

聚苯硫醚/玻璃微珠复合材料体系的相容性及非等温结晶动力学研究

闵敏¹ 芦艾² 戴厚益¹ 高勇¹ 余大海¹

(1. 四川华通特种工程塑料研究中心, 成都 610041; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要 采用熔融共混挤出法制备了聚苯硫醚(PPS)/玻璃微珠(GB)复合材料,考察了PPS/GB复合材料的相容性、结晶形态,并采用Ozawa方程和 $R-t$ 关系法研究了复合材料的非等温结晶动力学。结果表明,PPS/GB复合材料在熔融状态下两相之间有良好的相容性,而在固态条件下随着GB含量增加存在分散不均匀现象。复合体系中PPS主要生成球晶,GB在PPS基体中起异相成核作用,加速其结晶。Ozawa方程和 $R-t$ 关系法能较好地描述复合材料的非等温结晶动力学。

关键词 聚苯硫醚 玻璃微珠 相容性 结晶形态 非等温结晶动力学

聚苯硫醚(PPS)是一种综合性能优异的半结晶性工程塑料,有优良的耐热、耐腐蚀性能,200℃以下不溶于任何溶剂。它具有较高的阻燃性能,尺寸稳定性好,以及极好的粘合性能和优良的加工性能。但PPS也存在脆性较大等不足之处,使其应用范围受到限制。利用无机物共混改性^[1-7] PPS则可均衡PPS和无机物之间的性能,获得综合性能较好的材料。

目前研究较多的无机共混改性PPS主要是玻纤(GF)^[4]、碳纤维(CF)^[5]和Kelyar芳纶纤维^[6]等长纤维改性PPS,研究发现长纤维在PPS的流动方向将发生取向,制件出现各向异性。而无机粒子改性PPS^[7]则由于无机粒子的不规则外形或尖锐的边角导致复合材料出现一定程度的应力集中现象。总体来说,无机粒子在聚合物熔体中分散困难,分散均匀性差,与基体作用弱,从而使填料与基体的界面成为复合材料的薄弱环节。玻璃微珠(GB)光洁的外表面可减少应力集中,其具有的滚珠轴承效应则有利于提高材料的加工流动性,其在聚合物基体中呈各向同性,可防止制件不均匀收缩产生翘曲等现象,制品成型收缩小而均匀,可大比例填充,降低成本,因此受到广泛关注。

目前研究主要集中在GB增强复合材料的力学性能及摩擦性能方面^[8-13]。笔者从PPS、GB之间的相容性出发,研究GB对PPS结晶形态的影响及PPS/GB复合材料的非等温结晶动力学,以期与实际生产加工提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS: HB, 四川得阳科技股份有限公司;

GB: 粒径2.7 μm, 市售;

偶联剂: KH-550, 南京曙光化工总厂。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SHR-10A型, 张家港市大辰机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: PTW25P型, 德国Haake公司;

转矩流变仪: PolyLab610型, 德国Haake公司;

精密注塑机: SM-55EJ型, 台湾震雄注塑机公司;

动态热力学分析(DMA)仪: RSA III型, 美国TA公司;

旋转流变测试仪: RS600型, 德国Haake公司;

热台: CSS450型, 英国Linkman公司;

偏光显微镜: HiROX KH-3500型, 美国科士达公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Perkin Elmer Diamond DSC型, 美国PE公司。

1.3 试样制备

将GB加入高速混合机中低速预分散30 s。然后将KH-550的稀释溶液喷入高速混合机中与GB高速搅拌5 min得到表面改性GB。

将PPS、表面改性GB按配比加入高速混合机中进行初混合,然后再在转矩流变仪中进行熔融共混,设定共混温度为290℃,转速为60 r/min。用热台将共混物先升温熔融再快速降温压制成0.2 mm厚薄膜试样。

