且还可看到 N 球晶。(d)是 N-B (或 N-B-N) 嵌段共聚物图,可见亮与暗分布的很均匀,只是 N 球晶因 B 链段的引入而破坏成很小的晶粒。(e)是共聚物与两种均聚物的混合物。比较(c)和(b)可以发现晶形的 N 与非晶形的 B 因 N-B (或 N-B-N) 的加入而混合比较均匀,说明共聚物发挥了相溶剂的作用。这种情况也从 SEM 图中得到了证实。如图 6(a)、(b) 分别是 N、B 的 SEM 图,B 的表面是平整的而 N 的表面是凹凸不平的“丘陵状”(c)是 B + N 共混膜的 SEM 图,可见 B 与 N 之间界限分明,说明混合不好,(d)是 B-N (或 N-B-N) 共聚物与 B 的共混膜,可见表面较(c)混合均匀。以上是在不同溶剂中共混的情况。我们还将 N、B、N-B (或 N-B-N) 分别溶在共同的良溶剂邻氯酚中,发现当 N 与 B 的浓度较稀时不出反混浊现象,而在浓的 B-邻氯酚溶液与 N-邻氯酚溶液混合后仍然出现反混合现象并分离二相,如同水和油的反混合现象一样。但是,当将 N-B (或 N-B-N) 加入后发现分层现象消失而形成一个新的均相溶液。

致谢 本文在完成过程中得到冯新德教授、蒋硕健、李历生、丘坤元三位副教授的帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 丁有骏、田希尚,“高分子通讯” 1980, (5), 297.
- [2] 邓卓、张燕、丁有骏、罗传秋,高分子通讯, 1984(4), 288.
- [3] McGrath, J. E., *J. Polym. Sci.*, 1971, A-1, 9, 3147.

- [4] McGrath, J. E., Rokeson, L. M., Matzner, M., *Polymer Preprints* (ACS) 1973, 14(2), 1032.
[5] Ceresa R. J., *J. Polym. Sci. C*, 1969, 26, 201.

STUDIES ON THE PROPERTIES OF SOLUTION OF POLYSULFONE-NYLON 6 BLOCK COPOLYMERS AND ITS COMPATIBILITIES WITH POLYSULFONE AND NYLON 6 HOMOPOLYMERS

Ding Youjun, Lin Xia and Deng Zhuo
(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The compatibilities of polysulfone (B)-nylon 6(N) block copolymers with the blend of homopolysulfone and homonylon 6 and the properties of the block copolymers and their blends in various solvents were studied.

The phenomenon that different viscosities and molecular conformation when the copolymers were dissolved in O-chlorophenol and in formic acid were observed. The B-N (or N-B-N) block copolymers can play a role of the emulsifier in these solvents pairs: formic acid-chloroform, formic acid-chlorobenzene and formic acid-dichloromethane. Stabilities of these emulsions depend on composition of copolymers (as emulsifiers) and the ratios of volume of these solvents pairs in each system. The presence of two phase in the B-N (or N-B-N) block copolymers were characterized by PM and SEM. The results show that B-N (or N-B-N) block copolymers can be a compatible agent for polymer-polymer systems and solvent-solvent systems.