第4卷 第1期 复合材料学报 Vol. 4 No. 1
1987年3月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA March 1987

热处理对PSF/ESF的动态力学行为和织态结构影响

曾汉民 麦堪成

(广州市中山大学材料科学研究所)

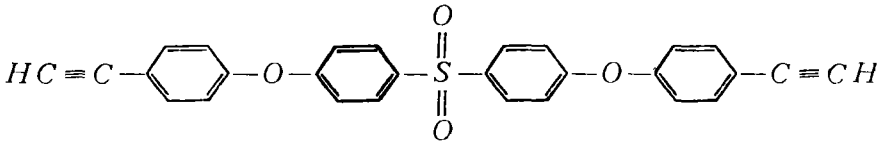
摘 要

本文用动态扭辫分析 (*TBA*) 和扫描电镜技术研究了不同热处理条件下不同组成比的聚砜/双[4-(4-乙炔苯氧基)苯基]砜 (*PSF/ESF*) 共混体系的动态力学行为和織态結构特征。結果表明，*PSF/ESF* 起始相容的共混体系經热处理后轉变为 *PSF/PESF* 互不相容的两相体系，形成界面黏結的間充复合高聚物。热处理条件对*PSF/PESF*的动态力学行为特征有着明显的影响。

一、引 言

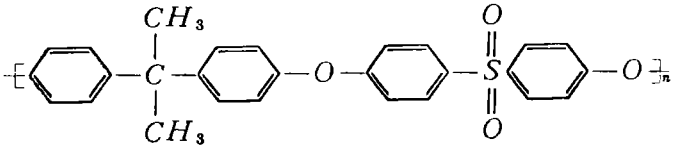
耐高溫热塑性塑料具有较高的玻璃化转变溫度 (Tg) 从而可在较高的溫度下使用，并且具有成型加工容易等优点。因此，用作增强复合材料的基体越来越受到人们的重视。然而，这些热塑性塑料需要较高的加工溫度，以及对有机溶剂引发开裂比较敏感，所以其应用受到限制。要想成功地应用耐高溫热塑性塑料作为复合材料的基体，必须降低加工溫度而又能保持原有的高使用溫度，且对耐溶剂性能应有所改善。近些年来，用反应性增塑剂增塑热塑性树脂是一种较好的改性办法[1-8]。

本文作者的工作[9]曾表明反应性增塑剂——双[4-(4-乙炔基苯氧基)苯基]砜(*ESF*)



不仅与聚砜 (*PSF*)

本文1986年7月5日收到



有着良好的相容性而起到增塑作用，而且，由于ESF受热发生化学反应生成交联聚合物网络，从而约束PSF链段运动，使PSF的Tg不致于因添加增塑剂而降低。这对于改进PSF加工性以及保持PSF原有的使用温度将是很有意义的。

本工作借助动态扭辫分析（TBA）以及电子显微镜技术，进一步研究不同热处理条件下不同组成比的PSF/ESF共混物的动态力学行为和织态结构，为选择与纤维复合的合适的工艺条件进而制备最佳性能的纤维增强PSF/ESF共混体系的复合材料提供科学依据。

二、实验部分

1. 样品

聚砜（PSF）：上海曙光化工厂生产，比浓粘度0.48。

反应性增塑剂双[4-(4-乙炔基苯氧基）苯基]砜（ESF）中国科学院长春化学研究所合成并提供。

将PSF和ESF分别溶于二氯甲烷，按PSF/ESF不同重量组成比配成相应的混合溶液。

2. 扭辫分析

将处理净化后的玻璃纤维辫子分别浸渍不同组成比PSF/ESF的溶液，然后在50°C下真空干燥12小时，纯聚砜样品在120°C真空干燥12小时，制备的复合辫子在国产NB-1型动态力学扭辫分析仪上进行测试。样品热处理均在TBA仪内进行。

