

聚苯硫醚及其碳纤维复合材料 结晶动力学的研究*

曾汉民 何国仁

(中山大学高分子研究所)

摘 要

用膨胀计法研究了聚苯硫醚及其碳纤维复合材料的结晶动力学行为。发现其碳纤维复合材料对 Avrami 方程有较明显的偏离。聚苯硫醚具有中等的结晶速率,与 PE、PMO 等高聚物比较,它的 $\sigma\sigma_c$ 值、堆砌系数 K_c 以及结晶动力学方程中的前置指数 G_0 值较低。 G_0 是决定高聚物结晶速率的主要因素, ρ_s/ρ_c 值较小的高聚物有可能出现较高的结晶速率。

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。用碳纤维 (CF) 增强 PPS, 可以得到高性能的复合材料。然而, 碳纤维的表面特性对其结晶行为的影响与所得复合材料的性能有很大关系^[1,2]。因此, 研究 PPS 及其与纤维复合体系的结晶行为, 对于弄清这类主链上含有苯环的刚性链半结晶高聚物的结晶性及其纤维复合物的界面效应, 有理论和实际意义。本工作借用膨胀计方法, 研究热处理前后的 PPS 及其碳纤维复合材料的结晶动力学行为。

实 验 方 法

所用树脂是分子量为 $3-5 \times 10^3$ 的线型 PPS, 广州化学试剂二厂生产。未经热处理的 PPS (简称 UC-PPS), 其熔融指数约为 3,000 克/10 分钟; 为了提高分子量, 将 PPS 原粉置于 270℃ 空气中热处理 22 小时, 得固相热处理 PPS (简称 SC-PPS), 其熔融指数小于 1 克/10 分钟。制备复合材料的纤维有高模量石墨纤维 (M40) 和催化法中强度碳纤维, 使用前经丙酮回流净化, 在 250℃ 的 SC-PPS 的氯代苯溶液浸渍碳纤维 10 分钟, 蒸干后单向铺层模压, 纤维的体积含量约 50%。此外, 用石墨粉 (G) 作为成核剂与 UC-PPS 粉末充分混合后熔融以作对比。实验采用封闭式膨胀计, 熔融条件为 330℃ 20 分钟, 恒温油浴为 $T_c \pm 0.15^\circ\text{C}$ 。

结 果 与 讨 论

PPS 及其碳纤维复合材料在不同温度下的结晶等温线见图 1。图 2 是根据 Avrami

* 1981 年 11 月 16 日收到。

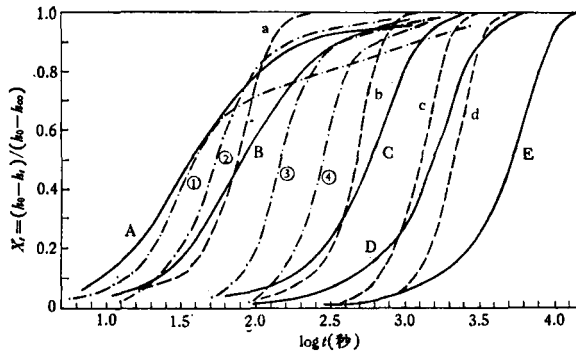
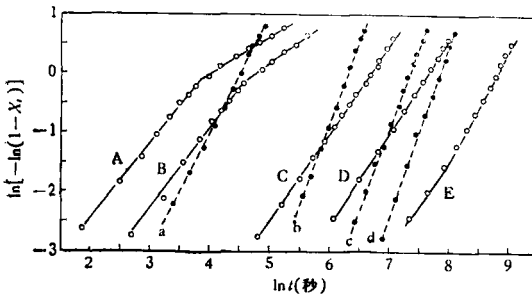


