

· 研究简报 ·

结晶 / 结晶共混体系聚苯硫醚/聚醚醚酮中 聚醚醚酮组分的结晶熔融行为 —— 熔融温度的影响 *

麦堪成 许家瑞 梅 震 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州, 510275)

关键词 聚醚醚酮、聚苯硫醚、结晶 / 结晶共混物、结晶熔融行为

近年来, 高性能聚合物共混物如聚砜 (PSF)/ 聚苯硫醚 (PPS)、聚醚砜 (PES)/ 聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酰亚胺 (PEI)/PEEK、聚酰亚胺共混物、PEI/Aramid、PES/Aramid 等共混体系报道很多^[1-7]。然而, 基本上都是非晶 / 结晶或非晶 / 非晶共混体系, 由于无定形热塑性树脂的存在, 改性体系的抗化学溶剂性能下降, 而用通用结晶性塑料进行共混改性, 又会导致体系原有的高性能无法得以充分发挥^[8]。因此, 开展高性能结晶 / 结晶工程塑料共混体系的研究无论在应用上, 还是理论上都很有意义。

PEEK 和 PPS 是近年来迅速发展的结晶性高性能热塑性树脂及先进复合材料的基体, 前者具有优异的韧性、强度、刚性和抗化学药品和抗辐照性能, 但其合成、加工条件苛刻, 造成制品质量不稳定, 成本高, 从而严重限制其发展。用其他热塑性工程塑料进行共混改性将是 PEEK 今后发展的重要方向^[3]。相对于 PEEK, PPS 的 T_m 和熔体粘度较低, 较易于加工, 但产品脆性较大。通过两者相互改性, 不仅可改善 PEEK 的加工条件和提高 PPS 的韧性, 而且可发展一种能结合 PPS 和 PEEK 优点的新型高性能高分子材料和先进复合材料混杂基体, 以满足更广泛的应用。本工作对在不同熔融条件下制备的共混物中, PPS 组分对 PEEK 结晶熔融行为的影响进行了研究。

1. 样品制备及表征

聚醚醚酮 (PEEK) 为吉林大学提供的原粉, 经 60—80 目过筛, 聚苯硫醚 (PPS) 为四川长寿化工厂产品 (过 120—160 目筛)。将不同重量组成比的 PPS 和 PEEK 原粉直接进行干法混合, 于 DSC 仪上进行熔融后在冰水中冷却, 制得淬火样品。Perkin-Elmer II 型差示扫描量热计 (DSC) 来表征。在 N_2 下升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$, 样品用量约 10 mg, 结晶度分别用 PPS 和 PEEK 的 ΔH_∞ 为 112 和 130 J/g 来计算^[11-13]。

2. 熔融温度对 PEEK 结晶熔融行为的影响

PEEK 和 PPS 都为结晶性高性能热塑性树脂, 其性能和热稳定性取决于熔融条件

* 1993 年 11 月 6 日收到; 国家自然科学基金项目和中山大学重点学科研究基金资助项目

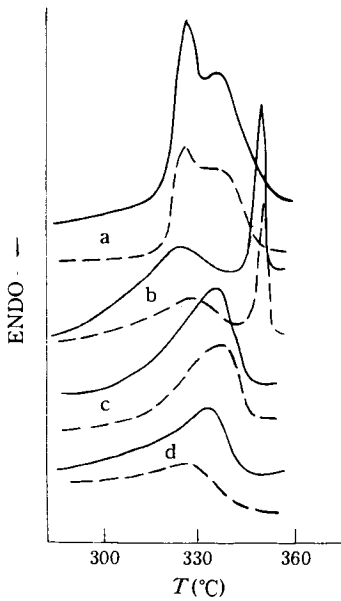


Fig.1 DSC melting thermograms of quenched PEEK (—) and PPS/PEEK = 20/80 blend (---) melted at various temperatures
 T_{melt} , °C: a- 310, b- 340, c- 360, d- 390, $t_{\text{melt}} = 10 \text{ min}$

