

热处理对聚芳醚腈的结晶行为及熔融的影响*

章家立 何忠义

(华东交通大学化学化工系 南昌 330013)

摘 要 利用广角X射线衍射(WAXD)方法和示差扫描量热法(DSC)研究了不同热处理温度(T_h)下聚芳醚腈(PCE)的微晶尺寸、结晶度及热性能的变化.结果表明,淬火样品在熔融温度以下,热处理对微晶尺寸、结晶度、 T_g 及 T_m 均有不同程度的影响,且都随 T_h 的升高,其 D_{hkl} 、 X_c 和 T_m 也升高.实验还发现,结晶样品的结晶度与原粉试样相比较均下降,说明PCE聚合物在熔融过程中出现了交联,导致了结晶度的下降.

关键词 聚芳醚腈,微晶尺寸,结晶度,淬火,热处理

自80年代初聚芳醚醚酮(PEEK)商品化以来^[1],其优良的性能引起人们的广泛关注.于是聚芳醚酮类聚合物如聚醚酮(PEK)、PEEK、聚醚酮酮(PEKK)、联苯聚醚酮(PEDEK)和PEKKK等晶体结构、热行为、结晶过程和形态的研究已有大量的报道^[2-6].然而,新型聚芳醚腈(PCE)由于其分子结构中含有刚性腈基和芳醚键,具有优良的特性,即具有高温力学性能和热稳定性,同时也是一种半结晶的高聚物.聚芳醚腈的合成、结构及有关性能已有报道^[7,8].但研究PCE结晶行为的报道却很少.此文从热处理聚芳醚腈角度出发,借助DSC和WAXD等手段,来研究热历史对PCE的微晶尺寸、结晶度及热性能的影响.实验发现,PCE聚合物的优良性能,强烈地依赖于结晶度,而PCE的晶体结构及结晶度又与其热历史有关,为在实际生产应用中,选择合适的工艺、热处理条件提供有用的资料.

本工作把从玻璃化状态到熔融状态(170~320℃)热处理的结晶样品进行X射线衍射,结果表明,其结晶度是线型增加,但均比PCE粒的样品结晶度要低.据文献[9]可知,当温度超过300℃时,—C≡N基团就开始出现交联,无定形相增加,因而 X_c 降低,但 T_g 均升高.

1 实验部分

1.1 聚合物试样的合成

聚芳醚腈(PCE)是利用2,6-二氟苯甲腈与间苯二酚通过高温缩聚反应制备而得, $\eta = 1.26$ dL/g

(NMP作溶剂,0.2 g/100 mL).

1.2 样品制备

将PCE粒样品热压至350℃完全熔融制成薄膜,迅速将制样在冰水中淬火得无定形薄膜样品;然后将所得无定形样品分别在170、190、230、250、280、320℃热处理,并保持15 min,自然冷却至室温得结晶样品.

1.3 仪器

WAXD使用日本理学D/MAX-3B型全自动X射线衍射仪,Cu靶,Ni滤波片,工作电压30 kV,电流20 mA,扫描角度 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$;DSC采用日本岛津DT-40测量,取样5 mg左右,在氮气氛围中,以10 K/min升温速率测定.

1.4 数据处理

运用图解多重峰分离法计算PCE结晶度,公式为 $X_c = A_c/A_c + A_a$ ^[10], A_c 为多重结晶峰面积, A_a 为非结晶峰面积;各衍射峰对应晶面方向上的平均晶粒尺寸 D_{hkl} 系根据计算机分峰所求的半高宽数据 β_{hkl} 代入Scherrer公式^[11]求得:

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta_{hkl} \cdot \cos\theta$$

式中 $\lambda = 0.15406$ nm, $k = 0.89$, β_{hkl} 以弧度表示.

