

聚苯硫醚/低熔点玻璃复合体系的熔融制备与力学性能*

刘 洲¹ 吴佳春¹ 杨红梅^{1,2**} 宋义虎^{1,2} 郑 强^{1,2}

(浙江大学¹高分子科学与工程学系²高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 选取低熔点玻璃(LMTG)为无机组分,聚苯硫醚(PPS)为聚合物基体,在适宜的温度下熔融制备了复合体系(PPS/LMTG).探讨了加工工艺对体系中LMTG无机相形态的影响,研究了加工温度低于LMTG软化温度制备的普通填充体系(PPS/LMTG300)和高于软化温度制备的熔融液-液复合体系(PPS/LMTG400)的力学性能.结果表明,对于所选择的体系,可以在325~450℃内实现有机无机相液-液复合;温度场、剪切场均影响LMTG分散相的形貌,液-液复合过程中LMTG分散相液滴在剪切场中呈现类似变形、破裂、凝聚和松弛回复等特征;与普通填充体系PPS/LMTG300相比,由液-液复合得到的PPS/LMTG400体系中无机相在复合过程中原位生成平均粒径更小的形态,其粒子基体相互作用减弱;且经过液-液复合,粒子分散性得到了较大的改善,PPS/LMTG400体系中即使含量高达66 wt%,无机粒子仍然具有优良的增强效果.

关键词 聚苯硫醚,低熔点玻璃,熔融液-液复合,动态力学分析,拉伸强度

共混和填充是聚合物最常用的改性方法.其中,无机粒子与聚合物复合通常采用填充的方法,填料粒子拓扑形态不随复合温度和剪切作用变化,基本保持原有固体状态.研究表明,粒子填充改性存在固有的不足:(1)随着填料含量的增加,体系黏度增加,难以成型加工^[1]; (2)较高含量粒子在聚合物中容易分散不均,导致材料的性能下降^[2].而与无机粒子填充聚合物不同,聚合物共混材料熔融制备过程中各组分均为液态,通过控制加工过程的技术参数,能够调控形态结构,得到不同组成、结构和性能的材料.鉴于此,若粒子填充改性所采用的填料具有较低熔点,则可考虑在制备过程中将基体和填料均熔融,利用聚合物共混的方法,通过适宜的材料制备、结构调控技术,将无机相与有机聚合物在液态下复合,克服填充改性方法的不足,制备高无机相含量的聚合物-无机粒子复合体系,获得兼具无机粒子的低热膨胀系数、高硬度、高刚性、导热性,及有机聚合物的易加工性、韧性、绝缘性的新型有机-无机杂化材料,以期可在绝缘导热、摩擦散热等材料领域得到应用.

近年来,对低熔点物质与聚合物熔融复合可行性的探索引起了科研工作者的关注. Zheng等制备了低熔点铅锡合金与聚合物的复合体系,并

研究了其导电性能和流变行为,发现熔融复合的聚合物-铅锡合金体系导电性能并不优于普通填充体系,而其流变行为的研究结果表明,熔融复合体系黏度、第二平台以及 Cole-Cole 曲线与刚性粒子填充体系具有明显的区别^[3-5]. Wu等研究了低熔点铅锡合金/聚苯硫醚复合体系的瞬态流变行为和结晶动力学,发现该体系具有填充体系和聚合物共混体系的双重特点,另外,低熔点合金液滴的变形导致瞬态应力过冲并且液滴促进了基体的结晶^[6]. Otaigbe等将自制的低熔点磷酸锡玻璃填充到聚合物中,初步探讨加工-结构-性能的关系,采用模压和注射两种方法制得的试样形貌不同,加工混合速度会影响力学行为,并且发现在结晶过程中填料的存在状态会改变基体的结晶行为进而影响力学性能^[7-8].

现有的研究表明,聚合物与低熔点无机相的熔融复合具有可行性,其制备过程原位获得的无机相粒子形态对复合体系的性能具有较大影响.但有机-无机熔融复合过程无机粒子形态演化、制备工艺对粒子形态的影响规律等尚待系统研究.为此,本文选取商业化低熔点玻璃(LMTG)为无机相,聚苯硫醚(PPS)为聚合物基体,通过熔融复合制得复合体系(PPS/LMTG),研究不同加工工艺下熔融复合过程LMTG形态的演化,获得粒子

* 2013-05-22 收稿,2013-07-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073137)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yanghongmei@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13178

形态可控的聚合物-无机粒子复合体系,以期作为研究粒子形貌尺寸与性能关联性的模型.同时考察分别在高于和低于 LMTG 软化温度进行复合得到 LMTG 不同的形态对复合体系力学性能的影响,为有机-无机复合物熔融液-液制备及相关材料的潜在应用提供实验基础.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚苯硫醚(PPS),PPS-hb cross,密度 $\rho = 1.35\text{ g/cm}^3$,熔融指数 $MI = 297\text{ g/10min}$ (5 kg,315 $^{\circ}\text{C}$,2.09 mm,GB/T 3682-2000),四川得阳化学有限公司;低熔点玻璃(LMTG),密度 $\rho = 6.23\text{ g/cm}^3$,泰州鑫海特种材料件厂.

1.2 样品制备

原料在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h 后,使用全方位行星式球磨机(PMQW,南京驰顺科技发展有限公司)预混 20 min,转速 400 r/min,得到含有 LMTG 体积分数分别为 10%、20% 和 30% 的 PPS/LMTG 预混粉料.预混粉料在转矩流变仪(XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司)混炼室中不同温度和剪切作用下熔融混合制备复合物.为了具有相同的热历史,纯 PPS 需经历与复合物一样的加工过程,然后使用压机在 300 $^{\circ}\text{C}$,15 MPa 下压制成 35 mm $\times$ 11.9 mm $\times$ 2.85 mm 矩形样条供动态力学测试,以及 5A 型哑铃拉伸样条以供拉伸实验测试.