及热历史^[9]. 尤其是 PPS 具有热塑 - 热固性聚合物的特性, 在 T_m 附近可发生链交联或支化等^[10], 对熔融条件和热历史更加敏感. 因而, PEEK 比 PPS 具有更高的热稳定性. 图 1 是 PEEK 在不同熔融温度 (T_{melt}) 下处理 10 分钟后淬火样品的 DSC 曲线, 各参数归列于表 1. 由于 PEEK 的熔点 (T_m) 高, 在 T_{melt} 为 310—390 °C 之间, 随 T_{melt} 提高, PEEK 样品实质上是从热退火转变为结晶熔融, 从而呈现不同的 DSC 曲线. 当 $T_{\text{melt}} < 340$ °C 时, PEEK 主要经历退火过程, 结晶熔融曲线呈现双峰, $T_{\text{melt}} = 310$ °C 时的低温峰 (T_{m1}) 强度高于高温峰 (T_{m2}), 两峰峰温均高于 T_{melt} , 可以认为 T_{m1} 峰是 PEEK 原粉结晶中不完善部分在 $T_{\text{melt}} = 310$ °C 下退火所形成的结晶熔融, 而 T_{m2} 则为 PEEK 原粉结晶完善性较高部分在 310 °C 退火后形成完善更高结晶的熔融. 退火作用使结晶完善性提高, 因此, 具有高的起始熔融温度 (T_{m0})、熔融热 (ΔH)、结晶度 (X_c) 以及低的熔限 (ΔT_m). 当 $T_{\text{melt}} = 340$ °C 时, PEEK 的 DSC 曲线也呈现熔融双峰, 但其 T_{m2} 峰强明显比 T_{m1} 高, 且 $T_{m1} < T_{\text{melt}}$, 这可能是由于在 340 °C 下, PEEK 已发生部分熔融, T_{m1} 是相应于这一部分在升温扫描过程

中所形成结晶的熔融, 而 T_{m2} 则为 PEEK 原粉结晶在 340 °C 退火形成完善性更高的

Tab.1 Melting temperatures of PEEK in PPS/PEEK blends

PPS/PEEK	T_{melt} (°C)	T_{m0} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔT_m (°C)	X_m (%)
0/100	310	317.3	323.9	334.7	48.5	41.3
20/80		319.9	326.0	334.7	38.5	37.3
50/50		319.5	325.2	334.7	45.0	40.40
0/100	340	316.8	327.1	350.0	76.0	29.0
20/80		316.0	326.4	348.8	75.4	25.4
50/50		316.4	328.5	349.4	72.7	31.2
0/100	360	314.4	332.6		66.4	24.5
20/80		313.0	334.3		62.5	26.8
50/50		315.2	337.1		59.8	32.4
0/100	390	297.3	325.9		77.0	24.9
20/80		309.0	333.0		66.9	28.2
50/50		305.6	328.5		51.4	22.4

$t_{\text{melt}} = 10 \text{ min}$

结晶熔融. 由于部分结晶熔融在淬火后于扫描过程中形成不完善的结晶, 使其 T_{m0} 下降, 而在 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未熔部分结晶得到退火形成完善程度更高的结晶, 而使结晶完全熔融的温度 (T_f) 提高, 故使熔限 (ΔT_m) 加宽. 当 T_{melt} 为 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, PEEK 已完全熔融, 淬火样品扫描过程仅出现单峰, 且随 T_{melt} 提高, PEEK 发生氧化交联作用而使结晶完善性变差, 故 T_{m0} 降低, ΔT_m 加宽, 但对其 X_m 并无明显影响.

淬火 PEEK 样品一次扫描至 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后降温结晶. 当 $T_{\text{melt}} < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 结晶峰宽 (ΔT_c) 加大, T_{melt} 对 PEEK 的结晶起始温度 (T_{c0})、结晶峰温 (T_c) 和结晶度 (X_c) 并无明显影响, 当 $T_{\text{melt}} = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PEEK 的 T_c 降低, ΔT_c 加宽, X_c 下降, 但 PEEK 降温结晶的 T_m 与淬火样品扫描过程的 T_m 相同, 但 PPS 由于热稳定性比 PEEK 差, 其降温形成结晶的 T_m 要比淬火样品扫描过程形成结晶的 T_m 略低.

