

硫磺法高粘度聚苯硫醚的结晶 行为与热解行为

何国仁 曾汉民 杨桂成

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

摘要 用热分析法对硫磺法合成的高粘度聚苯硫醚(PPS)的结晶行为和热裂解行为进行了初步探讨,并与硫化钠法 PPS 进行了对比.结果表明:杂质的存在对硫磺法 PPS 的交联结构,热稳定性和结晶行为都有不同程度的影响.

关键词 聚苯硫醚,高粘度,结晶行为,热裂解行为,交联

分类号 O631.22

聚苯硫醚(PPS)是一种热稳定性优良的半结晶高聚物,其结晶行为对材料的性能有很大的影响.然而 PPS 的结晶行为受分子结构的影响很显著,它的分子结构又受到合成工艺、热历史以及化学后处理的影响.热裂解行为是研究 PPS 的大分子反应和老化及热稳定性的重要途径,它亦与 PPS 的分子结构有关.

至今工业化生产的 PPS 主要是用硫化钠和对二氯苯合成,对这种 PPS 的结晶行为和热裂解行为已经有一些研究^[1~5].硫磺法是合成高分子量 PPS 的一条新工艺路线,它的成本较低,所得 PPS 的分子量较高.但对其所得 PPS 的分子结构与性能研究还很少,特别对其是否存在支化结构问题尚未弄清.

1 实验方法

1.1 原料

硫磺法高粘度 PPS 由四川大学化学系提供,原粉有 4 个批号,即 891030, 891101, 891103 和 90528.前 3 个的特性粘度(208℃, α -氯化萘)约为 0.3,但未提供确切数值;90528 的粘度为 0.41(由四川大学进行过纯化),根据文献 [6] 的公式,计算得其重均分子量为 80100.

硫化钠法低粘度 PPS 原粉是广州化学试剂二厂生产,熔体低切粘度为 238Pa.根据文献 [7] 的公式,计得其数均分子量为 3.6×10^3 .

上述 5 种 PPS 在本文中分别用 S-1030, S-1101, S-1103, S-528, N-238 表示.

收稿日期: 1993-07-05

1.2 原料的处理

对 S-1101 原粉进行了纯化处理. 将 PPS 放入 2# 砂芯坩埚内并置于抽提器中, 用二硫化碳 (CS_2) 作溶剂, 在 85°C 下抽提 40h. 纯化后的 PPS 用 S-1101P 代表. 过去的工作表明, 硫磺法高粘度 PPS 用 CS_2 抽提所得杂质 (抽提物) 主要是 PPS 的低聚体.

将硫化钠法 PPS 原粉置于 270°C 空气中处理若干小时, 得到的 PPS 用 N-SC () 表示, 括号内的数字代表处理时间.

将硫化钠法 PPS 原粉熔成薄膜, 置于 370°C 空气中处理 2h, 得到的 PPS 用 N-MC 表示.

过去的工作表明, 经过 270°C 空气处理的 PPS 仍然是可熔可溶的半结晶树脂, 但其分子量显著增大, 并且有一定程度的氧化交联^[1,2,8,9]. 经过 370°C 处理 2h 的 PPS, 已成为高度交联的不熔不溶的无定形结构^[10].

1.3 测试方法

(1) DSC 分析: 采用 PEKIN ELMER DSC-2C 型 DSC 分析仪, N_2 气氛, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 320°C 恒温 4min 后再以同样速率降温作非等温结晶; 或快速升至 320°C , 恒温 4min 后快速率降至结晶温度 T_c , 作恒温结晶.

恒温结晶的数据采用 Avrami 公式, 按照文献 [3] 的方法处理求得动力学参数 n 和 k , 参照文献 [2] 的方法求得结晶活化能.

(2) 热裂解分析: 采用 PEKIN ELMER TG-2 型热失重分析仪, 气氛有空气和氮气 2 种, 升温率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 裂解数据采用 Coast-Redfern 公式处理^[11].