1.3 测试表征

1.3.1 热重分析

使用热重分析仪(TGA,Q200,美国 TA 公司)表征原料的热稳定性能.空气氛围,升温速率 20 K/min,60 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$.

1.3.2 形貌观察

使用扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日本 Hitachi 公司)观察 LMTG 和复合物的形貌.将 LMTG 粉末铺撒在导电胶上压实,喷金后观察尺寸形貌;将复合物在液氮中脆断干燥后喷金,观察复合物形貌.

1.3.3 示差扫描量热分析

使用示差扫描量热仪(DSC,Q100,美国 TA 公司)考察原料的特征温度.分别称取 5 ~ 10 mg 的 PPS 和 LMTG 粉末,氮气气氛,升温速率 10 K/min,50 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$.

1.3.4 动态力学分析

使用动态力学分析仪(DMA,Q800,美国 TA 公司),采用三点弯曲模式,设定应变 0.1%,频率 3 Hz,升温速率 3 K/min,50 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$.测试前将样条在 230 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 6 h.

1.3.5 力学性能测试

使用万能试验机(CMT,深圳新三思材料检测有限公司),按 GB/T 1040 进行,测试样品的拉伸强度,拉伸速率 1 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 熔融液-液复合温度探讨

研究中所采用的低熔点玻璃(LMTG)为非晶无机物,其所谓的“熔点”为商业化俗称,特指其出现液态的温度,即“软化温度(T_s)”.升高温度至 T_s ,LMTG 由固态逐渐软化,随着温度继续升高,LMTG 直至液化.

为了实现液-液复合,制备过程中聚合物和无机填料均应处于液体状态,故加工温度应在其熔融温度和分解温度之间.图 1 所示 PPS 和 LMTG 的 DSC 实验结果表明,LMTG 的 DSC 曲线在 325 $^{\circ}\text{C}$ 出现一个峰值,即 T_s ,此时 LMTG 开始呈现液态;而 PPS 的熔点 $T_m \approx 281\text{ }^{\circ}\text{C}$.所以,两相均为液体状态的温度应不低于 325 $^{\circ}\text{C}$.

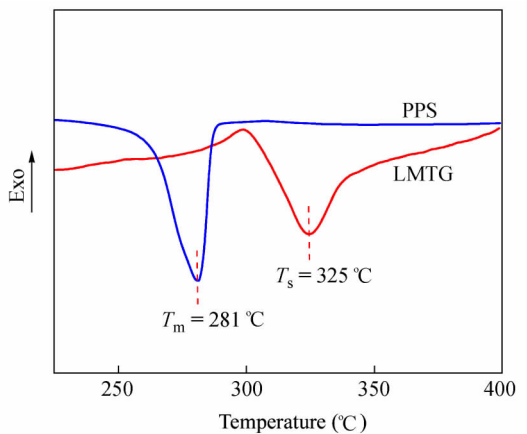


Fig. 1 DSC curves of PPS and LMTG

另一方面,为了避免过高的加工温度导致聚合物分解,给出了如图 2 所示的 PPS、LMTG 热失重曲线及其微分曲线(DTG).由图 2 可知,实验温度范围内,LMTG 不发生分解,具有很好的热稳定性;而 PPS 在空气气氛中的起始分解温度(T_d)为 450 $^{\circ}\text{C}$,质量损失 5% 时温度超过 510 $^{\circ}\text{C}$.随着温度继续升高,PPS 呈现两步分解,DTG 曲线在

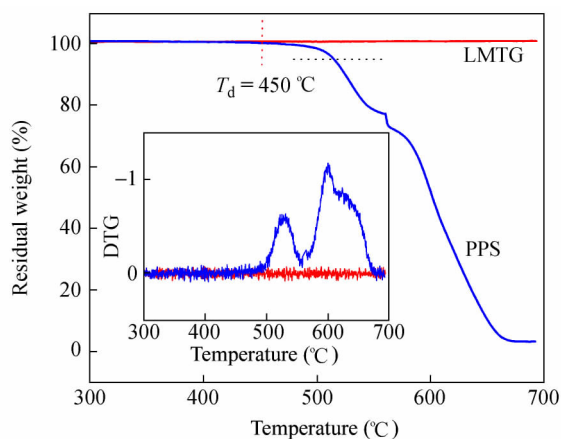


Fig. 2 TG and DTG curves of PPS and LMTG

525 °C 和 600 °C 出现极大值, 分别对应于聚合物结构中氢的失去和碳的氧化过程^[9]. 由此可以推断, 在 325 ~ 450 °C 极宽的加工温度区间内, PPS 与 LMTG 均可呈现稳定的液态, 可望实现有机无机相熔融液-液复合.

2.2 熔融复合过程体系形态演化

2.2.1 温度场对形态的影响

由 PPS 和 LMTG 的特征温度可知, 二者在不同温度下的复合应得到不同的形态. 为此, 选取 $V(\text{PPS}):V(\text{LMTG})=80:20$ 体系作为研究对象,

