

物理老化对 PEK-C、PES-C 及其复合材料的玻璃化转变热焓松弛特征的影响*

麦堪成 曾汉民 章明秋

(中山大学材料科学研究所, 邮政编码: 510275)

摘 要

本文用 DSC 技术研究了物理老化对 PEK-C、PES-C 及其共混物和复合材料玻璃化转变的影响。老化时间(t)延长, 玻璃化转变温度(T_g)、热焓松弛峰温(T_{max})、峰高($\Delta C_{p,max}$)和热焓(ΔH)提高; ΔH 与 $\lg t$ 成线性关系。碳黑或碳纤维对 PES-C 的物理老化行为无影响, 而反应性乙炔端基砜(ATS)固化物能限制 PEK-C 和 PES-C 在 T_g 以下温度的物理老化过程。利用物理老化能更为方便地判断多相体系的相容性, 结果表明 PEK-C/PSF 为相容体系, 而 PEK-C/PES-C 相容性较差。

关键词 物理老化、热焓松弛、共混物相容性、酚酞型聚醚酮、酚酞型聚醚砜

在一般条件下制备所得的玻璃态聚合物通常处于非平衡态, 这一非平衡态在长期使用过程中或在低于 T_g 以下温度退火, 将趋向平衡态, 力学性能也会发生脆转变, 这是高聚物的一种物理老化现象。研究表明, 这些物理性能的改变与玻璃态聚合物的分子运动和结构变化有关^[1,2], 对于物理老化后的聚合物, 其玻璃化转变的 DSC 谱图上往往会出现类似于一级转变的小峰, 通常被称为反常比热峰, 该峰的出现可用自由体积理论解释^[3]: 具有玻璃化转变的物质, 各有与温度、时间相关的自由体积, 在 T_g 以下虽然自由体积被冻结, 但多少受样品的热历史影响, 如在低于 T_g 某温度较长时间退火或以很慢的速度冷却后, 被冻结的自由体积足够小, 体积致密; 当再度升温至高于 T_g 时因自由体积增大, 热焓产生变化; 退火时间越长, 热焓变化越大, 其反常比热峰也越明显。物理老化对聚合物的物性影响和物理老化行为特征的研究近来很活跃^[4-10]。通过研究玻璃态分子链的转变与松弛有助于了解玻璃态聚合物的结构与性能的关系, 并为合理使用材料提供科学依据。本文借助 DSC 技术着重研究了新型高性能无定形高聚物酚酞型聚醚酮(PEK-C)**、酚酞型聚醚砜(PES-C)*** 及其共混物和复合材料在 T_g 以下退火样品的玻璃化转变过程, 试图阐述共混、填充以及退火条件对 PEK-C、PES-C 的 T_g 转变过程热焓松弛特征的影响。

* 1991年4月28日收到; 中山大学科研基金课题;

** 系统名称: 聚(1,4-苯氧基-1,4-苯基醚基叉-1,4-苯氧基-1,4-苯基砜);

*** 系统名称: 聚(1,4-苯氧基-1,4-苯基醚基叉-1,4-苯氧基-1,4-苯基砜)

实 验 部 分

样 品

PEK-C、PES-C 和反应性乙炔端基砜 (ATS)* 均由中国科学院长春应用化学研究所合成提供, PEK-C 和 PES-C 的增比粘度分别为 1.1 和 0.68。PEK-C 和 PES-C 复合材料制备工艺是将树脂于室温溶解于 1,2-二氯乙烷后加入填料, 充分搅拌浸渍, 倒在干净的玻璃板上挥发溶剂后置于 120℃ 真空中干燥 48 小时; 在 340℃ 热压成型即得复合材料板状样品, 模压压力为 70MPa。共混物制备过程同上, 仅略去热压过程。PEK-C 和 ATS/PEK-C 共混样品在 285℃ 预熔 30 分钟, 退火温度为 213℃; PES-C 及其复合材料和 ATS/PES-C 共混样品在 320℃ 预熔 30 分钟, 退火温度为 245℃; PEK-C/PES-C 和 PES-C/PSF (双酚 A 型聚砜) 共混样品由于含有两种不同 T_g 的高聚物, 同一样品采取不同预熔、退火条件以研究它们对共混物相容性的影响。

