

· 研究简报 ·

聚苯硫醚/石墨复合物的微观结构*

李宗全 沈辉

(中国科学院固体物理研究所,合肥,邮政编码: 230031)

韦钦 赖永玲

(中南工业大学,长沙,邮政编码: 410083)

关键词 聚苯硫醚、导电高聚物、断口相

聚苯硫醚自一百年前第一次被合成^[1]以来虽已被广泛地研究,但对其结构的研究还是近年来的事。Tabor 等人^[2]用 X-射线衍射测定了聚苯硫醚的结构,确定其为正交结构,点阵参数为 $a = 0.867\text{nm}$, $b = 0.561\text{nm}$, $c = 1.026\text{nm}$ 。

由于高科技部门对具有导电性的高聚物的需求,人们在橡胶、高聚物中掺入导电材料粉末(如金属,石墨等),以得到具有不同电导率的高聚物材料,其电导率随导电粉末加入量的增加而加大,然后达到饱和^[3]。聚苯硫醚中加入石墨后,可获得电导率在 $10^{-4} - 2\text{s/m}$ 之间的导电高聚物,其电导率也随石墨加入量的增加而加大。当石墨含量高于47%后,电导率却发生明显的起伏^[4]。本文报道了聚苯硫醚(PPS)、石墨/聚苯硫醚(G/PPS)的微观结构,断口相与石墨加入量之间的关系。

本实验用广州化学试剂厂生产的 PPS,结晶度为 50—60%,经 1mol/l HCl 纯化 12 小时,蒸馏水清洗、烘干,按不同比例加入石墨粉,然后研磨,在 290—300°C 成型^[4]。电子显微镜观察是在 JEM-200CX 电子显微镜中、200kV 下进行的。晶体结构由电子衍射及 X-射线衍射测定。X-射线衍射是在 Philips PW1700 X-射线衍射仪上进行的。为了对比,对本实验所用石墨也进行了 X-射线衍射测定。PPS 及不同石墨含量的 G/PPS 的断口相观察,是在 STEM 上用 SEI 模式进行的。

1. 聚苯硫醚的结构

表 1 中列出了本实验用 PPS 的 X-射线衍射数据,表中也列出了 Tabor 等人^[2]的实验结果。除部分数据与 Tabor 等人的结果一致外,大多数衍射线不能用 Tabor 等人的正交结构来标定,而且也不能用单一相来标定本实验所得到的结果。

我们用选区电子衍射测定了 PPS 中单晶体的结构^[5]。图 1 是 PPS 中一单晶体的电子衍射图,分析表明此晶体为六角结构, $a = 0.501\text{nm}$, $c = 0.551\text{nm}$ 。其[001]电子衍射图中出现规律性的强衍射斑点(图 1a),表明此晶体中存在亚结构, $a_s = a/3$ 。图 1b 是此晶体的[2 $\bar{1}$ 0]电子衍射图,此图中,除衍射斑点外,还出现较强的菊池线。我们用计算机模拟的[2 $\bar{1}$ 0]菊池图与实验所得到的菊池图相符合,表明这些电子衍射图的标定是正确的。

* 1990 年 4 月 4 日收到。

表 1 PPS 的结构

本工作			Tabor 等人 ^[2]		
测量值	计算值		正交 $a = 0.867\text{nm}$ $b = 0.561\text{nm}$ $c = 1.026\text{nm}$		
$d(\text{nm})$ l	六角 $a = 0.501\text{nm}$ $c = 0.551\text{nm}$ $d(\text{nm})$ $h k l$	立方 $a = 0.578\text{nm}$ $d(\text{nm})$ $h k l$	$d(\text{nm})$ l $h k l$		
0.472	12				0.510 0 0 2
0.434	62	0.434 0 1 0			0.473 s 1 1 0
0.408	100		0.4087 0 1 1		0.441 w 1 0 2
0.3360	8	0.3408 0 1 1	0.3337 1 1 1		0.436 vs 2 0 0
0.3240	11				0.430 vs 1 1 1
0.3032	8				0.3488 m 1 1 2
					0.3267 m 2 1 1
0.2798	4				0.2862 w 2 1 2
					0.2809 w 0 2 0
					0.2776 w 1 1 3
					0.2562 0 0 4
0.2498	8	0.2505 1 1 0			0.2476 w 3 1 1
					0.2417 vw 2 1 3
					0.2345 vw 2 2 0
					0.2298 vw 3 1 2
0.2250	9	0.2280 1 1 1			0.2252 m 1 1 4
0.1989	7	0.2019 0 2 1			0.2155 vw 0 2 3
0.1902	3		0.1927 0 0 3		0.1936 vw 2 2 3
0.1720	3				0.1708 0 0 6
0.1539	3		0.1545 1 2 3		
0.1401	2	0.1402 0 2 3	0.1402 2 2 3		
0.1282	3	0.1281 0 3 2			