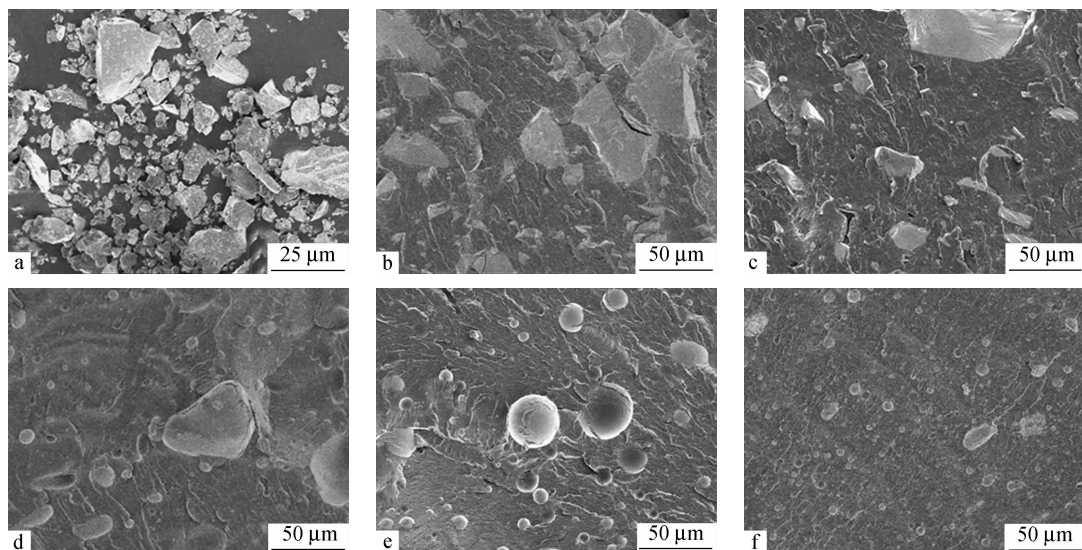


Fig. 3 SEM images of (a) LMTG adhered to conductive tape and PPS/LMTG compounded at (b) 300 °C, (c) 325 °C, (d) 350 °C, (e) 375 °C and (f) 400 °C

2.2.2 剪切场对形态的影响

对聚合物共混体系形态研究结果表明, 共混体系分散相形态强烈依赖于剪切场作用^[11,12]. 为此, 以混炼室转子转速 n 来表征加工过程剪切作用的大小, 设定混合工艺条件如下: 混合温度 $T =$

设定混合工艺条件如下: 混炼室转子转速 $n = 80$ r/min, 混合时间 $t = 10$ min, 混合温度 T 分别为 300、325、350、375 和 400 °C. 观察所制备的复合体系形貌及 LMTG 初始形貌, 如图 3 所示. 结果表明, 初始 LMTG 形貌为无规则多面体, 尺寸主要分布在 5 ~ 10 μm , 平均粒径 6.69 μm ; 当 $T = 300$ °C 及 325 °C 时, PPS 为液态而 LMTG 仍为固态, 所得复合物中 LMTG 不发生变形, 形貌与初始状态一致; 350 °C 时 LMTG 部分软化, 棱角消失演变为外形圆滑的无规则状或椭球状; 当温度升高到 375 °C 和 400 °C 时, LMTG 呈现较规整球状. 由于此时 LMTG 完全软化, PPS/LMTG 复合体系与熔融状态下海岛结构的不相容聚合物共混体系类似. 有研究指出, 在流场中, 海岛结构共混体系分散相形貌受到剪切力和界面张力的共同作用, 剪切力促使其各向异性增大从而增大界面面积, 反之, 界面张力导致其形成球状以减小界面面积^[10]. 当加工停止时, 熔融的 LMTG 因具有较大的界面张力而快速回复成球状. 400 °C 时得到的 LMTG 球状粒径更小, 说明 PPS/LMTG 复合体系同样出现了不相容共混体系中的变形、破裂、凝聚和松弛回复等现象^[10,11]

400 °C, 混合时间 $t = 10$ min, 混炼室转子转速 n 分别为 20、40、50、60、80 和 100 r/min, 并观察复合体系形貌, 如图 4 所示. 在 400 °C 下制备的复合体系中, LMTG 均呈尺寸各异的球状, 其平均粒径强烈依赖于制备过程的剪切作用. 图 5 给出了不

同 n 制备的复合体系中 LMTG 粒径统计结果,表明,当 $n \leq 40$ r/min 时,复合体系中 LMTG 平均粒径大于其初始态粒径,意味着在较小剪切作用下,初始状态时团聚的 LMTG 在液化后并聚;当 $40 < n \leq 60$ r/min 时,LMTG 粒径骤降,粒径分布变窄;继续增大剪切,当 $n = 80$ r/min 时,平均粒径为 $2.83\text{ }\mu\text{m}$,达最小值;随后 n 继续增加到 100 r/min,LMTG 粒径不再减小,反而略有增大,且其形状也有所改变,略呈椭球状,预示着高速混合时,较高的剪切作用导致分散相液滴接触碰撞机会增大,LMTG 液滴并聚概率增加,使得分散相液滴粒径增加,同时球形液滴并聚成椭球形. 这种情形在聚合物共混体系中常见. Iza 等以 PB/PDMS 为模

型,使用光学显微镜研究了共混物中分散相在剪切作用下的形变和回复过程^[11]:在剪切作用下,分散相首先拉伸成椭球状,进而长径比增大呈纤维状;当剪切突然中止时,纤维状分散相迅速回复或破裂成尺寸较小且分布较窄的球状. Sirivat 等研究了 PS/HDPE 体系在剪切场中分散相的形态演化过程,发现分散相 PS 会发生一端拉伸破裂和两端拉伸破裂而使分散相尺寸减小^[12]. 由此可以推断,随着转速增加,分散相 LMTG 液滴尺寸的减小是其在剪切作用下拉伸破裂造成. 由于 PPS/LMTG 体系不透明,且无法实时观察加工过程中的在线形貌,电镜所观察的形貌均为剪切停止后 LMTG 快速松弛回复后的球形形貌.