利用双螺杆挤出机对初混料进行挤出、造粒,挤出温度260~290℃。粒料干燥后用注塑机注射成

型尺寸为 45 mm ×13 mm ×1.6 mm 的 DMA 用标准试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 热台偏光显微镜分析: 以 20℃/min 的升温速率从室温升温至 320℃, 恒温 3 min 以消除热历史, 然后快速降温至等温结晶温度;

(2) DSC 分析: N₂ 气氛, 以 20℃/min 的升温速率从室温升至 320℃, 恒温 3 min 以消除热历史, 然后分别以 5、10、20、30℃/min 的降温速率进行扫描;

(3) DMA: 三点弯曲模式, 室温 ~270℃, 频率为 1.0 Hz, 应变为 0.01%, 升温速率 3℃/min;

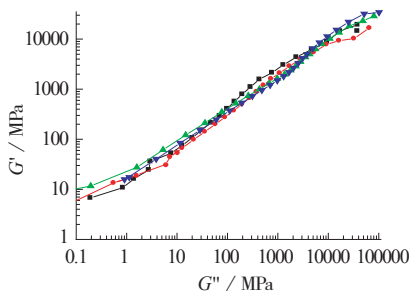
(4) 应力流变性能测试: 利用旋转流变测试仪器测试, 动态频率扫描模式, 频率范围为 0.01 ~100 Hz, 温度为 320℃, 施加应力为 30 Pa。

2 结果与讨论

2.1 PPS、GB 的相容性

共混温度和共混物组分配比对共混体系的相容性有影响^[14]。笔者根据 PPS/GB 中熔体的动态粘弹性行为和固体条件下的损耗因子, 从微观结构上考察了 PPS、GB 在不同状态下的相容性问题。

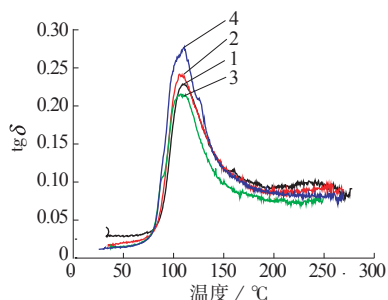
图 1 为不同配比的 PPS/GB 在 320℃ 下的动态模量关系图。C. D. Han 等^[15] 提出了共混物熔融态相容性的流变判据, 即以储能模量 G' 和损耗模量 G'' 作双对数坐标图, 如果共混物是相容的, 不同组成的共混物的曲线斜率一致性较好, 曲线与组成无关; 如果是不相容的, 则该组曲线对组成有依赖性。从图 1 可见, 不同配比的 PPS/GB 的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的双对数曲线斜率的一致性较好, 表明 PPS、GB 在该熔融温度下具有较好的相容性。



GB 的质量分数分别为: ■—0; ●—5%; ▲—10%; ▼—15%

图 1 PPS/GB 在 320℃ 下的动态模量关系图

图 2 示出 PPS/GB 在固态条件下的损耗因子 $\text{tg } \delta$ 。由图 2 可以看出, 不同组成的 PPS/GB 体系均只出现一个 PPS 的 $\text{tg } \delta$ 转变峰, 且随着 GB 含量的增加, PPS 的 $\text{tg } \delta$ 基本不变。这说明在固态条件下, PPS、GB 的相容性较好。同时也注意到, 当 GB 质量