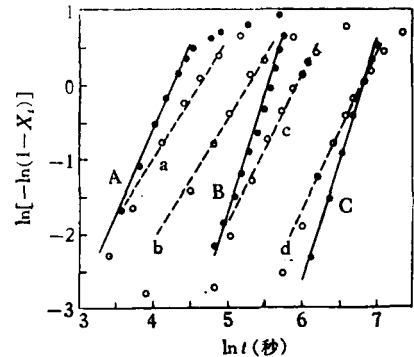
图1 PPS 与 SC-PPS/CF 的结晶等温线

----- UC-PPS: (a) 225℃, (b) 245℃, (c) 250℃, (d) 255℃
 —— SC-PPS: (A) 190℃, (B) 200℃, (C) 215℃, (D) 225℃, (E) 235℃
 - - - - - SC-PPS/CF: (1) 230℃, (2) 235℃, (3) 241℃, (4) 245℃

方程^[3]以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 其中 X_t 为时间 t 时的结晶转化度。不同样品在不同温度下的半结晶时间 ($t_{1/2}$), Avrami 方程中的指数 n 和结晶常数 k 归纳于表 1。

图2-a PPS 的 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\ln t$ 的关系。

—— SC-PPS: (A) 190℃, (B) 200℃, (C) 215℃, (D) 225℃, (E) 235℃
 ----- UC-PPS: (a) 225℃, (b) 245℃, (c) 250℃, (d) 255℃。

图2-b PPS 复合材料 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\ln t$ 的关系

—— UC-PPS/G: (A) 235℃, (B) 245℃, (C) 255℃
 ----- SC-PPS/M40: (a) 230℃, (b) 235℃, (c) 240℃, (d) 245℃。

上述结果表明, 除了 SC-PPS 和 SC-PPS/CF 的结晶等温线在过冷度高时有拖尾现象外, 其余等温线均有较好的位移重合性。在过冷度高时, PPS 及其碳纤维复合材料的样品在 $X_t > 0.8$ 时, 都不同程度地偏离 Avrami 方程, 表现为结晶过程结束得比预期的要慢; 尤其是含碳纤维达 50% 的复合材料(图 2-b), 在实验的温度范围内, 在转化度很低时就开始对 Avrami 方程发生偏离; 固相热处理使所得的 SC-PPS 的 n 值下降, 加 5% 的石墨粉作成核剂, 则使 n 值提高; 此外, 在实验的温度范围内, 所有样品的 n 值均随过冷度的增大而下降。

Avrami 方程的基本前提是假定成核速率和增长速率与转化度无关, 并且在把它应用于高聚物的时候, 完全忽略了高聚物在结构上的固有特点, 而把它当作小分子一样来处

表 1 PPS 及其复合材料的结晶动力学数据

样 品	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (秒)	n	k	
				截距法	按公式计算*
UC-PPS	225	75	2.00	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}
	245	480	2.82	2.0×10^{-8}	1.9×10^{-8}
	250	1260	2.84	0.9×10^{-9}	1.1×10^{-9}
	255	2160	2.99	7.4×10^{-11}	7.4×10^{-11}
SC-PPS	190	38	1.32	6.5×10^{-3}	5.7×10^{-3}
	200	80	1.46	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}
	215	600	1.49	3.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}
	225	1590	1.59	3.3×10^{-6}	5.6×10^{-6}
	235	3420	1.90	3.7×10^{-8}	1.3×10^{-7}
UC-PPS/G	235	60	2.22	4.5×10^{-3}	7.8×10^{-3}
	245	240	3.19	1.2×10^{-8}	1.8×10^{-8}
	255	830	3.21	1.9×10^{-10}	3.0×10^{-10}
SC-PPS/CF	230	43	1.70	1.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}
	235	55	1.74	5.6×10^{-4}	6.5×10^{-4}
	241	152	2.22	8.7×10^{-6}	9.9×10^{-6}
	245	285	2.51	7.1×10^{-7}	4.8×10^{-7}
SC-PPS/M40	230	75	1.60	6.2×10^{-4}	6.9×10^{-4}
	235	150	1.65	1.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}
	240	300	1.97	8.3×10^{-6}	9.1×10^{-6}
	245	720	2.11	5.7×10^{-7}	6.5×10^{-7}