DSC 表征

退火样品均在 Perkin-Elmer DSC-II 型示差扫描量热计上于空气气氛下以 20℃/min 速率升温测定样品在玻璃化转变区的 T_g 、比热 ΔC_p 、热焓 ΔH 和反常比热峰温 T_{max} 以及用于表征峰高的 $\Delta C_{p,max}$ 。

结 果 与 讨 论

1. 物理老化对 PEK-C 和 PES-C 的 T_g 转变影响

图 1 和图 2 分别为 PEK-C 和 PES-C 退火样品 T_g 转变的反常比热峰。由于玻璃化转变是类似于二级转变的转变, 未退火样品在 DSC 谱图上只出现基线偏移; 但在 T_g 以下温度退火且随退火时间延长, T_g 的反常比热峰出现并且逐渐明显。从表 1 和表 2 可以看到随退火时间 t 延长, T_{max} 增加, ΔH 则起始增加显著, 随后趋向平衡 (图 3 和图 4), 说明此时高聚物的自由体积接近热力学平衡时的玻璃态自由体积, 整个过程表现出典型的松弛特征。此外, $\Delta C_{p,max}$ 也随 t 的增加而增加, 表明这个过程的热焓松弛强度有所增大。用 $\Delta H \sim 1/t$ 作图外推可求得 PEK-C、PES-C 在 $t \rightarrow \infty$ 时平衡态处的 ΔH_∞ 都约为 2.5J/g, ΔH 与 $\lg t$ 基本上成线性关系。

Tab. 1 Effect of the annealing time on glass transition of PEK-C

Annealing time t (min)	T_g (℃)	T_{max} (℃)	ΔH (J/g)	$\Delta C_{p,max}$ (J/g·℃)
0	227.6	231.6	0.33	0.563
5	228.9	233.4	0.50	0.669
15	228.7	233.4	1.17	0.896
30	230.0	235.2	1.26	0.863
72	230.3	235.8	1.76	1.043
120	230.2	236.4	2.13	1.390

