

聚苯硫醚及其聚醚砜共混物结晶动力学的研究*

曾汉民 杨晨

(中山大学材料科学研究所, 广州)

摘 要

本文采用 DSC 方法, 研究了聚苯硫醚及其聚醚砜共混物的等温结晶动力学。结果表明, 经 α -氯代萘处理后的聚苯硫醚原粉结晶速率常数有明显提高; 聚苯硫醚/聚醚砜共混物的 Avrami 指数较纯聚苯硫醚低, 共混物的结晶速率常数随共混组成变化出现最低值; 共混物存在明显的二次结晶现象, t_n 与 $t_{\max}$ 之间存在线性关系。

关键词 聚苯硫醚、聚醚砜、等温结晶动力学、结晶动力学常数、二次结晶

聚苯硫醚 (PPS) 是七十年代发展起来的一种具有优良综合性能的新型耐高温热塑性工程塑料, 但一般 PPS 的玻璃化温度较低 ($T_g \approx 90^\circ\text{C}$), 而聚醚砜 (PES) 通常是无定形高聚物, 但在特定条件下亦有可能形成结晶^[1,2], 它具有较高的玻璃化温度 ($T_g \approx 225^\circ\text{C}$) 和较好的耐高低温性能。聚苯硫醚/聚醚砜共混体系是一多相复合体系, 聚醚砜能够改变聚苯硫醚的结晶形态, 在一定的共混组成比下, 两者的相容性得到提高, 并且出现界面相的玻璃化转变^[3]。

结晶动力学一直是研究结晶/非晶共混物的结晶行为的重要方法, 粘度计^[4,5]、光学显微镜^[6]、小角 X-光散射^[8], 都是研究高聚物结晶动力学的重要工具。近年来, 由于热分析技术的迅速发展, DSC 方法已成为高聚物结晶动力学研究的有效手段^[9,10]。为此, 本文用美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 仪器, 研究了聚苯硫醚及其聚醚砜共混物的结晶动力学, 观察了加入 PES 后, 共混物表现结晶速率常数、Avrami 指数的变化, 讨论了二次结晶问题, 转折点 t_n 与 $t_{\max}$ 之间的关系。

实 验 部 分

1. 材料

PPS 树脂原粉是广州化学试剂二厂生产, 低切粘度 362 泊, 未经热处理的 PPS (UC-PPS); 在 270°C 空气中处理 6 小时的 PPS 称固相热处理 PPS(SC-PPS); 在 230°C 的 α -氯代萘中处理 20 分钟的 PPS 称溶剂处理 PPS(L-PPS)。PES 是吉林大学生产, 结构为 $[-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$ 。将一定重量百分比的 PPS 和 PES 粉置于 230°C

* 1987 年 11 月 6 日收到。

的 α -氯代萘/二甲基亚砷混合溶剂中, 得到 PPS/PES 的均一溶液, 然后在 150℃、760 mmHg 下干燥 4 小时以除去溶剂, 则得溶液共混的 PPS/PES 共混物。UC-PPS2 样品为以 20k/min 升温至 600k, 恒温 3 分钟, 然后迅速降温 (-320k/min) 至 320k 的 UC-PPS。

2. 仪器

差示扫描量热仪 DSC-2C, 美国 PERKIN ELMER 公司(已进行温度和热量校正)。

3. 实验条件

试样重量为 7mg 左右, 气氛为 N_2 , 流速 20ml/min, 实验程序为: 以 20k/min 升温至 600k, 恒温 3 分钟, 然后迅速降温 (320°C/min) 至测试温度恒温。

结果与讨论

1. UC-PPS 和 L-PPS、SC-PPS 的等温结晶动力学研究

UC-PPS、L-PPS、SC-PPS、UC-PPS2 样品的 Avrami 指数 n 、结晶速度 K 为归纳于表 1。必须指出: 经 α -氯代萘处理后, PPS 的结晶速率常数大大提高, 这表明溶剂处理可以改变 PPS 的结晶行为, 偏光显微镜研究的结果也曾得出同样的结论。

