

· 研究简报 ·

聚苯硫醚及其共混物的双熔融行为*

麦堪成 章明秋 曾汉民 祁世成

(中山大学材料科学研究所, 广州, 510275)

关键词 熔融行为、聚苯硫醚、共混物

聚苯硫醚(PPS)作为结晶型工程塑料,具有优异的力学性能,高的耐化学性以及良好的热稳定性。然而,结晶度高的PPS质脆,其它性能也受其结晶程度与形态的影响。因此,近几年来用热塑性树脂进行增韧已有不少报道^[1-4],结果表明这类共混体系都为不相容体系,PPS韧性可获得不同程度的提高。本文作者试图在保持PPS原有的优异性能基础上,选用高性能热塑性树脂双酚A聚砜(PSF)、酚酞型聚醚酮(PEK-C)对其增韧。本工作主要报道PPS和这类增韧体系中PPS的双熔融行为以及热塑性树脂对PPS熔融行为的影响。

1. 样品制备与测试

用二氯乙烷将PSF、PEK-C溶解后,加入PPS粉末(<40目)混匀、晾干,100—120℃真空干燥3小时。PPS及其共混物在DSC仪上经不同条件下熔融后冰水淬火,再在DSC仪上进行不同温度退火结晶后,取出在空气中冷却,然后以10℃/分进行DSC扫描。

2. 熔融温度 T_{melt} 对PPS双熔融峰的影响

PPS的双熔融行为已有许多报道^[5,6],并提出不同的解释,有的认为双峰来自于两类不同的结晶或形态^[7],而更多人认为双峰归因于低熔点结晶发生熔融、重结晶、再熔融^[6,8]。图1是淬火PPS于220℃退火结晶3小时样品的 T_m 曲线,在300—400℃之间熔融淬火样品,经210—230℃退火结晶的PPS均呈现双熔融峰,其转变温度见表1。熔融温度 T_{melt} 对低温熔融峰峰温 T_{m1} 几乎无影响,但则改变其峰强度,峰温只与退火温度 T_a 有关,随 T_a 提高而移向高温。 $T_{\text{melt}} \leq 375^\circ\text{C}$ 时, T_{melt} 对高温熔融峰 T_{m2} 峰影响不大,但当 $T_{\text{melt}} \geq 400^\circ\text{C}$ 时,峰温 T_{m2} 下降,强度减弱;相反, T_{m1} 峰强度增加。并且,降温结晶温度 T_c 开始下降,随 T_{melt} 提高而明显降低。

T_{melt} 高低决定于PPS是否存在自成核作用以及其发生支化、交联和降解,从而影响其结晶熔融行为。 T_{melt} 低,有未熔融的高 T_m 晶体存在,其在退火结晶时起到晶核作用而形成高熔点结晶,因此 T_{m2} 与 T_{melt} 无关。但当PPS结晶熔融完全且发生支化交联时,无自成核作用,主要形成完善性较差的 T_{m1} 结晶。支化和交联一方面限制 T_{m2} 结晶形成,另一方面阻碍 T_{m1} 结晶向 T_{m2} 结晶重排转化。也由于交联作用 T_c 下降,且 T_{melt}

* 1992年9月25日收到;国家“863”计划资助项目

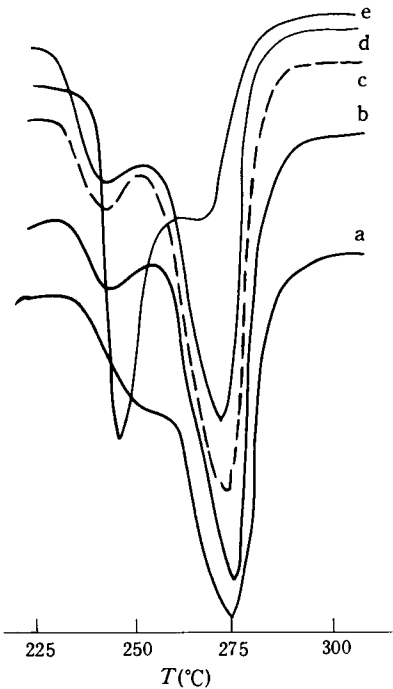


Fig.1 Effect of melt temperature T_{melt} on the melting behaviour of PPS
 T_{melt} : a-300 °C, b-325 °C, c-350 °C, d-375 °C, e-400 °C; $T_a=220$ °C, $t_a=3\text{h}$