* $k = 0.693/(t_{1/2})^n$

理。PPS 所呈现的对 Avrami 方程偏离的行为,与其他许多高聚物相类似,很可能就是由于不服从 Avrami 方程的基本前提所引起,即成核速率与增长速率实际上不是常数,而是与转化度有关。这种现象,主要是由高聚物在结构上的复杂性所引起的^[4],而 PPS 在结构上的特点,使得这种趋势较为明显。固相热处理后的 PPS 在熔体结晶形态上发生很大的变化,只能形成很不规则的细小的晶粒,其三维有序性比 UC-PPS 的完好球晶要差^[1],这可能是 n 值下降的原因之一。SC-PPS 的碳纤维复合材料在转化度很低时就开始对 Avrami 方程发生偏离,这可能与碳纤维表面与 PPS 的良好粘结(对 PPS 的分子链运动起着制约作用)及对其结晶时产生的界面效应引起的内应力有关^[2]。

根据成核速率是球晶生长的控制步骤的理论,熔体的结晶速率与温度关系可以表达为下式^[5]:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) \quad (1)$$

球晶的增长是一种表面(二维)成核与增长过程,故有:

$$\Delta F = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f(T_m^0 - T)} = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f(\Delta T)} \quad (2)$$

式中 G_0 是与分子本性有关的常数, E_D 为迁移活化能, ΔF 为成核活化能, b_0 为生长晶核

的单分子层的厚度, σ_e 、 σ 分别为晶片折迭表面和侧表面的界面自由能, T_m^0 为平衡熔点, ΔH_v 为单位体积的熔化热。当考虑总结晶速率时, 可以用结晶一半所需要的时间的倒数 ($1/t_{1/2}$) 来代替 G 。

T_m^0 和 ΔH_v 应该是热力学平衡条件下的量。实验表明^[6], 从溶液结晶(溶液缩聚)得到的 PPS 的粉末, 其第一次熔融时的 T_m 和 ΔH_m 是随着固相热处理(即处理过程是在 PPS 的熔点以下进行, PPS 始终保持固相)的时间 (t_c) 增加而提高的。这种提高, 不是由于分子量的增大或结晶度的变化造成的, 而主要是由于结晶的完善化所引起的。若以 DSC 法得到的热处理时间不同的 PPS 的 T_m 和 ΔH_m 数据对 $1/t_c$ 作图外推至 $1/t_c = 0$ 处(图 3)可以得到 $T_m = 289^\circ\text{C}$ 和 $\Delta H_m = 7.95\text{KJ/mole}$ (1.9Kcal/mole)。这时的 PPS 的结晶度约为 52%, 故完全结晶的 PPS 的 $\Delta H_m = 7.95/0.52 = 15.3\text{KJ/mole}$ 。这里把 289°C 和 15.3KJ/mole 近似作为 PPS 的 T_m^0 和 ΔH_m 。又假定(110)平面间的间距为增