3. 扫描电镜分析

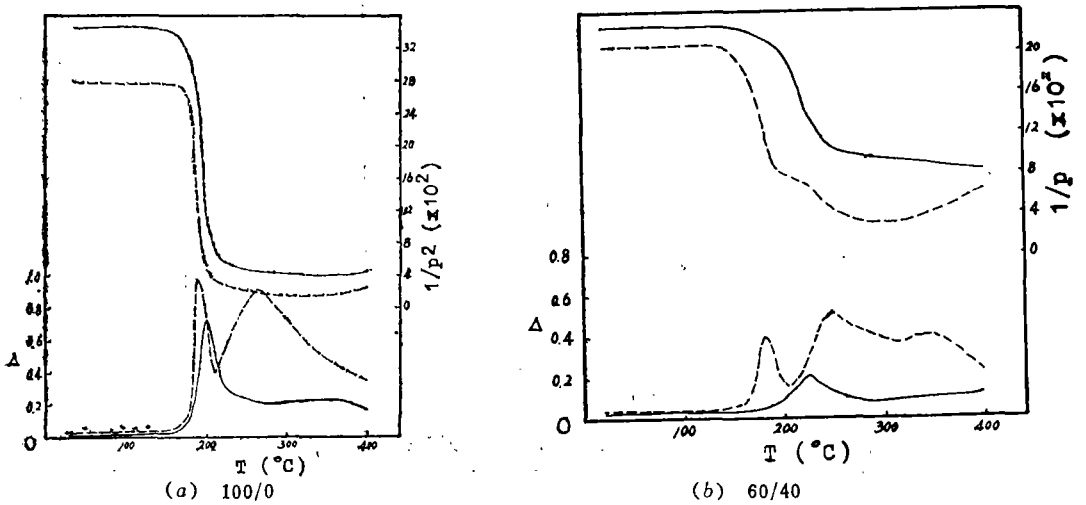
样品制备是将不同组成比的PSF/ESF的二氯甲烷溶液分别制成相应的薄膜，待溶剂挥发后在不同条件下进行热处理。然后把以上经热处理后的薄膜放在二氯甲烷中浸泡刻蚀，以除去PSF组份，而ESF热处理后聚合—固化，不能被二氯甲烷溶解。刻蚀后的样品表面真空喷涂金，随后在$HITACHI$ S-450型扫描电镜上观察不同组成的PSF/EFS共混体系的织构形态。

三、結果与討論

1. 热处理对PSF/ESF共混体系的动态力学行为的影响

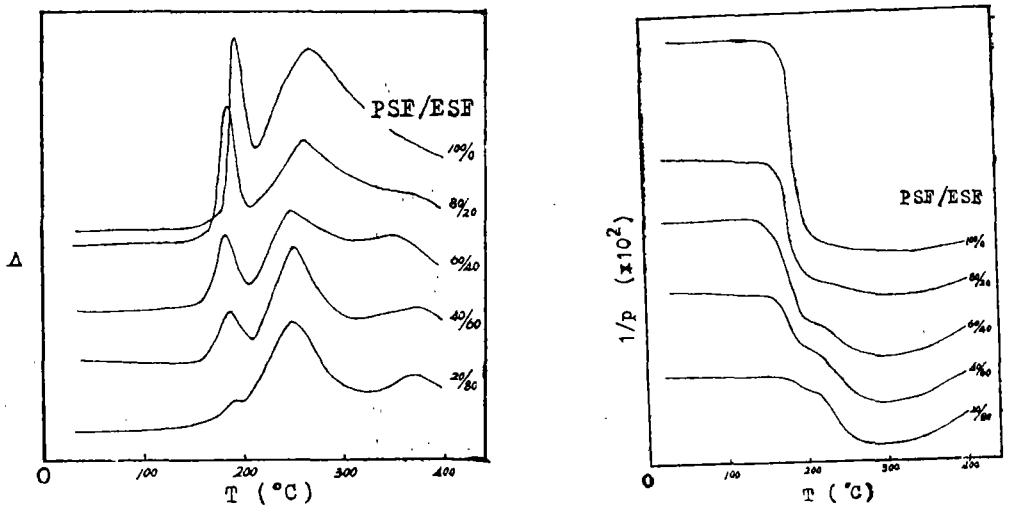
由于ESF两端具有反应性的炔基，不同热聚合—固化温度对其聚合物的热行为有着极大的影响[10]；PSF/ESF共混体系的动态力学行为特征不仅与其组成比有关系，而且受到热处理条件的影响。图1—3和表1分别是不同重量组成的PSF/ESF共混体系在240°C热处理1小时后所得共混物的动态力学行为特征以及其相应的转变温度。图1(a)是PSF典型的

