

· 研究简报 ·

聚酰亚胺/酚酞型聚醚醚酮共混体系 相容性的稀溶液粘度法研究*

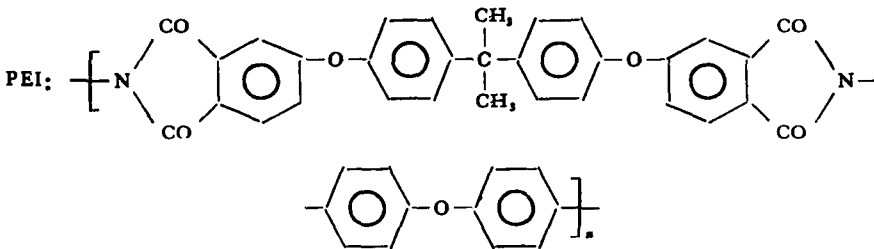
王伟 孙振华** 张平 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚合物共混体系、相容性、稀溶液粘度

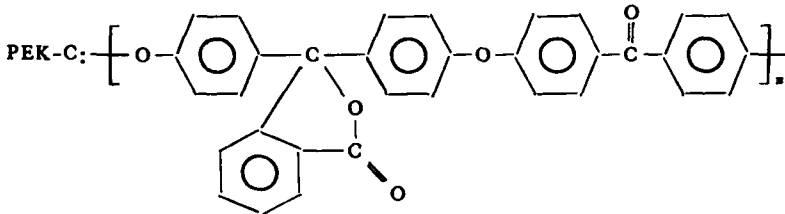
近年来,有关高性能树脂聚酰亚胺共混物的研究日益引起人们的关注.已经发现许多种分子结构不同的聚酰亚胺之间^[1-2],聚酰亚胺与聚苯并咪唑^[3],或聚醚醚酮^[4-5]能形成完全相容的共混体系,从而扩大了高性能树脂聚酰亚胺的应用范围.

酚酞型聚醚醚酮(PEK-C)是由我所研究开发出的一种新型的聚醚醚酮类高性能树脂,它具有良好的可溶性,优异的机械强度和加工流动性,已广泛应用于结构材料及复合材料的制备.为进一步扩大该树脂的应用范围,本实验室在PEK-C共混物的研究做了大量的工作.本工作研究了聚酰亚胺(PEI)/PEK-C共混体系的相容性. PEI和PEK-C的分子结构如下:



$T_g = 220^\circ\text{C}$, (上海合成树脂所生产)

$[\eta] = 54.29\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ (25 $^\circ\text{C}$, 氯仿)



$T_g = 226^\circ\text{C}$, (徐州造漆厂生产)

$[\eta] = 42.46\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ (25 $^\circ\text{C}$, 氯仿)

由于 PEI 和 PEK-C 的玻璃化转变温度 (T_g) 相差无几, 所以用 DSC、DMA 等

* 1992年3月15日收到;国家自然科学基金和吉林省科学基金的资助项目; ** 通讯联系人

测定 T_g 的方法将不能明确判别该共混物的相容性。因此,本工作用稀溶液粘度法(DSV)及扫描电子显微镜(SEM)对该共混物的相容性进行了研究。

根据 Huggins 方程,高聚物在稀溶液中,其比浓粘度与浓度的关系如下式:

$$\eta_{sp} = [\eta]C + K[\eta]^2C^2 \quad (1)$$

其中 $[\eta]$ 为特性粘数, K 为 Huggins 参数, C 为溶液浓度。

在高聚物 A-高聚物 B-溶剂 X 三元体系中,

$$K_m = \frac{K_A W_A^2 [\eta]_A^2 + K_B W_B^2 [\eta]_B^2 + 2\sqrt{K_A K_B} W_A W_B [\eta]_A [\eta]_B}{(W_A [\eta]_A + W_B [\eta]_B)^2} + \alpha \quad (2)$$

其中 K_m , K_A , K_B 分别为共混物, 高聚物 A, B 在溶剂 X 中的 Huggins 参数; $[\eta]_A$, $[\eta]_B$ 分别为高聚物 A 和高聚物 B 在溶剂 C 中的特性粘数; W_A , W_B 分别为高聚物 A 和 B 在 A/B 共混物中的重量分数,且 $W_A = 1 - W_B$; α 表示在溶液中高分子间的热力学相互作用,当 $\alpha \geq 0$ 时,表示高分子链在溶液中是相互吸引的,而当 $\alpha < 0$ 时,则表示高分子链在溶液中相互排斥。如果两高聚物的分子链在稀溶液中是相互吸引的,则在本体状态时两分子链就能形成特殊相互作用,从而使共混物相容;相反,如果两高聚物的分子链在稀溶液中就相互排斥,则该共混物体系在本体状态时会发生相分离。因此,可以用 α 值作为以粘度法测定共混物相容性的判据^[6]。

