

文章编号: 0529-6579 (1999) 06-0039-05

PPS/PEEK 共混物多次 DSC 扫描中 PPS 结晶行为^{*}

麦堪成, 梅 震, 曾汉民

(中山大学材料科学研究所/国家教委聚合物复合材料与功能材料开放实验室, 广州 510275)

摘 要: 聚苯硫醚(PPS)及其与聚醚醚酮(PEEK)共混物 DSC 多次升降温扫描表明, 同一 PPS 样品在多次扫描过程中从不同温度下降温结晶, 结晶温度(θ_c)明显不同, 归结于 PPS 自成核作用的存在和其分子结构的变化. 共混物中 PPS 组分的熔点(θ_{mp})虽然有所降低, 但由于 PEEK 对 PPS 结晶有促进作用, PPS 组分 θ_c 明显地比纯 PPS 的高, 结晶热与生成结晶的熔融热(结晶度)增加, 归结于 PPS 与 PEEK 界面相互作用引起高温下异相成核, 可结晶部分增加, 结晶加快.

关键词: 聚苯硫醚; 聚醚醚酮; 共混物; 结晶行为

中图分类号: O 631.2 **文献标识码:** A

为了提高聚苯硫醚(PPS)韧性, 已有许多 PPS 共混物的研究报道. 而在 PPS/结晶性聚合物共混物中, 通常选用的结晶性聚合物的结晶温度和熔点都比 PPS 的低, 则共混物从熔体结晶 PPS 是在第二组分为熔体存在下发生结晶^[1, 2]. 本课题组对 PPS 在比其结晶温度和熔点高的聚醚醚酮(PEEK)存在下的结晶与熔融行为进行了研究^[3~5], 观察到在 PPS/PEEK 共混物中无论是 PPS 在结晶了的 PEEK 存在下, 还是 PEEK 在 PPS 熔体存在下结晶, 两组分的结晶温度都得到提高, 表明 PPS 与 PEEK 组分间存在界面相互作用. 虽然, PPS 与大多数聚合物不相容^[6, 7], 但两组分间界面诱导结晶作用、界面相区的链段扩散、纠缠、互穿等随熔融条件的改变而变化, 导致共混物中 PPS 组分结晶行为的改变. 因此, 本文研究多次扫描及扫描最高温度(θ_{max})对 PPS/PEEK 共混物中 PPS 结晶和熔融行为的影响, 以了解 PPS/PEEK 共混物中 PPS 与 PEEK 间的界面相互作用.

1 实验部分

1.1 原 料

聚苯硫醚(PPS)为 Phillips 石油公司提供的低相对分子质量 Ryton V-1. 聚醚醚酮(PEEK)为吉林大学合成提供, 粒径为 40~100 目.

1.2 共混样品制备

将不同质量组成比的 PPS 和 PEEK 粉末在 Brabender 塑化机(Model PL 2000-6)上于

* 基金项目: 国家教委跨世纪优秀人才培养计划基金资助项目

收稿日期: 1999-02-02 作者简介: 麦堪成, 男, 1956 年生, 教授, 博士生导师.

290 ℃转速为 40 r/min 下熔融混炼 8 min 后，取出室温冷却，制得熔融共混物和熔融 PPS。

1.3 差示扫描量热计（DSC）

Perkin-Elmer DSC 7C 型 DSC 仪，用钢标样校正。在 N₂ 气氛保护下，以 20 ℃/min 的扫描速率从 30 ℃升温至 320 ℃，停留 3 min，以同样的速率降温至 50 ℃；再次升温至 400 ℃，停留 3 min，降温至 50 ℃；如此反复各 3 次。

2 结果与讨论

2.1 多次 DSC 扫描的 PPS 的结晶行为

纯 PPS 样品多次 DSC 扫描到 320 ℃和 400 ℃交替变化的结果见表 1。可见，随着扫描次数增加，升温过程中 PPS 的起始结晶熔融温度 (θ_{mo}) 和熔融峰温 (θ_{mp}) 逐渐向低温移动，熔融热 (ΔH_m) 降低。多次扫描过程最高温度 (θ_{max}) 不同时，降温过程 PPS 的结晶峰形 (图 1) 和起始结晶温度 (θ_{co})、结晶峰温 (θ_c) 有明显变化。从 320 ℃熔体降温结晶的结晶温度比从 400 ℃降温结晶的高。然而， θ_{max} 为 320 ℃时降温结晶温度随扫描次数增加而降低。归结于 θ_{max} 低，未熔融结晶、有序结构或刚性无定形部分存在，起到晶核作用，使结晶在高温下即可进行 (自成核作用)。PPS 经多次扫描发生交联、支化反应，使其分子链段在结晶过程中难以运动，结晶峰宽增加，峰强减弱， θ_c 向低温移动。而 θ_{max} 为 400 ℃时降温结晶温度随扫描次数增加而有所提高。一定程度的交联结构可能充当 PPS 结晶的成核点，促进 PPS 的结晶过程^[8]。随扫描次数增加，高温熔融累计时间延长，交联、支化程度提高，PPS 结晶完善性被破坏，熔融热和结晶热降低，PPS 的 θ_{mo} 和 θ_{mp} 移向低温。

