

聚醚醚酮/聚苯硫醚共混体系的相容性和力学性能研究

陈晓媛¹ 王 港^{1,2} 芦 艾¹ 余雪江¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 四川中物材料有限责任公司, 绵阳 621000)

摘要 研究了聚醚醚酮(PEEK)/聚苯硫醚(PPS)共混体系的加工流变行为,共混体系在不同状态下的相容性,以及相容性与力学性能的内在关联。结果表明,PPS的加入显著改善了共混体系的流动性;该共混体系在熔融状态具有良好的相容性,但在固态条件下呈明显的相分离状态;共混体系的宏观力学性能受固态下的相分离控制,力学性能随PPS含量的增加而下降,其变化趋势与相分离呈负指数关系。

关键词 聚醚醚酮 聚苯硫醚 相容性 力学性能

聚醚醚酮(PEEK)非晶区的玻璃化转变温度高($T_g = 143^\circ\text{C}$),耐热性是热塑性树脂中最优异的,同时还具有优异的综合力学性能、电性能等,但由于PEEK熔融温度高($T_m = 334^\circ\text{C}$),并且在熔融状态下粘度较大,给其成型加工带来困难。聚苯硫醚(PPS)以其优异的高温稳定性、阻燃性、耐化学腐蚀性良好的力学和电性能而成为新材料开发的研究重点,但存在脆性大、韧性差的缺点,使其在应用范围上受到限制。PPS的熔融加工性能优良,用PPS与其它难加工的热塑性工程塑料共混以改善后者的熔融加工性能的研究已有报道^[1]。将PPS与PEEK共混将有利于改善PEEK的流动性,同时PEEK的引入有可能改善PPS的韧性。因此针对PEEK/PPS共混体系的研究逐渐受到重视,主要集中在共混体系的结晶行为、热行为等方面^[2-4],而对该共混体系的相容性及力学性能的研究涉及较少。笔者着重考察了PEEK/PPS共混体系在熔融态和固态条件下的相容性及其与力学性能的关系,为该类材料的工程化应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEEK: 380, 粉料, 吉大高新材料有限公司;

PPS: S-30, 白色粉料, 自贡晨鹤特种工程塑料有限公司;

碳纤维(CF): FORTAFIL 219, 美国 Fortafil fiber 公司。

1.2 主要仪器、设备

转矩流变仪: PolyLab610 型, 德国 Haake 公司;

应力流变分析仪: Rheostress600 型, 德国 Haake 公司;

动态力学性能分析仪: RSA-III 型, 美国 TA 公司;

双螺杆配混挤出机: PTW25P 型, 德国 Haake 公司;

精密注塑成型机: SM55EJ 型, 亚塑机械股份有限公司;

冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思仪器设备有限公司;

微机控制电子万能试验机: RG-10 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司。

1.3 实验过程

将已干燥的 PEEK、PPS 按不同配比加入一定温度的转矩流变仪中熔融共混, 自动记录混合时间-温度-转矩流变数据, 达到平衡扭矩后停止, 获得熔融共混体系。

将共混体系在一定温度下模压成型为 $20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片, 用于平行板应力流变实验。测试共混体系在不同温度、频率下的动态粘弹响应, 获得材料粘弹性数据及共混体系的相容性信息。

将 PEEK、PPS、CF 按不同配比加入双螺杆挤出机共混挤出造粒。然后将共混物注塑成型为标准试样, 分别按 GB/T 1042-1992、GB/T 9341-2000 和 GB/T 1843-1996 测试其拉伸性能、弯曲性能及冲击性能。

挤出共混物注塑成型为 $45\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的试样, 在动态力学性能分析仪中进行动态力学性能测试。测试条件为: 三点弯曲模式, $25 \sim 280^\circ\text{C}$, 升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PEEK/PPS 加工流变行为