2 结果与讨论

2.1 结晶行为

表 1 是 DSC 升温、降温、二次升温得到的 PPS 数据. 硫磺法的 S-1101, 1103, 1030 与 Na_2S 法的 N-238 在一次和二次升温时的熔融峰温 (T_{m1} , T_{m2}) 和降温时的结晶峰温 (T_c) 等方面无大差异. 但 S-528 的差异较大, 表现在 T_{m2} 和 T_c 较低. T_c 的高低反映了

表 1 DSC 实验结果

PPS	T_{m1}	T_{m2}	T_c	/kJ · mol ⁻¹			
				ΔH_{m1}	ΔH_{m2}	ΔH_c	$\Delta H_{m2}/\Delta H_{m1}$
S-1101	286	273	222	6.24	3.53	4.47	0.57
S-1103	287	275	233	6.37	3.98	4.70	0.63
S-1030	290	275	221	6.78	4.57	5.02	0.68
S-528	285	267	203	5.56	3.80	4.47	0.68
N-238	291	275	231	5.02	4.11	4.79	0.82
N-SC (12)	281	270	227	5.33	1.90	3.39	0.35
N-SC (22)	285	266	226	6.83	2.44	3.53	0.35
N-SC (42)	287	262	219	7.19	2.12	3.03	0.30

材料结晶的难易程度, 低的 T_c 说明材料需要较高的过冷度才能结晶. T_{m2} 的降低说明了

熔体结晶时形成的晶粒完善程度较低,或者晶粒尺寸下降.

另外,从二次熔融热焓(ΔH_{m2})和一次熔融热焓(ΔH_{m1})的比值($\Delta H_{m2}/\Delta H_{m1}$)来看,硫磺法 PPS 与硫化钠法 PPS 之间有明显区别,前者较低而后者较高.熔融热焓的大小表征了材料结晶度的大小以及晶粒的完善程度^[9],比值低说明熔体结晶时分子链重新排入晶格较为困难.

上述的这种区别,可能与分子量及分子链的不规则程度有关.例如,硫化钠法低粘度 PPS 随着在 270℃ 空气中处理时间增加,其 T_{m2} , T_c , $\Delta H_{m2}/\Delta H_{m1}$ 的值均显著下降.其原因之一是空气热处理时形成的不规则的支化或交联结构对结晶造成的妨碍^[1].

图 1 是用 Avrami 方程处理得到的 DSC 恒温结晶的结果. Avrami 指数 n 大体上随着温度升高而略有增大,其中以 Na_2S 法 PPS 的 N-238 增大较为明显. Lopez 等人的工作^[3]指出,PPS 的重均分子量在 24000~63000 之间时, n 随分子量增大而下降, $M_w=63000$ 的 PPS n 值在 2.8~3.1 之间.而这里 S-528 的 n 值为 2.0 左右,说明在此结晶条件下 S-528 以片状晶二维增长为主. S-1101 的 n 值在 2.5 左右,纯化前后无明显变化,说明 PPS 低聚物的存在对 PPS 的成核机理及晶片方式影响并不显著.

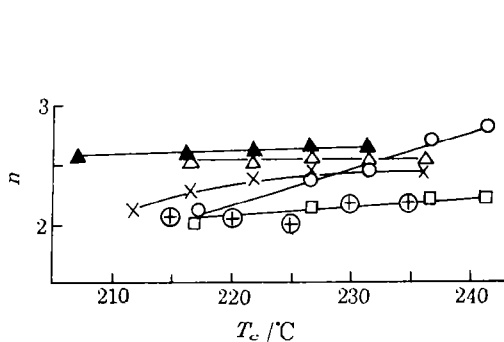


图 1 Avrami 指数 n 与 T_c 关系

Fig. 1 Relationships between Avrami exponent (n) and crystallization temperature

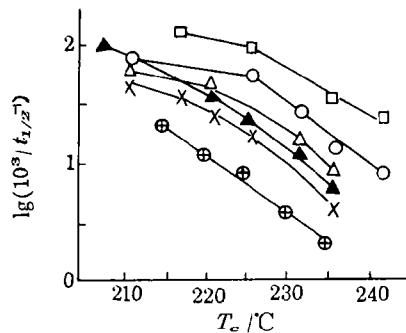


图 2 结晶速率与 T_c 关系

Fig. 2 Relationships between crystallization rate and crystallization temperature

图中符号: ○: N-238; △: S-1101; □: S-1103; X: S-1030; ▲: S-1101P; ⊕: S-528

图 2 是以半结晶时间 $t_{1/2}$ 的倒数表示的结晶速率与结晶温度的关系. 可以看到, S-528 的结晶速率最低, 同时也比文献 [3] 报导的 $M_w=63000$ 的 PPS 低, 这可能主要是分子量高的缘故. 低粘度的 N-238 结晶速率较高, 但 S-1103 更高. S-1101 经纯化后, 结晶速度下降, 说明这类杂质对 PPS 的结晶有一定的促进作用.