在(00L)菊池线中,仅观察到 003、006、009 菊池线对,这与晶体中存在的亚结构有关。

另外,PPS 中还观察到立方结构的晶体,其点阵参数 $a = 0.578\text{nm}$ 。

用上述两种晶体结构可以标定 X-射线衍射实验的部分数据,而未能标定的部分数据与 Tabor 等人的数据基本一致。表 1 中 $d = 0.3032\text{nm}$ 的衍射线则不能用上述三种晶体结构来标定,可能是另一微量相引起的。总的说来,本实验所用的 PPS 由六角、立方及正交三种结构的晶体组成。这表明,PPS 晶体存在同质异构现象。

2. 石墨/聚苯硫醚复合物的结构

掺入大量石墨后,聚苯硫醚是否会形成新相,是一个值得关注的问题。表 2 给出了 PPS、石墨及碳含量分别为 45%、58% 的 G/PPS 的 X-射线衍射数据。对比表明,G/PPS 的衍射数据可以用石墨及聚苯硫醚来标定,即,聚苯硫醚中掺入大量石墨后,不形成新相。G/PPS 的多晶电子衍射图也是由石墨、聚苯硫醚的衍射环组成,未出现新的衍射环,与 X-射线衍射实验结果一致。

G/PPS 的选区电子衍射图中出现椭圆形衍射环,倾转试样时,短轴基本保持不变,与

从上述结果可以看出，G/PPS 是由 PPS 和石墨混合而成，未形成新相。其透射电子显微像中，石墨的分布不均匀，即使在石墨含量高达 60% 的 G/PPS 中也可观察到较大的无碳区。图 2 是含 58% C 的 G/PPS 的透射电子显微像，其中，石墨呈树丛状分布。不同区域内，“树枝”的宽度不同。这种树丛状分布的石墨网络是导电的通道，因而它的密度及其分布是影响电导率的主要因素。图 2 中衬度上的差别与石墨含量有关。

