第7卷 第2期 复合材料学报 Vol.7 No.2
1990年 6月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA June 1990

聚苯硫醚/聚醚砜共混体系的织构和动态力学行为

王玉琦

（北京航空航天大学材料科学与工程系）

摘要：本文用偏光显微镜（PLM）和动态扭辫分析（TBA）技术研究了各种组成比聚苯硫醚/聚醚砜（PPS/PES）共混体系的形态结构和动态力学行为。实验结果表明，PPS/PES共混物是高性能的部分相容的微多相分散体系。PPS/PES共混体系的结构和动态力学行为随组成的变化而变化。

一、前　言

热塑性树脂占树脂总量的80%以上，但热塑性增强塑料的实际应用低于20%。近年来开发了高性能热塑性树脂：PPS、PES、PEEK、PEK、PI等，这些树脂可作为先进复合材料的基体材料。热塑性先进复合材料是树脂基复合材料今后重点开发研究的领域[1]。PPS和PES是我国已工业生产的高性能热塑性树脂，具有高的耐热性、耐环境性和力学性能。一般方法合成的PPS树脂分子量低，流动性好，但力学性能随温度变化大。PES树脂分子量高，力学性能稳定，但流动性和耐溶剂性不如PPS。二者的分子组成、主链结构、极性都比较接近，因此设想，把这两种树脂共混，会制得更好综合性能的新材料。

本文以聚醚砜与聚苯硫醚共混，初步研究了PPS/PES共混体系的形态结构和动态力学特征。

二、实　验

1. 材料

PPS树脂由广州化学试剂二厂生产，特性粘度0.15，结构式：$[-\bigcirc\!\!\!\bigcirc-S-]_n$。

PES树脂由吉林大学化学系提供，比浓粘度0.38，结构式：$[-\bigcirc\!\!\!\bigcirc-O-\bigcirc\!\!\!\bigcirc-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-]_n$。

2. 共混

干粉共混：将一定比例的PPS与PES树脂粉放在陶瓷研钵中进行研磨混合，获得分散

本文1989年7月11日收到

均匀的PPS/PES共混粉样品。

溶液共混：将一定比例的PPS与PES树脂粉共溶于200℃的α—氯代萘/N·N—二甲基乙酰胺混合溶剂中，得到均一的PPS/PES共混物溶液。PPS溶在200℃的α—氯代萘中。PES溶在室温下的N·N—二甲基乙酰胺中。

3. 偏光显微镜观察

把上述PPS、PES和PPS/PES溶液（或粉）分别滴在载玻片上，蒸去溶剂（干粉共混的样品省去这一步），压上盖玻片后，分别在300℃和320℃恒温20分钟，迅速移入200℃的压板下加压恒温处理2小时，冷却到室温。在XPT-6型偏光显微镜上观察各样品形态结构。

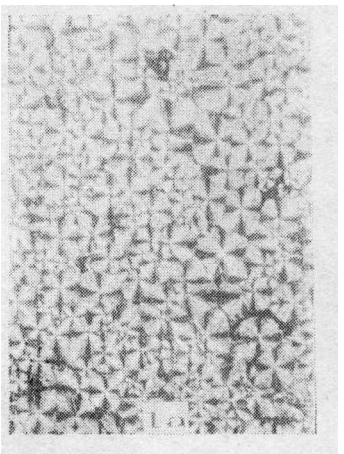
4. 动态扭辫分析

将处理净化的玻璃纤维辫子分别浸渍各种组成比的PPS/PES溶液，在氮气流中210℃恒温2小时脱溶剂，迅速升温到300℃和320℃，随即取出样辫在室温下冷却。样辫树脂含量约15～20毫克。在NBY-Ⅱ型TBA仪上，以2℃/分的程序升温速度，从室温升至300℃测试动态力学温度谱。