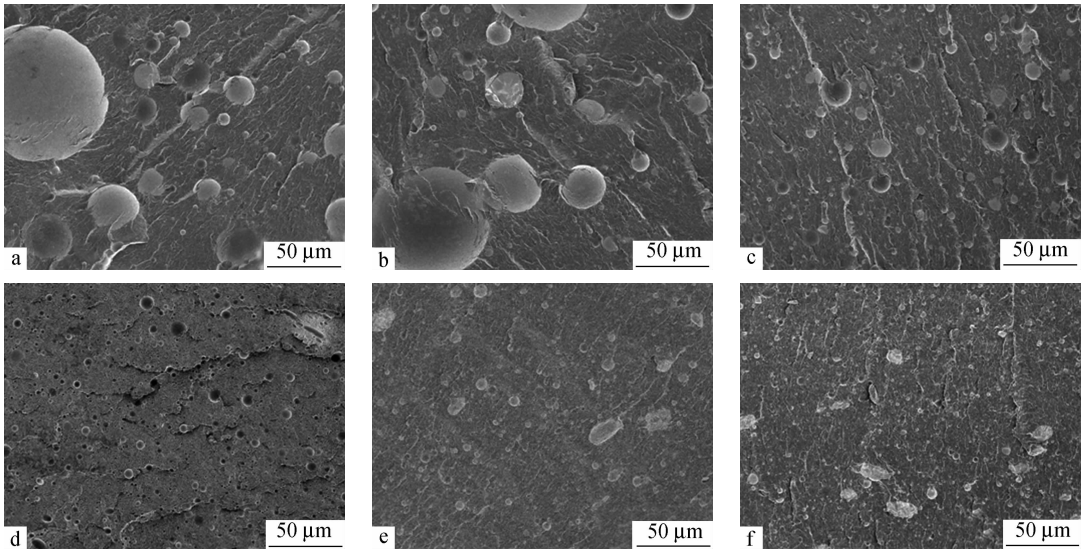


Fig. 4 SEM images of PPS/LMTG compounded at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 min , at different rotation velocity: (a) 20 r/min , (b) 40 r/min , (c) 50 r/min , (d) 60 r/min , (e) 80 r/min and (f) 100 r/min

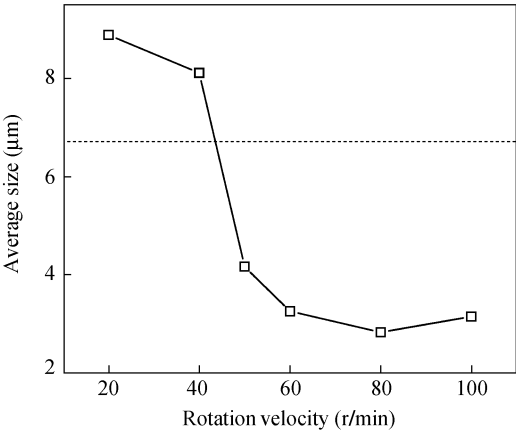


Fig. 5 Influence of rotation velocity on average size (average size for raw LMTG = $6.69\text{ }\mu\text{m}$)

另一方面,由于剪切作用时间也是影响复合体系形态的重要因素,为此一定转速下,以混合时间 t 表征剪切作用时间,设定混合工艺条件如下:混合温度 $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子转速 $n = 80\text{ r/min}$, t 分别为 5 、 7.5 、 10 、 15 和 20 min . 观察所得复合体系形貌(图 6 所示)可知,当 $t < 10\text{ min}$ 时,分散相 LMTG 液滴粒径随着剪切时间增加而减小;当 $t > 10\text{ min}$ 时,开始出现较大尺寸的粒子,表明分散相液滴在较长时间的混合过程中会并聚. 可见,延长剪切作用时间与增大剪切作用对分散相 LMTG 形态影响机制类似. 图 7 为混合过程中,PPS 及复合体系在相同混合条件下的扭矩-时间曲线. 由图 7 可知,混合过程中,达到剪切平衡后,基体 PPS 平衡扭矩随剪切时间的增加基本无变化;而复合体

系的加工扭矩随剪切时间的增加不断变化,难以呈现平衡状态,其值由 5 min 时的 1.5 Nm 增大到 10 min 时的 2.5 Nm,然后较大幅度地增大到 20

min 时的 6 Nm,反映了 LMTG 液滴在剪切过程中的破裂和并聚行为.

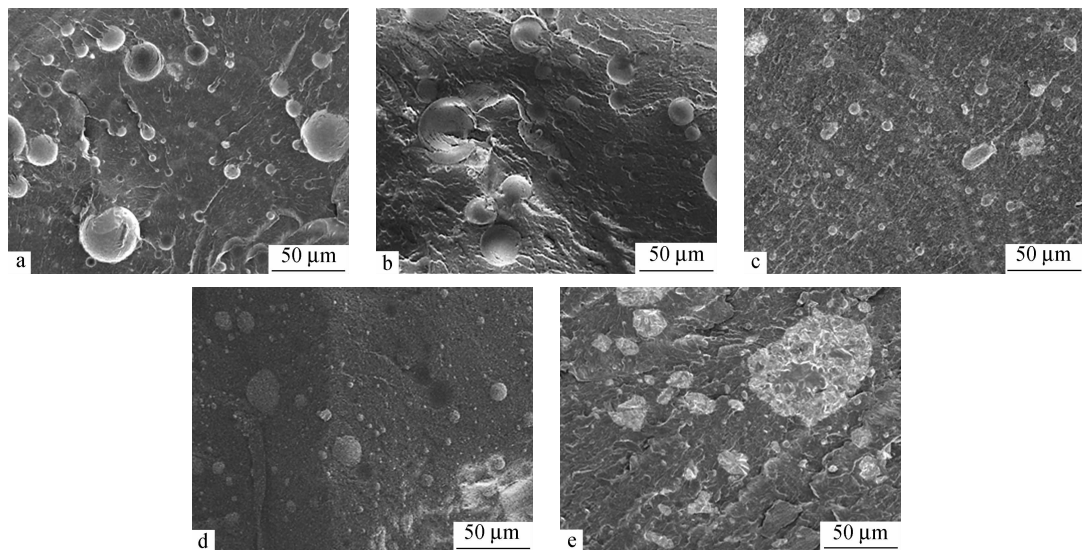


Fig. 6 Morphology of PPS/LMTG compounded at 400 °C and 80 r/min, for different time: (a) 5min, (b) 7.5 min, (c) 10min, (d) 15min and (e) 20min

