
蒙脱土引起的聚苯硫醚/尼龙 66 共混物相反转

邹浩, 熊华伟, 张琴, 傅强

四川大学 高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室

成都 610065

关键词: 蒙脱土 共混物 相反转 形态演变

聚合物/蒙脱土纳米复合材料因其优异的性能得到了广泛的研究。但是过去对该复合体系的研究多限于一元聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究, 很少涉及到聚合物共混物/蒙脱土体系。由于蒙脱土对两相聚合物具有不同的亲和力, 同时又具有特异的纳米尺寸效应, 将强烈的影响共混物的形态结构, 从而影响到共混材料的最终使用性能。为了更好的理解蒙脱土对共混物的形态影响, 从而利用蒙脱土控制共混物的形态结构以期得到高性能的复合材料, 我们选用了聚苯硫醚和尼龙 66 (60/40wt%) 共混物, 研究了蒙脱土对其在密炼机形态演变的影响, 发现了蒙脱土的加入将诱导共混物的相反转提前。利用毛细管流变仪和扫描电镜, 我们探讨了蒙脱土在其中的作用机理, 从而为控制共混物形态结构提供了一个新的手段。

蒙脱土引起的聚苯硫醚/尼龙 66 共混物相反转

邹浩, 熊华伟, 张琴, 傅强

四川大学 高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室
成都 610065

关键词: 蒙脱土 共混物 相反转 形态演变

聚合物共混物的力学性能和其形态有着直接的联系,为了更好的控制共混物的形态结构,共混物在加工中的形态发展过程已经得到了广泛充分的研究^[1]。另一方面,聚合物纳米复合材料因其优异的性能也成为了研究的热点,但是对其的研究多局限在一元聚合物/蒙脱土纳米复合材料体系^[2]。最近有少量报道证明蒙脱土对共混物的形态有着巨大的影响。深入理解蒙脱土在共混物形态演变中起到的作用变的日益重要^[3-5]。为此,我们选取了聚苯硫醚/尼龙 66 体系,研究蒙脱土对其在密炼机中形态演变的影响。

实验主要原料见表 1

Table 1 Experimental materials

原料名称	原料规格
聚苯硫醚 (PPS)	Mw : 48,000 线形 ; 四川德阳科技股份有限公司 ; 熔点 285 ; 密度, 1.2g/cm ³ 。
有机蒙脱土	自制, CEC : 64.5mmol/100g ; 密度 ; 1.8g/cm ³ 。
尼龙 66 (PA66)	浙江神马科技股份有限公司 ; 熔点 255 密度 1.3g/cm ³

将 PPS, PA66 (60/40 wt%) 和 0 份或 1 份的有机蒙脱土混合均匀后,在哈克密炼机里熔融共混。鉴于 PA66 和 PPS 的熔融温度相差 30 ,实验中采用了逐步升温的方式。投料起始温度为 260 (高于 PA66 熔点,低于 PPS 熔点)在 50 rpm 的螺杆转速下,于 5 分钟内线性升温到 300 。在共混期间分别在 1、5、10、15 分钟时取出一定量样品,迅速淬火,保证其形态被冻结下来。

图 1. a 是无蒙脱土的共混物随时间形态演变电镜照片。其中 PA66 被甲酸刻蚀掉,呈黑色孔洞状,PPS 相因为不溶解在甲酸中而留下来。可以清楚的看到,在一分钟的时候,由于 PPS 颗粒尚未开始熔化,熔融的 PA66 包裹着粗大的 PPS 相。当时间推移到 5 分钟时,因为加工温度到达 PPS 的熔点,PPS 相区尺寸明显变小,但仍然以悬浮粒子的形态存在于 PA66 的基体中。而当加工时间延长到 10 分钟的时候,体积分数占有优势的 PPS 粒子开始互相连接起来,形成了连续的网络结构。同时,PA66 相仍然保持着连续相结构,从而形成了双连续相结构。这种双连续

相结构是不稳定的，当共混时间达到 15 分钟的时候，可以看到，共混物体系完成了相反转，PPS 从最初的分散相变成了连续的基体，而最初的基体 PA66 变成了分散相，整个体系形成了稳定的海岛结构。