表 1 PPS/PEEK 共混物多次 DSC 扫描中的结晶与熔融数据

Tab 1 Multi-scanning DSC results of PPS/ PEEK blends

$\frac{w}{w}$ (PPS) $\frac{w}{w}$ (PEEK)	扫描次数	$\theta_{max}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{mo}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$\frac{\Delta H_m}{(\text{J}^{\circ}\text{g}^{-1})}$	$\theta_{cd}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{cl}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{cd}/^{\circ}\text{C}$	$\frac{\Delta H_c}{(\text{J}^{\circ}\text{g}^{-1})}$
100/0	1	320	277.3	290.0	53.04	226.7	215.4		-47.75
	2	400	277.1	288.1	49.75	212.6	199.6		-46.06
	3	320	276.4	286.0	44.13	227.1	210.3		-49.77
	4	400	276.2	284.9	43.35	224.5	201.7		-45.37
	5	320	275.9	284.6	43.76	223.3	204.2		-45.04
	6	400	275.9	284.6	42.42	224.3	212.4		-45.23
80/20	1	320	271.0	281.2	44.15	243.4	237.8	246.2	-47.20
	2	400	272.5	280.3	48.96	221.9	212.5		-39.50
	3	320	274.1	280.3	39.63	247.9		242.9	-46.33
	4	400	273.9	280.3	45.39	214.9	204.1		-39.00
	5	320	269.7	277.8	39.10	247.2	235.1	241.0	-44.98
	6	400	267.0	277.7	45.38	212.4	196.7		-37.55
50/50	1	320	271.1	283.0	47.36	245.4	236.2		-50.06
	2	400	273.2	284.2	43.36	240.9	221.9		
	3	320	268.4	280.5	35.44	245.2	238.4		-43.72
	4	400	271.2	283.5	38.92	235.4	215.8		
	5	320	267.0	279.0	34.90	244.0	236.3		-40.02
	6	400	267.8	281.5	34.76	229.3	211.2		

2.2 多次 DSC 扫描 PPS/PEEK 共混物中 PPS 组分的结晶行为

由于 PPS/PEEK 共混体系中存在两组分间的相互作用, 使共混物中两组分的结晶行为与纯组分明显不同^[3~5, 9]. 图 2 是 $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=80/20$ 熔融共混物的多次扫描 DSC 降温曲线, 其结果也见表 1. 第 1 次升温至 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, PPS 组分熔融的 θ_{mo} 、 θ_{mp} 比纯 PPS 样品的低, 表明在用熔融方法制备共混物时, 就导致 PEEK 与 PPS 间产生相互作用而使 PPS 结晶受到影响. 共混物从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶, PPS 结晶峰尖而强, θ_{co} 和 θ_{c} 分别比纯 PPS 样品的高出 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. 第 2 次升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可观察到从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温

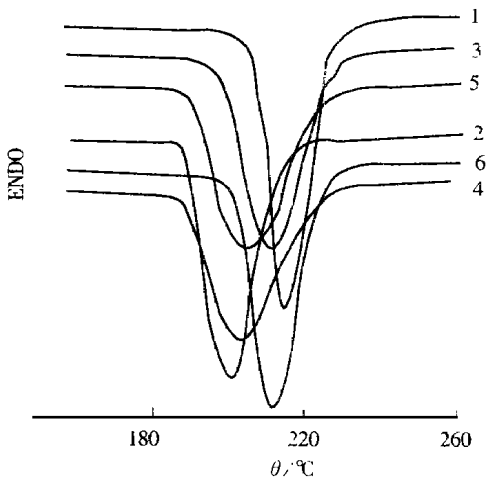


图 1 PPS 多次 DSC 扫描的结晶曲线

Fig 1 Multi-scanning DSC cooling curves of PPS

生成结晶的熔点变化不大, 但 PPS 组分 ΔH_{m} 增大. 而 PPS 从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶的 θ_{co} 和 θ_{c} 比第 1 次从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶的分别低 $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 但仍高于相同条件 (θ_{max} 相同, 扫描次数相同) 下的纯 PPS 样品的 θ_{co} 和 θ_{c} . 无论 θ_{max} 为 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还是 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 随扫描次数增加, 共混物中的 PPS 组分的 θ_{mp} 、 θ_{co} 和 θ_{c} 稍为降低, ΔH_{m} 和结晶热 (ΔH_{c}) 略有减小, 结晶峰宽增大, 峰强减弱. $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶的 θ_{co} 、 θ_{c} 和 ΔH_{c} 及其结晶的 ΔH_{m} 总比 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶的高, 这一规律并不随扫描次数增加而改变. 共混物中 PPS 的 θ_{co} 和 θ_{c} 随扫描到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 次数增加逐渐降低, 与纯 PPS 的相反. 从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶, 由于退火结晶 PEEK 的影响, 共混物中 PPS 的结晶峰可以变成双结晶峰, 其高温结晶峰温比纯 PPS 的 θ_{c} 高 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上.