表 1 PPS 的结晶动力学数据*

样品种类	结晶温度 (K)	速率常数 K	Avrami 指数 n	回归法计算 K, n 的相关系数 r
UC-PPS	490	6.57×10^{-2}	3.80	0.95
	495	6.01×10^{-2}	3.18	0.94
	500	2.26×10^{-2}	2.82	0.94
	505	8.04×10^{-3}	2.35	0.95
	510	8.80×10^{-4}	2.12	0.97
L-PPS	490	5.23×10^{-1}	3.77	0.94
	495	2.01×10^{-1}	3.20	0.95
	500	1.36×10^{-1}	2.80	0.95
	505	3.58×10^{-2}	2.32	0.98
	510	3.82×10^{-3}	2.10	0.99
SC-PPS	480	3.95×10^{-2}	2.95	/
	485	8.08×10^{-3}	3.30	/
UC-PPS2	490	4.50×10^{-2}	3.62	0.95
	495	3.82×10^{-2}	3.00	0.94
	500	1.38×10^{-2}	2.93	0.96
	505	6.70×10^{-3}	2.66	0.96
	510	5.02×10^{-4}	2.31	0.95

* 速率常数单位是 min^{-n}

固相热处理以后, PPS 的结晶速率常数和 Avrami 指数均大大降低, 见表 1。早期研究报道曾认为^[1]这是由于固相热处理以后的 PPS 在熔体结晶形态上发生很大变化, 只能形成很不规则的细小晶粒, 其三维有序性比 UC-PPS 的完好球晶要差, 从而引起 n 值下降。 k 值的降低则是由于热处理产生的分子链间的连接点的结构与正常链节结构不同,

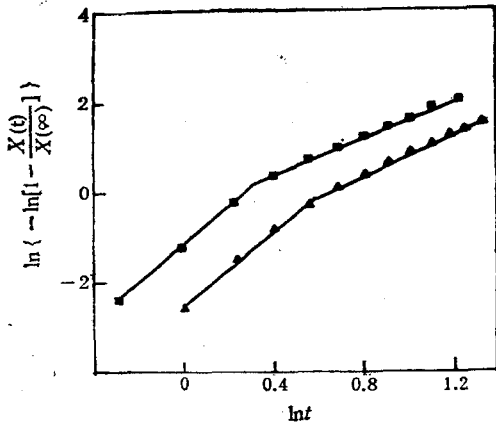


图1 SC-PPS在不同温度下的 $\ln\{-\ln[1 - x(t)/x(\infty)]\} \sim \ln t$ 图

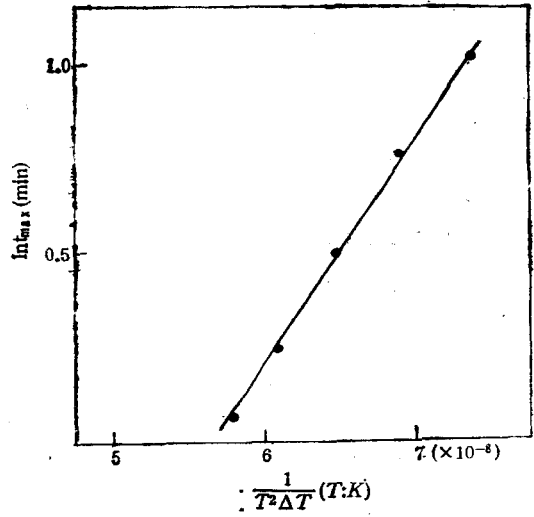


图2 UC-PPS2的 $\ln t_{\max} \sim 1/T^2 \cdot \Delta T$

表2 PPS/PES 共混物的结晶动力学数据*

样品种类	结晶温度(K)	总速率常数	主期速率常数	n (主)	次期速率常数	n (次)
UC-PPS/PES = 80/20	475	1.78×10^{-2}	1.06×10^{-2}	4.60	5.51×10^{-2}	2.76
	480	1.15×10^{-2}	7.24×10^{-3}	4.29	2.84×10^{-2}	2.84
	485	5.12×10^{-3}	3.38×10^{-3}	3.82	1.93×10^{-2}	2.70
	490	4.80×10^{-3}	2.74×10^{-3}	3.76	9.30×10^{-3}	2.72
	495	1.09×10^{-3}	3.37×10^{-4}	3.77	3.24×10^{-3}	2.50
UC-PPS/PES = 50/50	465	1.00×10^{-2}	9.13×10^{-3}	4.66	1.65×10^{-1}	2.40
	470	5.55×10^{-3}	4.18×10^{-3}	4.26	9.12×10^{-2}	2.47
	475	3.75×10^{-3}	4.69×10^{-3}	4.10	3.05×10^{-2}	2.50
	480	2.78×10^{-3}	2.47×10^{-3}	3.91	3.25×10^{-2}	2.47
	485	2.57×10^{-3}				
UC-PPS/PES = 30/70	475	4.19×10^{-2}	4.87×10^{-2}	4.08	3.52×10^{-1}	1.96
	480	3.31×10^{-2}	3.03×10^{-2}	3.56	8.41×10^{-2}	2.12