图 3 是结晶速率常数 K 与温度的关系, 可见速率常数 K 与结晶速率有非常相似的变化趋势和大小次序. 而 n 值的次序与结晶速率并不相似. 这表明控制 PPS 结晶速率的主要参数是速率常数. 同样, 硫磺法的 S-528 具有最低的速率常数.

图 4 是恒温结晶的结晶热焓 ΔH_c 与结晶温度的关系. 同一结晶温度下 S-528 具有最高的结晶热焓, 这与它的结晶速率低, 有较长时间来进行分子链的排列有关. 但 S-528 与

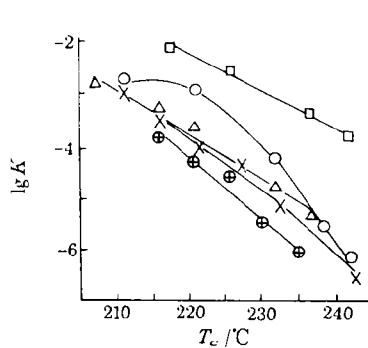


图 3 K 与 Tc 的关系

Fig. 3 Relationships between K and crystallization temperature

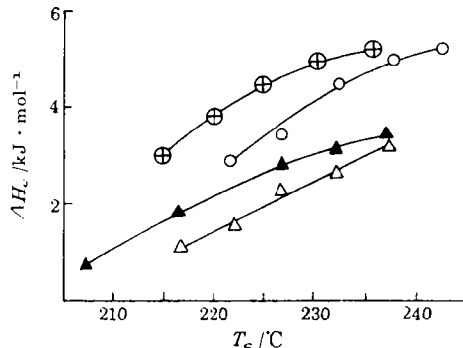


图 4 结晶热焓与 Tc 关系

Fig. 4 Relationships between crystallization enthalpy and crystallization temperature

N-238 最终能达到的热焓基本一致, 说明 2 种 PPS 的最大结晶程度基本相同. 经过纯化后, 同一结晶温度下的 S-1101P 的结晶热焓提高, 主要也是由于结晶速率下降所致.

根据文献 [5] 的动力学处理方法, 可以求得 PPS 晶核生长的侧面自由能 σ 与折迭表面自由能 σe 乘积 $\sigma\sigma e$, 以及前置指数 A_0 . 处理方法中用到 PPS 的平衡熔点 T_m° , 过去推算为 289°C [2]. 现采用 Dilaris 法 [4] 从 PPS 单晶实验中获得的值 303°C. 由 DSC 恒温结晶数据得到的结果如表 2 所示, 可以看到, 硫磺法的 S-528 比低粘度的 N-238 的结晶活化能高得多. 另外, 经过纯化后, S-1101 的结晶活化能亦有所提高, 这表明杂质对它的结晶成核有一定的诱导作用.

表 2 结晶活化能和前置指数

Tab. 2 Crystallization energy and pre-exponential factor

PPS	A_0	$\sigma\sigma e$ (erg ² /cm ⁴)	PPS	A_0	$\sigma\sigma e$ (erg ² /cm ⁴)
N-238	1.78×10^{10}	993	S-1103	6.34×10^9	822
S-1101	6.99×10^{10}	1158	S-1030	1.67×10^{10}	1050
S-1101P	1.7×10^{11}	1267	S-528	8.88×10^{10}	1326

2.2 热失重行为

表 3 是各种 PPS 的 DTG 曲线的热失重峰及对应的残重. 可以看到, S-1101, S-1103, S-1030 PPS 的失重峰温均略低于 N-238. S-1101 经过纯化后峰温有所提高, S-528 的峰温显著高于其他样品. 表 4 是在相同温度下的残重比较, 同样看到, 硫磺法 PPS 中, 除 S-528 外, 其余的样品残重比 N-238 低. S-1101 经纯化后残重明显增大. S-528 的残重不论是在空气中还是在氮气中均显著高于其他样品. 经过 370°C 熔融热处理的 PPS 样品 (N-MC) 的裂解峰温显著比 N-238 低, 而且 750°C 时残重只有 1.5 (实际上 650°C 时已降至 1.5), 可见其热稳定性比 N-238 低.