PPS 中加入 w 为 20% 高熔点的 PEEK 组分, 扫描最高温度 θ_{max} 为 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PEEK 结晶未熔融, 相当于退火结晶过程. 而 PPS 组分的 θ_{mp} 低于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此时已熔融, 其熔体在退火结晶 PEEK 存在下发生结晶. 退火结晶 PEEK 结晶充当了 PPS 熔体降温结晶的异相成核剂, 加快了 PPS 组分的成核和结晶过程, 导致 PPS 组分的结晶峰尖而强, θ_{co} 和 θ_{c} 明显提高. 但由于结晶速度加快, 结晶的完善性差, 使 PPS 组分的 θ_{mp} 比纯 PPS 的略有降低. 当 $\theta_{\text{max}}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PPS 组分和 PEEK 组分都已熔融, 两组分相互扩散作用增大, 从而增加其熔体相容性及其相互影响, 且 PPS 组分与 PEEK 组分高温热氧化交联作用增强. 降温过程, PPS/PEEK 熔体中 PEEK 组分先结晶, PPS 熔体一方面粘度小, 有利于 PEEK 分子链段运动, 另一方面 PPS 熔体也可促进 PEEK 的成核作用, 而使 PEEK 组分一部分可在高温下形成结晶, PEEK 组分 θ_{co} 、 θ_{c} 提高. 而另一部分 PEEK 在与纯 PEEK 几乎相同温度下才发生结晶, 以致 PEEK 的结晶出现双峰^[5, 9, 10]. 相同扫描条件下, 从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温过程的纯 PPS 和共混物中 PPS 的 θ_{co} 和 θ_{c} 比较, 可见新生成的 PEEK 结晶也可充当 PPS 熔体的异相成核剂, 但其效果比退火 PEEK 结晶的作用小的多, 以致 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔体降温结晶过程中 PPS 组分结晶峰移向低温, 2 个降温过程的 PPS 的 θ_{c} 相差 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 并且随扫描次数增加, θ_{c} 的差值更大. 显然退火结晶 PEEK 起到更有效的成核剂作用. 再次在 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融时, 更多的退火 PEEK 结晶起到加速 PPS 结晶过程的作用, 使 PPS 组分在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上出现

另 1 个高温结晶峰. 共混物经多次熔融, PPS 和 PEEK 组分均有支化、交联结构形成. 随热交联程度提高, 在 PPS 和 PEEK 熔体中分子链间的纠缠增多, 生成的 PEEK 结晶完善性差, 促使 PPS 熔体异相成核结晶作用降低. 因此, PPS 组分的 θ_{co} 和 θ_c 随扫描次数增加向低温移动, 结晶峰宽加大, 峰强减弱.

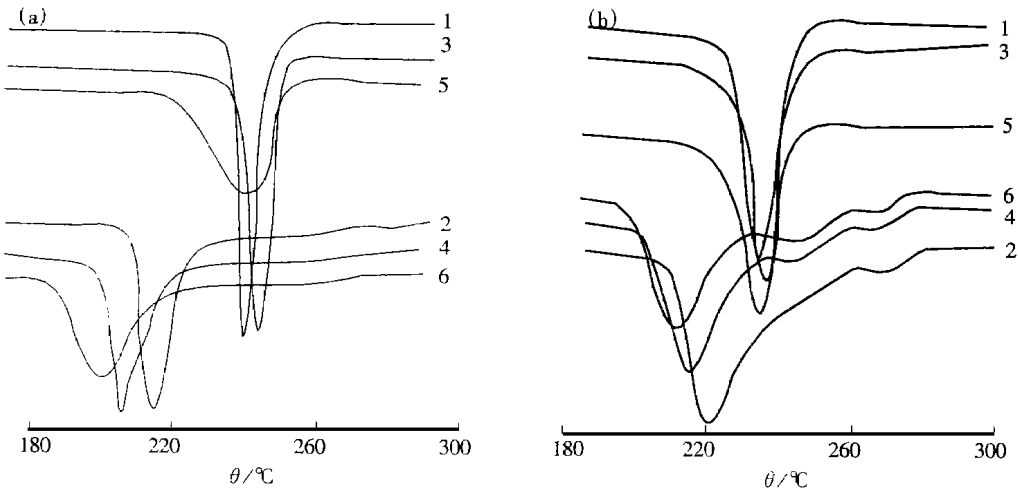


图 2 共混物多次 DSC 扫描中 PPS 组分的结晶曲线
Fig 2 Multi-scanning DSC cooling curves of PPS component
(a) $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=80/20$; (b) $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=50/50$