TBA曲线，这里一次升温(图1虚线所示)的低温峰是表征PSF链段运动特征的玻璃化转变峰(Tg)，其相应的相对刚度急剧下降；而高温峰是表征整个分子运动的液—液转变峰T_{11}[11]，其相应的相对刚度无变化，但经一次升温至400°C并随之冷却后进行二次升温(图1实线所示)时PSF的T_{11}消失。随着ESF含量增加，PSF的玻璃化转变峰变小(图2、图3)，而且共混物的Tg的变化与ESF含量及热处理历史有密切的关系。



(a) 100/0　　(b) 60/40

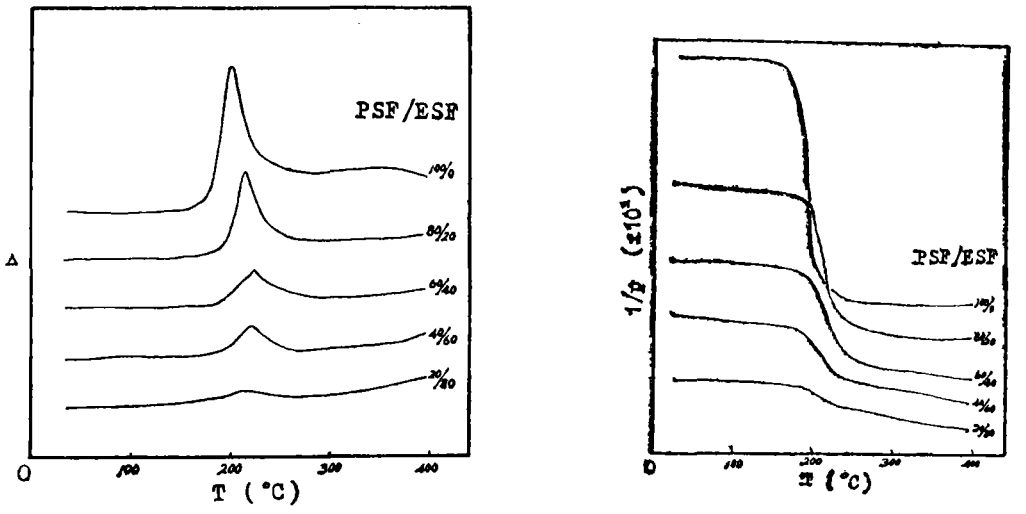
图 1　不同重量组成PSF/ESF经240°C热处理1小时后所得聚合物的TBA曲线
虚线：一次升温，实线：二次升温



(a)　　(b)

图 2　不同组成PSF/ESF经240°C热处理1小时后所得聚合物一次升温的内耗曲线 (a) 和相对刚度曲线 (b)

从以上TBA曲线还可以看到，一次升温过程，除了PSF的Tg峰外，共混体系在250°C附近出现另一个内耗峰，并且相应的相对刚度再次下降，这是共混物中ESF经240°C热处理1小时后生成相应的聚合物 ($PESF$) 的Tg转变峰[10]。由于该峰在PSF的T_{11}峰范围内，两者可能重合在一起而仅出现单峰。但是通常T_{11}的出现并不伴随相对刚度的变化。因此，



