

·研究简报·

聚联苯酰亚胺/聚硫醚酰亚胺共混体系的相容性*

张平 孙振华 庄宇钢 丁孟贤 冯之榴**

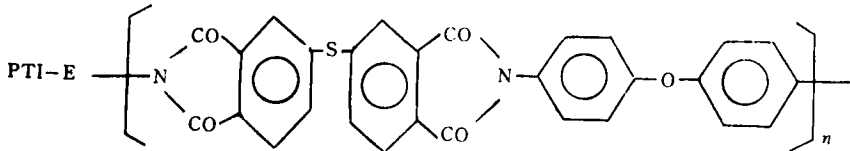
(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 聚酰亚胺、聚合物共混物、相容性、转变行为

聚酰亚胺是一种性能极其优异的高性能树脂,它在许多高技术领域有着极其重要的应用价值.在80年代以前,人们工作的重点是合成出一系列分子结构不同的聚酰亚胺,研究分子结构与性能间的关系,开发聚酰亚胺新品种.自80年代后期,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,其中有关不同分子结构的聚酰亚胺/聚酰亚胺共混物,特别是柔性链/刚性链聚酰亚胺分子复合材料的研究更有意义^[1-6].

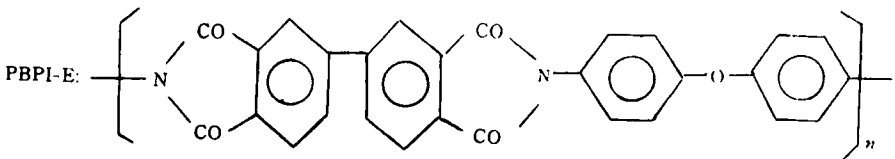
在柔性链聚酰亚胺共混物的研究中,我们发现许多种分子结构不同的聚酰亚胺彼此间能形成完全相容的共混体系^[1].本工作将用示差扫描量热技术(DSC)、动态力学分析(DMA)研究了聚联苯酰亚胺(PBPI-E)/聚硫醚酰亚胺(PTI-E)共混物的相容性,以期揭示其结构特征.

试样制备: 实验所用的 PTI-E 和 PBPI-E 均为本所合成^[7],其分子结构及特性粘数如下:



$[\eta] = 0.53(\text{dl/g})$

30°C, 甲醇



$[\eta] = 1.10(\text{dl/g})$

40°C, 对氯代酚

共混物试样是由溶液共混后浇铸成膜的方法制备而成,溶剂为对氯代酚;共混物膜在100°C干燥两周,继在290°C真空条件下干燥8小时,以确保残存溶剂的消除.

* 1992年3月2日收到,国家自然科学基金和吉林省科学基金资助课题; ** 通讯联系人

DSC: 所用仪器为 Perkin-Elmer DSC-7型, 测试条件如下: 在氮气保护下, 首先将样品 (约10mg) 升温至 350℃ 并保持 5min, 随即快速降至 150℃, 然后自 150℃ 以 20℃/min 的速率升至 350℃.

DMA: 所用仪器为 DuPont DMA982, 升温速率为 5℃/min, 所用试样均为 2mm 厚, 在油压机上于 330—380℃ 范围内模压而成, 模压温度随共混物中 PBPI-E 含量的增加而升高.

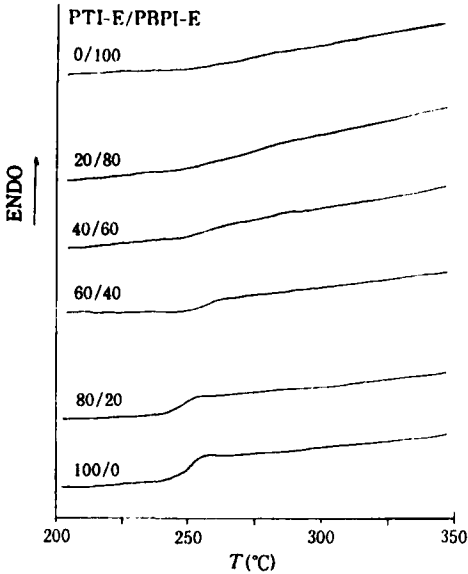


Fig. 1 DSC curves of PTI-E/PBPI-E blends

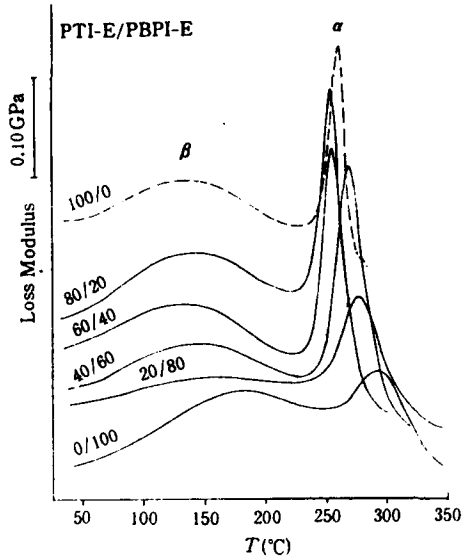


Fig. 2 DMA curves of PTI-E/PBPI-E blends

图1是不同共混比的 PBPI-E/PTI-E 共混物的 DSC 谱图. 从图中可以看出, PTI-E 含量高的共混物 (PTI-E 含量 $\geq 60\text{wt}\%$) 均明显出现一个玻璃化转变; 但是, 可能由于在 PBPI-E 中存在一定程度的有序结构^[8], 随共混物中 PBPI-E 含量的增多, 其玻璃化转变也越来越不明显, 这对用 DSC 的结果来确认共混物的 T_g 及相容性带来了困难.

