

聚苯硫醚及其聚醚砜共混物结晶形态的研究*

曾汉民 杨晨

(中山大学材料科学研究所, 广州)

摘 要

本文借用偏光显微镜 (PLM)、扫描电子显微镜 (SEM)、小角激光光散射仪 (SALS) 及蚀刻的方法, 研究了聚苯硫醚及其与聚醚砜共混物的结晶形态和结构, 讨论了共混方法及其共混组成对其共混物的结晶形态的影响。结果表明, 聚苯硫醚在应力作用下能生成横晶; 溶液共混物和粉末机械共混物呈现不同的共混结晶形态; 随着聚醚砜组分的增加, 共混物的结构从聚苯硫醚为连续相逐渐转变为聚醚砜为连续相, 同时, 聚醚砜的聚集区域从分散在聚苯硫醚的球晶之间转变为聚集在聚苯硫醚的球晶内, 使聚苯硫醚的球晶形态逐渐变得不规整。

关键词 聚苯硫醚、聚醚砜、共混物、结晶形态、结构

聚苯硫醚 (PPS) 是七十年代发展起来的具有一系列优良性能的结晶型耐高温热塑性树脂。但一般 PPS 的玻璃化温度较低 ($T_g \approx 90^\circ\text{C}$), 而聚醚砜 (PES) 通常是无定形高聚物, 但在特定条件下亦有可能形成结晶^[1], 它具有较高的玻璃化温度 ($T_g \approx 225^\circ\text{C}$) 和较好的耐高低温性能, 因此, PPS 与 PES 的共混研究具有理论和实际意义。

结晶高聚物与无定形高聚物共混的结晶行为及两者共混物的界面状况的研究一直受到重视^[2-4], 有关 PPS 与双酚 A 型聚砜共混物的结晶形态的研究, 我们已有报道^[5]。本工作将着重研究半结晶的 PPS 和一般为非晶但可能形成结晶的 PES 这两种耐高温热塑性树脂共混体系的结晶形态和结构。为此, 借助 PLM、SEM、SALS 研究和讨论了 PPS/PES 共混体系的结晶形态和界面特征。

实 验 方 法

1. 材料

PPS 树脂原粉是广州化学试剂二厂生产, 低切粘度为 362 泊。PES 是吉林大学生产,

结构为 $\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ 。

2. 共混方法

把一定重量比例的 PPS 与 PES 粉置于高速搅拌器中, 以工业乙醇为分散剂, 高速

* 1987 年 8 月 1 日收到。

搅拌,然后,在 130°C 下,干燥二小时除去分散剂乙醇,即得 PPS/PES 机械共混样品。将上述机械共混样品置于模具在马夫炉中于 340°C 熔融恒温 15 分钟,然后在硫化机上于 250°C 、 $70\text{kg(f)}/\text{cm}^2$ 压力下模压成 2mm 厚的薄板,即得机械共混模压样品。把一定重量比例的 PPS 与 PES 粉共同溶于 230°C 的 α -氯(代萘/二甲基亚砒体积比 3/1)混合溶剂中,得到均一的溶液,称为溶液共混,然后在 150°C 、 760mmHg 下干燥 4 小时,以除去溶剂,即得 PPS/PES 溶液共混样品。

3. 透射 PLM 观察的样品制备

将上述的 PPS 溶液或 PPS/PES 共混物溶液滴在载玻片上,蒸去溶剂,压上盖玻片后,于 330°C 熔融 3 分钟,然后迅速转移到 258°C 的恒温炉中恒温 2 小时,即得溶液共混的 PLM 观察样品。把上述的 PPS/PES 机械共混样品在载玻片上铺一薄层,压上盖玻片,经上述熔融和结晶过程即得机械共混的 PLM 观察样品。