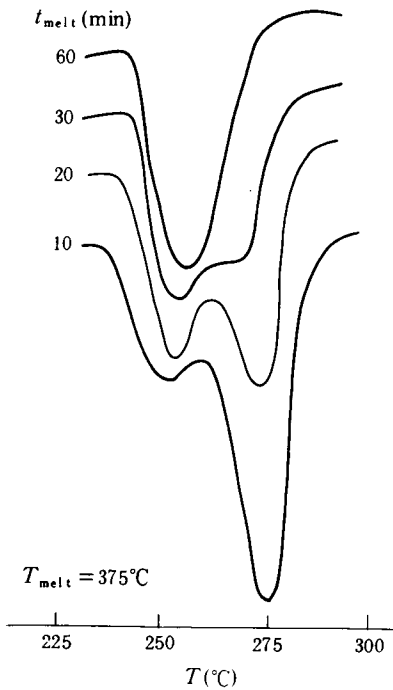


Fig.2 Effect of melt time t_{melt} on the melting behaviour of PPS
 $T_a=220$ °C, $t_a=3\text{h}$

Tab.1 Effect of melt temperature and annealing temperature on the transition temperatures of neat PPS and its blends (unit: °C)

T_{melt}	T_a	PPS			PSF/PPS=2/8			PSF/PPS=4/6			PSF/PEK-C/PPS=1/1/8		
		T_{m1}	T_{m2}	T_c	T_{m1}	T_{m2}	T_c	T_{m1}	T_{m2}	T_c	T_{m1}	T_{m2}	T_c
300	210	243	275	228	237	275	217	239	272	209	242	275	216
	220	252	276	224	251	271	216	250	268		252	273	210
	230	260	274	230	258	270	195	260	269	199	261		
325	210	236	275	229	236	275	222	238	275	204	235	272	220
	220	245	274	230	249	275	218	247	273	211	248	270	206
	230			225	258	275	216	259	270	189	259	272	208
350	210	233	275	226	242	258		243	260		242	256	
	220	246	273	228	249	260		251			253		
	230	256	276		255			257			258		
375	210	235	270	193									
	220	248	273	202									
	230	255	274	208									
400	210	238	263	166									
	220	250	267	172									
	230	256	269	188									

* $t_{\text{melt}}=10\text{ min}$, $t_a=3\text{h}$

越高, 影响更大.

3. 熔融时间 t_{melt} 对 PPS 双熔融峰的影响

图 2 是 PPS 在 375 °C 熔融不同时间、220 °C 退火结晶 3 小时样品的熔融峰. 随 t_{melt} 延长, T_{m2} 峰强度减弱, 且移向低温, 而与 T_{m1} 峰合并. 相反, T_{m1} 峰随 t_{melt} 延长, 强度逐渐明显增高. 若 T_{melt} 高, t_{melt} 对这一过程影响更大. 这用 PPS 支化交联也得到解释. t_{melt} 长, 交联程度高, 阻碍 T_{m2} 结晶形成以及 T_{m1} 结晶向 T_{m2} 结晶的转化.

4. 退火结晶条件对 PPS 双熔融峰的影响

双熔融峰研究中均发现随退火温度 T_a 提高, T_{m1} 移向高温, T_{m2} 在某一 T_a 以下基本不变. 然而, 未注意观察到 T_{m1} 与 T_{m2} 强度之间的变化. 图 3 是不同条件退火结晶 PPS 样品的 T_m 峰. 显然随 T_a 提高, T_{m1} 移向高温. 还可以看到随 T_a 提高, T_{m1} 强度增加而在某一 T_a 以上结晶时超过 T_{m2} 的强度, 最后双峰合并. 在低 T_a 退火结晶, 固相结晶生长速率慢, 生成的 T_{m1} 结晶度低, 完整性差, 在 DSC 扫描过程中易于转化成 T_{m2} 结晶. 随 T_a 提高, 固相结晶生长速率加快, 结晶度和完整性高, 并且 T_{m1} 和 T_{m2} 更