增加 PEEK 组分含量, 如 $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=50/50$ 熔融共混样品, 多次升降温 DSC 结果见图 3 和表 1. 同样存在从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶比从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶具有较高的 θ_{mp} . 从不同温度下降温过程中, PPS 也呈现不同的结晶行为. 从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温过程的 θ_c 也明显地比从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温过程的高, 并且, 其随扫描次数增加, 从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温结晶的 θ_{co} 和 θ_c 无明显变化. 而多次升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的降温过程, θ_{co} 和 θ_c 随扫描次数增加而降低, 与 $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=80/20$ 共混物的相似.

熔融共混 PPS/PEEK 体系中 PEEK 组分含量增加, $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=50/50$ 共混物除从 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温过程 PPS 组分的 θ_{co} 和 θ_c 与 $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=80/20$ 共混体系 PPS 组分的相近外, 明显不同的是 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温过程 PPS 的结晶温度. $w(\text{PPS})/w(\text{PEEK})=50/50$ 共混物中的 PPS 比 $80/20$ 的具有高的 θ_{co} 和 θ_c . 归结于 PEEK 组分含量高, 异相成核作用更大, 对 PPS 结晶过程有更大的促进作用.

参考文献:

[1] NADKARNI V M, JOY J P. Crystallization behavior in polymer blends [A]. In: UTRACKI L A ed. Two phase polymer systems [M]. 出版地: Hanser Publisher, 1991. 213~ 235.
[2] SHINHANKULI V I, JOG J G, NADAKARNI V M. Thermal and crystallization of engineering polyblends II [J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 1463.
[3] 麦堪成, 许家瑞, 梅震, 等. 结晶/结晶共混体系 PPS/PEEK 中 PPS 组分的结晶熔融行为 II [J]. 高等学校化学学报, 1995 (1): 159.
[4] 麦堪成, 梅震, 许家瑞, 等. Effect of blending on the multiple melting behavior of polyphenylene sulfide

- [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 1001.
- [5] 麦堪成, 梅震, 许家瑞, 等. 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 (5): 68.
- [6] LANDRY C J T, TEEGARDEN D M. Miscibility predictions for poly (phenylene sulfide): heats of mixing of model compounds [J]. J Polym Sci (B), Polym Phys, 1994, 32: 1285.
- [7] YOON P J, WHITE J L. Interfacial-tension of poly (phenylene sulfide) with other polymer blends [J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 1515.
- [8] FAGERBUR D R, WATKINS J J, LAWRENCE P B. Melt viscosity increase during rheological testing of poly (phenylene sulfide) [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 1903.
- [9] 梅震, 方鲲, 麦堪成, 等. 熔融共混 PPS/ PEEK 中 PPS 组分的结晶行为 [J]. 工程塑料应用, 1996 (2): 1.
- [10] 梅震, 麦堪成, 许家瑞, 等. 熔融条件对聚醚醚酮熔融行为的影响 [J]. 工程塑料应用, 1996 (3): 15.

Crystallization Behavior of Polyphenylene Sulfide in DSC Multi-scanning of its Blends with Polyether Ether Ketone

MAI Kan-cheng^{*}, MEI Zhen, ZENG Han-min

Abstract: Crystallization behavior of polyphenylene sulfide (PPS) and its blends with polyether ether ketone (PEEK) were investigated by means of multi-scanning of heating-cooling cycles of differential scanning calorimetry. It was found that crystallization temperature (θ_c) of PPS crystallized dynamically from 320 at cooling rate of 20 °C/min was always higher than that of 400 °C, attributed to the presence of self-nucleation of PPS. Addition of PEEK decreased the melting temperature of PPS. PEEK had an accelerating effect on PPS crystallization and a significant increase in θ_c was observed due to the heterogeneous nucleation arising from the interfacial interaction between two components in the blends. PPS component in the blends crystallized from 320 °C also exhibit a higher θ_c than that of 400 °C. It was observed that a heterogeneous nucleation of annealed PEEK was higher than that of newly crystallized PEEK. A decrease in θ_c of PPS component crystallized from 400 °C was more significant than that of 320 °C with increasing the DSC scanning number. θ_c of PPS in the blends crystallized from 400 °C increased as the PEEK content increased.

Keywords: polyphenylene sulfide; polyether ether ketone; polymer blends; crystallization behavior

* Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China