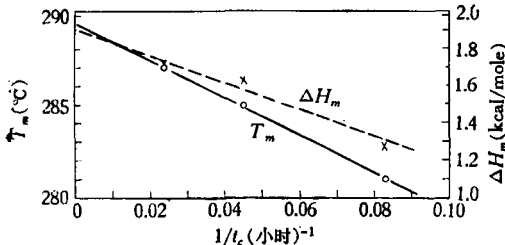


图3 PPS 的 T_m 和 ΔH_m 与 $1/t_c$ 的关系。

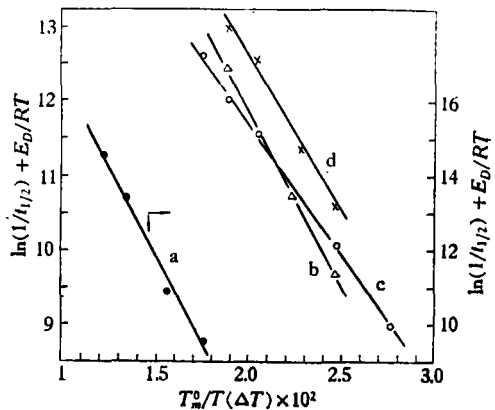


图4 PPS 及其复合材料 $[\ln(1/t_{1/2}) + E_D/RT]$ 与 $T_m^0/T(\Delta T)$ 的关系。

(a) SC-PPS, (b) SC-PPS/M40, (c) UC-PPS, (d) SC-PPS/CF。

长的分子晶层厚度 b_0 , 由 PPS 的晶胞参数^[7]得 $b_0 = 4.71 \text{ \AA}$ 。 E_D 可由 Van Krevelen, D. W.^[8] 的半经验公式估算:

$$E_D/R \approx 5.3 \times T_m^2/(T_m - T_g) \quad (3)$$

由 $T_m = 289^\circ\text{C}$ 和 $T_g = 90^\circ\text{C}$ 求得 $E_D \approx 70\text{KJ/mole}$ 。

PPS 及其碳纤维复合材料以 $[\ln(1/t_{1/2}) + \frac{E_D}{RT}]$ 对 $T_m/T(\Delta T)$ 作图(图 4)。由斜率可以求得 $\sigma\sigma_e$ 值, 其中 σ 可由下式^[9]计算:

$$\sigma = 0.1\Delta H_v b_0 \quad (4)$$

实验得到的 PPS 及其碳纤维复合材料的有关参数列于表 2。表 2 还列出文献报道的其他一些高聚物的参数以作比较。

晶片的折迭表面自由能 σ_e 和前置指数 G_0 是决定高聚物结晶动力学的重要参数。其

表 2 PPS 与其他部分高聚物的结晶动力学参数

高聚物	$T_m(^{\circ}\text{K})$	$\sigma\sigma_e$ (erg^2/cm^2)	σ (erg/cm^2)	σ_e (erg/cm^2)	$K_c^{(a)}$	$G_0(\text{cm}/\text{sec})^{(b)}$	参考文献
PE	418	953	12.7	75.0	0.735	$5.1 \times 10^8 (1 \times 10^{13})$	10
PMO	483	2025	13.5	150	0.803	$5.8 \times 10^{13} (1.4 \times 10^{14})$	10
PTMO	330	1150	10.0	115	0.753	$2.3 \times 10^{10} (4.6 \times 10^{15})$	10
PEO	348	540	13	41.5	0.723	$3.2 \times 10^9 (1 \times 10^{11})$	10
PTFE	607	—	—	250	0.825	$-(5.7 \times 10^9)$	10
Nylon-66	545	383	8.5	45	0.752	$2.3 \times 10^9 (2.7 \times 10^7)$	10
Nylon-6	500	520	8	65	0.752	$2.3 \times 10^9 (7.3 \times 10^4)$	10
i-PP	449	392	8.8	44.5	0.700	$2.3 \times 10^3 (3.7 \times 10^3)$	10
i-PB	403	112	7.2	15.5	0.655	$4.2 (6.3 \times 10^2)$	10
PDMS	233	234	5.2	45	0.605	$1.2 (1.6 \times 10^2)$	10
PPO	348	146	5.2	28	0.703	$4.6 \times 10^2 (3.7 \times 10^2)$	10
PET	540	80	5.75	14	—	$-(1.9 \times 10^2)$	12
i-PS	514	134	4.2	32	0.705	$1.2 (4.1 \times 10^1)$	10
i-PS	513	96	7.2	13.3	—	— —	11
UC-PPS	562	522	9.6	54	(c)	(d)	本工作
SC-PPS	562	1392	9.6	145	0.663	1.4×10^8	
SC-PPS/CF	562	605	9.6	63			
SC-PPS/M40	562	699	9.6	73			

(a) 除 PPS 外,其余的 K_c 值均取自文献[10]

(b) G_0 按(5)式计算。没有括号的数值,其 ρ_s, ρ_c 值取自文献[10];括号内的数值,其 ρ_s, ρ_c 值取自文献[8]。
 ρ_s, ρ_c 分别为非晶态与晶态高聚物的密度(常温下的值)。