* 速率常数的单位是 min^{-n} ; 主期结晶与次期结晶分别用线性回归法求 k 、 n 相关系数均大于 0.98。

由此产生的空间障碍使分子链的折迭及排入晶格变得困难。在本工作中,我们发现 SC-PPS 存在二次结晶现象(图 1)。

UC-PPS 经两次熔融(UC-PPS2)后再在相应温度下恒温结晶,其 Avrami 指数 n 、结晶速率常数 k 大大降低,见表 1。这是由于在熔融过程中,PPS 的交联程度大大增加,这种分子链空间结构的变化使 PPS 链段在结晶过程中排入晶格发生困难,同时也降低了 PPS 结晶的规整性,从而导致 K 、 n 值下降。对于 UC-PPS2 样品,以 $\ln t_{\max}$ 对 $1/T^2 \cdot \Delta T$ 作图,得到一条直线,见图 2。这说明在 $t_{\max}$ 时,UC-PPS2 样品可以认为是初级结晶的(primary crystallization)^[12]。

2. PPS/PES 溶液共混物的结晶动力学

图 3、表 2 表明: 加入 PES, 共混物的 $t_{\max}$ 值增大, K 值降低。这说明 PES 的加入阻碍了 PPS 从共混物熔体中结晶出来需要的能量将会明显提高, 从而使结晶速率常数降低。另外, 加入 PES 能够提高 PPS 的玻璃化转变温度^[3], 从而降低了 PPS 链段的活动性, 也是 K 值降低的重要原因^[13]。

必须指出, 当 PES 含量增加至 50% 以后, PPS/PES 共混物的 $t_{\max}$ 值反而降低, 见图 3。PPS/PES = 30/70 的共混物的 K 值比 PPS/PES = 50/50 的共混物的 K 值大, 见表 2。我们认为, 随着 PES 含量的增加, PES 由插在 PPS 球晶之间, 过渡到处于 PPS 球晶之内并形成较大区域, 这种结构的变化使 PPS 结晶时排斥 PES 需克服的能量降低, 从而提高了 PPS 的结晶速度。Martuscelli 在研究 iPP/PiB 共混体系时, 也曾发现相似的结果^[14]。

图 4、5 表明: PPS/PES = 50/50 共混物存在明显的二次结晶现象, 主期结晶阶段的 n 值与 L-PPS 的 n 值相近, 而次期结晶阶段的 n 值则下降很多, 而共混物发生二次结晶的转变点 t_n 和 $t_{\max}$ 的关系符合 Lin 关系, 见图 5^[12], 并且 $t_n > t_{\max}$ 。随着过冷度的降