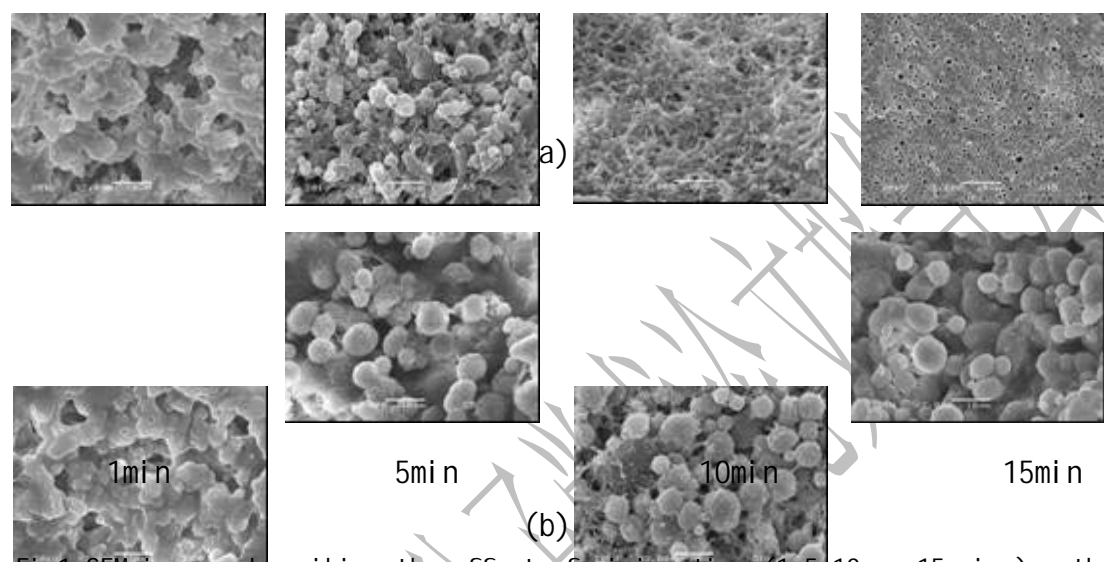


Fig1 SEM images describing the effect of mixing time (1, 5, 10 or 15 min) on the morphology evolution in the 60/40 PPS/PA6,6 (a) and 60/40 PPS/PA6,6(with 1per MMT) (b) blends during compounding at a rotor speed of 50rpm in an internal mixer.

对于这个过程 C. D. Han 曾经给予了深入的讨论^[1]。他认为具有不同熔点的相容的两种聚合物 A 和 B 熔融共混的时候，体系里各组份的熔点对形态的演变过程有着重要作用。如果 $T_{m,A} < T < T_{m,B}$ ，那么 A 组分将优先形成连续相包裹着仍然是固态的 B 粒子，形成悬浮体系。而当 $T > T_{m,B} > T_{m,A}$ 时，最初的形态将是液珠 B 分散在 A 的基体中。如果 B 组份的粘度低于 A 组份 ($\eta_B < \eta_A$) 或者 B 是主要组分，那么将会发生相反转，从而使 B 相转化为连续相，而 A 为分散相。在相反转发生时，中间必然经历一个双连续的形态。可以看到在这个体系中 $T_{PA66} < T_{PPS}$ ， $\eta_{PA66} < \eta_{PPS}$ ，其形态演变也完全符合 C. D. Han 的描述。

但是当蒙脱土被引入这个体系后，共混物的形态演变发生了变化。图 1b 是加有 1wt% 的蒙脱土在相同加工条件下的不同时间的形态。可以看到在 1 分钟和 5 分钟的时候，和没有加入蒙脱土的体系并没有什么不同，都是 PA66 形成了连续相，而 PPS 以液滴状分散在尼龙基体中。引人注目的是当共混时间延长到 10 分钟时，PPS 并没有互相连接起来出现双连续相的形态。甚至共混时间延长到 15 分钟时，相反转仍然没有发生（我们把实验延长到 20 分钟，这种形态仍然保持