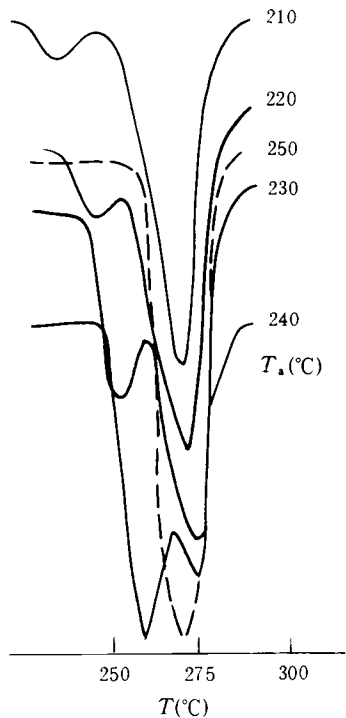


Fig. 3 Effect of annealing temperature T_a on the melting behaviour of PPS $t_a=3\text{h}$; $T_{\text{melt}}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{melt}}=10\text{ min}$

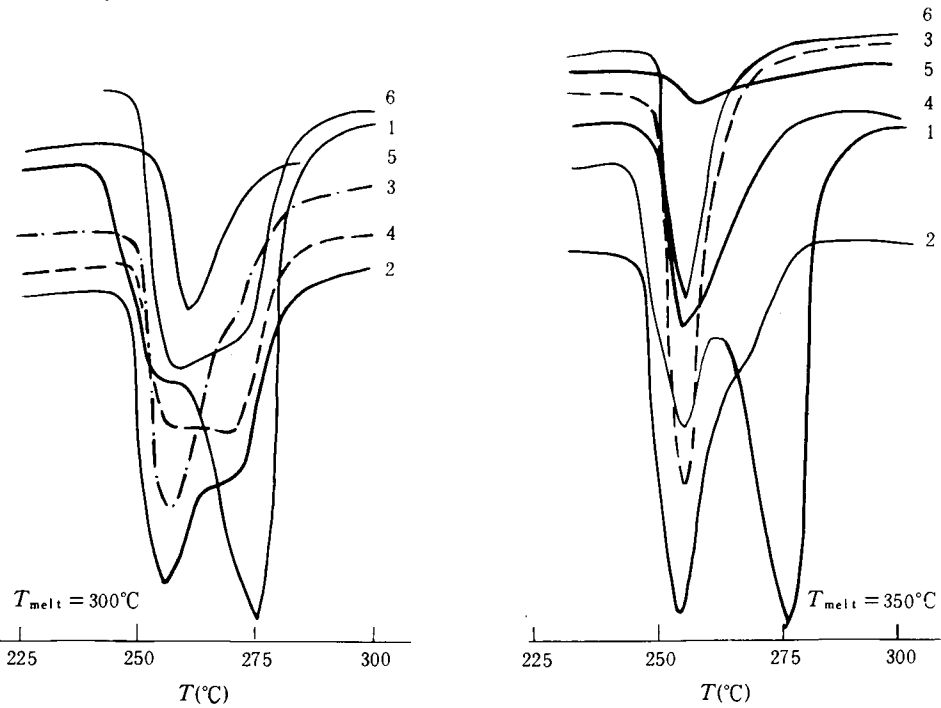


Fig.4 Effect of melt temperature T_{melt} on the melting behaviour of PPS and its blends $t_{\text{melt}}=10\text{min}$; $T_a=230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_a=3\text{h}$
1: PPS; 2: PSF/PPS=2/8; 3: PSF/PPS=4/6; 4: PEK-C/PPS=2/8; 5: PEK-C/PPS=4/6; 6: PSF/PEK-C/PPS=1/1/8

加接近, 在 DSC 扫描过程 T_{m1} 未能完全转化为 T_{m2} 结晶, 以致出现 T_{m1} 强度比 T_{m2} 的高. 而当 T_a 高达某一温度, T_{m1} 结晶完整性与 T_{m2} 的相同时, 便出现单熔融峰. T_{m1} 结晶完整性也随退火时间 t_a 延长而提高, 以致 T_{m1} 峰移向高温.