图 1 示出 PEEK/PPS 共混体系的转矩变化情况。由图 1 可看出, 当 PPS 质量分数低于 10% 时,

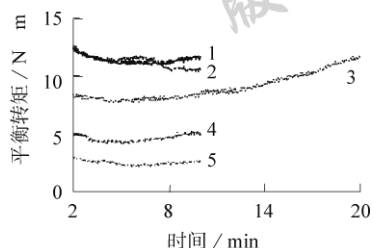
共混体系的流动性几乎没有变化, 共混体系表现出相对稳定状态; 超过一临界点后, 共混体系的平衡转矩呈阶梯状下降, 加工性能得到明显改善; 同时也发现, 随着时间的延长, 共混体系发生热交联反应导致平衡转矩又逐渐上升。因为动态转矩反映了聚合物的熔体粘度、分子间的相互吸引力和分子间的相互缠结作用。Utracki 根据两相共混体系简单混合, 提出理想共混体系剪切粘度的对数加和公式^[5]:

$$\lg \eta = \sum w_i \lg \eta_i \quad (1)$$

式中: η 、 η_i ——共混体系及各共混组分的剪切粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

w_i ——各共混组分的质量分数。

式中粘度 η 与转矩成正比, 而转矩可在 Haake 转矩流变仪混合聚合物过程中直接得到。根据上式计算与实际测试, 做出 PEEK/PPS 共混体系转矩变化规律与偏差图, 见图 2。这种粘度变化现象与两相共混体系的结构形态密切相关。出现负偏差一般是由于两相相容性差、混合不均匀、分散相粒度大, 甚至形成严重相分离造成的。出现正偏差一般是由于两相相容性好, 分散相分散均匀、粒度小, 或者形成两相互锁形态造成的。从图 2 可见, PPS 质量分数低于 30% 时, 共混体系在 350℃ 的熔融状态下具有良好的相容性。



1—PEEK; 2—PEEK/PPS = 90/10; 3—PEEK/PPS = 80/20;
4—PEEK/PPS = 70/30; 5—PEEK/PPS = 60/40

图 1 PEEK/PPS 共混体系的转矩变化情况 (350℃, 60 r/min)

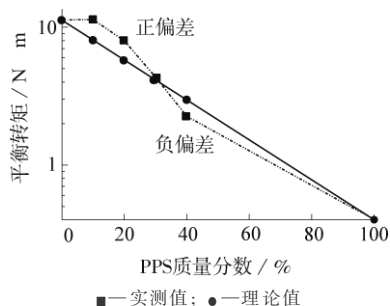


图 2 PEEK/PPS 共混体系转矩变化规律与偏差

2.2 PEEK/PPS 的动态粘弹行为

共混温度及两相的质量比对共混体系的相容性

有影响^[5]。笔者着重根据共混体系熔体及固态条件下的动态粘弹行为, 考察了共混体系在不同状态下的相容性问题。

C. D. Han 等^[6] 提出了共混物熔融态相容性的流变判据, 即以储能模量 G' 和损耗模量 G'' 作双对数坐标图, 如果共混物是相容的, 不同组成的共混物的曲线斜率一致性较好, 曲线与组成无关; 如果是不相容的, 该组曲线对组成有依赖性。图 3 示出 350℃ 条件下 PEEK/PPS 共混体系的动态模量关系。从图 3 可见, 不同组成的 PEEK/PPS 共混体系中, 储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的双对数曲线斜率的一致性较好, 表明该共混体系在该温度条件下具有较好的相容性。

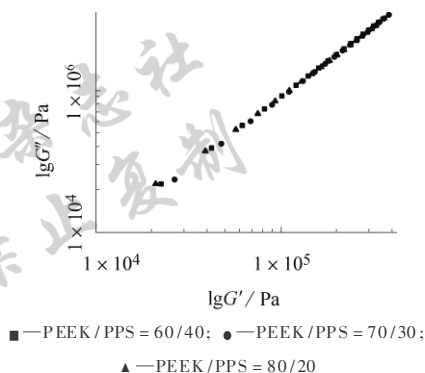
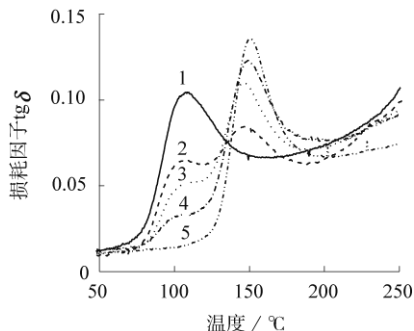