不变)。似乎在加入 1wt%的蒙脱土后, 较少组份的 PA66 变成了主体相, 从而形成了稳定的基体。

对此首先可能的两个解释是: 一、由于蒙脱土的加入, 使两相的体积比发生了变化, 从而使 PA66 成为基体。二、由于蒙脱土的加入, 使两相的粘度比发生了变化, 从而使 PA66 成为基体。

下面我们分别来探讨这两种可能性。

对于第一种可能性而言, PA66 的密度为 1.2g/cm^3 左右, PPS 的密度为 1.3g/cm^3 左右, 蒙脱土的密度为 1.8g/cm^3 。由此可见, 即使 1wt%的蒙脱土全部进入 PA66 相, 对两相的体积比影响也不大。因此, 可以排除掉体积比变化的原因。

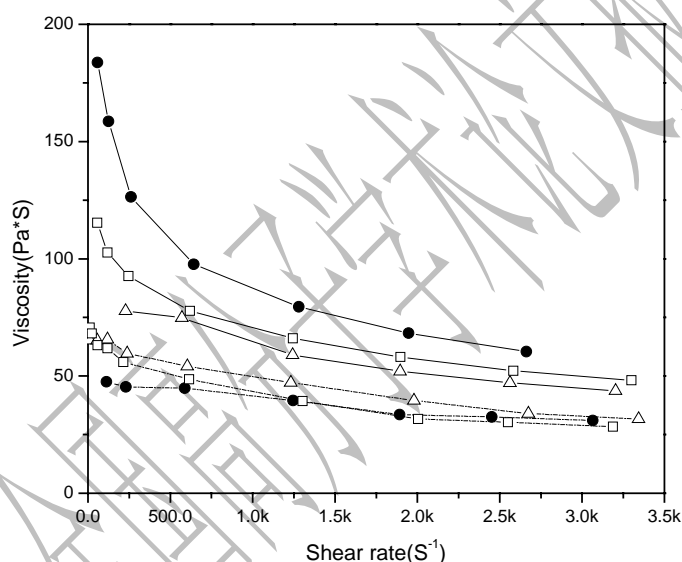


Fig 2. The melt viscosity of PPS (solid line) and PA6,6 (dash line) at 300 as a function of shear rate. Solid circle without MMT, hollow square with 2wt% MMT and hollow triangle with 10% MMT.

对于第二种可能性, 我们利用毛细管流变仪测试了含有不同含量蒙脱土的 PA66 和 PPS 在 300 下随不同剪切速率变化的粘度值 (见图 2)。可以看到, 加入蒙脱土后, PA66 的粘度有所上升, 而 PPS 的粘度有所下降。但是仍然有 $\eta_{PA66} < \eta_{PPS}$, 根据 C. D. Han 的结论, 此时 PA66 仍然应该为分散相。

另一方面, 相反转由两相粘度比控制。两相粘度比较小时, 相反转时某一组分的体积分数 ϕ_x 可由公式 (1) 确定^[6]。

$$\frac{\eta_1 \phi_2}{\eta_2 \phi_1} = 1 \quad (1)$$

从公式中可以知道，当共混物的粘度比降低的时候，有利于相反转的提前，可以使较少的一相在较低的体积分数下形成连续相。但是我们从图 3 中看到，加入蒙脱土后，无论其分散在哪一相，都会使粘度比增加。显然公式 1 并不能解释这个特殊的现象。

为了解释这个奇特的现象，首先应该了解蒙脱土处于共混物中那一相。根据蒙脱土和两相的亲合力不同，可能会出现三种情况。1、在 PA66 相中；2、在 PPS 相中；3、在两相的界面之间。为了得到蒙脱土所在位置信息，我们采用离子束刻蚀的办法来区分三相。因为离子束对三相的刻蚀速度不同， $V_{PA66} > V_{PPS} > V_{MMT}$ ，我们可以轻易的在电镜上将三相区分出来。从图 3a 中可以清楚的看到，蒙脱土完全处于尼龙相中。从放大的图 3b 中我们可以进一步的看到，在两个 PPS 液滴之间是形成了网络结构的蒙脱土。由此可以知道蒙脱土均匀的分散在基体 PA66 中，并且形成了独特的网络结构。当这种特殊的网络结构形成以后，我们就可以解释为什么会形成现在这种不符合常规理论的形态。