(a) (b)

图 3 不同组成PSF/ESF经240°C热处理 1 小时后所得聚合物二次升温的内耗曲线（a）和相对刚度曲线（b）

表1 240° C热处理1小时所得共混物的多重转变温度

升温	组分	转变温度（°C）	PSF/ESF重量比					
			100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100*
一次	PSF	Tg	190	185	183	184	188	——
一次	PSF	T_{11}	270	260	250	250	250	——
一次	PESF	Tg	0—	260	250	250	250	262
二次	PSF	Tg	200	215	220	220	220	——

*：240°C聚合-固化 5 小时

这里可以想象随着ESF含量的增加，PSF的T_{11}峰逐渐消失，而$PESF$的Tg峰逐渐明显，其相对刚度下降。从图2 结果还可以看出不同组成比的共混体系均具有相同的$PESF$的Tg。

经240°C热处理 1 小时的ESF仍未达到完全固化状态，在更高温度下还能发生高温反应（T_{r_2}）[10]从图2中也可以看出在 PSF/ESF 共混体系中随着ESF含量的增加，360°C附近的高温反应内耗峰逐渐增高，相应的相对高度也逐渐增大。由于一次升温到400°C，ESF发生了高温反应而进一步交联固化，从而失去其玻璃化转变。因此，在二次升温过程，仅出现PSF的Tg峰（图 3），并且由于ESF聚合物交联网络限制了 PSF 的链段运动，致使共混体系二次升温的PSF的Tg比纯PSF二次升温的Tg提高了20°C；而比经 240°C 热处理 1 小时的共混体系一次升温PSF的Tg高30—40°C。这些结果表明，为提高共混体系的耐热性能，在更高温度下成型加工或后热处理是必要的。

当样品经320°C热处理 1 小时后，一次升温时，纯PSF仍可出现T_{11}峰，而在PSF/ESF共混体系中，即使ESF含量较低，但由于热处理温度较高，分子的热运动激烈，致使ESF能得到充分的反应而有可能生成分子量较大的交联网络，从而失去增塑作用，并使共混体系中PSF的Tg有所提高（见图 4 、 5 和表 2 ）。从图 4 示出的热力谱还可看到，随着ESF的加入，一次升温时共混物在350°C附近出现内耗峰，并随ESF含量增加而明显，其相应的