2 结果与讨论

2.1 热处理对熔融过程的影响

结晶型高聚物在成型加工过程中的结晶行为与其使用性能有密切的关系,我们采用DSC和WAXD对PCE各种热处理过的试样进行了热性能及结晶行为研究(见图1、图2).从图1可知,

* 2001-03-19 收稿,2001-05-28 修稿

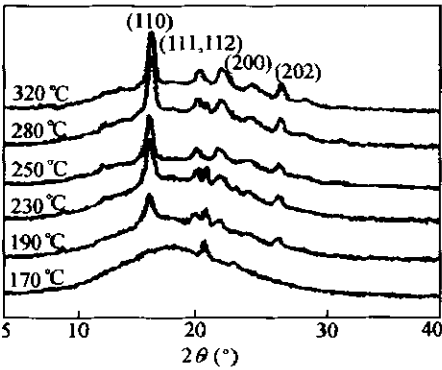


Fig. 1 WAXD curve of annealed PCE for 15 min at 170, 190, 230, 250, 280 and 320 °C

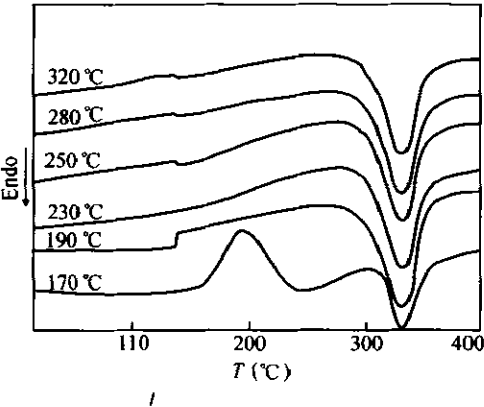


Fig. 2 DSC curve of annealed PCE for 15 min at 170, 190, 230, 250, 280 and 320 °C

PCE 热压淬火无定形样品在 170 °C 热处理时开始结晶,但结晶量还相当少,几乎可以认为仍然是无定形.随着热处理温度的提高,衍射峰强度系统地增加.从图 3 中我们不难看出,热处理温度在 230 °C 以前, T_g 随热处理温度的升高而升高,随后,逐渐接近一个恒定值; T_m 的变化随着热处理温度升高而升高,但变化不大.说明随热处理温度的升高形成的晶体逐渐趋向稳定.同时,无定形样品经热处理 15 min 后,自然冷却得到的结晶样品的 DSC 曲线,只出现一个熔融峰,说明热处理后的结晶样品没有其他晶型的出现,且所形成的结晶大小几乎连续.表 1 列出了上述结晶样品玻璃化温度及熔融温度,PCE 树脂粉样的 T_g 、 T_m 分别是 148 °C 和 335 °C.分析结果表明,PCE 结晶样品比粉样的 T_g 均高.据文献[9]报道,PCE 分子中的 $-C\equiv N$ 基团在 300 °C 以上时,会发生交联,即向 $-C=N$ 转化,与苯环导致一种完全的共轭 π 电子体系.所以不同热历程引起的 T_g 的变化可能是

由于 PCE 交联的结果.但 5 个结晶样品的 T_m 又均比 PCE 粉样的 T_m 要低,可能是由于热压过程中 PCE 部分交联的结果,导致了热处理样品中的无定形相增加,结晶相减少.

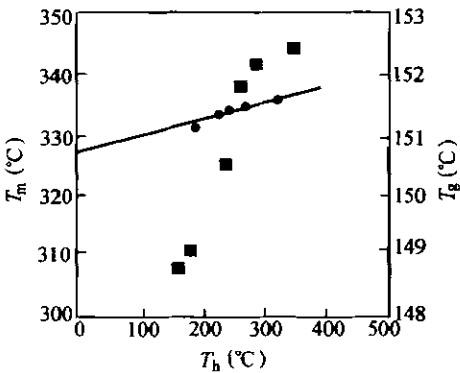


Fig. 3 The influences of heating treatment T_h on T_g , T_m
■ For T_g ; ● For T_m

2.2 热处理对结晶度的影响

PCE 热处理的结晶样品在 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ 范围内步阶扫描记录 WAXD 线,见图 1.无定形样品在 170 °C 热处理时,开始结晶,但结晶相当少,基本上可以认为该结晶样品仍属于无定形,这和 DSC 曲线是一致的.在 190 °C 时各晶面全部长出,尔后随热处理的温度而呈系统地增加,各热处理温度下的结晶样品均有 5 个主要结晶峰,各衍射峰位置变化不大,其 2θ 平均值分别为 16.85°、20.5°、21.1°、22.45°、26.95°,其结晶峰的晶面指标分别是 110、111、200、112、202,经计算机处理各衍射峰面积及无定形弥散峰的面积,计算各热处理结晶样品的结晶度列于表 1.从表 1 可知,结晶样品随热处理温度的升高,结晶度成呈线性增加,但热处理过的结晶样品其结晶度均比 PCE 粒样的结晶度 30.7% 要低.从表 2 也可发现,微晶尺寸与结晶度的变化趋势是一样的.说明结晶样品随热处理温度的升高晶体的缺陷逐渐减少.

