

研究简报

聚砒-尼龙6嵌段共聚物结构的研究*

邓卓 张燕 丁有骏 罗传秋

(北京大学化学系)

以金属钠作催化剂合成的聚砒-尼龙6嵌段共聚物对尼龙6的吸水性有一定的改善^[1],而且可以作为聚砒与尼龙共混物的相容剂^[2,3],但共聚物中聚砒组分的含量都不超过25%^[3].这可能与共聚物的结构有关.近年来的工作表明:反相气相色谱法(IGC)是高分子结构分析的有用的工具之一^[4].我们试图用反相气相色谱法,通过观察嵌段共聚物

(固定相)与水(探针分子)的相互作用的色谱行为,并结合扫描电子显微镜(SEM)及偏光显微镜(PM)的实验结果,对共聚物本体及表面结构进行初步分析探讨.结果表明,这种共聚物是微相分离的,主要是尼龙6的结晶相和聚砒的无定形相.IGC的结果还表明,无定形区中聚砒组分及尼龙6组分的相容性也是不好的.聚砒组分的加入,降低了尼龙6的结晶性能,这与SEM及PM的观察结果相一致.此外我们还用IGC测定了水在尼龙6、聚砒及共聚物表面上的吸附热数值.

我们所用的样品皆由本实验室合成,使用前经纯化处理.其中的嵌段共聚物含聚砒16.8%(W/W),增比粘度 $R.V = 1.49$.所用的气相色谱仪为102GD,热导检测器,氮作载气,固定相/担体约为6%,水在固定相上的比保留体积 V_g 按通用的方法^[5]求得.扫描电镜系英国剑桥仪器公司的S4-10型.偏光显微镜为西德Leitz公司出品.SEM及

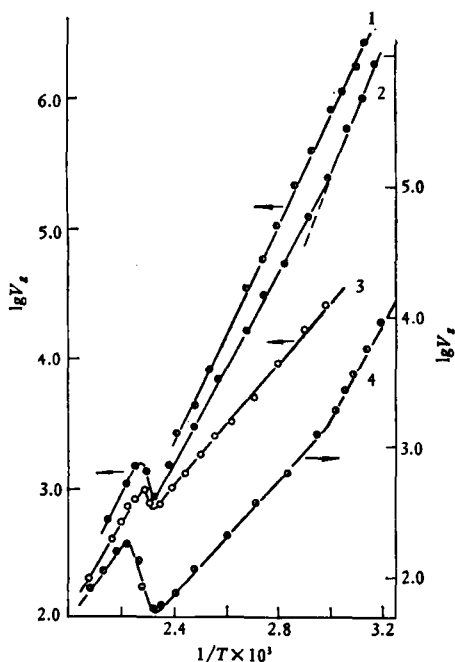


图1 聚合物-探针分子体系色谱保留图

1. 尼龙6-水 2. 共聚物-水 3. 聚砒-水
4. 共聚物-正辛烷

PM对聚合物的成膜方法及后处理与IGC相同.

我们分别以聚砒、尼龙6及聚砒-尼龙6嵌段共聚物为固定相,水为探针分子所得的色谱保留图($\ln V_g$ 对 $1/T$ 作图)如图1之曲线1、2及3.根据 V_g 和吸附热的关系^[6],可求得在 $T < T_g$ 时水在聚合物表面上的微分吸附热 $\Delta H_{\text{吸附}}$,其值列于表1.由于形成氢键,

* 1982年11月29日收到.