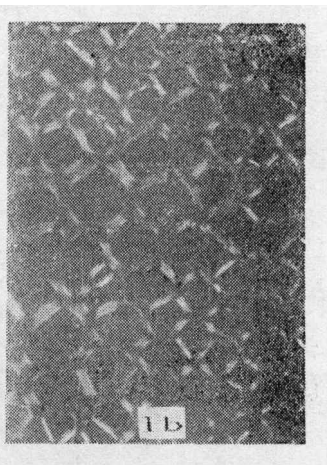
三、结果与讨论

1. PPS/PES共混体系的形态结构

PPS熔体恒温结晶形成了完善的球晶，每个结晶区域都有一个黑十字消光，还有一系列的同心园，边界清楚，结晶度高（图1a）。溶液成膜的PES正交偏光显微镜照片上出现了明暗清楚的网状花纹，具有双折射效应的结果，这是结晶结构的光学特征。Blackadder[2]发现PES在某些条件下形成的溶液具有双折射效应。周杏茂[3]提出了PES在通常情况下同时具有非晶与结晶结构特征，处于一种介晶状态，其形态结构的基本单元是棒状分子相互作用而形成的有序微区。



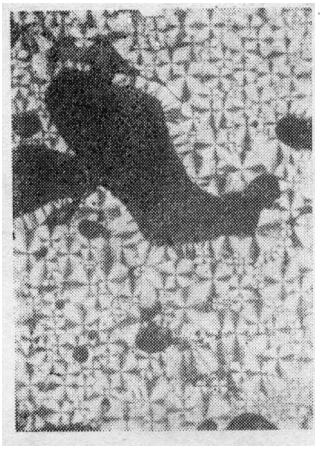
a. PPS （干粉）1600×



b. PES （溶液）800×

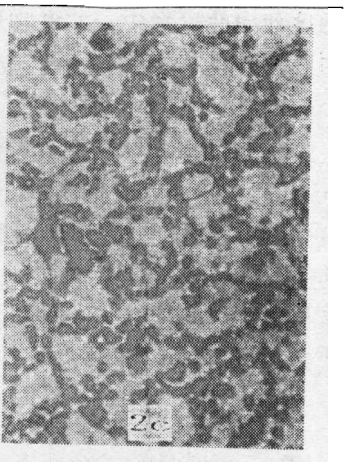
图1 偏光显微镜（正交偏光）照片

多数聚合物热力学不相容，因此高聚物共混物往往呈现两相形态结构。从图2可见到PES（或PPS）是以颗粒分布于PPS（或PES）连续相中，因此PPS/PES共混物是微两相分散体系。组成比对PPS/PES共混体系的形态结构有显著的影响。随PES含量增加，体系从以