图 3 PEEK/PPS 共混体系的动态模量关系 (350℃)

图 4 示出 PEEK/PPS 固态共混体系的损耗因子 ($\text{tg } \delta$) 图。由图 4 发现, 不同组成的共混体系均呈现两个分离的 $\text{tg } \delta$ 转变峰, 两峰的位置分别接近 PPS 和 PEEK 的 T_g , 各组分的 $\text{tg } \delta$ 峰值随其含量的增加而呈规律性提高。由此证明在固态条件下, PEEK/PPS 共混体系的两相相容性较差。同时也注意到, 共混体系的两个 $\text{tg } \delta$ 转变峰均低于相对应纯树脂的 $\text{tg } \delta$ 转变峰。并且随 PPS 含量的增加, PEEK 相的 $\text{tg } \delta$ 值变小、平台变宽, 峰顶位置向 PPS 相靠拢, 表明两



1—PPS; 2—PEEK/PPS = 30/70; 3—PEEK/PPS = 50/50;
4—PEEK/PPS = 70/30; 5—PEEK

图 4 PEEK/PPS 共混体系的损耗因子图

相界面间的大分子链仍存在一定程度的相互作用。

2.3 PEEK/PPS 力学性能与相容性的关系

图 5 示出 CF 增强的 PEEK/PPS 共混体系的力学性能。由图 5 可知, 在 CF 含量不变(30%) 情况下, 随着 PPS 含量的增加, 共混体系的拉伸强度、冲击强度及弯曲强度均下降, 但共混体系的弯曲弹性模量无明显变化。由此可见, 共混体系组成与相容性对拉伸强度、冲击强度有显著影响, 而高模量的 CF 对共混体系的弯曲弹性模量有决定性的作用。

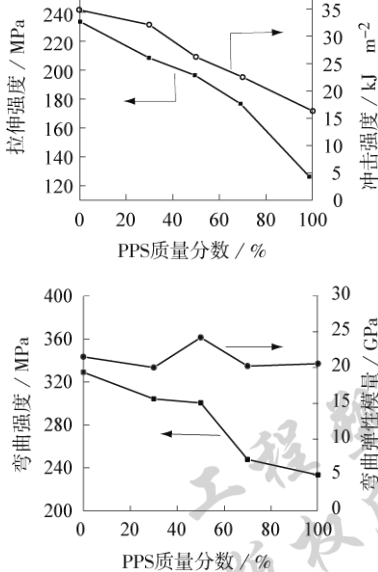


图 5 30% CF 增强 PEEK/PPS 共混体系的力学性能

为考察拉伸强度、冲击强度与表征相分离的 $\lg \delta$ 之间存在的内在关联, 以力学性能、PEEK 相的 $\lg \delta$ 峰值(Y) 与 PPS 含量(X) 做双对数坐标图, 并对数据进行线性拟合。结果发现其斜率(n) 几乎一致, 见图 6。也就是说在一定范围内, 力学性能和 $\lg \delta$ 峰的对数值与 PPS 含量的对数值成反比, 类似于幂律关系, 即:

$\lg Y = \lg A + n \lg X$ 或 $Y = AX^n$ (2)

显然, n 是与组成、相容性、基体与碳纤维的界面状况相关的系数。在该共混体系中, n 的范围在 $-0.4 \sim -0.5$ 之间。但 n 的具体物理含义是需要进一步深入研究的内容。