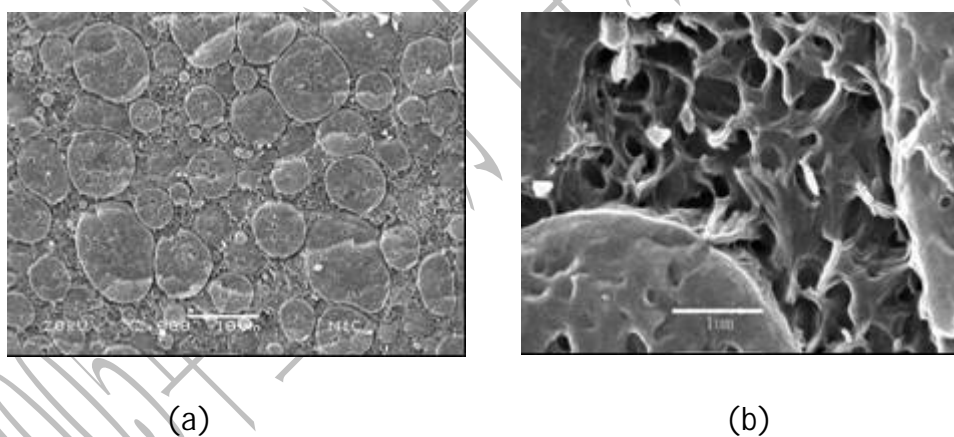


Fig 3. SEM Image of 60/40 PPS/PA6,6 (with 1 per MMT) blends mixing after 15mins and etched by ion beam.

当两个液滴互相靠近时，其必然要排开之间的液膜。因为蒙脱土网络结构的存在，这就类似于钢筋混凝土的结构，液膜的强度得到了极大的提高，从而使完全排开液膜需要的功增加。这样，原本应该互相连接起来的 PPS 液滴在动态剪切和蒙脱土的作用下保持分散状^[7]。

致谢：本工作得到国家自然科学基金（项目编号 20404008）的资助。在此表示感谢。

参考文献：

- [1]. Je Kyun Lee, Chang Dae Han *Polymer* 40(1999): 6277
- [2]. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) :1539
- [3] Wang Y, Zhang Q, Fu Q. *MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS* (2003) 24 (3): 231
- [4] Ray SS, Bousmi na M. *MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS* (2005) 26 (6): 450
- [5] Li, Yongjin; Shimizu, Hiroshi *Polymer* 45, n 22 (2004): 7381
- [6] .Paul D.R. and Barlow J.W., *J Macromol Sci, Rev Macrolol Chem* (1980) C18: 109.
- [7]. Drew Myers ,*Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, Second Edition. (1999) John Wiley & Sons, Inc.:214

Clay induced phase inversion in the PPS/PA66 blends during compounding in an internal mixer

Hao Zou , Huawei Xiong, Qin Zhang, Qiang Fu

Department of Polymer Science and Materials, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University
Chengdu 610065, People's Republic of China

Keywords: Clay Blend Phase inversion

The evolution of PPS/ PA66 (60/40 wt %) blend morphology during compounding in an internal mixer was investigated using scanning electron microscopy. Emphasis was placed on investigating the effects of adding clay on the evolution of blend morphology. Without clay, the blend had a phase inversion, and a co-continue phase acted as a transitory morphology. On the other hand, with adding 1wt% clay, there had no co-continued phase. The minor PA66 formed continue phase and major PPS dispersed in the PA66 matrix. This phase inversion was not induced by volume ratio or viscosity ratio. From the SEM image, we found that the clay formed network structure in the PA66 phase. It acted as an intensifier to baffle the PPS liquid drops encounter each other. These phenomena can provide a new method to control the blends morphology.