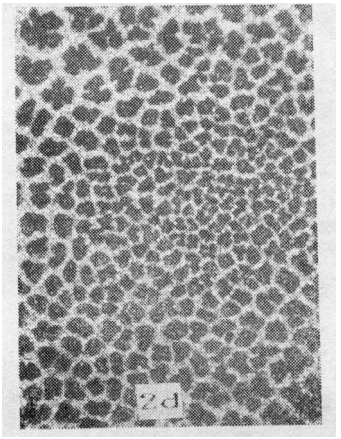


a. 90/10(干粉)1600×

b. 80/20(干粉)400×

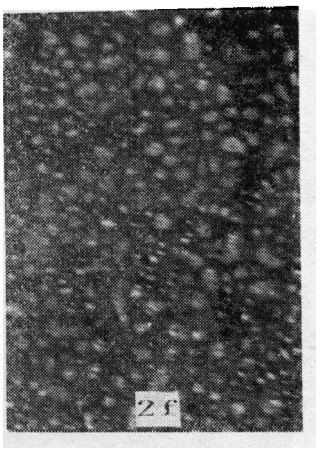


c. 70/30(干粉)400×



d. 60/40(溶液)400x

e. 50/50(干粉)800×



f. 30/70(溶液)400x

图2 偏光显微镜(正交偏光)照片

PPS为连续相（图2a、b、c、d）逐渐过渡到以PES为连续相（图2f）。同时也改变着PPS的结晶形态，当PES含量低时，它插进PPS晶区中不规则地分布。从图2a清楚地看到沿PES粒子PPS球晶密集，球晶尺寸变小，这里PES起成核剂作用。PPS/PES共混物有强的两相界面，冲击强强度高于纯PPS。经测试，玻璃织物（GF）增强PPS/PES（80/20）复合材料冲击强度为126kgf·cm/cm²，而GF/PPS复合材料冲击强度为85kgf·cm/cm²（简支梁冲击试验试样尺寸为80×10×2mm）。在PES粒子中含有PPS（图2b、c），使分散相的体积含量加大，强化改性效果。当PES含量增加到50%时，两相相互分割成微区，而在各自的微区中又有另一相的更小的粒子分布着（图2e）。PES含量增加到70%时，PPS的球晶逐渐失去Maltese十字特征，变得不规则，并且尺寸普遍减小（图2f）。

PPS与PES都是主链上含有苯环和硫原子的高聚物，根据基团贡献法估算[4]，PPS的溶度参数为20.46 $(J/cm^2)^{1/2}$；PES的溶度参数为20.14 $(J/cm^2)^{1/2}$；α—氯代萘/N·N—二甲基乙酰胺复合溶剂的溶度参数为21.4 $(J/cm^2)^{1/2}$。因此获得了均相的PPS/PES α—氯代萘/N·N—二甲基乙烯胺溶液。但由于PPS与PES的聚集态结构不同，在溶剂挥发后及熔

融冷却结晶过程中，共混物仍现出相分离而形成微多相分散体系。溶液共混获得粒子分布均匀、相畴小的共混物（图2d、f）；干粉共混的共混物分散相颗粒形状不规则，相畴大（图2a、b、c）。

2. PPS/PES共混体系的动态力学行为

图3a是PPS的TBA曲线，低温峰是表征PPS链段运动特征的玻璃化转变峰Tg（93～100℃），其对应的相对刚度跌落，损失大约50%，过Tg出现一个小峰，它是由于链段运动，迅速形成局部长程有序的晶体结构特征峰Tc(120～140℃），此时相对刚度略有回升。高温峰是表征结晶相分子从有序状态变为无序液体的熔融峰Tm（270～285℃），其对应的相对刚度只剩5%左右，可见低分子量PPS的力学性能随温度变化大。

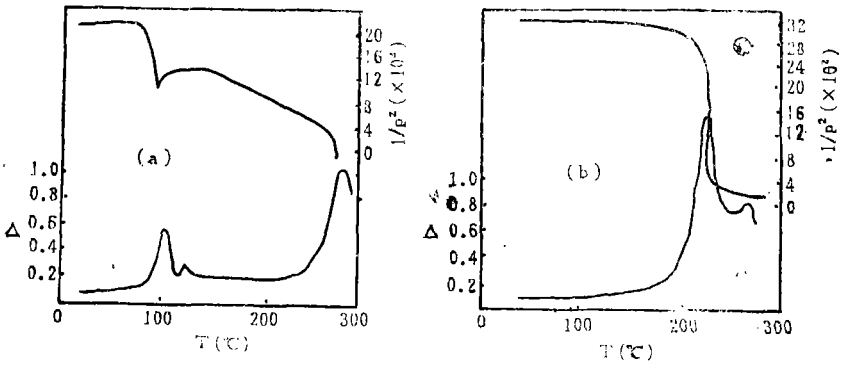


图3 PPS(a)、PES(b)的TBA曲线

图3b是PES的TBA曲线，玻璃化转变峰Tg(222～229℃），其对应的相对刚度急剧下降，但200℃以下相对刚度基本不变。高温峰是表征整个大分子运动的液—液转变峰T_{11}(285～287℃)，其对应的相对刚度无变化。