(c) 根据文献[8]提供的  和 $-S-$ 的范德华体积之贡献值,结合文献[7]的 PPS 的晶胞参数,按文献[10]类似方法计算。

(d) 按(5)式计算。 ρ_s 直接取自文献[7], ρ_c 根据文献[7]的晶胞参数计算。

PTMO: poly (tetramethylene oxide)

PDMS: poly (dimethylsiloxane)

PPO: poly (propylene oxide)

中 σ_e 是分子链发生折迭并把链排入晶格所需能量大小的一种表征。从表 2 可以看到,固相热处理使 PPS 的 σ_e 显著提高,这一方面是由于热处理使分子量提高,更重要的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^[9],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。SC-PPS 与碳纤维及石墨纤维复合后, σ_e 值大大降低,说明碳纤维表面对 PPS 有显著的成核作用。这是由于碳纤维表面的缺陷、晶棱、侧表面的形态以及这些位置上往往存在的含氧基团对结晶高聚物有成核作用。

从表 2 还可看到, PE、PMO、PTMO 等高聚物具有较高的 $\sigma\sigma_e$ 值,而 UC-PPS 以及 i-PS、i-PB、PET 等高聚物则 $\sigma\sigma_e$ 值较低。从结构上看,前者具有较为简单和柔软的主链结构;而后者则具有较大的侧基,或者主链上有苯环,这种结构上的因素使得后者的分子链在结晶时堆砌得较为疏松,即具有较低的堆砌系数 K_c ^[10]。这种疏松的堆砌使得分子链发生折迭并排入晶格较为容易,从而呈现出较低的 σ_e 值。可见 σ_e 值与堆砌系数 K_c 是有一定关系的^[10]。但 σ_e 并不是仅仅决定于 K_c ,而且与高聚物的分子量、支化状态等结

构因素有关。事实上, SC-PPS 的 σ_e 值比 UC-PPS 大得多, 看来就不是由于 K_e 变化所引起的。

虽然 UC-PPS 以及 i-PB、i-PS、PET 等高聚物具有较低的 σ_e 值这一有利于结晶的因素, 但在相同的相对过冷度下(相对过冷度定义为 $\Delta T/T_m^0$), 它们的结晶速率仍然比 PE、PMO、PEO 等高聚物低得多(图 5), 这说明 σ_e 值并不是决定结晶速率的主要因素, 更重要的是表征成核频率因素的(1)式中的 G_0 。 G_0 是与分子本性有关的常数, 它与高聚物熔体中链段密度波动的几率有关, 这种几率, 可以用无因次比值 $(\nu_a - \nu_c)/\nu_a$ 来表征, 其关系为^[10]:

$$\log(\log G_0)(\text{cm/sec}) = -0.5 + 10 \left(\frac{\nu_a - \nu_c}{\nu_a} \right) \quad (5)$$

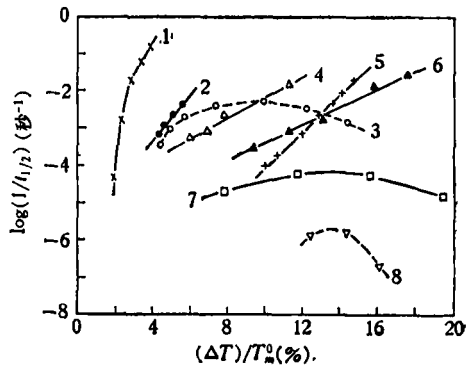


图 5 PPS 与部分高聚物结晶速率的比较。

1. PE^[4] 2. PEO^[13] 3. PMO^[14] 4. UC-PPS
5. i-PP^[15] 6. SC-PPS 7. i-PS^[16] 8. PC^[17]

式中 ν_a 和 ν_c 分别为高聚物在无定形态和结晶态时的比容。一种高聚物熔体中的瞬时的局部密度波动(或起伏)几率越大, 则由这种局部波动的冻结而形成的初始晶核的生成几率也越高, 从而导致高的成核速率。从表 2 可以看到, PPS 与第二栏中的高聚物具有相近的 G_0 值, 它们比 PE、PMO、PEO 等高聚物的 G_0 要低若干个数量级。从表 2 中的 G_0 与 K_e 的变化规律可以认为, G_0 的差异是由于高聚物在结构上的原因而导致的晶态堆砌密度的差异所引起的。