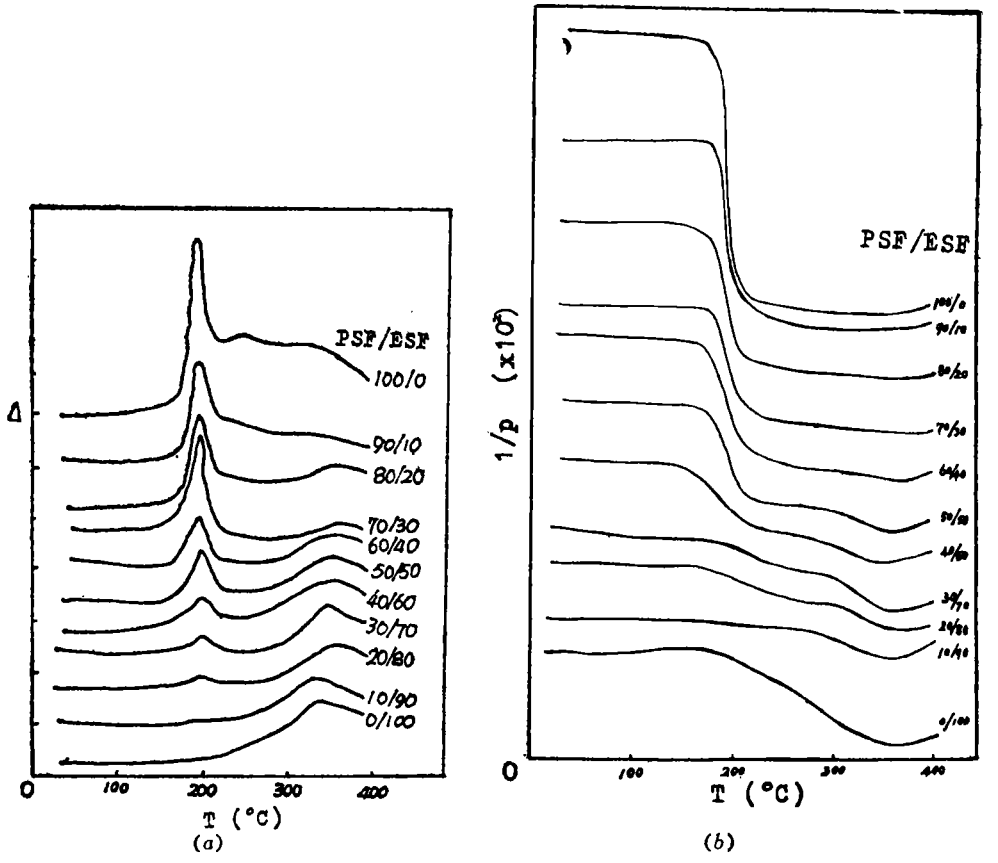


图 . 不同组成比PSF/ESF经320°C热处理1小时所得共混体系一次升温内耗曲线(a)和相对刚度曲线(b)

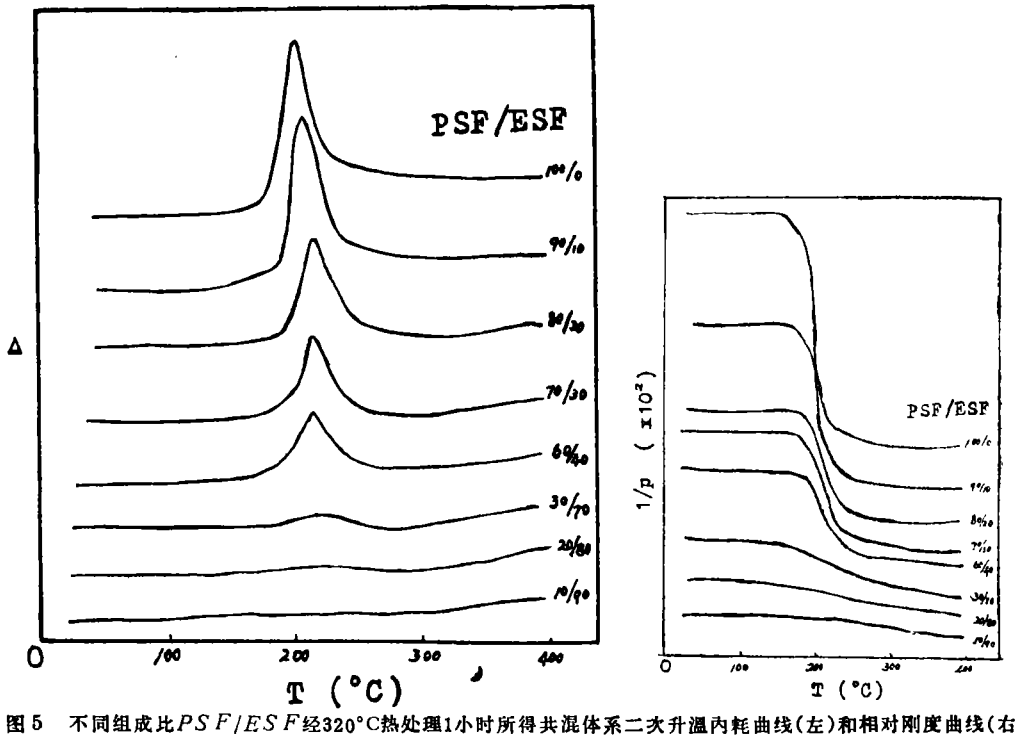


图5 不同组成比PSF/ESF经320°C热处理1小时所得共混体系二次升温内耗曲线(左)和相对刚度曲线(右)