水-尼龙 6 体系的吸附热较大;嵌段共聚物的 $\Delta H_{\text{吸附}}$ 与尼龙 6 的较接近,可能是表面上尼龙 6 组分的相对量比聚砜多,且其对共聚物表面吸附水的贡献较大。

表 1 水在不同聚合物膜上的吸附热

聚 合 物	$-\Delta H_{\text{吸附}}$ (千卡/摩尔)	温度范围(°C)
聚 砜	4.62 ± 0.5	60—110
尼 龙 6	8.64 ± 0.5	30—55
共 聚 物	9.94 ± 0.5	30—55

从图 1 还可看到,在尼龙 6 的 T_g (40—52°C^[7]) 附近,曲线没有拐折,而嵌段共聚物在 59°C 附近出现拐折。Guillet 等^[8]曾提出,当固定相含量太低时,在高聚物的 T_g 附近也可能不出现拐折。但本实验所用固定相膜厚已超过 1000 埃,当高聚物发生玻璃化转变时,它与探针分子相互作用的变化应该能反映出来。不出现拐折的原因可能是尼龙 6 膜表面层的结晶度较高,探针分子难于穿透有序区,致使玻璃化转变不明显。扫描电镜图表明尼龙 6 薄膜表面布满晶粒(图 2),偏光显微镜图上可看到它能形成很好的球晶(图 3)。但是,以无定形结构为特征的聚砜链段的加入 ($MW = 6.9 \times 10^3$, 16.8%W/W),降低了尼龙 6 的结晶性能,存在较多的无定形的尼龙 6 链段,在尼龙 6 的 T_g 时,它们能为探针分子提供新的吸附点或扩散空间,因而使曲线出现拐折(图 1 曲线 2)。偏光显微镜图(图 4)表明共聚物中尼龙 6 球晶较小,且形状不规整,球晶之间存在着较大面积的无定形区域(暗

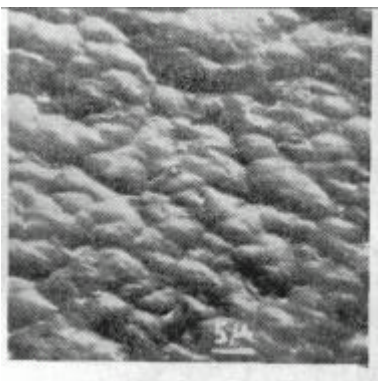


图 2 尼龙 6 的 SEM 图

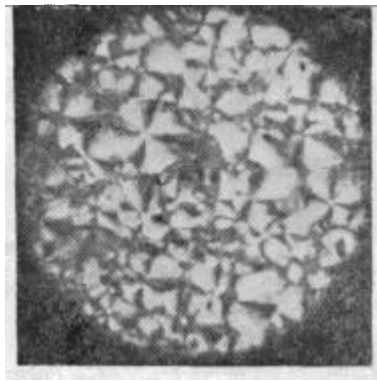


图 3 尼龙 6 薄膜在 PM 正交棱镜下的球晶(140 倍)

区)。从共聚物膜的扫描电镜图(图 5)上也可观察到表面上晶粒变小;晶粒之间为无定形区,其平滑的形貌与聚砜均聚物薄膜表面的 SEM 图十分类似。显然,在尼龙 6 玻璃化转变温度以上的 V_g 值随温度上升而下降的速率变慢,主要是由于这些无定形区域中尼龙 6 链段的贡献。但是图 1 曲线 2 在尼龙 6 的 T_g 附近没有呈现典型的 Z 形拐折。换言之,当 $T > T_g$ 时,探针分子在固定相本体内扩散的不平衡过程的温度区域很窄,在 $\ln V_g$ 对 $1/T$ 的曲线上,直线的偏离点 (T_g)、最小值与最大值几乎完全重合。这似乎与探针分子的极性无关,因为用正辛烷作探针分子时,所得的色谱保留图也有类似的形状(图 1 曲线 4)。这可能是因为处于无定形区域的尼龙 6 链段受到其结晶微区(图 4)及仍处于玻璃态