melt condition: 285℃ for 30min, annealing temperature: 213℃

* 系统名称: 双[4-(4-乙炔基苯氧基)苯基]砜

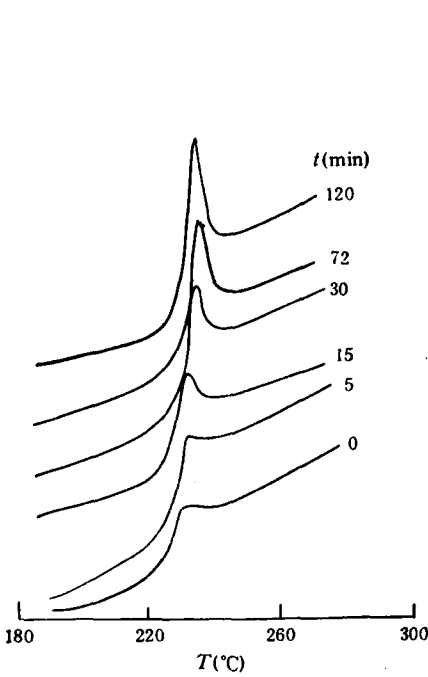


Fig. 1 DSC scans of PEK-C annealed at 213°C for the times indicated

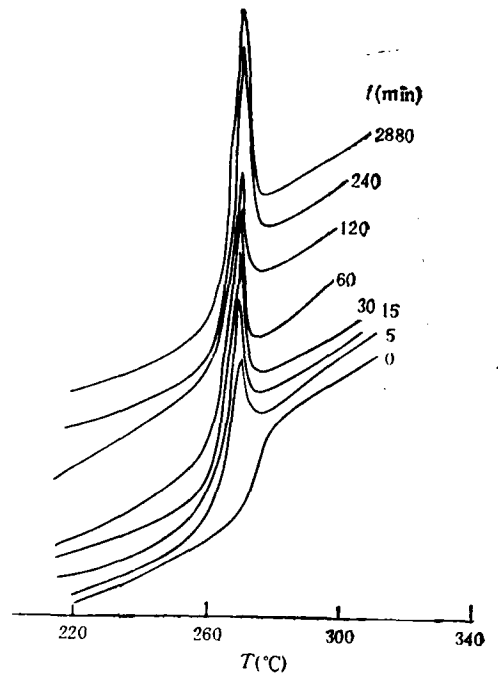


Fig. 2 DSC scans of PES-C annealed at 245°C for the times indicated

Tab. 2 Effect of the annealing time on glass transition of PEK-C

Annealing time $t(\text{min})$	$T_g(^\circ\text{C})$	$T_{\text{max}}(^\circ\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	$\Delta C_{p\text{max}}(\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C})$
5	261.3	266.7	1.17	0.663
15	261.7	267.4	1.59	0.894
30	261.3	267.9	1.80	1.115
60	261.4	267.6	1.88	1.126
120	260.7	267.5	2.22	—
240	262.6	269.0	2.39	1.36

melt condition:320°C for 30min, annealing temperature:245°C

2. 物理老化对 PES-C 复合材料 T_g 转变的影响

图 5 为不同含量碳黑 (CB) 和短碳纤维 (CF) 填充 PES-C 复合材料在 245°C 退火 2 小时样品的 T_g 反常比热峰,其结果见表 3。从表可见这两种填料的加入与否及其含量的多少均对 PES-C 的 T_g 、 T_{max} 及 ΔH 并无明显影响。从分子运动观点来分析,玻璃化转变是非晶高聚物或结晶高聚物的非晶部分中与链段运动有关的松弛现象,填料 CB 和 CF 对 PES-C 的 T_g 和 ΔH 无影响,说明 CB 和 CF 与 PES-C 之间在链段水平上无相互作用而抑制 PES-C 在 T_g 以下温度所发生的松弛过程。这类复合材料缺乏界面粘附亦被其力学行为和断口形态所证实^[11]。

3. 物理老化对 PEK-C、PES-C 共混物 T_g 转变的影响

(1) PEK-C/PES-C 共混体系: 图 6 为 PEK-C/PES-C(50/50) 共混物退火样品的

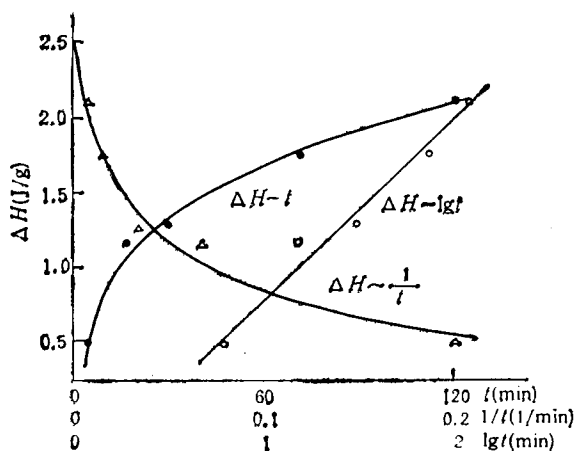


Fig. 3 Enthalpy relaxation ΔH as a function of the annealing time for PEK-C annealed at 213°C

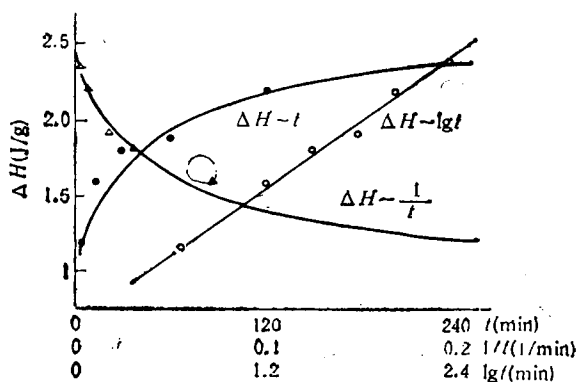


Fig. 4 Enthalpy relaxation ΔH as a function of the annealing time for PES-C annealed at 245°C

Tab. 3 Effect of the annealing treatment on glass transition of PES-C composites

Sample	T_g (°C)	ΔC_p (J/g · °C)	T_{max} (°C)	ΔH (J/g)
PES-C	260.7	0.244	267.5	2.22
CF/PES-C(5%)	261.5	0.176	268.0	2.13
CF/PES-C(20%)	261.4	0.189	268.2	2.01
CB/PES-C(5%)	261.2	0.173	268.4	2.30
CB/PES-C(20%)	260.5	0.176	268.2	2.05

melt condition: 320°C for 30min, annealing temperature: 245°C, 2h CF: carbon fiber; CB: carbon black

