

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.019

PPS/GF 复合材料非等温结晶性能研究

李方舟,于晓璐,刘平平,黄兆阁

(青岛科技大学,山东青岛 266042)

摘要:通过差示扫描量热法研究了聚苯硫醚(PPS)/玻璃纤维(GF)复合材料的非等温结晶过程,采用了 Ozawa 法和 R-t 法分析了 GF 质量分数为 40% 的 PPS/GF 复合材料的非等温结晶动力学特性。结果表明,随着 GF 用量的增加,复合材料的结晶度呈现先降低后增加的趋势,结晶速率加快,结晶趋于完善;当 GF 质量分数为 40% 时,随着降温速率的提高,复合材料的过冷度和结晶速率增大,结晶变得不完善。Ozawa 法和 R-t 法能够描述 GF 质量分数为 40% 的 PPS/GF 复合材料的非等温结晶行为,Ozawa 法计算结果表明,复合材料的 Ozawa 指数和结晶速率常数均随结晶温度的升高而增大,R-t 法计算结果表明不同相对结晶度下降温速率与时间的自然对数间的线性关系良好。

关键词:聚苯硫醚;玻璃纤维;非等温结晶;DSC

中图分类号:TQ324.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)10-0093-04

Study on Non-isothermal Crystallization Properties of PPS/GF Composites

Li Fangzhou, Yu Xiaolu, Liu Pingping, Huang Zhaoge

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : The non-isothermal crystallization processes of polyphenylene sulfide (PPS) / glass fiber (GF) composites were studied by means of DSC. The Ozawa equation and R-t equation were used to analyze the non-isothermal crystallization kinetics of PPS/GF composite with 40% GF. The results show that as the increase of GF content, the crystallinity of the composite decreases firstly and then increases, the crystallization rate is accelerated and the crystallization tends to be perfect. As the increase of cooling rate, the crystallization rate and undercooling degree of the composite with 40% GF increase, the crystallization tends to be imperfect. The Ozawa and R-t equation can characterize the non-isothermal crystallization behaviors of PPS / GF composite with 40% GF. The results of Ozawa equation show that as the increase of crystallization temperature, the Ozawa index and crystallization rate constant of the composite become larger, the results of R-t equation show that the natural logarithm of cooling rate and time present good linear relationship at different relative crystallinity.

Keywords : polyphenylene sulfide ; glass fiber ; non-isothermal crystallization ; DSC

聚苯硫醚(PPS)由于存在苯环与硫原子交替排列的结构,表现出较高的力学性能、优异的耐热和耐腐蚀性能以及突出的尺寸稳定性和较好的阻燃性能,但其韧性差,一般不单独使用,大多与玻璃纤维(GF)或矿物填料等进行复合改性^[1-3]。从聚集态结构上看 PPS 是一种半结晶聚合物,研究其成型过程中的结晶行为对其应用具有一定的理论价值。

关于 GF 增强 PPS 的研究报道已有很多,但 GF 对其结晶性能的影响研究甚少,由于其加工成型是在非等温条件下进行的,工艺条件和配方组成对材料的结构与性能有很大的影响。针对这个问题笔者研究了 GF 用量和降温速率对 PPS/GF 复合材料非等温结晶过程的影响,并用 Ozawa 法和 R-t 法具体描述了工业上最常用的 GF 质量分数为 40% 的 PPS/GF 复合材料的非等温结晶动力学特性,以期能获

得一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

PPS : PPS-hb, 四川德阳科技股份有限公司;
无碱 GF : T435TM, 泰山玻璃纤维有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 1 / 700 型, 瑞士梅特勒-托利多公司。

1.3 试样制备

按一定配比将 PPS 与处理过的短切无碱 GF 混合, 用平行双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机 1~4 段

联系人: 黄兆阁, 副教授, 主要研究方向为高分子材料高性能化

收稿日期: 2015-05-14

温度设为 260, 270, 280, 275 °C, 机头温度为 265 °C, 螺杆转速为 60 r/min。将制得的粒料在 110 °C 下干燥 3 h 备用。

1.4 DSC 测试

采用 N₂ 氛围, 称取 GF 质量分数分别为 0%, 10%, 20%, 30%, 40% 和 50% 的 PPS/GF 复合材料粒料 3~5 mg, 以 10 °C/min 的速度从 30 °C 升温至 330 °C, 恒温 5 min, 消除热历史, 再以 10 °C/min 速度降温至 30 °C。再称取 GF 质量分数为 40% 的 PPS/GF 复合材料粒料 3~5 mg, 以 10 °C/min 的速度从 30 °C 升温至 330 °C, 恒温 5 min, 消除热历史, 再分别以 5, 10, 15, 20, 50 °C/min 的速度降温至 30 °C。