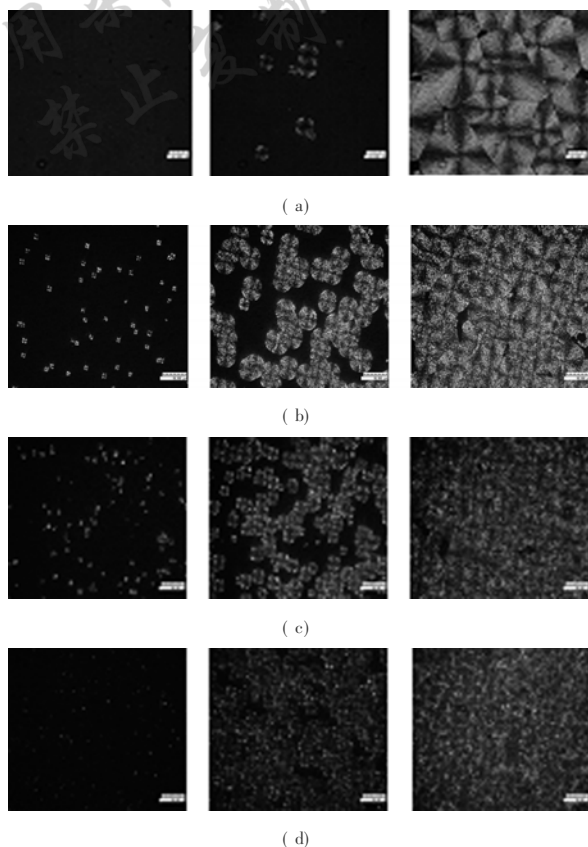
GB 的质量分数分别为: 1—0; 2—5%; 3—10%; 4—15%

图 2 PPS/GB 的损耗因子

分数增加到 15% 时, PPS/GB 的 $\text{tg } \delta$ 峰型变得尖锐, 峰顶值向高温方向偏移, 表明由于 GB 含量较高、混合不均匀导致两相间的相互作用有一定程度的减弱现象。

2.2 PPS/GB 的结晶形态

图 3 为不同配比的 PPS/GB 在 250℃ 下的等温结晶图。



GB 的质量分数分别为: a—0; b—5%; c—10%; d—15%

图 3 不同配比的 PPS/GB 在 250℃ 下的等温结晶图

从图 3 可知, 纯 PPS 的球晶生长得很大很完善, 且能看到明显的十字消光现象以及球晶与球晶之间的生长碰撞线; 随着 GB 的加入, 球晶明显减小, 晶体生长越来越不完善, 成核速率和球晶生长速率都

增加。这主要是由于 GB 对 PPS 的诱导结晶作用加速了其结晶过程。

2.3 非等温结晶过程基本参数

图 4 分别为纯 PPS、PPS/GB 以不同的降温速率得到的非等温结晶曲线。从图 4 可知,随着降温速率的增加,结晶峰的位置向低温方向移动,且峰变宽,表明结晶温度范围加宽。分析认为,PPS 分子链重排进入晶格是一个松弛过程,需要一定时间来完成,从而造成结晶过程相对于降温过程有一个“滞后期”,当降温速率增加时,这个“滞后期”也随之增加。

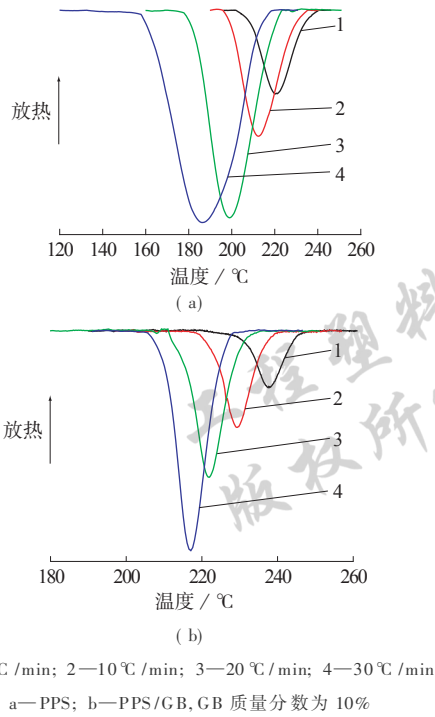


图 4 不同降温速率下 PPS 和 PPS/GB 的 DSC 曲线

表 1 示出 PPS、PPS/GB 的非等温结晶参数。从表 1 可以看出,随着降温速率的增加,结晶峰变宽且向低温区移动,起始结晶温度(T_0)、最大结晶速率温度(峰值温度, T_p)、半结晶时间($t_{1/2}$)均降低,但