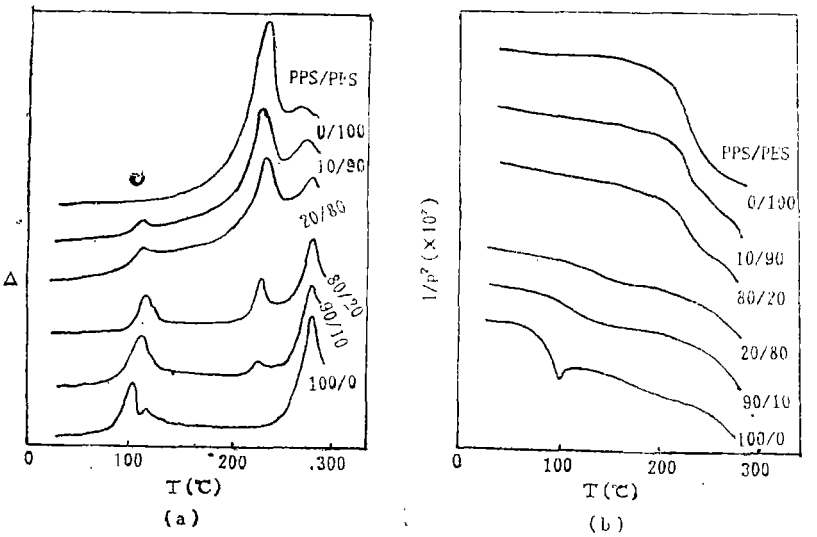


图4 PPS/PES共混体系样品的TBA曲线

PPS/PES共混体系的动态力学损耗温度谱（图4a），分别在110～120℃与220～224℃显示出PPS与PES两个玻璃化转变的动态力学内耗峰，多重玻璃化温度的存在，进一步证明了共混样品呈微相分离。同时还可以看到，随PES量的增加，PPS的Tg峰向高温迁移，峰值有所降低；PES的Tg峰向低温移动1—3℃，峰值变化不大。Tg峰产生迁移现象说明，虽然PPS和PES聚集态超分子结构差异很大仍具有部分互容性，这同在形态结构一节中观察到的结果是一致的。PPS的再结晶峰Tc逐渐消失。PPS的熔融峰Tm可能与PES的T_{11}液—液流动峰重合，在270～280℃出现一个单峰，比PES的T_{11}的温度低。

PPS/PES共混体系的动态力学相对刚度温度谱（图4b）呈现出，以PPS为主成分的PPS/PES共混体系的相对刚度随温度升高（在Tg～Tm温区中）跌落明显减小，例如PPS/PES（90/10）共混物的相对刚度随温度变化，过Tg相对刚度损失15%，在260℃仍保留50%的相对刚度。可见由于混入PES使得弹性组分对共混物的贡献增强了，减弱了粘性组分（链段运动）对共混物的贡献，PPS/PES共混物的耐温性提高了。以PES为主成分的PPS/PES共混体系的相对刚度基本保持PES的相对刚度高热稳定特点。

综上所述，PPS与PES共混，可以得到综合性能更好的PPS/PES热塑性复合材料基体树脂。

参 考 文 献

〔1〕Chen-Chi M Ma, Hung-Chung Hsia, Yen-Liang Liu, and Jiann-Tsun Hu, Polymer Composites, August, 1987, Vol.8, No.4

〔2〕Blaskadder, D.A and Ghovamikia H, Polymer, 1979, 20, 1432

〔3〕周杏茂、刘仁儒、刘爱明，高分子通讯，1984，No2

〔4〕D.W.范克雷维伦著，"聚合物的性质，性质的估算及其化学结构的关系"，科学出版社，1981，95

TEXTURE AND DYNAMIC MECHANICAL BEHAVIOR OF PPS/PES BLENDS

Wang Yuqi

Department of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautcs and Astronautics

ABSTRACT

The texture and dynamic mechanical behavior of blends of Polyphenylene Sulfide(PPS) with Polyether Sulfone(PES) were studied using polarized light microscopy(PLM) and torsional braid analysis (TBA). The PPS/PES blends have been shown to be a micro-phase composite. Differences in the texture and dynamic mechanical behavior were observed as a function of mixture ratio.