3. 熔融温度对 PPS/PEEK 共混物中 PEEK 结晶熔融行为的影响

PPS/PEEK 共混物中 PPS 与 PEEK 两组分的相互作用, 主要取决于其熔融温度. 在熔融温度 (T_{melt}) 为 $310\text{—}390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 由于 PPS 的 $T_m < T_{\text{melt}}$, PEEK 的 T_m 处于 $310\text{—}390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, PPS/PEEK 共混物在 T_{melt} 熔融 10 分钟时, PPS 结晶已完全熔融, 而 PEEK 组分随 T_{melt} 从 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其结晶实质上则经历了从退火到熔融的不同过程, 使之与 PPS 熔体产生不同的相互作用, 导致共混物呈现不同的结晶熔融行为. 图 2 是 PEEK 及其共混物在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融不同时间淬火样品一次升温过程的冷结晶峰, 随熔融时间延长, PEEK 冷结晶温度 (T_{cc}) 提高归结于大分子链化学结构氧化交联的作用. 而低熔点 PPS 加入, 且由于易于形成无定形物, 有利于 PEEK 分子链活性提高, 共混物中 PEEK 的 T_{cc} 降低, 结晶热 ΔH_c 增加, 且形成熔点高的结晶. 从图 1 可见, PPS/PEEK 共混物中 PEEK 的熔融曲线随 T_{melt} 改变与纯 PEEK 相同, 在 $T_{\text{melt}} \leq 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 呈现熔融双峰, 在 $T_{\text{melt}} \geq 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 仅出现熔融单峰. 当 $T_{\text{melt}} < 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, PEEK 仅有结晶完善性较差的部分熔融, 而且由于熔融温度低, PPS 熔体与 PEEK 固体

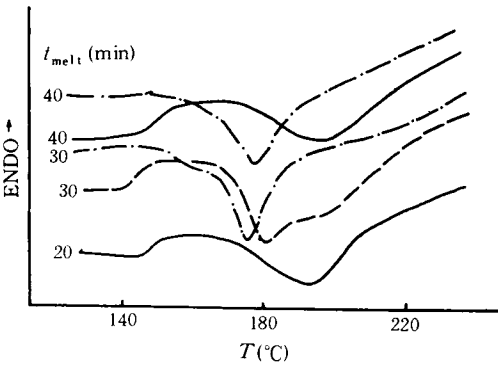


Fig.2 Effect of PPS content on cold-crystallization temperature (T_{cc}) of quenched PEEK melted at $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different time
PPS/PEEK: 0/100 (—), 20/80 (---)
50/50 (— · —)

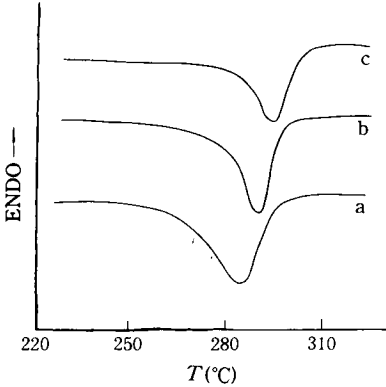


Fig.3 Crystallization thermograms of PEEK in PPS/PEEK blends
PPS/PEEK: a: 0/100; b: 20/80; c: 50/50
 $T_{\text{melt}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{melt}} = 10\text{ min}$

在两相界面相互作用较弱, PPS 组分对 PEEK 的结晶熔融行为无明显的影响. 在 $T_{\text{melt}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PEEK 已熔融, PPS 和 PEEK 熔体间的相互作用加强, 且随 PPS 含量增加, $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火样品中 PEEK 结晶的 T_m 和 X_m 提高, ΔT_m 变窄; 降温过程的 T_c 、 T_g 和 X_c 也提高, ΔT_c 减小, 形成的结晶 (两次升温) 具有高的 T_m 和窄的 ΔT_m . 这归结于 PEEK 在低粘度的 PPS 熔体内有利于结晶. 然而, 共混物在 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融, 由于两组分在高温熔融氧化交联所致, PEEK 的 T_m 、 T_c 和 X_c 下降, 支化交联的 PPS 则起到阻碍 PEEK 结晶作用而使其 T_c 降低, 并形成完善性差的结晶.