3. 断口相观察

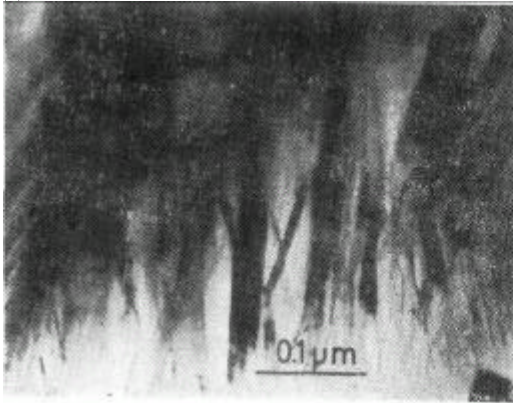


图 2 G/PPS 的电子显微像，石墨呈树丛状分布

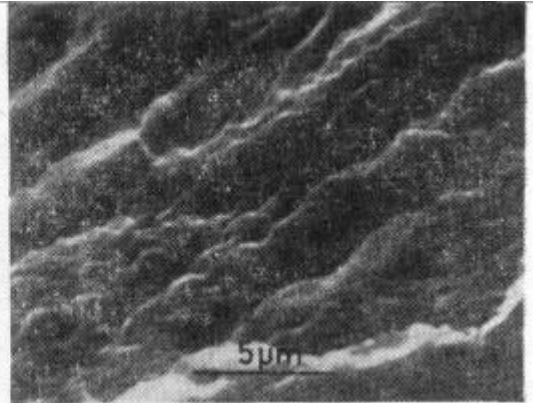


图 3 PPS 的断口形貌

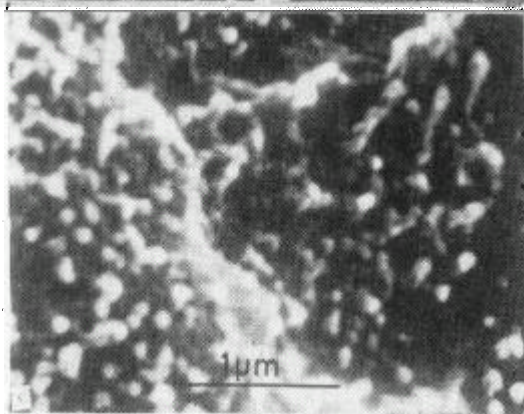
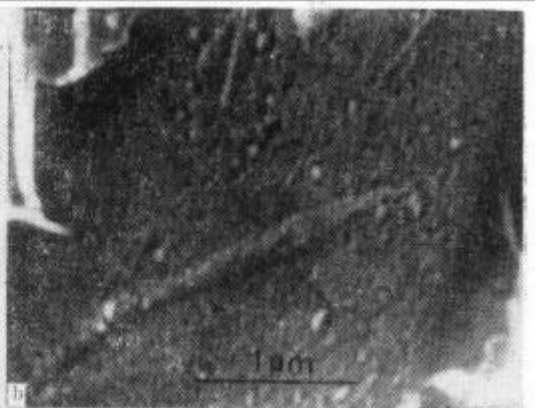
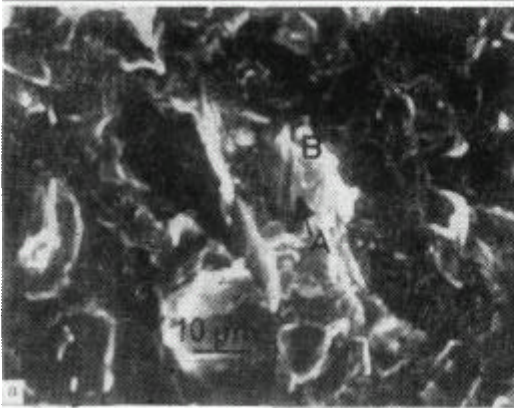


图 4 含 39% C 的 G/PPS 的断口形貌 (b)、(c) 分别为 (a) 中箭头 A、B 所标位置的放大照片。

PPS 具有很高的韧性,其断口为韧性断口(图 3)。加入石墨后, G/PPS 的韧性随石墨加入量的增加而下降,其断口也变得较为平滑。由于 G/PPS 是由石墨和 PPS 组成,而且 PPS 的韧性比石墨高得多,裂纹的成核和扩展很容易沿 G/PPS 中的石墨进行,因而可以从断口相的形貌来辨别石墨的分布。图 4 是 39% C 的 G/PPS 的断口形貌。图 4a 中心部位有一不规则孔洞,孔洞壁较为平滑(图 4b),而孔洞附近区域却与 PPS 断口形貌相似(图 4c)。从断口形貌可以看到,孔洞壁是石墨网络所在位置,孔洞中的部分材料,在断裂时脱落,或在断口的另一半上。

不同石墨含量的 G/PPS 断口上,均可观察到类似于图 4a 中那样的孔洞,而且孔洞壁都比较平整。孔洞的分布反映了石墨网络的分布。图 5 为石墨含量分别为 47%、52% 及 60% 的 G/PPS 断口。当石墨含量较低时,断口上孔洞较少,分布也不均匀。随石墨含量的增加,孔洞密度增加。然而,当石墨含量高于 47% 后,孔洞密度反而降低,孔洞体积增大(图 5b); 而 60% C 的 G/PPS 断口与 47% C 的断口相似。电导率与石墨含量关系曲线表明,电导率随石墨含量的增加而加大。当石墨含量为 47% 时,电导率为一极大值;而石墨含量为 52% 时,电导率为一极小值^[4]。电导率的变化规律与断口上孔洞密度的变化规律相一致,表明断口上孔洞壁正是石墨网络所在位置,导电网络密度越高, G/PPS 的电导率也就越大。