DSC 曲线。从前述的结果可知 PEK-C 和 PES-C 退火样品出现明显的反常比热峰, 退火使 T_g 峰明显, 这对于用 T_g 来判断共混物的相容性是十分有力的证据。PEK-C 和

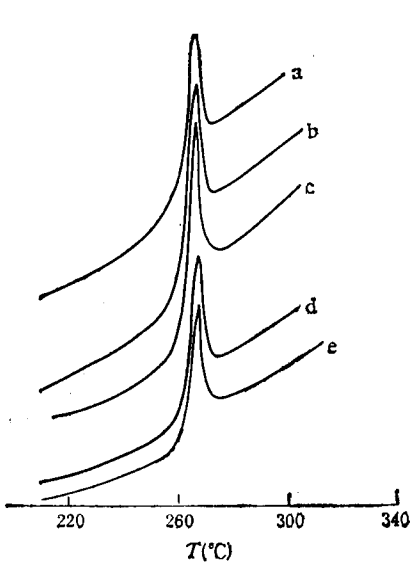


Fig. 5 DSC scans of PES-C composites annealed at 245°C for 2h

Filler content: a. 0; b. 20% carbon fiber; c. 20% carbon black; d. 5% carbon fiber; e. 5% carbon black

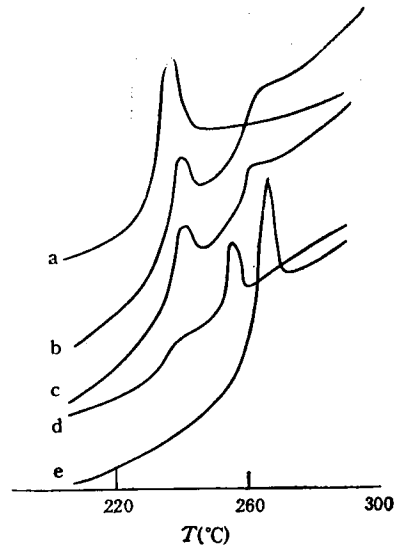


Fig. 6 DSC scans of PEK-C/PES-C = 50/50 blends annealed at different conditions

a) PEK-C e) PES-C; Melt condition: a) 285°C for 30min, b) 285°C for 15min, c) 320°C for 15min, d, e) 320°C for 30min; Annealing condition: a, b, c) 213°C for 2h ; d, e) 245°C for 2h

PES-C 的化学结构虽很相似,但其共混物 PEK-C/PES-C(50/50) 退火样品却为不相容体系而出现双 T_g 峰。退火温度(245°C)处于 PEK-C 的 T_g 之上、PES-C 的 T_g 之下,

Tab. 4 Effect of the annealing treatment on glass transition of PEK-C blends

Sample	Melt condition		Annealing condition		T_g (°C)	T_{max} (°C)
	temperature(°C)	time(min)	temperature(°C)	time(min)		
PEK-C/PES-C(50/50)	320	30	245	2	232.9 254.4	238.6 255.8
	320	15	213	2	232.9 254.6	239.4 260.5
	285	15	213	2	232.3 255.3	238.7 263.0
PEK-C/PSF(50/50)	245	35	213	2	206.0	
	285	15	213	2	205.6	
	245	30	177	2	200.4	
	285	15	177	2	202.9	
PSF	245	30	0	0	189.8	197.8
	245	30	177	2	191.3	201.9

PES-C 的 T_g 峰很尖锐,峰高明显比 PEK-C 相的要高,而 PEK-C 相仅出现基线偏移。退火温度(213°C)在 PEK-C 的 T_g 之下,PEK-C 相得到退火, T_g 峰明显增高,因该退火温度远低于 PES-C 的 T_g ,链段松弛速度较慢, PES-C 相的 T_g 反常比热峰不如 PEK-C