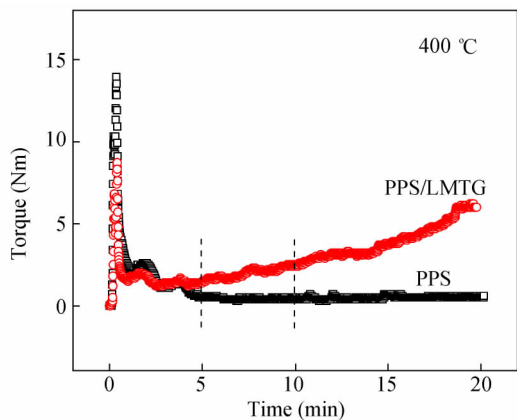


Fig. 7 Typical torque versus time graph recorded during the compounding process for PPS and PPS/LMTG at 400 °C and 80 r/min

2.3 复合物力学性能表征

影响粒子填充聚合物体系力学性能的因素主要有粒子含量、粒子尺寸及分布、粒子形貌、界面黏附作用、粒子的分散和聚集程度等^[13].当复合温度高于 LMTG 的 T_g 时,无机粒子与聚合物液-液复合,所制备的复合体系中无机粒子相尺寸及形貌在复合过程中原位生成,与低于 T_g 复合所得的普通填充体系无机粒子相尺寸及形貌完全不同,这种不同势必导致体系力学性能上的差异.故在 $n = 80 \text{ r/min}$, $t = 10 \text{ min}$ 条件下,分别于 300 °C 和

400 °C 制备 PPS/LMTG 复合体系(分别标记为 PPS/LMTG300 和 PPS/LMTG400),考察其力学性能,以进一步探明原位生成的无机粒子相形态对体系力学性能的影响机制.

2.3.1 动态力学行为

不同温度制得的复合体系 PPS/LMTG300、PPS/LMTG400 动态储能模量 G' 的温度依赖性如图 8 所示.由图可知,随着温度的升高,各体系的 G' 均呈现类似的温度依赖性,可以观察到非晶部分典型的玻璃态—橡胶态转变,且各转变温度均不随 LMTG 的加入而变化,也与复合温度无关.另一方面,体系 G' 随 LMTG 含量的增大而增大.一般认为,无机填料的模量一般远大于基体的模量,同时基体与无机填料相互作用,使靠近填料的基体分子运动能力下降从而增大了体系的模量,从而导致无机粒子填充体系模量随着填料的加入而增大^[14].

为进一步考察相同含量不同形态无机粒子对体系动态力学行为的影响,分别选取在 75 °C 及 175 °C 时各体系的相对储能模量 $G'_r = G'_{\text{composite}} / G'_{\text{matrix}}$ 为考察对象,以观察基体 PPS 非晶部分分别处于玻璃态和橡胶态时不同形态无机粒子对其动态力学行为的影响, $G'_{\text{composite}}$ 及 G'_{matrix} 分别为复合体系及基体的动态储能模量,结果如图 9 所示.

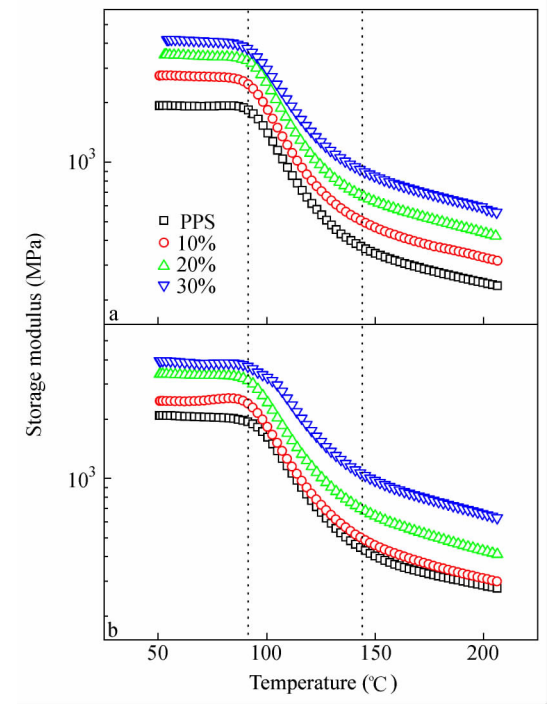


Fig. 8 Storage modulus versus temperature for (a) PPS/LMTG300 and (b) PPS/LMTG400

由图 9 可知,在相同 LMTG 含量下,无论基体处于玻璃态,还是高弹态,由普通粒子填充方法制备的 PPS/LMTG300 体系,其 G'_r 均大于液-液复合制备的 PPS/LMTG400 体系. 由于所考察的体系中 LMTG 含量相同,所不同的只是 LMTG 形貌尺寸,故由此导致的粒子-基体相互作用的区分应该是二者 G'_r 不同的主要原因.