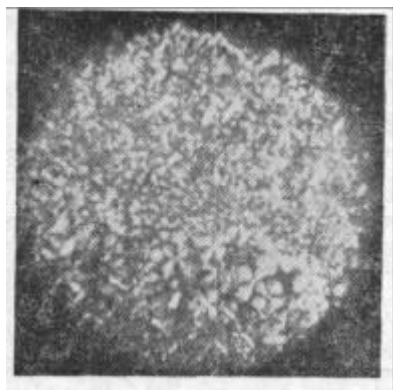


图 4 共聚物薄膜在 PM 正交
稜镜下的图 (140 倍)

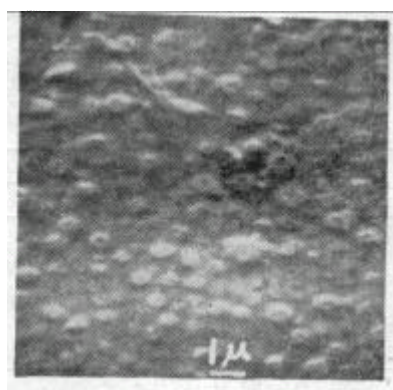


图 5 聚砒-尼龙 6 嵌段共聚
物的 SEM 图

的聚砒链段的影响,其活动能力或可活动链段的数量在 T_g 以上温度时仍无明显的增加。同时,从图 1 的曲线 2 及曲线 4 都可以看到,曲线有两个拐折点,一个在尼龙 6 的玻璃化温度附近(59°C),另一个出现在聚砒的玻璃化温度附近(155°C , 此处 T_g 略低,乃因其分子量较小之故^[9]),而且共聚物的两个拐折点分别与均聚物的相应的玻璃化转变温度没有明显的位移。从色谱保留图形状及拐点位移情况的判断^[10],再考虑到它们的溶度参数 [$\delta_{\text{尼龙}} = 11.9-14.5(\text{卡/厘米}^3)^{1/2}$]^[7], $\delta_{\text{聚砒}} = 10.6(\text{卡/厘米}^3)^{1/2}$]^[9] 相差很大的事实,可认为共聚物中这两个组分的相容性是较差的。但尽管相容性不好,聚砒组分的加入,却减少了对水分子的活泼的吸附中心,因而能够改善尼龙 6 的吸水性能。在图 1 中,尼龙 6-水,共聚物-水及聚砒-水等体系的 V_g 值依次下降,可能与此有关。

致谢 本文承蒙冯新德教授指导;本工作得到张广利、孙丹虹、张惠珍等同志协助,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 丁有骏,田希尚,高分子通讯,1980,(5),297.
- [2] 丁有骏,林震,邓卓,高分子通讯,1984,(4),313.
- [3] Sperling L. H., "Recent Advance in Polymer Blends, Grafts and Blocks" Plenum, New York, 1974, pp. 195—211.
- [4] 伊藤浩一,高分子,1982,31,227.
- [5] Galin, M., Rupprecht, M. C., *Polymer*, 1978, 19, 506.
- [6] Rabek, Jan F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley, 1980, Chapter 24.
- [7] Brandrup, J., et al., "Polymer Handbook" 2nd Edition, John Wiley, 1975, p. III—168.
- [8] Guillet, J. E., et al., *Macromolecules*, 1975, 8, 882.
- [9] Matzner, M., et al., *Polymer Preprints*, 1973, 14(1), 68.
- [10] Dipaola-Baranyi, G., et al., *Macromolecules*, 1981, 14, 1456.

STRUCTURE OF POLYSULPHONE-NYLON 6 BLOCK COPOLYMER FILM

Deng Zhuo, Zhang Yan, Ding Youjun and Luo Chuanqiu

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The structure of polysulphone-nylon 6 block copolymer film was studied by inverse GC, electron microscope and polarizing microscope. The heat of adsorption of water on the surface of this block copolymer was determined by IGC. Experimental results show that the crystallinity of nylon 6 is decreased by the addition of polysulphone component, and the copolymer formed is composed of nylon 6 crystal domains and amorphous domains comprising both nylon 6 segments and polysulphone segments. IGC results also show that the compatibility of the two components is relatively poor.