2 结果与讨论

2.1 GF 用量对复合材料结晶性能的影响

表 1 为不同 GF 用量的 PPS/GF 复合材料的 DSC 参数。

表 1 不同 GF 用量的 PPS/GF 复合材料的 DSC 参数

GF 质量分数 / %	$\Delta H_m / (J \cdot g^{-1})$	$\chi_c / \%$	$T_{onset} / ^\circ C$	$T_p / ^\circ C$	半峰宽	$t_{1/2} / s$
0	56.5	70.6	248.5	233.3	11.9	96.0
10	29.2	40.6	242.7	233.8	5.9	73.3
20	18.9	29.5	242.5	233.7	6.0	65.0
30	18.0	32.1	241.5	233.9	5.5	61.9
40	16.4	34.2	243.3	234.8	5.2	53.9
50	17.2	43.0	244.8	236.8	5.1	52.9

注: ΔH_m 为结晶焓; χ_c 为相对结晶度, $\chi_c = \Delta H_m / (\Delta H_{m0} \times n) \times 100\%$, ΔH_{m0} 为 PPS 在 100% 结晶时的结晶焓, 此处 $\Delta H_{m0} = 80 J/g$, n 为 PPS 质量分数; T_{onset} 为起始结晶温度; T_p 为结晶峰温度; $t_{1/2}$ 为 χ_c 达到一半所需要的时间。

从表 1 可以看出, 随着 GF 用量的增加, PPS 的 T_{onset} 和 χ_c 都呈现先降低后增加的趋势, T_p 在 GF 质量分数小于 50% 时变化不大, 之后略有增加。 χ_c 先降低后增加可能是由于在 GF 用量相对较低时, 它的位阻效应更明显, 阻碍了部分 PPS 链段的移动与重排, 从而降低了 PPS 的 χ_c , 而在 GF 用量增加后, 它的成核效应显现。

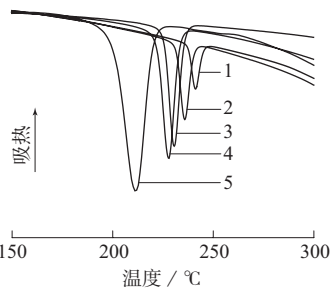
另外, 可以看出, $t_{1/2}$ 随着 GF 用量的增加而降低, 说明 GF 的加入可以提高 PPS 的结晶速率。

结晶峰的半峰宽与聚合物晶粒的尺寸分布有关, 结晶峰半峰宽越小, 结晶越完善, 晶粒尺寸分布越窄^[4]。表 1 数据表明, GF 用量越高, 复合材料的半峰宽越小, 这是由于 GF 起到异相成核剂的作用, 相比于纯 PPS 均相成核的方式, 异相成核时一般所有晶核同时生成, 得到的晶粒也比较均匀^[5]。

2.2 降温速率对复合材料结晶性能的影响

图 1 为不同降温速率下 GF 质量分数为 40%

的 PPS/GF 复合材料 DSC 曲线, 表 2 为相应的 DSC 参数。



1—5 °C/min; 2—10 °C/min; 3—15 °C/min;
4—20 °C/min; 5—50 °C/min

图 1 不同降温速率下 PPS/GF 复合材料的 DSC 曲线

表 2 不同降温速率下 PPS/GF 复合材料的 DSC 参数

降温速率 / (°C · min ⁻¹)	$T_{onset} / ^\circ C$	$T_p / ^\circ C$	$t_{1/2} / s$	$T_c / ^\circ C$	半峰宽
5	248.0	241.2	81.9	35.6	4.2
10	243.5	235.8	52.2	39.5	5.0
15	240.5	230.6	44.1	41.0	5.9
20	237.0	228.0	35.1	46.1	6.5
50	225.5	211.1	21.6	57.5	11.4

注: T_c 为过冷度, 即理论结晶温度与实际结晶温度之差。

从图 1 和表 2 可以看出, 随着降温速率的增加, 复合材料的 T_{onset} 和 T_p 都降低, 但 T_c 增大。这是由于在结晶过程中大分子链重排进入晶格时需要一定的时间, 这是一个松弛过程, 而随着降温速率增加, 分子链运动速率降低, 使结晶“滞后期”延长^[6]。

随着降温速率的增加, 复合材料的 $t_{1/2}$ 逐渐降低, 说明结晶速率增大, 这可能是因为降温速率大时, 许多分子链来不及运动而被冻住, 使参与结晶过程的分子链数量减少。同时还可以看出, 随着降温速率的增大, 复合材料的半峰宽逐渐增大, 说明晶粒的尺寸分布变宽。这是因为降温速率加快时, PPS 大分子没有来得及规整排列, 未达到充分平衡的结晶状态, 使得晶粒尺寸分布不均匀。