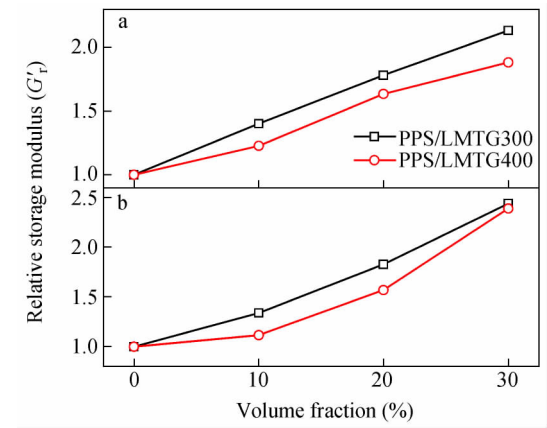


Fig. 9 Relative storage modulus versus volume fraction for PPS/LMTG300 and PPS/LMTG400 at (a) 75 °C and (b) 175 °C

一般而言,对于粒子填充聚合物体系,粒子-基体间的相互作用使基体链段运动受限,随着无机粒子的加入,体系损耗角正切 ($\tan\delta$)-温度 (T)

曲线中 $\tan\delta$ 峰会向高温移动,意味着 $\tan\delta$ 可以很好地定性表征粒子-基体之间的相互作用. 图 10 所示即为所考察的 PPS/LMTG300、PPS/LMTG400 体系 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线,可以发现,不同含量的复合体系,其 $\tan\delta$ - T 曲线均在 110 °C 附近出现峰值,此时的温度为基体的玻璃化转变温度 T_g ,可见尽管两体系中粒子形态迥异,但随 LMTG 含量的增大,体系的 T_g 和 $\tan\delta$ 不发生明显的变化 (表 1),表明 LMTG 与 PPS 相互作用较弱^[2].

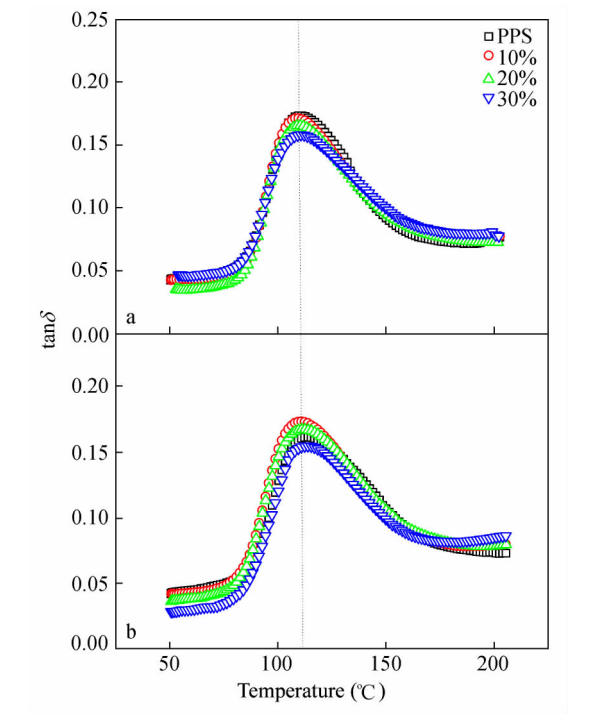


Fig. 10 $\tan\delta$ versus temperature for (a) PPS/LMTG300 and (b) PPS/LMTG400

粒子基体间相互作用可以采用式 (1) 的 Kubat 参数 (A) 来定量评估, A 值越接近 0 表示相互作用越大^[15]:

$$A = \{ [\tan\delta_c / (1 - \phi_m) \tan\delta_m] - 1 \} \quad (1)$$

其中,下标 c 和 m 分别代表复合物和基体, ϕ_m 为基体的体积分数. 表 1 所示的 PPS/LMTG300、PPS/LMTG400 体系 A 值表明,对于所考察的复合体系, A 值随着 LMTG 含量增大而增大. 可能的原因在于,含量增大后粒子间距减小,粒子与粒子相互作用增强而粒子与基体相互作用被削弱^[14]. 与此同时,对比相同含量组分,PPS/LMTG400 的 A 值大于 PPS/LMTG300,说明经过液-液复合,粒子由较大尺寸的无规则多面体状转变为尺寸较小的规整球形时,粒子基体相互作用减弱,从而导致了 PPS/LMTG400 体系的 G'_r 较小.

Table 1 Values of T_g , $\tan\delta_{\max}$ and A for PPS/LMTG300 and PPS/LMTG400

Sample	Volume fraction (%)	T_g (°C)	$\tan\delta_{\max}$	A
PPS/LMTG300	0	110.8	0.1732	—
	10	109.1	0.1711	0.0976
	20	110.0	0.1654	0.1937
	30	111.0	0.1579	0.3024
PPS/LMTG400	0	113.5	0.1614	—
	10	111.0	0.1733	0.1930
	20	111.5	0.1673	0.2957
	30	113.3	0.1546	0.3684

2.3.2 拉伸力学行为

对粒子填充聚合物的拉伸力学行为研究发现,无机粒子在一定含量内能够提高体系的拉伸强度,但随着粒子含量的继续增大,体系的拉伸强度往往会下降.这是由于较低粒子含量时,基体可很好包覆无机粒子,使得在拉伸过程中有效地将载荷传递至高强度的无机粒子上,从而增加了拉伸强度,但是在较高含量时,粒子分散程度变差,基体对无机粒子的有效包覆程度降低,界面缺陷增多,易形成不良的应力集中点,导致拉伸强度下降^[16].另一方面,考虑到影响拉伸力学性能的各种因素,提出了一些有关无机粒子填充聚合体系力学性能的理论模型,例如,Lubin 提出如下的有关拉伸强度理论模型:

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - 1.21\phi^{2/3}) + \sigma_f(1.21\phi^{2/3}) \quad (2)$$

其中, σ_c 和 σ_m 分别为复合物与基体的拉伸强度, ϕ 为填料的体积分数, σ_f 为断裂时填料表面平均应力, $1 - 1.21\phi^{2/3}$ 和 $1.21\phi^{2/3}$ 分别表示基体和填料的横截面积比例^[17].