Table 1 T_m , T_g , X_c of different heating treatment			
No	T_g	T_m	X_c (%)
1* (170 °C)	148.8		
2* (190 °C)	149.3	330.9	9.61
3* (230 °C)	150.6	331.4	12.35
4* (250 °C)	151.9	332.2	16.39
5* (280 °C)	152.1	332.9	19.06
6* (320 °C)	152.4	333.1	23.81

Table 2 Crystallite and half width of PCE

Sample no	1°	2°	3°	4°	5°
Peak No(2θ)	Half width β(0)				
1 (16.85)	0.733	0.710	0.637	0.637	0.60
2 (20.50)	0.502	0.496	0.573	0.494	0.480
3 (21.10)	0.309	0.290	0.289	0.287	0.240
4 (22.45)	0.829	0.828	0.831	0.812	0.780
5 (26.95)	0.901	0.873	0.669	0.621	0.474

1° at 190℃; 2° at 230℃; 3° at 250℃; 4° at 280℃; 5° at 320℃

2.3 热处理温度对 PCE 微晶尺寸的影响

根据 Scherrer 方程求算的 PCE 的微晶尺寸, 表 2 是各样品几个主要峰的半高宽 β_{hkl}. 根据表 2

计算得 D_{hkl} , D_{hkl} 一般大于 9.5 nm, 并且随热处理温度的升高, D_{hkl} 系统地增大, 说明了温度的升高, 使一部分无规排列的分了链段在晶胞中发生分子(或原子)重排, 部分无序区域转变为规整堆砌的结晶区域, 导致了晶体尺寸的增大. 如果我们假设 PCE 晶系属于正交晶系, 即 3 个晶胞参数 a 、 b 、 c 是相互垂直的, 我们利用最小二乘法可以计算出晶胞的体积, 它们分别为 0.1397、0.1797、0.2384、0.2773、0.3464 nm³. 结果表明, 热处理温度的升高, 晶胞的体积也增大, 这与微晶尺寸的变化趋势是一致的.

REFERENCES

1 Wang Junzou(王军佐), Zheng Yubin(郑玉斌), Ke Yangchuan(柯杨船), Yu Donghong(于冬宏), Wu Zhongwen(吴忠文). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1996, (6): 745 ~ 750

2 Wakelyn N T. J Polym Sci, Polym Lett, 1987, 25: 25 ~ 32

3 Hay J N, Langford J L, Lloyd J R, Polymer, 1989, 30: 489 ~ 494

4 Zimmerman H J, Konneke K. Polymer, 1986, 27: 861 ~ 867

5 Cebe Peggy, Chung S. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 2273 ~ 2279

6 Lovinger A J, Vavis D D. Macromolecules, 1986, 19: 1861 ~ 1869

7 Matsuo S, Tmuurakami T, Takasawa R, J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1993, 31: 3439 ~ 3447

8 Liao Weilin(廖维林), Zhang Jiali(章家立), Wang Sheng(王銓), Cui Guodi(崔国娣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (3): 287 ~ 292

9 Grassie N, Megu Chan R. Eur Polym J, 1972, 8: 257 ~ 265

10 Wang Shoutai(王寿泰), Sun Junchao(孙俊超), Zhao Xiangzhen(赵祥臻), Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1996, 6: 745 ~ 749

11 Warran R E. Phys Rew, 1941, 59: 693 ~ 701

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND FUSION OF POLYCYANOARYLETHER

ZHANG Jiali, HE Zhongyi

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013)

Abstract The crystallite size, crystallinity (X_c) and chemical properties of the poly(cyanoarylether) (PCE) at various temperatures were studied by using wide angle X-ray diffraction(WAXD) and DSC. The results show that the crystallite size, crystallinity and T_m will rise with increasing the heat treatment temperature, the glass transition temperature(T_g) rises slightly first and approaches a constant value. We found the crystallinity of samples at various temperatures is lower than that of the original sample. The results show that the heat treated sample began to crosslink. If melting temperature rises, crosslinking will be more.

Key words Poly(cyanoarylether), Crystallite size, Crystalline degree quench, Chemical treatment