表2　320°C热处理1小时所得共混体系中PSF的Tg

PSF/ESF重量比	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
一次升温T_g(°C)	190	196	198	198	200	200	200	200	200	—	—
二次升温T_g(°C)	200	210	218	218	220			220	—	—	—

相对刚度先下降后回升。这是因为PSF/ESF共混体系经320°C热处理后ESF生成的网状聚合物发生玻璃化转变后再发生高温反应（T_{r_2}）的结果。由于一次升温至400°C进一步发生反应而完全固化，因而冷却后二次升温时，高温反应峰消失（图5）。这些结果表明，二次升温的PSF的Tg比纯PSF二次升温的Tg和相对应的共混体系的一次升温Tg提高了20°C；同样说明320°C热处理1小时的共混体系，其ESF的反应还是不完全的。

以上结果表明，经适当热处理后的PSF/ESF共混体系可能形成两种聚合物之间互不相容的共混体系，因而可呈现出各相的Tg。然而，由于热处理时ESF可能形成网络结构，从而约束了共混体系中PSF链段的运动，导致PSF/ESF共混体系中PSF的Tg有所提高。因此，为提高PSF/ESF共混体系的耐热性能，必须在320°以下成形加工或后处理。从240°C和320°C热处理1小时的结果对比来看，热处理温度对共混体系中PSF的Tg有极大的影响。如PSF/ESF组成比为60/40的体系，240°C热处理1小时后PSF的Tg为183°C（图2）；而320°C热处理1小时后PSF的Tg提高至200°C。若进一步热处理1如把一次升温至400°C样品冷却下来再二次升温时，共混体系中PSF均出现更高的玻璃化转变温度（Tg≈220°C）。这些结果说明，不同热处理条件对PSF/ESF共混体系的性能有着极大的影响。

2. PSF/ESF共混体系的织构形态

以上PSF/ESF共混体系动态力学行为表明，可相容的PSF/ESF共混体系经适当热处理(尤其是当较低温度处理时，ESF尚未充分交联如图2)，则可以出现各自的玻璃化转变温度，反映出其可能形成两相结构。当更高温度处理以使共混体系ESF充分交联后，则共混体系只观察到PSF的Tg(由于受刚性交联网的约束而Tg有所提高)，但这时仍有可能保留原有的两相结构，只是在本实验条件下TBA尚未能表征出充分交联网络的链段运动。为了探索PSF/ESF共混体系热处理后形成的两相复合体系，采用溶剂（二氯甲烷）刻蚀共混体系中的PSF组份。所得的织构形态如图6所示。PSF/ESF共混体系中ESF经热处理形成交联聚合物而不溶于二氯甲烷。当PSF/ESF组成比为50/50的体系(甚至在ESF含量达70%时)，形成的ESF聚合物主要是以颗粒状结构存在，而这些颗粒之间可以紧密堆积联结成连续相（图6—a）。虽然在样品表面可以看到由这些颗粒组成宏观网状结构的连续相特征（图6—b），然而其内部主要还是形成颗粒状结构，而且这些颗粒的表面疏松粗糙。这表明在PSF/ESF共混体系热处理时形成两相体系过程，两相界面区域有可能出现PSF和ESF聚合物之间的链段纠缠，而强化两相界面的粘结，形成一种似"间充复合高聚物"[12]。当用溶剂刻蚀掉PSF组份后，ESF聚合物颗粒表面呈现出粗糙形态（图6—c）甚至还可看到颗粒之间絲状联结带（图6—d）。以上这些现象均证明PSF/ESF共混体系热处理后具有两相复合的织构特征。这里应指出，ESF含量较少的共混体系，热处理后生成的ESF聚合物颗粒状的分散相是分布在PSF连续相内。但因为在本实验条件下PSF被溶剂刻蚀掉所以不能保留其共混体系原有的织构形态供观察。然而，PSF/ESF组成比为50/50和30/70的