考虑基体与填料之间的相互作用,Pukánszky 提出如下拉伸强度公式:

$$\sigma_c = \sigma_m \left(\frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \right) \exp(B\phi) \quad (3)$$

其中, B 为基体与填料相互作用的经验性参数,与界面面积和界面性质有关^[18].根据粒子填充体系的相关理论模型,为了探讨不同形态 LMTG 粒子对 PPS 力学性能的影响,考察了不同 LMTG 含量复合体系的相对拉伸强度($\sigma_r = \sigma_{\text{composite}}/\sigma_{\text{matrix}}$),观察了试样拉伸断面形态,并对实验结果进行理论模拟,结果分别如图 11、图 12 和图 13 所示.

由图 11 可以看出,对于普通粒子填充体系 PPS/LMTG300,在体积含量较低时(小于 10%),LMTG 对 PPS 具有很好的增强效果,体系 σ_r 达

1.69,但随着 LMTG 含量继续增加 σ_r 下降;而由液-液复合制备的 PPS/LMTG400 体系,即使 LMTG 体积含量达到 30%,其 σ_r 却一直随 LMTG 含量增加而增大.从图 12 所示的试样断面 SEM 图可见,两体系中 LMTG 均与 PPS 相界面黏附较好,在拉伸过程中能够有效地将载荷传递至高强度的 LMTG 上,从而增加了拉伸强度.然而 PPS/LMTG300 中 LMTG 尺寸较大,高含量下(大于 10%)分散程度较差造成缺陷增多,且在棱角处易形成应力集中,导致 σ_r 减小^[19];而对于 PPS/LMTG400 体系,推断经过液-液复合过程,LMTG 原位生成尺寸较小的球状,从而在高无机含量下分散程度仍然较好.

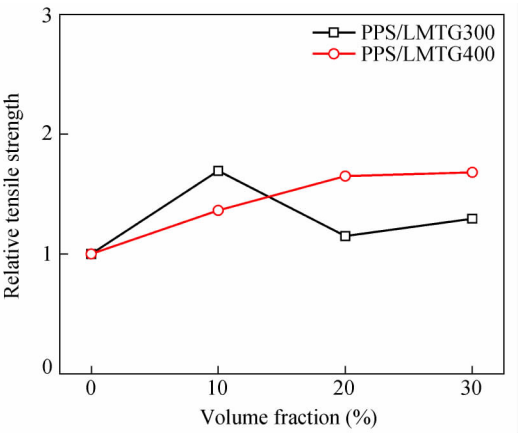


Fig. 11 Relative tensile strength of PPS/LMTG300 and PPS/LMTG400

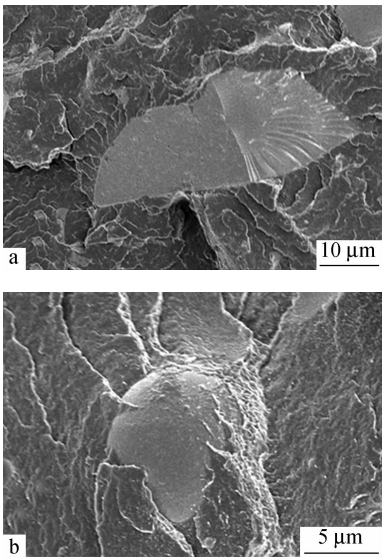


Fig. 12 SEM photographs of the fracture surface of (a) PPS/LMTG300 and (b) PPS/LMTG400, both with 20% LMTG

鉴于经典的力学模型公式(2)和式(3)均以较好的粒子分散程度为前提,故将 PPS/LMTG400 体系的实验结果利用上述模型进行分析,结果见图 13. 由式(2)所得的 $(\sigma_c - \sigma_m + 1.21\sigma_m\phi^{2/3})/1.21 \sim \phi^{2/3}$ 直线,如图 13(a)所示,拟合相关系数 $R^2 > 99\%$,得到的 $\sigma_f = 46.39$ MPa 显著大于 σ_m ,意味着 LMTG 在体系中分散尺寸较小,比表面积大^[17]. 由式(3)通过移项得到 $\ln[(\sigma_c/\sigma_m) \cdot (1 +$

$2.5\phi)/(1 - \phi)] \sim \phi$ 的直线,见图 13(b),当参数 $B = 5.14$ 时拟合相关系数 $R^2 > 98\%$. 实验结果及分析表明,对于 PPS/LMTG400,即使粒子体积含量高达 30% (质量分数 66 wt%),仍然可以较好地满足经典的力学强度经验公式,说明通过液-液复合无机粒子的分散程度得到大大改善,可以得到分散及增强效果较好的高无机粒子填充复合体系.

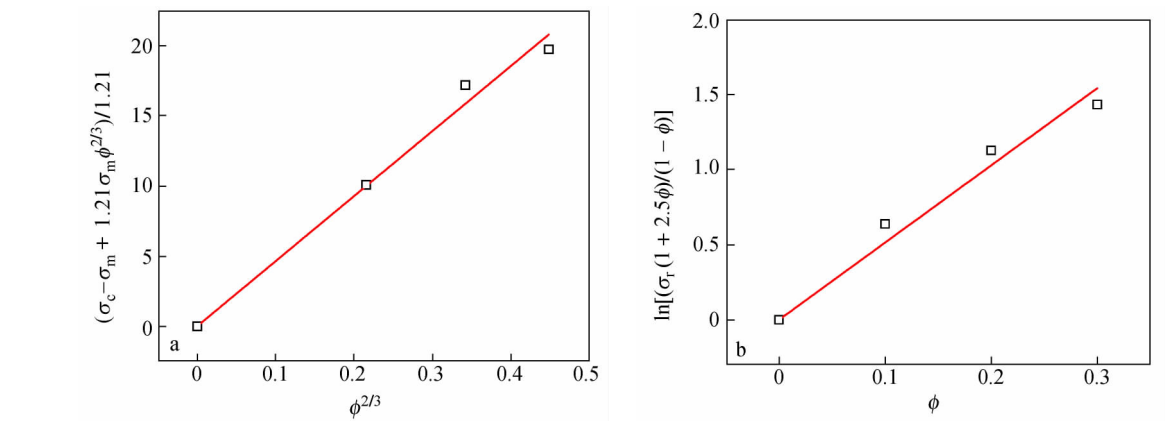


Fig. 13 Experimental data and linear fitting using (a) Lubin's formula, $R^2 > 99\%$ and (b) Pukánszky's formula, $R^2 > 98\%$