表 1 PPS、PPS/GB 复合材料的非等温结晶参数

材料	降温速率 / ℃·min	T_0 /℃	T_p /℃	ΔT_c /℃	T_m /℃	$t_{1/2}$ /s
PPS	5	240.89	220.76	62.46	283.18	300
	10	235.54	212.35	72.48	284.83	165.6
	20	226.81	198.86	85.16	284.02	153
	30	218.65	186.54	96.93	283.47	78
PPS/ GB	5	251.30	237.69	43.29	280.98	210
	10	240.86	229.23	51.99	281.22	124
	20	235.77	221.78	59.04	280.82	86
	30	228.67	217.03	64.27	281.30	48

过冷度(ΔT_c ,定义为 $T_m - T_p$,其中 T_m 为试样的真实熔融温度)增加。可以解释为:由于过冷度较大,聚合物将在较短时间内完成结晶过程,然而结晶又将引起更大的过冷度,并且降温过快将使得 PPS 分子链运动在较短时间内跟不上变化,使得晶体生长不完善而造成晶体缺陷,导致结晶峰变宽。

相对结晶度 $X(T)$ 可从非等温结晶的降温曲线得到,其计算方法为:

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{T_0}^{T_2} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \times 100\% \quad (1)$$

式中: T_0 、 T_2 ——起始结晶、结晶完全的温度;

T ——时间 t 对应的温度;

dH/dt ——放热速率。

通过式 (1) 可以计算出纯 PPS、PPS/GB 在非等温结晶下的相对结晶度。图 5 示出纯 PPS、PPS/GB 的相对结晶度与温度的关系。

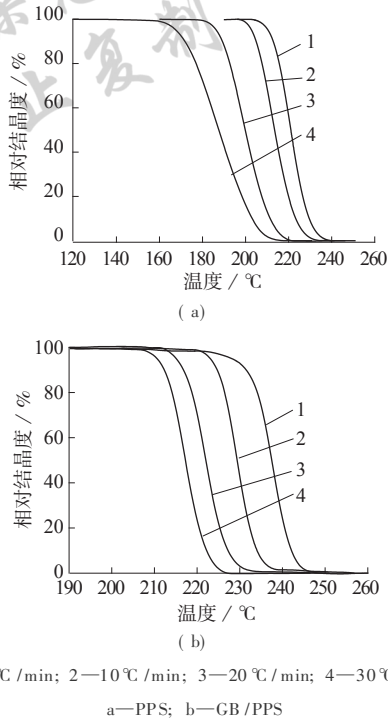


图 5 不同降温速率下 PPS、PPS/GB 的相对结晶度与温度的关系

由图 5 可知,所有的曲线都具有相似的形状,随着降温速率的增加,在相同温度下对应的相对结晶度是降低的,这也说明了增加降温速率将抑制 PPS 结晶。可以看出,PPS/GB 的结晶温度较 PPS 偏高,主要是因为 GB 起到了成核剂的作用,加速了 PPS 的成核和晶体生长。

我们还可通过式 (2) 将图 5 中的横坐标由温度转换成时间,得到相对结晶度与结晶时间的关系:

$$t = (T_0 - T) / R \tag{2}$$

其中 R 是降温速率。

图 6 示出相对结晶度与结晶时间的关系。由图 6 可知, 降温速率越低, 结晶时间越长, 这说明 PPS 在降温过程中有更长的时间让分子链排入晶格, 使晶体生长更完善。相对于纯 PPS 来说, PPS/GB 的结晶时间明显减少, 同样也说明了 GB 在 PPS 基体中起到了成核剂的作用, 加速了 PPS 晶核的形成。