图 2 为不同降温速率下 GF 质量分数为 40% 的 PPS/GF 复合材料的 χ_c 与结晶时间的关系图。

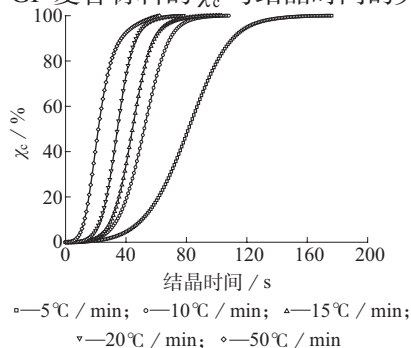


图 2 不同降温速率下 PPS/GF 复合材料的 χ_c 与结晶时间的关系图

从图 2 可以看出, 不同降温速率下 PPS/GF 复

合材料结晶过程都经历 3 个阶段:第 1 阶段是结晶诱导期,在这一阶段生成晶核, χ_c 很低;第 2 阶段是晶体生长期,晶核生成后,晶体快速生长,在短时间内, χ_c 达到 95% 以上;第 3 阶段是结晶平衡期,此时随着时间的延长, χ_c 基本保持恒定,结晶趋于完善。此外,降温速率越低,结晶时间越长,这说明 PPS 降温结晶时需要一定的时间使分子链排入晶格。

2.3 非等温结晶动力学研究

(1) Ozawa 法。

Ozawa 法基于 Evans 理论,从高聚物结晶的成核和生长出发,导出了非等温结晶时的动力学方程:

$$1-X(T)=\exp [-K(T)/\Phi^m] \quad (1)$$

式中: $X(T)$ ——温度 T 下聚合物的 χ_c ;

$K(T)$ ——结晶速率常数,与成核方式、成核速率、晶核的生长速率等因素有关;

Φ ——降温速率;

m ——Ozawa 指数,类似于 Avrami 指数,且依赖于成核的类型和生长方式。

将式 (1) 转换成对数形式:

$$\lg\{-\ln[1-X(T)]\}=\lg K(T)-m\lg\Phi \quad (2)$$

由式 (2) 可知,在一定的结晶温度下将 $\lg\{-\ln[1-X(T)]\}$ 对 $\lg\Phi$ 作图,可得到斜率为 $-m$,截距为 $\lg K(T)$ 的直线。GF 质量分数为 40% 的 PPS/GF 复合材料在不同结晶温度下的 $\lg\{-\ln[1-X(T)]\}$ 与 $\lg\Phi$ 的关系如图 3 所示。

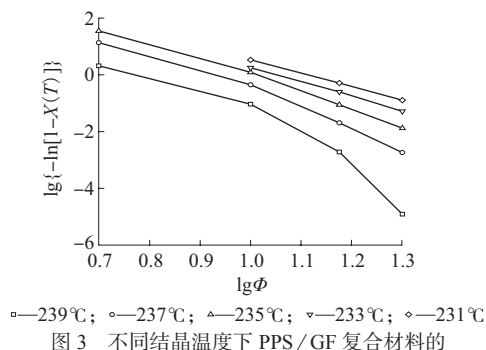


图 3 不同结晶温度下 PPS/GF 复合材料的 $\lg\{-\ln[1-X(T)]\}$ 与 $\lg\Phi$ 关系图

从图 3 可以看出,复合材料的 $\lg\{-\ln[1-X(T)]\}$ 与 $\lg\Phi$ 的线性关系在 231, 233, 235, 237℃ 下较好,在 239℃ 条件下,线性关系不理想。由图 3 计算出的 $\lg K(T)$ 与 Ozawa 指数 m 见表 3。 m 可以表征材料的成核方式和生长方式, L. C. Lopez 等^[7] 研究发现, m 值不随温度的变化而变化,但从表 3 可以看出,随着温度的升高, m 逐渐变大,这可能是因为 PPS 结晶过程中存在着多种成核方式。此外,

$\lg K(T)$ 也随着温度的增加而呈现不断变大的趋势,表示材料结晶速率加快,这可能也与成核方式的改变有关。

表 3 不同结晶温度下复合材料的 $\lg K(T)$ 与 m

结晶温度 / °C	$\lg K(T)$	m
239	6.52	8.25
237	5.74	6.37
235	5.60	5.67
233	5.33	5.08
231	5.25	4.71

(2) R-t 法。

聚合物等温结晶的前期过程一般可用 Avrami 方程描述,它是联系 $X(T)$ 与 t 的数学方程,而 Ozawa 方程是联系 $X(T)$ 与 Φ 的数学方程, R-t 法则综合了 Avrami 方程和 Ozawa 方程。在非等温结晶过程中,结晶 t 时刻的温度 T 与时间 t 有如下关系:

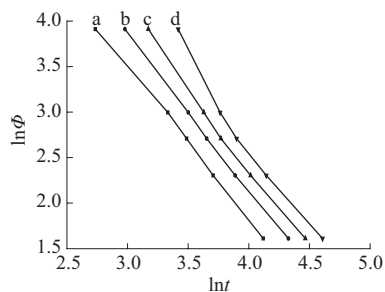
$$T=T_0-t\Phi \quad (3)$$

式中: T_0 ——结晶开始时的温度。

通过式 (3) 可以将 Avrami 方程与 Ozawa 方程结合,得到关系式:

$$\ln\Phi=\ln F(T)-a\ln t \quad (4)$$

式 (4) 中 $F(T)$ 表示单位结晶时间内该体系达到一定的结晶度所需要的降温速率,也表示体系在规定时间内达到某结晶度时的难易程度,具有明确的实际应用意义和物理意义。 a 为 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 的比值。将 $\ln\Phi$ 对 $\ln t$ 作图,如图 4 所示。由图 4 可以看出, χ_c 为 20%, 40%, 60% 和 80% 时, $\ln\Phi$ 与 $\ln t$ 线性关系良好,说明 R-t 法可以描述 GF 质量分数为 40% 的 PPS/GF 复合材料的非等温结晶动力学过程。



χ_c : a—20%; b—40%; c—60%; d—80%

图 4 不同 χ_c 下 PPS/GF 复合材料 $\ln\Phi$ 与 $\ln t$ 的关系图

3 结论

(1) 随 GF 用量增加, PPS/GF 复合材料的 χ_c 呈现先下降后上升的趋势,结晶速率得到提高,晶粒的尺寸分布变小,结晶趋于完善。

(2) 降温速率增加, GF 质量分数为 40% 的 PPS

/GF复合材料的过冷度增大,会导致材料结晶“滞后期”延长,结晶速率增大,晶粒尺寸分布不均匀。

(3) Ozawa法和R-t法适用于GF质量分数为40%的PPS/GF复合材料的非等温结晶动力学研究, Ozawa法计算结果表明,复合材料的 m 和 $K(T)$ 均随结晶温度的升高而增大, R-t法计算结果表明不同相对结晶度下 $\ln\Phi$ 与 $\ln t$ 的线性关系良好。

参考文献

- [1] 袁霞,孙义红,安玉良,等. 碳纳米管/碳纤维增强聚苯硫醚复合材料研究[J]. 化学与黏合, 2015, 37(1):11-14.
Yuan Xia, Sun Yihong, An Yuliang, et al. Preparation and properties of polyphenylene sulfide composite enhanced by CNTs / carbon fibers[J]. Chemistry and Adhesion, 2015, 37(1):11-14.
- [2] 林程程,宋大余,李云峰,等. 高尺寸稳定性玻纤增强PPS复合材料的制备[J]. 塑料工业, 2010, 38(10):52-55.
Lin Chengcheng, Song Dayu, Li Yunfeng, et al. The preparation of high dimension stable glass fiber reinforced PPS composites[J]. China Plastic Industry, 2010, 38(10):52-55.
- [3] 赵建青,李志光,陈元武,等. 玻纤增强PPS/ Al_2O_3 复合材料导热性能的研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(10):81-84, 99.

- Zhao Jianqing, Li Zhiguang, Chen Yuanwu, et al. Thermal conductivity of PPS / Al_2O_3 composites strengthened with glass fiber[J]. China Plastic Industry, 2014, 42(10):81-84, 99.
- [4] Tzavalas S, Mouzakis D E, Drakonakis V, et al. Polyethylene terephthalate-multiwall nanotubes nanocomposites: Effect of nanotubes on the conformations, crystallinity and crystallization behavior of PET[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, 46(7):668-676.
- [5] 吴其晔,张萍,杨文君,等. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011:84.
Wu Qiye, Zhang Ping, Yang Wenjun, et al. Polymer Physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011:84.
- [6] 张蕊萍,杨晗,相鹏伟,等. 聚苯硫醚/碳纳米管复合材料的非等温结晶性能[J]. 合成纤维, 2012(2):11-16.
Zhang Ruiping, Yang Han, Xiang Pengwei, et al. Research on non-isothermal crystallization properties of PPS / MWNTs composite[J]. Synthetic Fiber in China, 2012(2):11-16.
- [7] Lopez L C, Wilkes G L. A new etching technique for enhancement of morphological textures of poly(P-phenylene sulfide)[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1986, 24(11):573-579.

欢迎订阅 2016 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2016年定价15元/期,全年180元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2016年定价15元/期,全年90元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2014年底共42卷302期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2014年底

共23卷103期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价530元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价230元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路3号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>