3 结论

本文选取适宜的低熔点玻璃和聚苯硫醚,通过探索制备工艺,实现了有机-无机组分均在熔融状态下的液-液复合,制备了聚苯硫醚低熔点玻璃复合物;考察了液-液复合过程中无机相 LMTG 在温度场和剪切场作用下的形态演化,液-液复合过程中复合体系类似海岛结构的聚合物共混体系分散相液滴亦呈现变形、破裂、凝聚和松弛回复等特征,通过改变加工工艺可以实现无机填料形貌的调控,从而可将本体系作为研究粒子形貌尺寸与

性能关联性的模型;通过研究分别在低于或高于 LMTG 软化温度制备所得的普通粒子填充体系 (PPS/LMTG300)、熔融液-液复合体系 (PPS/LMTG400) 的力学性能,发现与 PPS/LMTG300 体系相比,经过液-液复合,PPS/LMTG400 体系中原位生成尺寸较小的规整球形,LMTG 粒子与基体相互作用减弱,并且粒子在基体中分散程度大大改善,即使其含量高达 30% (质量分数 66 wt%) 依然满足经典的力学强度经验公式,且具有较好的增强效果.

REFERENCES

- 1 Kaully T, Siegmman A, Shacham D. Polym Compos, 2007, 28(4): 512 ~ 523
- 2 Wang Hui(王辉), Bao Yongzhong(包永忠), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5): 693 ~ 697
- 3 Zhang X W, Pan Y, Shen L, Zheng Q, Yi X S. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 1044 ~ 1050
- 4 Zheng Q, Zhang X W, Pan Y, Yi X S. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 3166 ~ 3172
- 5 Zhang X W, Pan Y, Zheng Q, Yi X S. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 3173 ~ 3179
- 6 Wu D F, Wu L F, He J, Zhang M, Yan C H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2008, 46: 677 ~ 690
- 7 Urman K, Iverson D, Otaigbe J U. J Appl Polym Sci, 2007, 105: 1297 ~ 1308
- 8 Guschl P C, Otaigbe J U. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 3445 ~ 3456
- 9 Yang Zheng(杨争), Yu Zili(余自力), Xie Meiju(谢美菊). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2002, 14(3): 363 ~ 365
- 10 Lee H M, Park O O. J Rheol, 1994, 38: 1405 ~ 1425

- 11 Iza M, Bousmina M. J Rheol, 2000, 44: 1363 ~ 1384
- 12 Sirivat A, Patako S, Niamlang S, Lerdwijitjarud W. Phys Fluids, 2011, 23: 013104
- 13 Nielsen L E. J Compos Mater, 1967, 1: 100 ~ 119
- 14 Goyal R K, Tiwari A N, Mulik U P, Negi Y S. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 568 ~ 575
- 15 Kubat J, Rigdahl M, Welander M. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 1527 ~ 1539
- 16 Wu Lanfeng(吴兰峰), Wu Defeng(吴德峰), Zhang Ming(张明). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2009, 25(8): 36 ~ 39
- 17 Abraham R, Thomas S P, Kuryan S, Isac J, Varughese K T, Thomas S. Express Polym Lett, 2009, 3(3): 177 ~ 189
- 18 Pukánszky B. Composites, 1990, 21: 255 ~ 262
- 19 Ahmad F N, Jaafar M, Palaniandy S, Azizli K A M. Compos Sci Technol, 2008, 68: 346 ~ 353

Melt Compounding and Mechanical Properties of Polyphenylene Sulfide/Low Melting-temperature Glass Composites

Zhou Liu¹, Jia-chun Wu¹, Hong-mei Yang^{1,2*}, Yi-hu Song^{1,2}, Qiang Zheng^{1,2}

(¹ Department of Polymer Science and Engineering,

² MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Polyphenylene sulfide (PPS) with the melt temperature about 280 °C and low-melting temperature glasses (LMTG) with the soft-temperature (T_s) about 325 °C were used to prepare PPS/LMTG organic-inorganic hybrids by melt compounding above both characteristic temperatures. The surfaces of PPS/LMTG prepared at different processing conditions were observed by scanning electron microscope (SEM). Meanwhile, the mechanical properties for the composites marked as PPS/LMTG300 and PPS/LMTG400 prepared below and above T_s of LMTG respectively were investigated. The results indicate that liquid-liquid melt compounding is feasible in a wide temperature range from 325 °C to 450 °C for the selected composites. The SEM images show that dispersed phase *in situ* morphologies are influenced significantly by processing temperature, shear time and the mixer rotation speed. During liquid-liquid compounding, the dispersed phase, *i. e.* LMTG drops, goes through a series of process of deformation, break-up, coalescence and recovery in shearing field, similar to the evolution of dispersed polymer phase in immiscible blends with sea-island structure. Compared with PPS/LMTG300, the size of *in situ* morphology for LMTG phase in PPS/LMTG400 obtained by liquid-liquid melt compounding is much smaller, leading to weaker interfacial interaction between the filler and matrix. In addition, LMTG particles still have an excellent strengthening effect on PPS/LMTG400 containing 66 wt% inorganic filler since particle dispersion is improved by liquid-liquid compounding.

Keywords Polyphenylene sulfide, Low melting-temperature glass, Liquid-liquid melt compounding, Dynamic mechanical analysis, Tension strength

* Corresponding author: Hong-mei Yang, E-mail: yanghongmei@zju.edu.cn