表 3 DTG 的峰温 (T) 及对应残重 (W)

Tab. 3 Peak temperature and residue weight in DTG

PPS	空 气				氮 气	
	第一阶段		第二阶段		第一阶段	
	$T/^\circ\text{C}$	$W/\%$	$T/^\circ\text{C}$	$W/\%$	$T/^\circ\text{C}$	$W/\%$
N-238	539	66.0	698	30.4	544	69.3
N-MC	511	68.7	577	30.8	\	\
S-1101	522	68.7	653	38.3	533	69.2
S-1101P	534	74.5	741	21.4	540	70.8
S-1103	519	70.2	659	31.8	537	69.2
S-1030	522	68.7	684	26.9	536	67.9
S-528	545	74.5	710	32.0	548	77.3

表 4 PPS 在 550 $^\circ\text{C}$ 和 750 $^\circ\text{C}$ 的残重Tab. 4 Residue weight at 550 $^\circ\text{C}$ and 750 $^\circ\text{C}$ of PPS

/%

PPS	空 气		氮 气	
	550 $^\circ\text{C}$	750 $^\circ\text{C}$	550 $^\circ\text{C}$	750 $^\circ\text{C}$
N-238	59.4	14.4	65.6	39.1
N-MC	58.0	1.5	\	\
S-1101	54.2	5.9	58.5	29.7
S-1101P	65.3	14.4	64.4	35.8
S-1103	53.3	2.1	60.9	28.1
S-1030	54.0	6.8	58.7	29.3
S-528	71.2	19.6	76.0	51.2

表 5 是用积分法按 Coast-Redfern 公式处理得到的热裂解动力学参数。PPS 的裂解过程大致上分为两阶段。通常认为^[5,8]第一阶段的裂解主要是线型链段的热分解,出现第一个失重峰。与此同时,由于氧化交联或热交联而形成了网状交联结构使其热稳定性提高,失重率下降,使失重曲线出现阶梯。当温度进一步升高时,又发生网状交联结构的进一步裂解而出现第二个失重峰。

从表 5 可以看到,在空气中热裂解时,第一阶段中 S-1101, S-1103, S-1130 等 3 种硫磺法 PPS 的裂解活化能 E_1 略低于 N-238, 差异不大,但第二阶段它们的裂解活化能 E_2 显著高于 N-238, 同时前置指数 A_2 亦高几个数量级。

第二阶段活化能 E_2 高意味着在第一阶段中由于氧化或热交联形成比较致密和稳定的交联结构; A 值则具有频率因子的意义,因而 A_2 值高可理解为第二阶段引发裂解的活性点多。这就是说,上述三种硫磺法 PPS 在空气中线型结构部分的热稳定性比 N-238 略低,同时又较容易形成较高的交联结构。

S-528 的 E_1 值较高,说明其线型部分链段的热稳定性比其他 PPS 高;同时所形成的

表 5 PPS 的热裂解动力学参数

Tab. 5 Thermal degradation kinetic parameters of PPS

PPS	第一阶段			第二阶段		
	E_1 /kJ · mol ⁻¹	A_1	n_1	E_2 /kJ · mol ⁻¹	A_2	n_2
(空气)						
N-238	167	1.7×10^{10}	0.9	230	4.3×10^{11}	1.6
N-MC	121	1.3×10^7	0.9	573	4.6×10^{35}	1.8
N-1101	151	1.5×10^9	0.6	301	1.9×10^{16}	1.9
S-1101P	243	2.9×10^{15}	1.3	188	1.5×10^9	1.4
S-1103	130	6.3×10^7	0.4	138	1.3×10^{17}	2.0
S-1030	146	1.1×10^9	0.6	285	1.2×10^{15}	1.8
S-528	201	1.8×10^{12}	0.9	176	4.6×10^9	1.7
(氮气)						
N-238	188	4.7×10^{11}	1.2	163	1.6×10^7	1.3
S-1101	180	1.5×10^{11}	1.0	163	2.6×10^7	1.4
S-1101P	180	1.0×10^{11}	1.0	134	4.4×10^5	1.4
S-1103	176	6.3×10^9	1.0	180	2.1×10^8	1.5
S-1030	159	6.0×10^9	0.8	180	1.7×10^8	1.4
S-528	226	6.5×10^{13}	1.3	96	2.3×10^4	3.0

交联结构的裂解活化能 E_2 亦较低, A_2 显著下降. 这可以理解为它所形成的交联结构不如其他 PPS 的交联结构稳定, 然而它引发裂解的活性点大为减少.