相的明显。另一方面,尽管 PEK-C/PES-C(50/50) 退火样品表现出不相容特征,两相 T_g 有内移倾向(见表 4),但退火 2 小时后,PEK-C 相的 T_g (232—233°C) 仍比纯 PEK-C 的 T_g (230°C) 高, PES-C 相的 T_g (254—255°C) 也比纯 PES-C 的 T_g (261°C) 低,表明两相之间还是有一定的相互作用。

PEK-C/PES-C 共混物实际上是一种非平衡态的亚稳定结构,若进行物理老化且随退火时间延长,两相的 T_g 将趋向纯组分的 T_g 。其原因可能是 PEK-C 和 PES-C 分子链均带有极性相同的酚酞侧基,且空间位阻较大,不利于它们之间达到分子水平的相容。

(2) PEK-C/PSF 共混体系:与 PEK-C/PES-C(50/50) 共混体系不同的是 PEK-C/PSF(50/50) 共混物退火样品仍表现出相容特征,在 DSC 谱图上仅有一个 T_g 转变过程(图 7),而且这一转变仅为基线偏移,无明显的反常比热峰。在 PSF 的 T_g 以下温度(177°C)退火,共混物 T_g 偏向 PSF 的 T_g 方向移动,而在 PSF 的 T_g 以上,PEK-C 的 T_g 以下温度(213°C)退火,共混物 T_g 向 PEK-C 的 T_g 方向移动,但共混物始终只出现一个 T_g ,其值(200—206°C)介于 PSF 的 T_g (191°C) 和 PEK-C 的 T_g (230°C) 之间,预熔条件对 T_g 无明显影响。

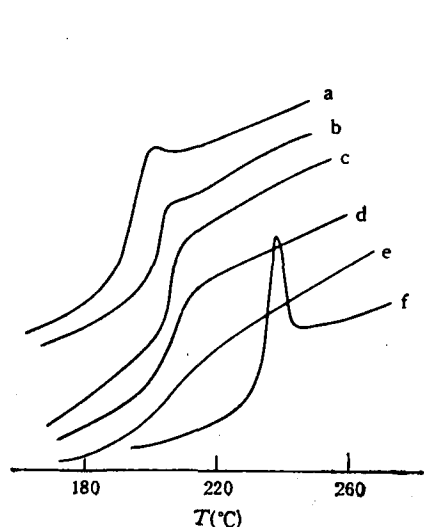


Fig. 7 DSC scans of PEK-C/PSF = 50/50 blends annealed at different conditions

a) PSF, f) PEK-C; Melt condition: a, b, e) 245°C for 30 min; c, d) 285°C for 15 min; f) 285°C for 30 min; Annealing condition: a) 0; b, c) 177°C for 2 h; d, e, f) 213°C for 2 h

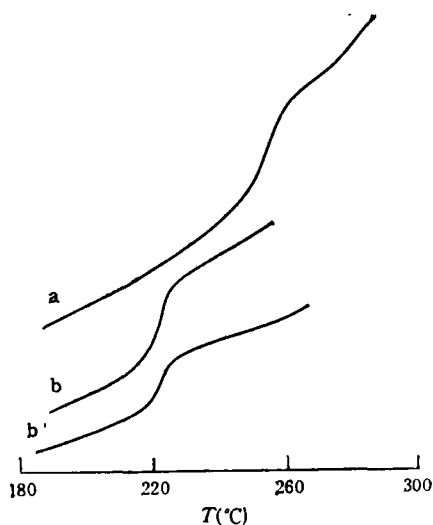


Fig. 8 DSC scans of ATS/PES-C = 50/50 (a) and ATS/PEK-C = 50/50 (b) blends

a) Melt at 320°C for 30 min, annealed at 245°C for 489 h; b) Melt at 285°C for 30 min, annealed at 213°C for 276 h; b') 2nd run for sample (b)

由上面的讨论可知,共混物样品退火后更容易判断是否为相容体系。真正相容体系因同组分的分子间和两组分的分子间相互作用相近,共混物能经受得起退火的作用而不出现相分离。由于退火使高聚物玻璃态自由体积更接近平衡态的自由体积,强化了玻璃化转变前后热焓的变化,使 T_g 转变出现反常比热峰,从而更容易判断共混物的相容性。