5. PPS 共混体系的双熔融行为

图 4 是 PPS 的二元、三元共混物经不同 T_{melt} 熔融后于 230 °C 退火 3 小时样品的 T_m 峰. 显然, PSF 和 PEK-C 对 PPS 形成 T_{m2} 结晶起明显阻碍作用, 并且随 T_{melt} 提高而更加显著. 其次, 热塑性树脂 T_g 提高、含量增加, 影响更大. 由于 T_{m2} 来自于退火结晶时原先形成的 T_{m2} 结晶以及在扫描过程中 T_{m1} 转化成 T_{m2} 的贡献, 高 T_g 的 PSF ($T_g = 190$ °C) 和 PEK-C ($T_g = 225$ °C) 加入, 阻碍了在退火结晶过程中 PPS 链段向晶核扩散及晶体生长, 以致不易形成 T_{m2} 结晶; 另一方面也阻碍了 T_{m1} 结晶向 T_{m2} 结晶的转化. 因此, 共混物中 PPS 的 T_{m2} 峰明显减弱, 甚至消失, 仅出现在 T_a 时形成的 T_{m1} 结晶. 而在更高温度熔融, PPS 与热塑性树脂相互作用加强, 其影响更大 (图 5). 由于高 T_g , 高粘度热塑性树脂存在, 熔融和退火结晶条件对共混物中 PPS 的结晶熔融行为影响更加明显.

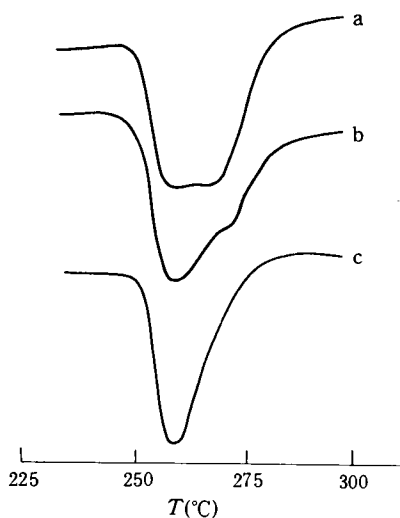


Fig.5 The melting behaviour of PEK-C/PPS (=2/8) sample

T_{melt} : a-300 °C, b-325 °C, c-350 °C

$t_{melt} = 10$ min; $T_a = 230$ °C, $t_a = 3$ h

参 考 文 献

- [1] Cheung, M. F., Golovoy, A., Plummer, H. K., van Oene, H., *Polymer*, **1990**, 31, 2299
- [2] Cheung, M. F., Golovoy, A., van Oene, H., *Polymer* **1990**, 31, 2307
- [3] Akhtar, A., White, J. L., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31 (2), 84
- [4] Zeng, H., Mai, K., *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 1787
- [5] Budgell, D. R., Day, M., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31 (17), 1271
- [6] Chung, S., Cebe, P., *Polymer*, **1992**, 33 (11), 2312, 2315
- [7] Cheng, S. Z. D., Cao, M. Y., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **1986**, 19, 1868
- [8] Cheng, S. Z. D., Heberer, D. P., Lien, H. S., *J. Polym. Sci., B*, **1990**, 28, 655

DOUBLE MELTING PHENOMENA OF POLYPHENYLENE SULFIDE AND ITS BLENDS

MAI Kancheng, ZHANG Mingqiu, ZENG Hanmin, QI Shicheng

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

ABSTRACT

The melting behaviour of polyphenylene sulfide (PPS) and its blends with bisphenol A polysulfone (PSF) and polyetherketone with cardo side groups (PEK-C) are investigated with DSC technique. It is found that with a rise in melt temperature, T_{melt} , and melt time, t_{melt} , the lower temperature melting peaks increase while the upper ones decrease and disappear in some cases, which can be attributed to the obstructive effect of branching or crosslinking of PPS on the crystallization of PPS at higher temperature. As annealing crystallization temperature increases, not only the peak temperature of the lower melting peaks shifts to higher temperature, but also their intensity increases. PSF and PEK-C have no effect on the lower melting peaks of PPS but are unfavorable to the crystallization of the higher melting species. T_{melt} and t_{melt} exert greater influence on the double melting behaviour of PPS in the blends in comparison with neat PPS.

Key words Multiple melting behaviour, Polyphenylene sulfide, Blends