通过上述分析, 将宏观性能与相容性的关系半定量地表示出来。这一研究结果对于 PEEK/PPS 共

混体系的材料设计和性能估测具有重要意义。

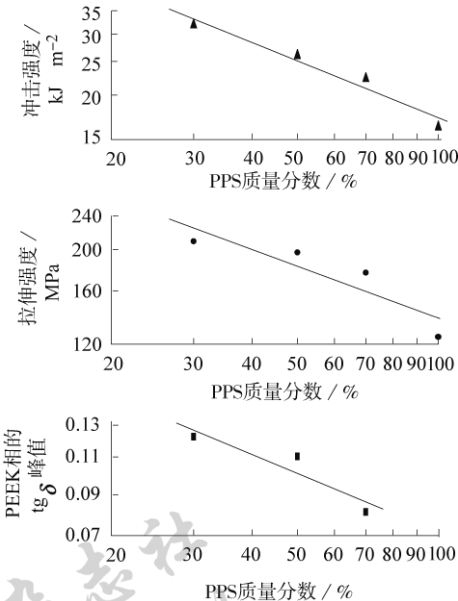


图 6 性能与组成的双对数坐标对比图

3 结论

将 PPS 引入到 PEEK 体系中, 可显著改善 PEEK 的加工流动性能。PEEK/PPS 共混体系在熔融状态(350℃) 具有良好的相容性。但共混体系在固态条件下呈明显的相分离状态, 相分离程度与组成密切相关。并且共混体系的宏观力学性能受固态下的相分离控制, 其变化趋势与相分离呈负指数关系。

参考文献

[1] Yang Y M, Li B Y. Thermal and mechanical properties of phenolphthalein polyethersulfone/poly (phenylene sulfide) blends[J] . J Appl Polym Sci, 1995, 55: 663 - 667.

[2] 麦堪成, 许家瑞, 梅震, 等. 聚苯硫醚(PPS) /聚醚醚酮(PEEK) 共混体系中 PEEK 的多熔融行为[J] . 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (1) : 42 - 44.

[3] 麦堪成, 梅震, 曾汉民. PPS/PEEK 共混物多次 DSC 扫描中 PPS 结晶行为[J] . 中山大学学报, 1999, 38 (6) : 39 - 43.

[4] 麦堪成, 许家瑞, 梅震, 等. 高结晶/结晶共混体系 PPS/ PEEK 中 PPS 的多熔融行为[J] . 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (5) : 68 - 72.

[5] 吴其晔. 高分子材料流变学[M] . 北京: 高等教育出版社, 2002: 325 - 335.

[6] Han C D, Chung Hsiao - ken. Criteria for rheological compatibility of polymer blend[J] . J Appl Polymer Sci, 1985, 30: 4431 - 4454.

COMPATIBILITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF PEEK/PPS

Chen Xiaoyuan¹, Wang Gang^{1,2}, Lu Ai¹, Yu Xuejiang¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
2. Sichuan Coremer Materials Co. Ltd., Mianyang 621000, China)

ABSTRACT The rheological behavior in processing, compatibility at different state for blends and internal relation between compatibility and mechanical properties were researched. The results indicated that the fluidity of blends was improved by adding PPS, and the compatibility of PEEK/PPS melting blends was favorable. The blends appeared phase separation under solid state, the mechanical properties decreased with the increasing of the content of PPS, and there were negative exponential relation between the change trend and phase separation.

KEYWORDS polyetheretherketone, poly (phenylene sulfide), compatibility, mechanical properties

新泰市鲁燕色母粒有限公司更名为 山东鲁燕色母粒有限公司

新泰市鲁燕色母粒有限公司是一家集科研、开发、生产、销售于一体,设备技术先进,技术实力雄厚的现代化工业企业,2003 年通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司生产的“金燕”牌色母粒部分产品已通过 SGS 检测,经国家化学建筑材料测试中心、山东卫生防疫中心、齐鲁石化树脂研究所检测为合格产品。公司业务遍及全国各地,并有部分产品出口。由于业务发展需要,公司更名为山东鲁燕色母粒有限公司,并由山东省新泰市顺河路 15 号迁址至山东省泰安市青春创业开发区振兴街,新厂年产量达 6 000 t。公司总经理陈卫国携公司员工热忱欢迎新老客户莅临指导。山东省省内业务电话:0538 - 8569165、8569185,山东省省外业务电话:0538 - 8569285、8569385,联系人:戴淑珍(13954899598)。(鸿)

全自动注塑机所占份量大幅度增长

日前,来自全球 10 个国家约 36 家厂商在美国芝加哥的 NPE 展会上展出了各自最新的研究成果,共计注塑机 146 台,全电式注塑机所占份量大幅度增长。据统计,与 2000 年的展会相比,油压式注塑机所占比例下降 27%。而油电式及全电式呈现上升趋势,分别增长 15% 和 11% 左右。