$\alpha \geq 0$ 共混物相容

$\alpha < 0$ 共混物不相容

该判据已在许多共混体系上得到了验证^[6]。

图 1 是 PEI/PEK-C 共混物的比浓粘度与浓度的关系,所用的溶剂为氯仿,测定温度

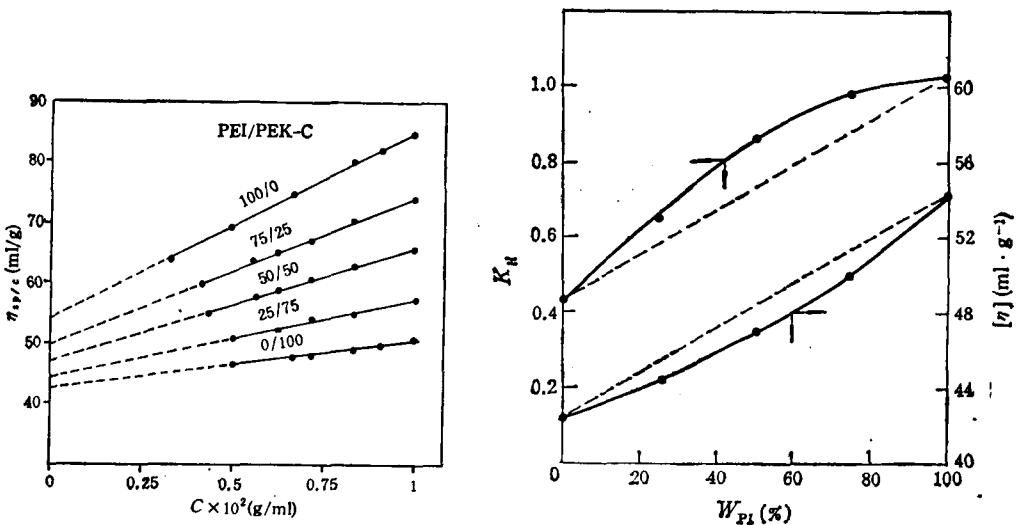


图 1 PEI/PEK-C 共混物的比浓粘度与浓度的关系 图 2 PEI/PEK-C 共混物的 K_H , $[\eta]$ 与组成的关系

为 25℃。从图中可以看出,该共混物的比浓粘度与浓度成线性关系,由此可得出该共混物的 Huggins 参数及特性粘数。

图 2 是共混物的 Huggins 参数,特性粘数与共混物组成的关系,与其它相容的共混

体系一样^[7], 该共混体系的K值与共混物的组成加和性有正偏差; 而特性粘数却与K值相反, 与共混物的组成加和性有负偏差效应, 这在一定程度上说明该共混物是相容的。

表 1 列出了 PEI/PEK-C 共混物的稀溶液参数, $[\eta]$ 和 K_m , 及由方程(2) 计算所得该共混物的 α 值。十分清楚, 在整个共混组成范围内, 其 α 值均大于 0 (图 3), 这说明该共混体系为完全相容的。

表 1 PEI/PEK-C 共混物的稀溶液参数

PEI/PEK-C	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
$[\eta]$ (ml·g ⁻¹)	54.29	49.84	46.93	44.42	42.46
K_m	1.03	0.97	0.86	0.65	0.43
α	0	0.07	0.12	0.08	0

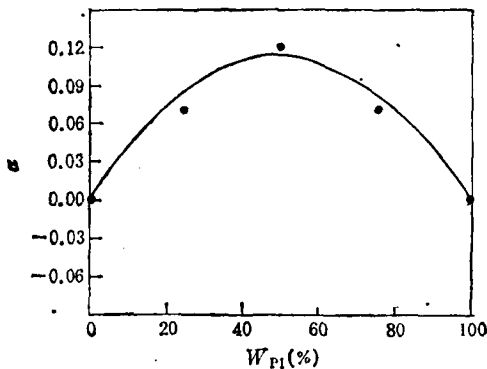


图 3 PEI/PEK-C 共混物的 α 与组成的关系

当该共混体系从氯仿溶液中成膜时, 薄膜完全透明。扫描电镜观察该试样在液氮温度下的脆断面, 发现断面呈均相特征, 没有任何分散相存在的迹象, 这进一步证实了该共混体系是完全相容的。

参 考 文 献

- [1] Sun, Z., Li, H., Zhuang, Y., Ding, M., Feng, Z., *Polym. Bull.*, 1991, 26, 557
- [2] Chung, T., Vora, R., Jaffe, M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1991, 29, 1207
- [3] Grobelny, J., Rice, D. M., Karasz, F. E., Macknight, W. J., *Macromolecules*, 1990, 23, 2139
- [4] Harris, J. E., Robeson, L. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 1877
- [5] Crevecoeur, G., Groeninckx, G., *Macromolecules*, 1991, 24, 1190
- [6] Sun, Z., Wang, W., Feng, Z., *Eur. Polym. J.*, 1992, 28, 1259
- [7] 何曼君, 何肖雄, 蔡陆壹, 刘永明, 高分子物理学术论报告, 大连, 1991, 10, p185

STUDY OF MISCIBILITY OF POLY (ETHER IMIDE)/PHE- NOLPHTHALEIN POLY (ETHER ETHER KETONE) BLENDS BY DILUTE SOLUTION VISCOMETRY

WANG Wei, SUN Zhenhua, ZHANG Ping, FENG Zhiliu

*(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica,
Changchun, Post code: 130022)*

ABSTRACT

The miscibility of a poly (ether imide)/phenolphthalein poly (ether ether ketone) blend was determined by viscometry. The results obtained indicate that the Huggins coefficients of the blends exhibit positive deviation from simple additivity, while the inherent viscosities of the blends exhibit negative deviation. The α values of viscometry, calculated from these parameters are all >0 . It is obvious that the blends are miscible within the whole composition range.

Key words Polyimides, Poly(ether ether ketone), Polymer blends, Miscibility, Viscometry