4. SALS 观察的样品制备 与透射 PLM 同。

5. SEM 观察的样品制备

将上述溶液共混样品及模压的薄板,在液氮中脆性断裂,然后在二甲基亚砒中常温浸泡 100 小时后用二甲基亚砒冲洗二次,干燥后真空喷金,即得 SEM 观察的样品。

6. 仪器

江南光学仪器厂生产的 XPT-6 型透反射两用偏光显微镜,日本 ISI-60A 型扫描电子显微镜,营口测试仪器厂生产的 LS-1 型激光小角光散射仪。

结 果 与 讨 论

1. PPS 的结晶形态

偏光显微镜观察结果曾表明 PPS 可以形成很完善的球晶^[6],我们发现: 初生态的 PPS 与以 α -氯代萘/二甲基亚砒溶解后的 PPS 具有不同的偏光图象(图 1a, 1b)。经溶剂溶解后的 PPS 的偏光图象呈辐射状的 Maltese 十字,而初生态的 PPS 的偏光图象则是通常所见的四叶瓣的 Maltese 十字,这说明经混合溶剂溶解后,PPS 的结晶形态发生了变化。

一系列研究工作表明,各种纤维表面都有可能诱导半结晶高聚物在纤维树脂界面区域形成横晶^[7-13]。在本工作中,我们发现在应力诱导下,PPS 也能形成横晶,这种现象可由 Keller-Machin 模型^[14]解释。必须指出: 应力方向对 PPS 的结晶形态有着强烈影响。因 2a、2b 分别是在平行、垂直于载玻片方向施加应力的 PPS 结晶形态,可见存在很大差异,但均有横晶生成。

因此,PPS 的结晶形态不仅依赖于结晶温度^[6]和是否进行热处理^[5],而且还与溶剂处理或有无施加应力和应力作用的方向有密切关系。

2. PPS/PES 溶液共混体系的织态结构

PPS/PES 溶液共混体系是一多相复合体系,其共混物的组分比对其多相复合体系的织构形态有显著影响,随着 PES 含量增加,体系从 PPS 为连续相(图 3a),逐渐过渡到以 PES 为连续相(图 3d),同时 PPS 的球晶变得越来越不规整。当 PES 含量低时,PES 分布在 PPS 球晶的非晶区中(图 3a);当 PES 含量增加时,PES 在 PPS 球晶之

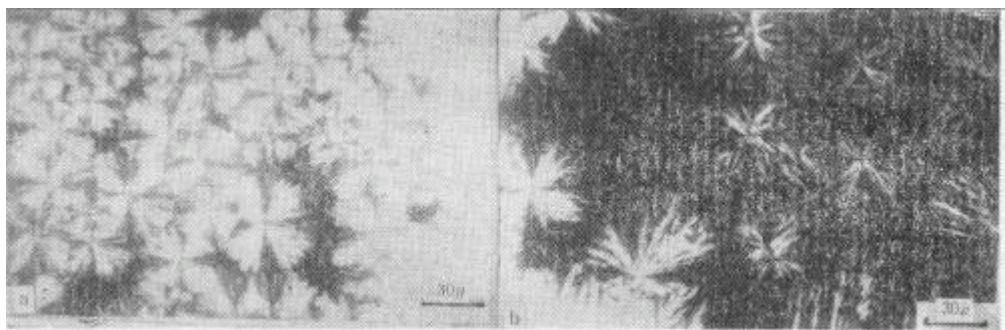


图1 PPS 熔体恒温结晶形态 (PLM)

(a) 初生态的 UC-PPS; (b) 混合溶剂溶解后的 PPS

内形成较大区域,同时出现于 PPS 球晶之间;当 PES 增加至 70% 时,PPS 的球晶失去 Maltese 十字的特征,变得不规则,同时 PES 变为连续相(图 3d). 必须指出:随着 PES 含量增加,PPS 球晶间的晶界区域的结构发生了变化,并且可以观察到新的与插入的 PES 相连接的 PPS 的晶界.



图2 应力作用下的 PPS 熔体恒温结晶形态 (PLM)

(a) 平行于载玻片施加应力(方向如图); (b) 垂直于载玻片施加应力(方向如图).