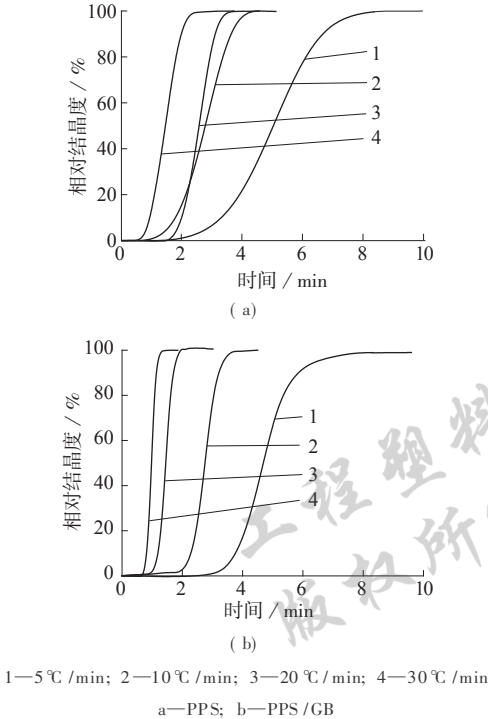


图 6 不同降温速率下 PPS、PPS/GB 的相对结晶度与结晶时间的关系

图 7 示出 PPS、PPS/GB 冷却速率与结晶峰温之间的关系图。

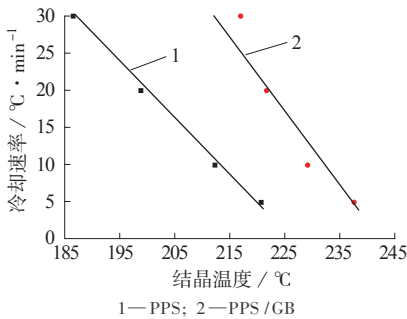


图 7 PPS、PPS/GB 熔融非等温结晶时冷却速率与结晶峰温的关系

从图 7 可以看出, 随着冷却速率的增大, PPS 的结晶峰温向低温方向移动。这可能与 PPS 特有的长链状结构有关, 导致 PPS 熔融结晶时需要很长的时间将链段以协同作用排入晶格, 当冷却速率较慢

时, PPS 链段在熔体状态下就有较长的时间排入晶格, 而冷却速率则较快。但总的来说, PPS/GB 的结晶温度明显比纯 PPS 高。

2.4 非等温结晶动力学研究

(1) Ozawa 方程

Ozawa 方程的原理是把等温结晶理论扩展到非等温结晶过程, 即假设非等温结晶过程是由无数小的等温结晶过程组成的, 且表达式为:

$$1 - X(T) = \exp[- K(T) / R^m] \tag{3}$$

将方程 (3) 转换成对数形式:

$$\ln[- \ln(1 - X(T))] = \ln K(T) - m \ln R \tag{4}$$

其中 $K(T)$ 在降温速率一定时是常数, m 为 Ozawa 指数, 类似于 Avrami 指数且依赖于成核的类型和生长维数。在一定结晶温度下, 将 $\ln[- \ln(1 - X(T))]$ 对 $\ln R$ 作图, 得到直线, 则直线的斜率为 $-m$, 截距为 $\ln K(T)$ 。