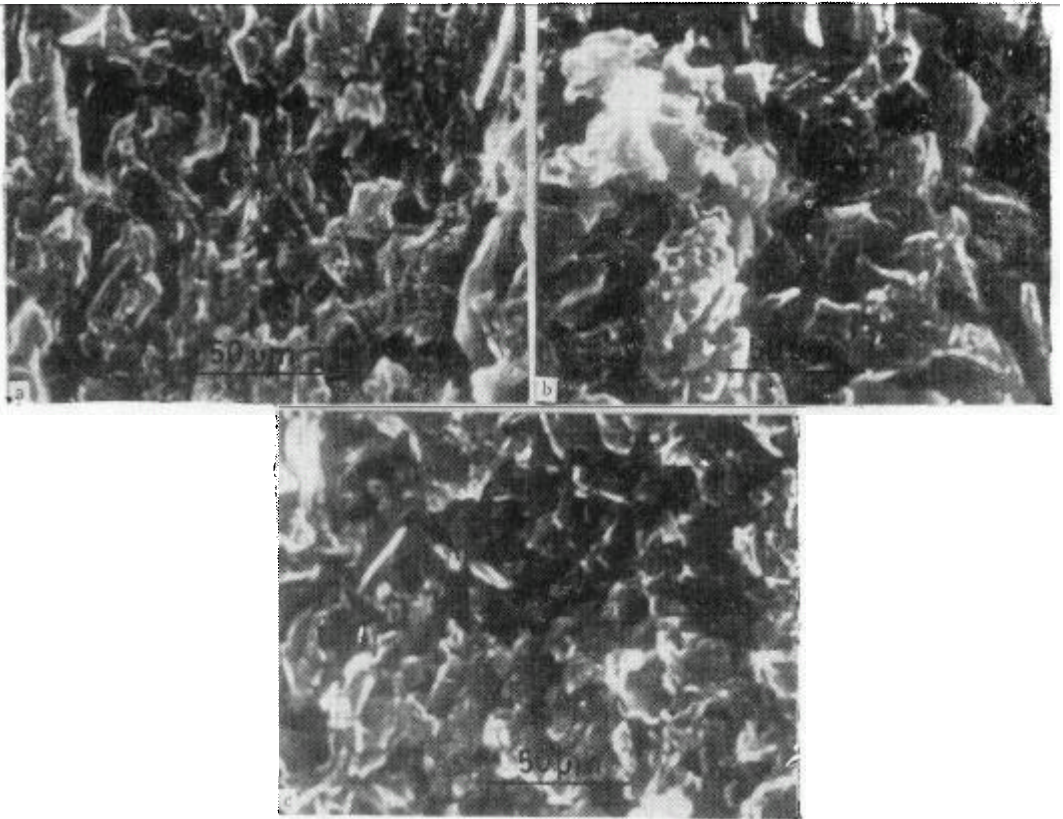


图 5 不同石墨含量的 G/PPS 的断口形貌
(a) 47% C; (b) 52% C; (c) 60% C.

从上述结果可以看出, G/PPS 的导电性能与石墨网络有密切关系。石墨含量增加, 石墨网络密度加大, 从而电导率加大。均匀致密的网络分布是提高电导率的主要途径。G/PPS 的导电机制与 Bueche 提出的网络模型^[7]相一致。实验中, 石墨含量高于 47% 后, 电导率的起伏是由于石墨分布状态的改变所致。

参 考 文 献

- [1] Grenvesse, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 1897, 17, 599.
- [2] Tabor, B. J., Magre, E. P., and Boon, J., *European Polymer J.*, 1971, 7, 1127.
- [3] Norman, R. H., *Conductive Rubbers and Plastics*, New York, 1970.
- [4] 韦钦、赖永玲、沈辉、邹新源、季明荣、吴建新, 中南矿冶学院, 1988, 19, 578.
- [5] 金属研究所电镜实验室, 金属学报, 1977, 13, 73.
- [6] Schiffacher, G., Dexpert, H., Caro, P., and Cowley, J. M., *J. Microsc. Spectrosc. Electron*, 1980, 5, 729.
- [7] Bueche, F., *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 4837.

MICROSTRUCTURES OF GRAPHITE/POLY-PHENYLENE SULPHIDE COMPOUNDS

LI Zongquan, SHEN Hui

(*Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei, Post code: 230031*)

WEI Qin and LAI Yonglin

(*Central-South University of Technology, Changsha, Post code: 410083*)

ABSTRACT

Microstructures of graphite/poly-phenylene sulphide compounds are studied by means of X-ray diffraction, transmission electron microscopy and fractography. It shows that the crystals of poly-phenylene sulphides have three kinds of structures, and no new phases are formed when graphite is added. Conductive polymers with different conductivities may be prepared by mixing different amount of graphite in it, forming conductive networks. The distribution of graphite networks is a main factor to influence the conductivity of the conductive polymers.

Key words Poly-phenylene sulphides, Conductive polymers, Fractography