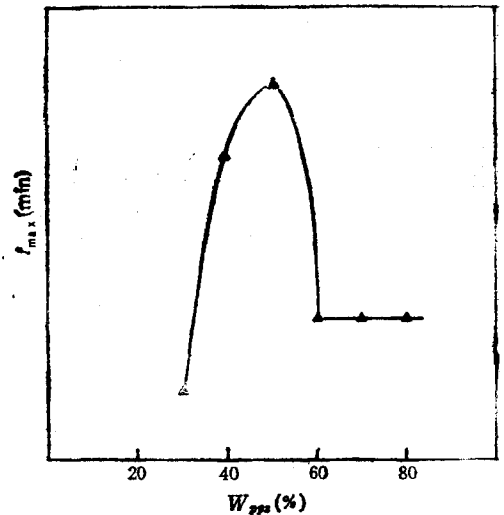


图 3 PPS/PES 共混物的 $t_{\max}$ 与共混组成的关系

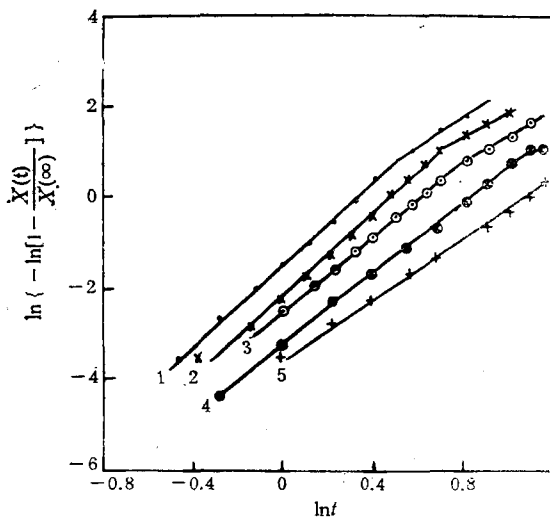


图 4 PPS/PES = 60/50 共混样品在不同温度下的 $\ln\{-\ln[1 - x(t)/x(\infty)]\} \sim \ln t$ 图

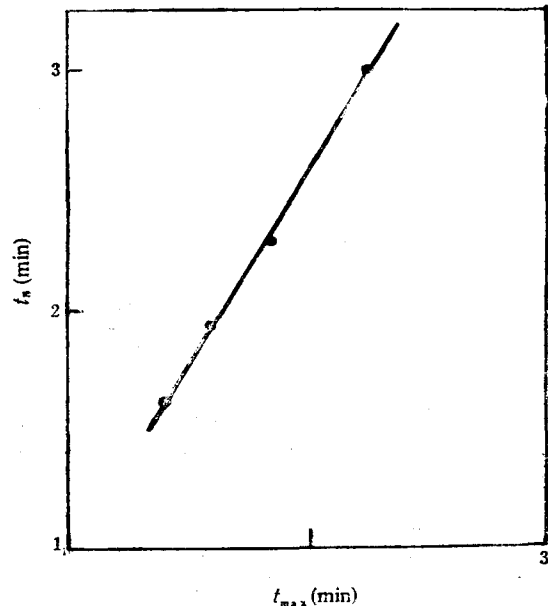
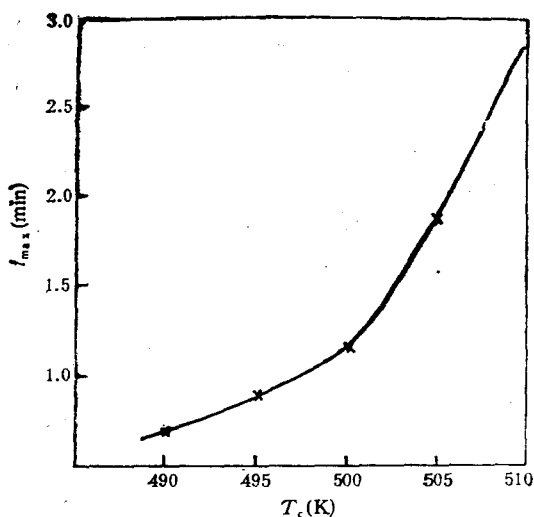
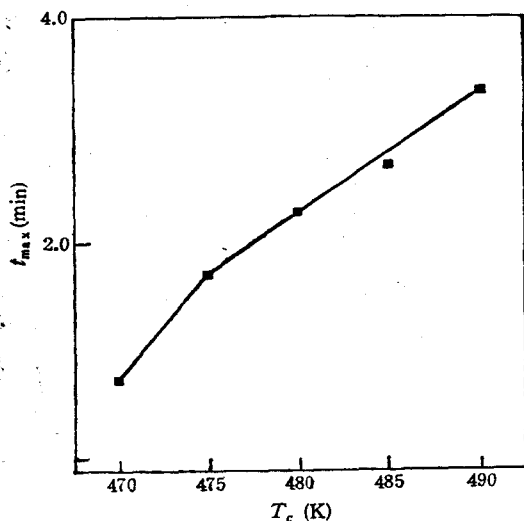
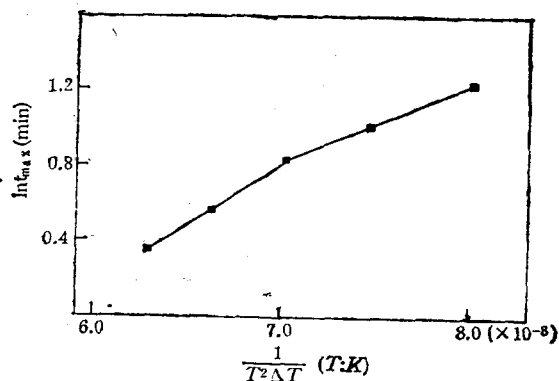