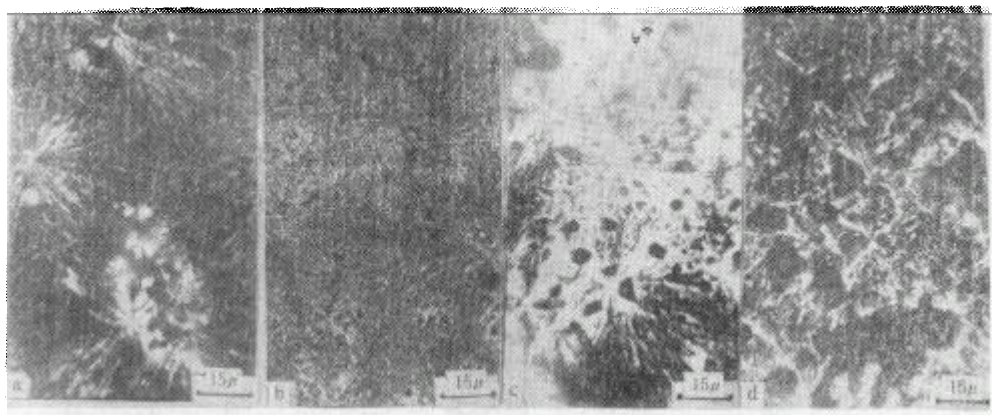


图3 不同 PES 含量的 PPS/PES 溶液共混样品的织态结构 (PLM)

PES 含量 (%): (a) 30; (b) 40; (c) 50; (d) 70.

激光小角光散射的研究表明:随着 PES 含量的增加,PPS 的球晶尺寸变小,并变得不规则(图 4).

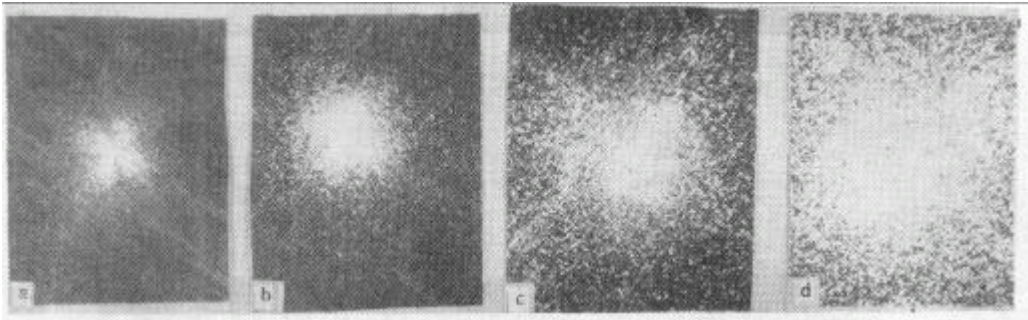


图 4 PPS/PES 溶液共混恒温结晶的 SALS 图 (Hv)
PES 含量 (%): (a) 0; (b) 30; (c) 50; (d) 70.

必须指出：在本实验条件下,无定形的 PES 也可能形成结晶,在正交偏光显微镜下可以观察到 PES 的晶粒,见图 5.

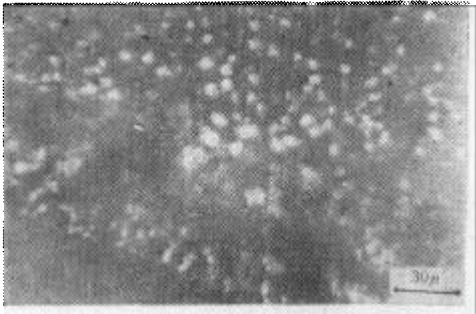


图 5 PES 的恒温结晶形态 (PLM)
温度: 258°C; 时间: 2h.