PPS 加入不但对 PEEK 玻璃态结晶, 而且熔体结晶都有促进作用. 图 3 是 $T_{\text{melt}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火样品一次升温到 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后降温的结晶曲线, 随 PPS 含量增加, 结晶峰移向高温、低 T_m 的 PPS 对高 T_m 的 PEEK 结晶的促进作用类似于低 T_m 的 HDPE 对高 T_m 的 PPS 结晶的影响^[8]. Nadkarni 等发现, HDPE 使 PPS 的 T_c 提高, ΔT_c 降低, 所形成结晶的 T_m 提高, 但 X_c 降低. 他们认为 PPS 在 HDPE 熔体中易于成核, 使 PPS 在高温结晶而生成尺寸分布窄的大晶体, 改善了结晶完善性. 但由于 HDPE 分子量大, 限制了 PPS 链的活动性, 阻碍了 PPS 链向结晶生长面扩散而使晶体生长受阻. 由于结晶速率取决于成核和生长速率的共同作用. 因此, 高 T_m 的 PPS 在熔点低而高分子量的 HDPE 熔体中结晶, 其 X_c 将下降. 而在 PPS/PEEK 共混体系中, T_m 较低的 PPS 其熔体粘度也低于 PEEK, 因而 PEEK 在 PPS 熔体中不但易于成核, 而且有利于结晶生长, 使 PEEK 能在较高 T_c 和较窄温度范围内成核并生成晶粒分布窄、完善性高的结晶. 因此, PPS/PEEK 共混体系中 PEEK 的 T_m 高, 而且其 X_c 也高. 但当 $T_{\text{melt}} = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时由于 PPS 热氧化交联作用改变了 PPS 链结构, 熔体粘度提高, 使其对 PEEK 结晶的这一促进作用减弱甚至消失.

参 考 文 献

- [1] 曾汉民, 麦堪成, Makromol Chem, 1986, 187: 1787
- [2] Cheung M F, Golovoy A, Plummer H K, et al. Polymer 1990, 31: 2299; 1993, 34: 3809
- [3] Malik M F, J Appl Polym Sci, 1992, 46: 303
- [4] Huason S D, Davisd D D, Lovinger A J, Macromolecules, 1992, 25: 1759
- [5] Pater R H, Polym Eng Sci, 1991, 31 (1): 20; 28
- [6] Yamada K, Mitsutake T, Takayanagi M, et al, J Macromol Sci, Chem, 1989, A26: 891
- [7] Nakata S, Kakimot M, Y Imai, Polymer, 1992, 33 (18): 3873
- [8] Nadkarni V M, J P Jog, J Appl Polym Sci, 1986, 32: 5817
- [9] Chung J S, Bodzinch J, Cebe P, J Mater Sci, 1992, 27: 5609
- [10] Lopez L C, Wikes G L, J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys, 1989, C29 (1): 83 (1989)
- [11] Mehemt A A, Hay J N, Polymer, 1992, 33 (16): 3527
- [12] Chang J S, Bodzinch J, Cebe P, J Mater Sci, 1992, 27: 5609
- [13] Cheng J S, P Cebe, J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1992, 30: 163

CRYSTALLIZATION AND MELTING BEHAVIOR OF PEEK COMPONENT IN HIGH PERFORMANCE CRYSTAL/CRYSTAL BLENDS OF PPS/PEEK — EFFECT OF MELT TEMPERATURE

MAI Kancheng, XU Jiarui, MEI Zhen, ZENG Hanmin

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

ABSTRACT

High performance crystal/crystal blends of poly (phenylene sulfide) and poly (ether ether ketone) (PPS/PEEK) have been prepared by dry mixing and melting at different temperatures. The crystallization and melting behavior of PEEK component in quenched blends have been investigated by differential scanning calorimetry (DSC). As melt temperature (T_{melt}) increases, the crystalline and melting behavior of PPS and PEEK is different due to the difference of thermal property of PPS and PEEK. The temperature of melting (T_m) and crystallization (T_c) and crystallinity (X_c) of PEEK component in blends increase as the content of PPS increases up to 50%. However, this action of PPS is suppressed with increasing of T_{melt} .

Key words Poly (ether ether ketone), Poly (phenylene sulfide), Crystal/crystal blends, Crystallization and melting behavior