PPS、PPS/GB 在不同温度下的 $\ln\{ - \ln[1 - X(T)] \}$ 与 $\ln R$ 的关系如图 8 所示。

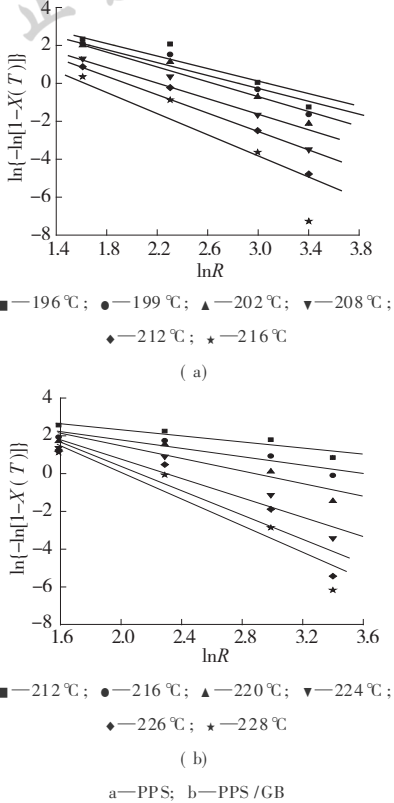


图 8 不同结晶温度下 PPS、PPS/GB 的 $\ln\{ - \ln[1 - X(T)] \}$ 与 $\ln R$ 的关系

从图 8 可以看出, 两者的线性关系较好, 低温区相对于高温区的线性更好, 其原因可能是在不同的温度下材料处于不同的结晶阶段, 当降温速率较大

时,体系正处于结晶初始阶段,而降温速率较慢时则其结晶过程已趋于完成。总的来说, Ozawa 方程可用于 PPS、PPS/GB 的非等温结晶过程的动力学分析, Ozawa 方程的理论预测结果与实验所得结果相吻合。

将图 8 拟合可得到 m 和 $K(T)$, 见图 9、图 10。

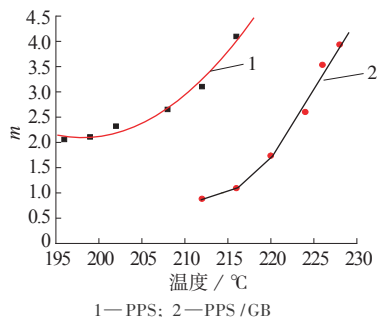


图 9 PPS、PPS/GB 的 Ozawa 指数与结晶温度的关系

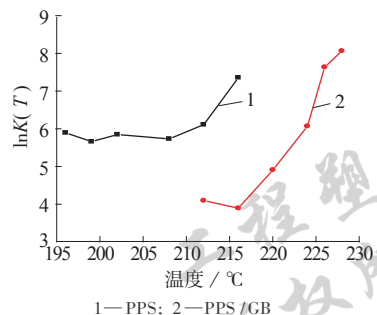


图 10 PPS、PPS/GB 的 $\ln K(T)$ 与结晶温度的关系

由图 9、图 10 可以发现, m 随温度的增加呈非线性增加, 这与 L. C. Lopez 等^[16]的研究结果相差很大, 他们认为 m 是一个恒定的值, 即不随温度的变化而变化。而本研究得到的 m 随着温度的变化而发生规律性的变化, 可能与结晶过程中发生了成核方式的改变有关。根据式 (3) 可知, m 只与成核机制及晶体生长模式有关, 随着温度的变化, PPS 的结晶速率会发生改变, 这就导致了 m 的变化。同样 $K(T)$ 也是随着结晶温度的增加呈非线性增加, 与章日超^[17]得到的结果不一致, 他认为 $K(T)$ 随着温度的增加而减少, 但没有对其结果进行分析, 笔者认为得到这个结果的主要原因可能是成核方式的变化引起冷结晶函数的变化。

(2) $R-t$ 关系法

等温条件下结晶前期聚合物结晶过程可用 Avrami 方程描述:

$$1 - X(T) = \exp[-Z_i t^n] \quad (5)$$

将式 (5) 取对数得到方程:

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = \ln Z_i + n \ln t \quad (6)$$

式中: Z_i ——动力学速率常数;

n ——Avrami 指数。

对于同一体系及非等温结晶过程, 由于 Avrami 方程是联系 $X(T)$ 与 t 的数学方程, Ozawa 方程是联系 $X(T)$ 与 R 的数学方程, 因此根据 Avrami 方程和 Ozawa 方程可建立 R 与 t 之间的关系 (见式 2)。

联系式 (4)、式 (6), 可以得到在某一给定的结晶度下存在:

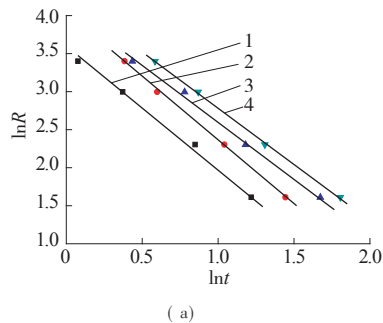
$$\ln Z_i + n \ln t = \ln K(T) - m \ln R \quad (7)$$

$$\ln R = (1/m) [\ln K(T) / Z_i] - (n/m) \ln t \quad (8)$$

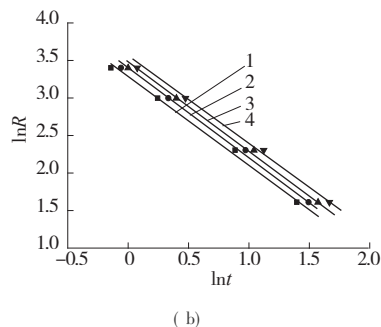
$$\text{令 } F(T) = [K(t) / Z_i]^{1/m}, a = n/m$$

$$\text{即得: } \ln R = \ln F(T) - a \ln t \quad (9)$$

其中 n 为 Avrami 指数, m 为 Ozawa 指数。这样在某一相同温度下, 以 $\ln R$ 对 $\ln t$ 作图, 得到一条直线, 斜率为 $-a$, 截距为 $\ln F(T)$, 结果见图 11。 $F(T)$ 的物理意义是: 当结晶时间为 1 min (1 s) 时体系达到某一结晶度必须选取的冷却速率值, 可见 $F(T)$ 具有明确的物理意义和实际应用意义。通过分析图 9 ~ 图 11, 得出在不同相对结晶度下 PPS、PPS/GB 的 $F(T)$ 与 a 值 (见表 2)。由表 2 可知, 在相同的相对结晶度条件下, PPS/GB 的 $F(T)$ 值均小于纯 PPS 的 $F(T)$ 值, 根据 $F(T)$ 的物理含义, 这充分说明加入 GB 后, PPS 的结晶速率快于纯 PPS, 且在相同的相对结晶度条件下, 随着 GB 含量的增加, $F(T)$



(a)



(b)

结晶度分别为: 1—20%; 1—40%; 1—60%; 1—80%

a—PPS; b—PPS/GB

图 11 PPS、PPS/GB 在不同结晶度下 $\ln t$ 与 $\ln R$ 的关系曲线

表 2 不同相对结晶度下 PPS、PPS/GB 的 $F(T)$ 和 a 值

材料	项目	相对结晶度 /%			
		20	40	60	80
PPS	$F(T)$	35.04	56.05	59.08	71.21
	a	1.56	1.67	1.48	1.48
PPS/GB (95/5)	$F(T)$	27.42	32.19	38.01	45.68
	a	1.61	1.62	1.60	1.61
PPS/GB (90/10)	$F(T)$	26.30	28.98	31.03	33.65
	a	1.15	1.14	1.13	1.12
PPS/GB (85/15)	$F(T)$	14.91	20.60	25.41	31.26
	a	1.69	1.63	1.61	1.60

值呈减小趋势。

3 结论

(1) PPS/GB 共混体系在熔融状态下具有良好的相容性,但在固态条件下,随着 GB 含量的增加,两相间的相互作用明显减弱。

(2) PPS/GB 共混体系中 PPS 主要生成球晶,但随着 GB 含量的增加,导致 PPS 球晶不完善,且 GB 的加入明显加速 PPS 的结晶。

(3) Ozawa 方法和 $R-t$ 关系法能够较好地描述 PPS、PPS/GB 的非等温结晶动力学。GB 具有明显的成核效应,与纯 PPS 相比,添加 GB 后,复合材料显示出高结晶速率和较少的半结晶时间。

参考文献

[1] Lai Mingfang, Yang Yuming. Thermally crosslinkable poly(phenylene sulfide) /poly(ether sulfone) polymerization of monomer reactant polyamide blends [J] . Applied Polymer Science, 2002, 83: 2 906 – 2 914.