图 5 PPS/PES = 50/50 共混样品的 t_n 与 $t_{\max}$ 的关系曲线

图6 L-PPS 的 $t_{\max} \sim T_c$ 图图7 PPS/PES = 50/50 共混物的 $t_{\max} \sim T_c$ 图

低, t_s 值增大, 当过冷度降低到一定数值以后, 在本实验观察时间内, 不再观察到二次结晶现象。

图8 PPS/PES = 50/50 溶液共混物的 $\ln t_{\max} \sim 1/T^2 \cdot \Delta T$ 图

物不是初级结晶的^[12], 它结晶的成核机理比较复杂。

图6和7表明, PPS/PES = 50/50 共混物的 $t_{\max}$ 与结晶温度 T_c 的关系和 L-PPS 一样, 随 T_c 的增大而增大, 共混物的结晶速率常数的变化与结晶温度 T_c 的关系也与 L-PPS 一样, 随结晶温度的增高而降低, 见表2。

对于 PPS/PES = 50/50 的共混物, 以 $\ln t_{\max}$ 对 $1/T^2 \cdot \Delta T$ 作图, 见图8。发现没有很好的线性关系, 这表明在 $t_{\max}$ 时, PPS/PES = 50/50 的共混

参 考 文 献

- [1] 周杏茂、刘仁儒、刘爱明, 高分子通讯, 1984, 2, 81.
- [2] Blackadder, D. A. and Ghavamikia, *Polymer*, 1979, 20, 523.
- [3] 曾汉民、杨晨, 全国高分子学术论文报告会预印集, 武汉, 1987, p.1241.
- [4] Booth, A. and Hay, J. N., *Polymer*, 1971, 12, 365.
- [5] Hay, J. N., Wiles, M. and Fitzgerald, P. A., *Polymer*, 1976, 17, 1015.
- [6] Calahorra, E., Cortazar, M. and Guzman, G. M., *Polymer*, 1982, 23, 1322.
- [7] Kolb, H. J. and Izard, E. F., *J. Appl. Phys.*, 1949, 20, 571.
- [8] Strobl, G. R., Engelke, T., Maderek, E. and Urban, G., *Polymer*, 1983, 24, 1585.
- [9] Hay, J. N. and Mills, P. J., *Polymer*, 1982, 23, 1380.
- [10] 华幼卿、金日光, 高分子材料科学与工程, 1986, 3, 33.
- [11] L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", Mc. Graw hill, New York.
- [12] Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley, New York, 1961.

- [13] Hoffman, J. N., Weeks, J. J., *J. Chem. Phys.*, **1962**, 37, 1723.
- [14] Thomas, D. G., Staveley, A. K., J., *Chem. Soc.*, **1952**, 4569.
- [15] 曾汉民、何国仁, 高分子通讯, **1983**, 1, 12.
- [16] Lin, C. C., *Polymer Eng. Sci.*, **1983**, 23(3), 113.
- [17] Ong, C. J., Price, F. P., *J. Polym. Sci.: polym. Symp.*, **1978**, 63, 45.
- [18] Ezio Maetuscelli, *Polym. Eng Sci.*, **1984**, 24(8), 573.

INVESTIGATION ON THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYPHENYLENE SULFIDE AND ITS BLENDS WITH POLYETHERSULFONE

ZENG Hanmin and YANG Chen

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The isothermal crystallization kinetics of polyphenylene sulfide (PPS), and its blends with polyethersulfone (PES) were investigated by DSC. It was found that the crystallization rate constant of the PPS treated with α -chloronaphthalene increased markedly, the Avrami exponent of PPS/PES blends was lower than pure PPS, and the crystallization rate constant had the lowest value following the blend composition change. The secondary crystallization effect appeared in the PPS/PES blends and the linear relationship between t_n and t_{max} has been found.

Key words Polyphenylene sulfide, Polyethersulfone, Isothermal crystallization rate constant, Secondary crystallization