比较 σ_e 值、 K_e 值和 G_0 值, 可以看到: 结构简单的柔性高聚物由于堆砌紧密, 往往具有较高的 σ_e 值和 K_e 值, 同时又由此导致有较高的 G_0 值; 反之, 具有较大的侧基或主链上有芳环的刚性高聚物, σ_e 值和 K_e 值较低, G_0 值亦较低。实验表明, 具有较高的 G_0 值的高聚物往往具有较高的结晶速率, 换言之, ρ_a/ρ_c 值较小的高聚物, 有可能出现较高的结晶速率, 这说明, G_0 是决定高聚物的结晶速率的主要因素, 而 σ_e 值主要表征结晶速率的温度系数。

PPS 尽管主链上有密集的苯环, 但仍具有中等的结晶速率(见图 5), 其原因一是它没有侧基, 再就是它具有较柔软的可内旋转的硫醚键。

参 考 文 献

- [1] 曾汉民等, 未发表工作。
- [2] 曾汉民等, 未发表工作。
- [3] Avrami, M., *J. Chem., Phys.*, 1939, 7, 1103; 1940, 8, 212; 1941, 9, 177.
- [4] Mandelkern, L., "Crystallization of Polymers," McGraw-Hill Book Company, 1964.
- [5] Hoffman, J. D., *SPE Trans.*, 1964, 4, 315.
- [6] 曾汉民等, 未发表工作。
- [7] Tabor, B. J., Magre, E. P., Boon, J., *Eur. Polym. J.*, 1971, 7, 1127.
- [8] Van Krevelen, D. W., "Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure" Elsevier Scientific Publishing Company 1976.
- [9] 蒋世承, 陈镜泓, 李传儒, 高分子通讯, 1979, (2), 101.
- [10] Privalko, V. P., *Polym. J.*, 1978, 10, 607; 1975, 7, 202.
- [11] Boon, J., Challa, G., Van Krevelen, D. W., *J. Polym. Sci.*, 1968, A-2, 6, 1791.

- [12] Baranov, V. G., Kenarov, A. V., Volkov, T. J., *J. Polym. Sci.*, Part-C, 1970, 30, 271.
- [13] Godovsky, Yu. K., Slonimsky, G. L., Garbar, N. M., *J. Polym. Sci.*, Part. C, 1972, 38, 1.
- [14] Ionue, M., Takayanagi, T., *J. Polym. Sci.*, 1960, 47, 498.
- [15] 冯开才, 待发表.
- [16] Boon, J. Challa, G., Van Krevelen, D. W., *J. Polym. Sci.*, 1968, A-2, 6, 1835.
- [17] Gallez, F., Legras, R., Mercier, J. P., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16, 276.

INVESTIGATION ON THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYPHENYLENE SULFIDE AND ITS CARBON FIBRE COMPOSITES

Zheng Hanmin and Ho Guoren

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University)

ABSTRACT

The crystallization kinetics of poly (phenylene sulfide) (PPS) and its carbon fibre composites were investigated by dilatometry. An appreciable deviation from the Avrami equation was found for PPS-carbon fiber composites. PPS exhibits a moderate crystallization rate, and possesses a low $\sigma\sigma_0$ value, packing density coefficient k_0 , and a low pre-exponential term G_0 of the equation of crystallization kinetics, in compare with polymers such as PE, PMO etc. G_0 has been found to be the chief factor for the crystallization rate of polymers. Those polymers which possess a lower ρ_0/ρ_c value will probably show a higher crystallization rate.