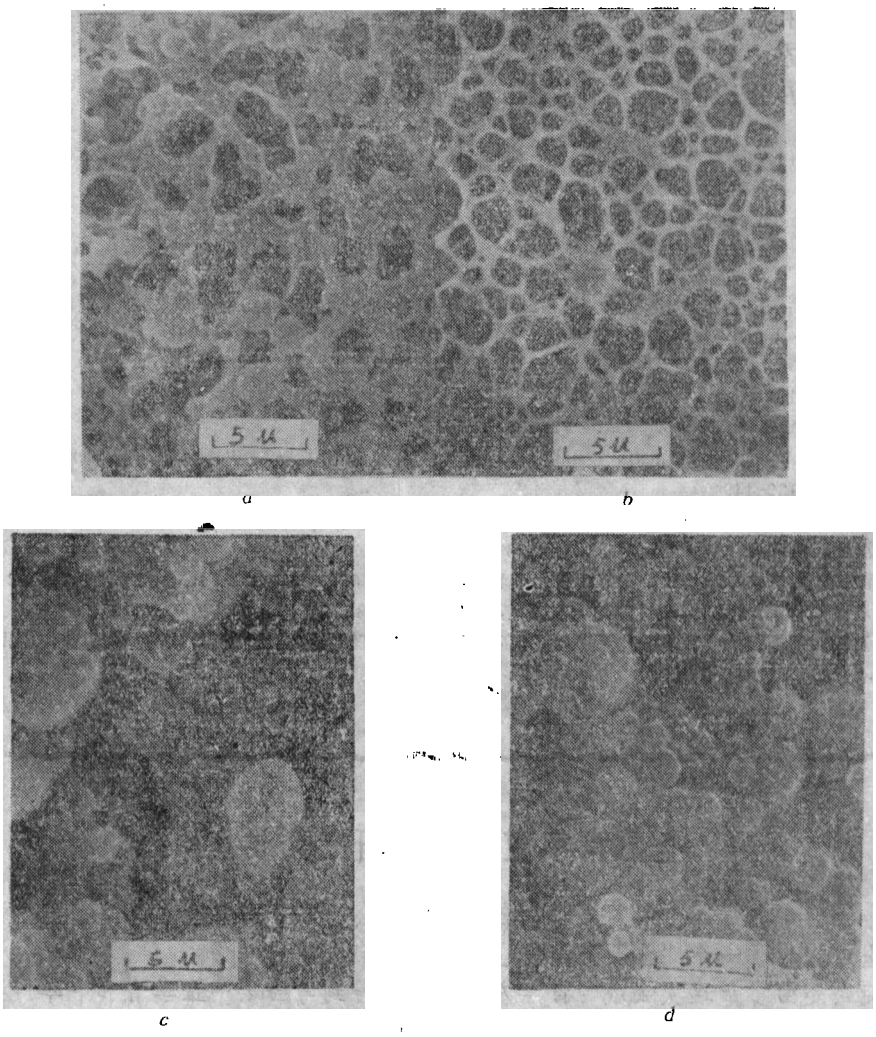
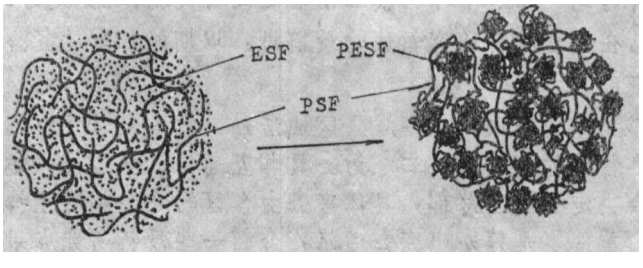