欧洲厂商以展示油压机为主,约占 1/2;油电式及全电式则比例相当,各约占 1/4,增长 15% ~16%。美洲厂商以油电式及全电式为主,油电式增加约 37.5%,油压式减少 64%。而日本厂商以全电式为主,占 80% 以上,增长 20%。亚洲的中国和韩国等则以油压式为主,也占八成以上,表明其油电式及全电式处于初步发展阶段。业内人士分析,电动伺服控制技术在亚洲的推广将促进油电式注塑机的发展,加上欧美、日本等厂商的加大投入,预计在 3 ~5 年内可能会形成油压、全电、油电“三分天下”的局面。(卓创资讯)

降解塑料国家标准 2007 年 1 月 1 日开始实施

《降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求》国家标准已获国家标准化管理委员会和国家质量监督检验检疫总局批准,标准号为 GB/T 20197 - 2006,将于 2007 年 1 月 1 日实施。该标准规定了降解塑料的术语和定义、分类和标识、降解性能要求、试验方法、标志、包装、运输和贮存,适用于以下各类降解材料:天然或合成聚合物、共聚物或它们的混合物;含有增塑剂、颜料或其它化合物等添加剂的塑料材料;水溶性聚合物;用各类降解塑料材料加工而成的制品。该标准的技术指标参考了国际通用标准,并得到欧洲、美国

和日本等国互认。专家认为,该标准的出台将对我国降解塑料产业发展起到推动和规范作用,同时对我国降解塑料产品出口国际市场起到积极作用。(工程塑料网)

“十一五”期间我国合成树脂工业发展现状及趋势

包装行业仍将是塑料使用的最大行业,化学建材、农用塑料、电子电气和汽车等行业紧随其后,尤其是电子通信、汽车、建筑建材的快速发展,使塑料的开发、应用上升到一个新的台阶。

在合成树脂的品种上,通用树脂专用料的比例在目前 50% 的基础上继续增加,工程塑料及各种功能性材料的比例进一步增加,易分解、环保型再生资源的合成树脂产量会有较大增长。国内合成树脂自给率将由目前的 56% 提高到 60%。随着原油对外依存度的不断上升及石油价格的持续走高,石油化工产业将加大天然气化工、煤化工和生物化工发展的力度,以减轻原油供应的压力,解决烯烃、芳烃的供应瓶颈。未来石油化学工业将致力于实现乙烯原料来源的多样化,拓宽合成树脂原料来源的渠道,尤其是重视发展煤制甲醇、二甲醚制烯烃技术,争取“十一五”期间国内能建成一两套工业化装置。

为了满足电子电气、汽车及人们日常用品的需要,树脂的共混改性、合金化将会有个较快的发展,滚塑等加工方法会取得广泛应用,新型塑料机械及塑料精密加工也会快速发展,塑料制品的应用将进一步渗透到国民经济各个领域。

尽管国内生产能力会有较大幅度的增加,但是鉴于需求也会较快增长,再加上已有的较大缺口,国内合成树脂工业仍将维持产不足需的局面。我国塑料工业每年仍将进口 40% 的合成树脂,而进口来源将发生一些变化,聚烯烃等大宗通用产品将主要来自中东,而高端特种合成树脂主要来自欧盟、美国、日本,价格继续维持高位。(中化网)

英研究人员发现含碳纳米管涂料可形成加热层

英国研究人员发现,一种透明的含碳纳米管涂料可以通过加热来清洁挡风玻璃或镜子,加厚的不透明涂层则可以把楼房的整个地板变成暖气装置。报道说,这种涂料可以喷在任何物体表面,它的液体底料含有可导电的碳纳米管混合物。随着涂层变干,纳米管在涂料内形成可让电流通过的传导网,从而使整个涂层变热。研究人员希望这项技术能取代汽车挡风玻璃的嵌入式电阻丝加热装置。除了比电阻丝加热更均匀以外,纳米管涂层的抗损性能也很好。此外,研究人员还发现,增加涂层中的纳米管可增强加热效果。

(资讯网)