[2] 麦堪成,张声春,高庆福,等. 聚苯硫醚/尼龙 6 共混物的结晶与熔融行为[J] . 高分子材料科学与工程,2000,16(3) : 148 – 153.

[3] Kubo K, Masamoto J. Microdispersion of polyphenylene ether in polyphenylene sulfide/ polyphenylene ether alloy compatibilized by styrenecoglycidyl methacrylate [J] . Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(12) : 3 030 – 3 040.

[4] 陈晓媛,芦艾,刘际伟,等.玻纤增强复合材料制备工艺与性能的研究[J] . 塑料工业,2004,32(11) : 19 – 23.

[5] Jang J, Lee N J. Characterization of functionally gradient epoxy / carbon fiber composite prepared under centrifugal force[J] . Journal of Materials Science, 1997, 32(8) : 2 013 – 2 020.

[6] Yu Laigui, Yang Shengrong. Investigation of the transfer film characteristic and tribochemical changes of Kevlar fiber reinforced polyphylene sulfide composites in sliding against a tool steel counterface[J] . Thin Solid Films, 2002, 413(1/2) : 98 – 103.

[7] Sugama T, Elling D, Gawlik K. Poly (phenylenesulfide) -based coatings for carbon steel heat exchanger tubes in geothermal environments[J] . Journal of Materials Science, 2002, 37: 4 871 – 4 880.

[8] Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Effects of glass bead size and content on the viscoelasticity of filled polypropylene composites[J] . Polymer Testing, 2000, 19: 213 – 220.

[9] 梁基照,胡小芳,杨卫国,等.拉伸速率对 PP/GB 复合材料力学性能的影响[J] . 材料工程,2002(2) : 16 – 18.

[10] 梁基照,李国耀.玻璃微珠表面处理对 LDPE 复合材料拉伸性能的影响[J] . 复合材料学报,2000,17(1) : 19 – 22.

[11] 龙盛如,吕军,黄锐,等.玻璃微珠增强 PPS 复合材料的摩擦性能研究[J] . 润滑与密封,2006(10) : 62 – 64.

[12] Unal H. Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives[J] . Materials and Design, 2004, 25: 483 – 487.

[13] Lee J, Yee A F. Role of inherent matrix toughness on fracture of glass bead filled epoxies[J] . Polymer, 2000, 41: 8 375 – 8 385.

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

[15] Han C D, Chung Hsiao Ken. Criteria for rheological compatibility of polymer blend[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30: 4 431 – 4 454.

[16] Lopez L C, Geibel J F, Ilkes G L W. A new etching technique for enhancement of morphological agent content and endgroup counterion[J] . Polymer, 1989, 30: 147 – 155.

[17] 章日超. 聚苯硫醚及其共混体系的结晶行为研究 [D] . 绵阳: 西南科技大学,2003,23 – 24.

COMPATIBILITY AND NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF PPS/GB

Min Min¹, Lu Ai², Dai Houyi¹, Gao Yong¹, Yu Dahai¹

(1. Sichuan Huatong Research Center for Special Engineering Plastics, Chengdu 610041, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT PPS/GB blends are prepared by extrusion compounding PPS with different mass fraction of surface treated GB, and the compatibility, crystalline morphology and non-isothermal crystallization kinetics of the blends are introduced. The results show that the compatibility of PPS/GB melting blends is favorable, while the blends appear uneven distribution under solid state. GB as heterogeneous nucleation did not affect the spherulite morphology of PPS. Ozawa equation and the relation of $R-t$ can characterize the non-isothermal crystallization behavior of PPS and its composites.

KEYWORDS poly(phenylene sulfide) , glass bead, compatibility, crystalline morphology, non-isothermal crystallization kinetics