图 6　热处理PSF/ESF共混体系经刻蚀后的织态结构
a、c、d——PSF/ESF为50/50，260°C处理 1 小时刻蚀144小时
b——PSF/ESF为30/70，240°C处理10分钟刻蚀40小时



a　热处理前　　b　热处理后

图7　PSF/ESF间充复合高聚物示意图

共混体系，很明显地呈现出其两相织构存在：一相（ESF聚合物）以网状结构相互连结在一起，而另一相（PSF）形成无规形状相互穿透于ESF聚合物相。因此，PSF/ESF共混体系热处理后形成两相复合织构及其界面区域存在不同高聚物链段的纠缠，强化界面的粘结，致使这类含有刚性交联网络的间充复合共混体系具有很好的耐热性。但是取决于共混体

系不同的组成比和热处理条件、而形成不同交联度的网状结构，从而导致 PSF/ESF 共混体系呈现不同动态力学行为特征。

致谢：ESF为长春应化所合成提供，在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] C.C.Kuo and C. Y-C. Lee, Polym. Prepr., 24 (2), 7 (1983).
[2] C. Y-C. Lee C. C. Kuo, I. J. Goldfarb and R. Vannucci, Polym. Prepr., 24 (2), 83 (1983).
[3] J. R. Fried and C. Y-C. Lee, AFWAL-TR-83-4306 (1983).
[4] S. Sikka, I. J. Goldfarb. Org. Coat. Plast. Chem., 43, 1 (1980).
[5] S. G. Chu, R. P. Chartaff, D. F. Miller and J. L. Burkett, Org, Coat Plast., Chem., 43, 702 (1980).
[6] F. E. Arnold, U. S. Pat. 736287.
[7] S. S. Labana, "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers" Academic Press Int. 1977 "pp.139-149
[8] S. S. Sikka and I. J. Goldfarb, AFWAL-TR-81-4100 (1981).
[9] 曾汉民，麦堪成，塑料工业，No. 5，23 (1984).
[10] 曾汉民，麦堪成，叶兰欣，高等学校化学学报，中文版，6(5)，461(1985)；英文版，1(2)，121(1985).
[11] 麦堪成，曾汉民，高分子材料科学与工程，2(3)，53(1986).
[12] 曾汉民，"高聚物多相复合体系"，《高分子化学与物理专论》，冯新德，唐敖庆等著，中山大学出版社，1984，pp.245-268.

全国青年复合材料研究会成立

1986年12月，在广州由中国力学学会、航空学会、宇航学会主办的全国第四届复合材料学术会議上，誕生了一个"全国青年复合材料研究会"。

該研究会是由参加这次会議的青年人发起，并得到与会老一輩学者和中年科技工作者的热情支持而成立的一个与从事复合材料研究有关的青年科技工作者的全国性学术团体，聘請了王俊奎、周履、吳人洁、吳云书、罗祖道、于翘、王震鳴、顧震隆、曾汉民、宋煥成十位先生为学术顧問，旨在沟通横向交流——全国复合材料研究領域中的学术思想交流，纵向交流——青年科技工作者与老一輩和中年科技工作者之間的交流，避免走弯路和重复性工作，迅速地了解研究动向，站在复合材料研究領域的最前沿，以期能产生"复合效应"，解决复合材料領域中存在的問題。

研究会的活动形式主要采取：〈一〉分区域活动，有条件时集中，爭取借助下届全国复合材料学术会議举办自己的活动。〈二〉为会員相互通信、就所感兴趣的問題进行討論創造条件。〈三〉研究会决定不設立总部，具体事务由各区的分会輪流主持，第一届委托上海合肥地区的同志主持。首件事是筹办研究会通訊，介紹一些最新研究成果及国內外研究动态問題爭鳴，向同行提供实驗、理論研究和实际应用中所遇到的問題及解决办法等等。

欢迎国內青年复合材料工作者积极参加，参加者可就近向本地区联系人信函詢問并履行报名手續，各地区联系人为：

（下轉第58頁）