4. 反应性低聚物乙炔端基砜 (ATS) 对 PEK-C、PES-C 的反常比热峰的影响

ATS 含有可热聚合的乙炔端基^[12,13], 与 PEK-C 和 PES-C 的起始共混物为相容体系, 在固化过程中发生相分离, 固化共混物为两相结构而呈现出各自的玻璃化转变^[14,15]。图 8 分别为 ATS/PEK-C 和 ATS/PES-C(50/50) 共混物退火样品的 DSC 曲线: ATS/PEK-C 未固化样品在 285℃ 预熔 30 分钟后于 213℃ 退火 276 小时, ATS/PES-C 未固化样品在 320℃ 预熔 30 分钟后于 245℃ 退火 489 小时, 即使经过如此长的时间退火, 共混物中 PEK-C 和 PES-C 相 T_g 转变也只表现为基线偏移, 并无反常比热峰出现, 而纯 PEK-C 或 PES-C 样品只要退火几分钟, 反常比热峰就十分明显。这说明尽管 ATS/PEK-C 和 ATS/PES-C 固化过程相分离形成两相结构体系, 但 ATS 固化物由于形成网络结构与热塑性树脂构成半互穿聚合物网络, 并且 ATS 固化物链间长度可能小于 PEK-C 和 PES-C 的链段长度, 从而对 PEK-C 和 PES-C 在 T_g 以下退火的分子运动有极大的阻碍作用, 而 CB 和 CF 填充体系则无此作用。

参 考 文 献

- [1] Petrie, S.E.B., *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1976**, B12(2), 225
- [2] Yoshida, H., Kobayashi, Y., *ibid*, **1982**, B21(4), 565
- [3] 钱保功、许观藩、余赋生,《高聚物的转变与松弛》,科学出版社,1986年, p.255
- [4] 杨宇明、余赋生、何天白,高分子物理学术论文报告会'90论文集,南京,1990, p.317
- [5] Berens, A.R., Hodge, I.M., *Macromolecules*, **1982**, 15, 756; 762
- [6] Ribelles, J.L., Calleja, R.D., *Polymer*, **1987**, 28, 2262
- [7] McGowan, C.B., Kim, D.Y., Blumstein, R.B., *Polym. Prepr.*, **1990**, 31(1), 261
- [8] Brinke, G.T., *ibid*, **1990**, 31(1), 274
- [9] Cowie, J.M.G. Elliott, S.Ferguson, R., Simha, R., *Polym. Commun.*, **1987**, 28, 298
- [10] Cowie, J.M.G., Ferguson, R., *Polym. Commun.*, **1986**, 27, 258
- [11] 章明秋、曾汉民、蔡清华,宇航材料工艺,1990,6,12
- [12] 曾汉民、麦堪成、叶兰欣,高等学校化学学报,1985,6(5),461
- [13] 曾汉民、麦堪成, *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 1787
- [14] 麦堪成、曾汉民,宇航材料工艺,1990,3,52
- [15] 麦堪成、曾汉民、张荣忠,材料工程,1991,4,22

EFFECTS OF PHYSICAL AGEING ON THE ENTHALPY RELAXATION CHARACTERISTICS OF GLASS TRANSITION OF PEK-C, PES-C AND THEIR COMPOSITES

MAI Kancheng, ZENG Hanmin, ZHAN Mingqiu

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275)

ABSTRACT

Effects of physical ageing on glass transition of phenolphthalein polyaryletherketone (PEK-C), phenolphthalein polyarylethersulfone (PES-C) and their blends and composites have been studied by differential scanning calorimetry (DSC). As the ageing time increases, the values of T_g , the peak temperature (T_{max}), the peak height ($\Delta C_p, max$) and enthalpy (ΔH) of the enthalpy relaxation process increase, ΔH is proportional to $\lg t$. The ageing behaviour remained unaffected by addition of carbon black and short carbon fiber, but reactive oligomer acetylene-terminated sulfone (ATS) restricted the ageing process remarkably. It is easy to determine the compability of multiphase systems by the physical ageing at temperature below T_g . The results show that PEK-C/PSF blend is a compatible system and PEK-C/PES-C is a partially compatible system.

Key words Physical ageing, Enthalpy relaxation, Blending compatibility, Phenolphthalein polyaryletherketone, Phenolphthalein polyarylethersulfone