3. 不同共混方法对 PPS/PES 共混体系的形态的影响

对于机械共混的 PPS/PES 体系 (图 6),在本实验所采用的共混组分比下,共混形态总是呈现为 PPS 的球晶分布在非晶的 PES 之中. 这是由于此时 PPS 和 PES 没有相

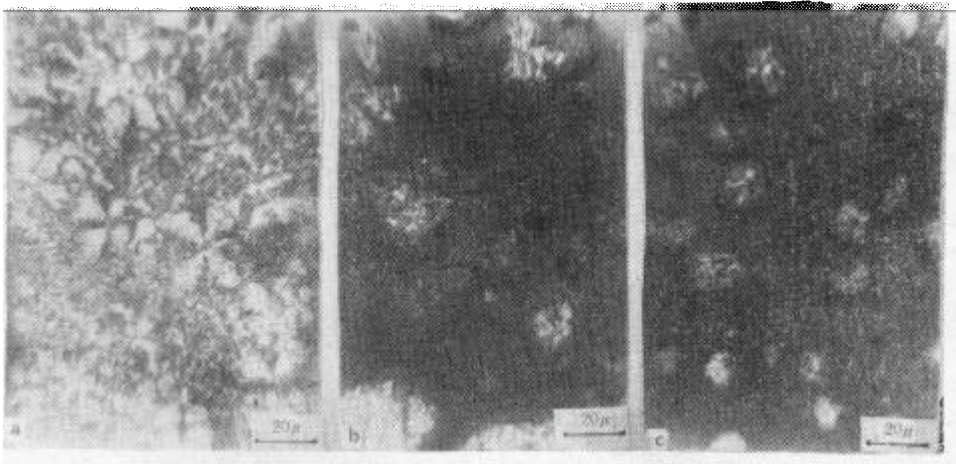


图 6 不同 PES 含量的机械共混 PPS/PES 共混物的织构 (PLM)
PES 含量 (%): (a) 30; (b) 60; (c) 90.

容性, PES 不可能进入 PPS 的球晶之中, 破坏 PPS 的球晶规整性。

扫描电镜的结果表明: 模压的 PPS/PES 共混体系与 PPS/PES 溶液共混体系具有不同的形态(图 7、8)。对于模压 PPS/PES 体系, 随着 PES 含量的增加, 样品被 DMSO 蚀刻的深度增加, 同时 PPS 相畴的区域尺寸变小。对于 PPS/PES 溶液共混体系, 加入 PES, 使 PPS 的球晶尺寸大大降低, 同时 PPS 的球晶也逐渐变得不规整, 这与 PLM、SALS 的观察结果是一致的。