DMA 是较 DSC 更为灵敏的检测高聚物转变行为的方法之一, 它不仅能给出高聚物的玻璃化转变, 还能检测别的一些次级转变, 揭示其分子运动的规律. 图2是 PTI-E/PBPI-E 共混物的 DMA 图谱. 从图中可以清楚地看到, 所有组成不同的共混物都有两个转变峰, 一个是较宽的 β 转变; 一个是 α 转变, 即 T_g 转变. β 转变是由酰亚胺基团与对苯撑基团所形成的僵硬链节绕对苯撑轴线的转动所

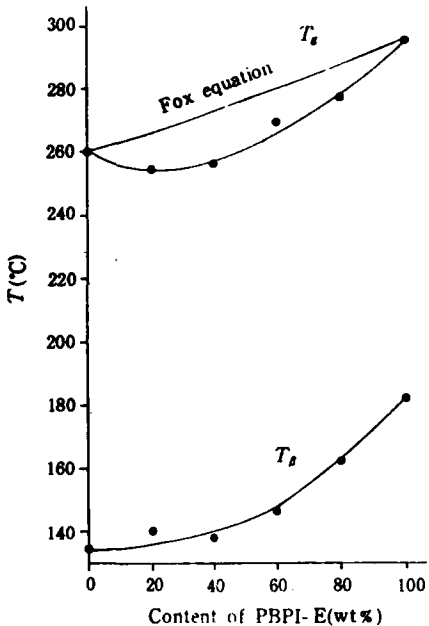


Fig. 3 Dependence of PTI-E/PBPI-E blend's T_g and T_β on its composition

引起的^[9],而单一的玻璃化转变峰则表明该共混体系在整个组成范围内是完全相容的。

图3所示是共混物的 β 转变温度(T_β)和玻璃化转变温度(T_g)与共混组成的关系。从图中可以看到,共混物的 T_β 随PBPI-E含量的增加而增高,表明 β 转变温度与分子链间的相互作用有关。同时,共混物的 T_g 随组成的变化比由Fox方程所预测的值低很多,并且有两个试样(组成为PTI-E/PBPI-E=80/20、60/40)的 T_g 比PTI-E的 T_g 还要低。这种现象在含氟聚酰亚胺的共混物中,以及在聚双醚酰亚胺/聚硫醚酰亚胺共混物中也曾发现^[2,10],产生这种现象的原因是聚酰亚胺共混物中分子链间及分子链内相互作用的变化。

对于聚醚类聚酰亚胺,其 T_g 取决于分子链内及分子链间的电荷转移相互作用^[11]。在聚双醚酰亚胺/聚硫醚酰亚胺共混物高分辨固体核磁共振的研究中,我们发现,在共混物中,由于分子链间的电荷转移相互作用的增强(这是这类共混物相容的首要条件),在很大程度上削弱了分子链内的电荷转移相互作用,从而导致共混物在整体上电荷转移相互作用变弱,使共混物的 T_g 降低^[10],因此,对PTI-E/PBPI-E共混物的 T_g 与组成的反常关系也可以用以上观点得到解释。

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] Yotota, R., Horiuchi, R., Kochi, M., Soma, H., Mita, I., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **1988**,26,215
- [4] Oishi, Y., Itoya, K., Kakimoto, M., Imai, Y., *Polym. J.*, **1989**,21,771
- [5] Mita, I., Kochi, M., Hasegawa, M., Iizuka, T., Soma, R., Yokota, R., Horiuchi, R., in "Polyimides, Material, Chemistry and Characterization", Ed. by Feger, C., Khojasteh, M. M., McGrath, J. E., Elsevier Science Publishers. B. V., Amsterdam, **1989**,pp.1-12
- [6] YoKota, R., Horiuchi, R., Kochi, Takahashi, C., Soma, H., Mita, I., "Polyimides, Material, Chemistry and Characterization", Ed. by Feger, C., Khojasteh, M. M., McGrath, J. E., Elsevier Science Publishers. B. V., Amsterdam, **1989**,pp.13-24
- [7] 丁孟贤、李海英、董立萍、张劲、杨正华、王绪强、曹琳瑛,高分子学术论文报告会,成都,1989,11,331
- [8] Hasegawa, M., Kochi, M., Mita, I., Yokota, R., *Eur. Polym. J.*, **1989**,25,349
- [9] Sun, Z., Dong, L., Zhuang, Y., Cao, L., Ding, M., Feng, Z., *Polymer*, **1992**,33,4782.
- [10] 孙振华、冯汉桥、庄宇钢、曹琳瑛、丁孟贤、冯之榴,高分子物理学术论文报告会'91,大连,1991,10,pp.87-88
- [11] Bessonov, M. I., Koton, M. M., Kudyavtsev, V. V., Laus, L. A., "Polyimides, Thermal Stable Polymers", Consultants Bureau, New York, **1987**

MISCIBILITY OF POLYIMIDE (PBPI-E)/POLYIMIDE (PTI-E) BLENDS

ZHANG Ping, SUN Zhenhua, ZHUANG Yugang, DING Mengxian, FENG Zhiliu

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The miscibility of polyimide (PBPI-E)/polyimide (PTI-E) blends prepared by solution blending was studied by DSC and DMA techniques. The results obtained indicate that the blends are miscible for all compositions. Meanwhile, the unusual glass transition behaviour of the blends is discussed in terms of the changes of inter- and intramolecular charge-transfer interaction in the blends.

Key words Polyimide, Polymer blends, Miscibility, Transition behaviour