经过 370℃ 空气熔融热处理的 N-MC, 第一阶段 E_1 明显下降, 其线型链段的热稳定性受到明显破坏. 它的 E_1 和 A_2 都比其他 PPS 高得多, 说明 370℃ 空气的熔融热处理形成稳定性很高的交联网络, 同时亦产生了极大量的引发裂解的活性点.

在氮气中的情况与在空气中相反. 第一阶段 E_1 普遍增大, 而第二阶段的 E_2 和 A_2 普遍下降. 说明在氮气中 PPS 的线型链段的稳定性比在空气中要高, 同时裂解时形成的交联程度显著下降, 表明 PPS 的裂解及交联中, 氧的作用是十分重要的.

S-1101 经过纯化后, E_1 和 A_1 显著提高, E_2 和 A_2 显著下降. 杂质排除后, 其线型链段的热稳定性提高, 同时氧化交联程度明显下降. 在氮气中, 纯化前后的热裂解参数的差异大为缩小. 杂质的存在不但影响其热稳定性, 同时对氧化交联有促进作用, 不利于二次加工. 这种影响主要是通过空气中的氧发生作用.

参 考 文 献

- 1 曾汉民, 何国仁. 聚苯硫醚及碳纤维复合材料的结晶热力学研究. 广东塑料, 1982, 4: 1
- 2 曾汉民, 何国仁. 聚苯硫醚及其碳纤维复合材料结晶动力学的研究. 高分子通讯, 1983, 1: 12
- 3 Lopez L C, Wilkes G L. Crystallization kinetics of poly (*p*-phenylene sulphide); effect of molecular weight. Polymer, 1988, 29 (1): 106

- 4 D'ilaris L, Martinelli A, Piozzi A. Thermal properties of poly (*p*-phenylene sulphide) single crystals. *Thermochimica Acta*, 1989, 146: 233
- 5 蒋世承, 陈镜泓, 李传儒. 热分析方法用于研究聚对次苯基硫醚的相转变及热裂解反应的动力学. *高分子通讯*, 1979, 2: 101
- 6 Stacy C J. Molecular weight distribution of poly-(phenylene sulfide) by high temperature gel permeation chromatography. *Polymer Prep*, 1985, 26 (1): 180
- 7 蒋世承, 刘志清, 张志英, 等. 聚对次苯基硫醚 (PPS) 的分子量及粘度. *高分子通讯*, 1981, 3: 180
- 8 何国仁, 曾汉民, 杨桂成. 混杂短纤维增强聚苯硫醚复合材料的老化 III. *材料工程*, 1990, 6: 11
- 9 何国仁, 曾汉民, 韩甫田, 等. 用 X-射线衍射分峰法研究固相热处理对聚苯硫醚结晶行为的影响. *高分子通讯*, 1984, 6: 437
- 10 何国仁, 曾汉民, 韩甫田, 等. 无定形聚苯硫醚的 X-射线衍射峰的特征函数. *高分子通讯*, 1985, 5: 380
- 11 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985

The Crystallization and the Thermal Degradation Behavior of High Viscosity Polyphenylene Sulfide of the Sulfur Method

*He Guoren * Zeng Hanmin Yang Guicheng*

Abstract This paper reports preliminary results of the crystallization and the thermal degradation behavior of high viscosity polyphenylene sulfide (PPS) of the sulfur method by thermoanalysis. The results are compared with PPS of the Na₂S method, showing that the crosslinking structure, the thermal stability and the crystalline behavior of PPS of the sulfur method are affected by the impurity.

Keywords Polyphenylene sulfide, high viscosity, crystallization behavior, thermal degradation behavior, crosslinking

* Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275