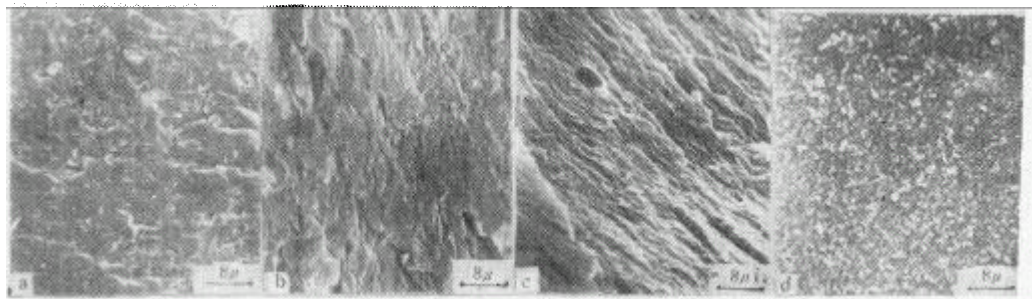


图 7 模压 PPS/PES 共混体系经 DMSO 蚀刻后的 SEM 照片

(a) PPS; (b) PPS/PES (20%); (c) PPS/PES (50%); (d) PPS/PES (90%)。

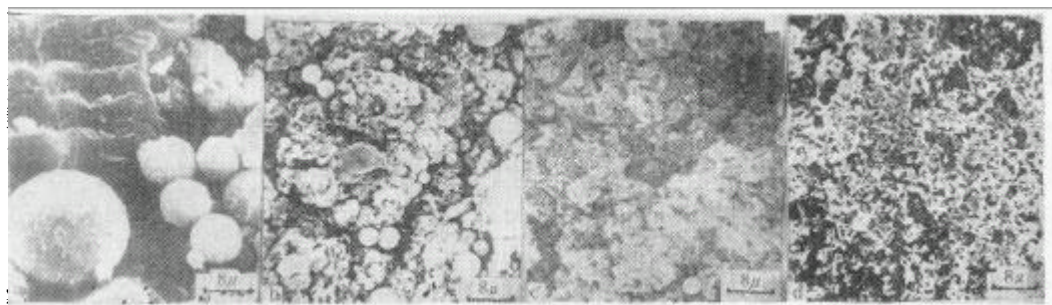


图 8 PPS/PES 溶液共混样品经 DMSO 蚀刻后的 SEM 照片

(a) PPS; (b) PES (30%)/PPS; (c) PES (40%)/PPS; (d) PES (80%)/PPS。

参 考 文 献

- [1] 周杏茂, 刘仁儒, 刘爱明, 高分子通讯, **1984**, 2, 81.
- [2] Aref-Azar, A., Hay, J. N., Marsden, B. J. and Walker, N. J., *Polym. Sci. A-2*, **1980**, 18, 637.
- [3] Wang, T. T. and Nishi, T., *Macromolecules*, **1977**, 10, 2.
- [4] Yeh, G. S. Y. and Lambert, S. L., *J. Polym. Sci. A-2*, **1972**, 10, 1183.
- [5] 曾汉民, 何国仁, 李元生, 高分子通讯, **1986**, 2, 97.
- [6] 曾汉民, 何国仁, 中国科学, B 辑, **1983**, 4, 289.
- [7] Campbell, D. and Qayyum, M. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 83.
- [8] Chatterjee, A. M. and Price, F. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1975**, 13, 2369.
- [9] 曾汉民, 冯力, 高等学校化学学报, **1983**, 4(5), 610.
- [10] Zeng Hanmin and Ho Guoren, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1984**, 127, 103.
- [11] Zeng Hanmin and Chen Haining, *Proceedings of the International Symposium on Fiber Science and Technology*, Hakone, Japan, **1985**, P. 189.
- [12] Zeng Hanmin and Kong Bailing in 'Composite Interface' (Editors: Ishida, H. and Koenig, J. L.), North-Holland, **1986**, P. 55.
- [13] 钱保功, 许观藩, 余斌生, "高聚物的转变与松弛", 科学出版社, **1986**, p. 55.
- [14] 曾汉民, 杨晨, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 武汉, **1987**, 1241.

THE CRYSTALLINE MORPHOLOGIES OF POLYPHENYLENE SULFIDE AND ITS BLENDS WITH POLYETHERSULFONE

ZENG Hanmin and YANG Chen

(Materials Science Institute, Zhongshan University Guangzhou)

ABSTRACT

By the use of polarized light microscopy, scanning electron microscopy, small angle light scattering and solvent etching techniques, the experimental study was carried out to investigate the crystalline morphologies of polyphenylene sulfide (PPS) and its blends with polyethersulfone (PES). It was found that the blending techniques and the composition of the blend has great effects on the blend morphology. The PPS could form transcrystalline under the stress. With the increase of PES portion in the blend, the overall morphology of the binary mixtures (shape, size, structure of the spherulites of PPS and of the PES domains and interspherulite boundary) changed gradually, e.g. a transform from the continuous phase of PPS to the continuous phase of PES, the PES from the interspherulitic regions to intraspherulitic regions, while the spherulite morphologies of PPS became irregular and coarse.

Key words Polyphenylene sulfide, Polyethersulphone, Blends, Crystalline morphologies, Texture