

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*

蒋世承

陈镜泓

李传儒

(河北工学院) (中国科学院上海有机化学研究所) (上海电缆研究所)

摘 要

利用 DTA 和 TBA 观察了聚对次苯基硫醚 (PPS) 的 T_g 、 T_i 、 T_c 、 T_m 和相对刚度的变化。并用 TG、DTG 和 DSC 研究了它们在空气中热裂解反应的动力学过程。得出 PPS 起始裂解温度在 400℃ 附近 ($\beta = 1^\circ\text{C}/\text{分}$)。裂解分两个阶段进行: 第一阶段属于线型链段部份的裂解; 第二阶段, 由于结构中出现芳稠环和含硫的稠杂环, 提高了热稳定性, 裂解活化能达到 100—105 (千卡/克分子), 反应级数为 1.7, 频率因子为 10^{26} (秒⁻¹)。

聚对次苯基硫醚 (PPS) 是七十年代受到普遍重视的工程塑料之一。可用作粘接剂, 耐高温的电绝缘材料, 烧蚀材料和耐化学腐蚀的涂层^[1]。PPS 的加工必须在它的熔点以上进行, 经过热处理, 显示出优良的热稳定性和机械性能。因此, 利用热分析方法进行研究, 显得十分必要, 但有关的研究报导较少。我们采用差热分析 (DTA)、示差扫描量热分析 (DSC)、扭辫热分析 (TBA)、热重分析 (TG)、示差热重分析 (DTG) 五种手段, 研究了 PPS 受热后的各种转变; 并且评价了有关 PPS 在热裂解反应及热老化中得到的活化能数值。为它的加工和应用, 提供了理论依据和一定的参考数据。同时从实验出发对动态热分析的几种动力学处理方法进行了比较。

实 验 部 份

仪器:

采用 4.1 型示差精密热天平 (增加微分单元), CDR-1 型差动热分析仪, 扭辫热分析仪, 配合使用其它型号的热天平和差热分析仪。

样品:

PPS 原粉及其经 300—400℃ 热空气恒温处理的样品。形态为粉末或薄膜。TBA 试辨的涂复是将原粉溶于沸腾的四氢萘, 配成 7—8% 的溶液; 浸入热清洗后的玻璃丝辫; 在氮气流中, 200—210℃ 恒温 2 小时脱溶剂; 迅速升温到 300℃, 立即取出试辨, 室温冷却。试辨上的树脂含量约 15—25 毫克。在指定的温度和时间, 用热空气处理, 即得样品试辨。

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读, 本刊于 1978 年 9 月 11 日收到。

实验条件:

全部实验在空气中进行; 升温速度(β)一般取 1、2、5°C/分; 灵敏度 ± 25 微伏或 ± 50 微伏; 样品量在 10 毫克左右。

聚对次苯基硫醚的相转变及其在 300°C 以上的热行为

文献上关于 PPS 的 DTA 结果, 早期和近期差别较大^[2,3], 而 DSC 及 TBA 谱图又未见报导。我们的结果见图 4, 具有令人满意的一致性和完整性。

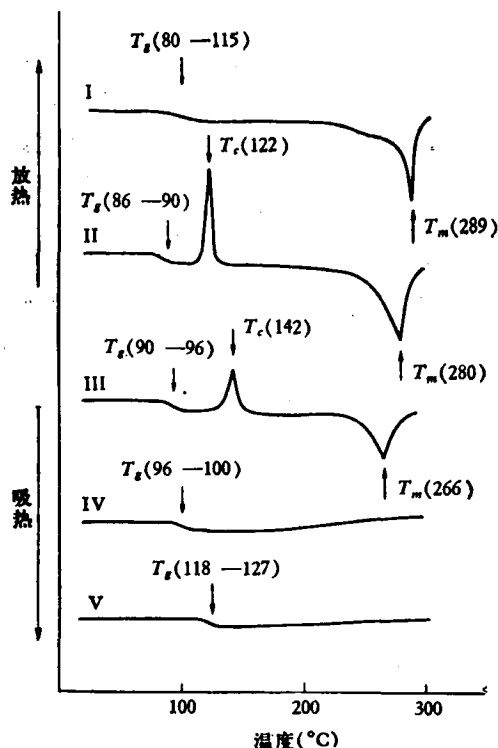
1. PPS 的 DTA、DSC 和 TBA 谱图 (< 400°C)

(1) 相变温度 综合 DTA 和 TBA 结果, PPS 的相变温度见表 1。原粉未发现

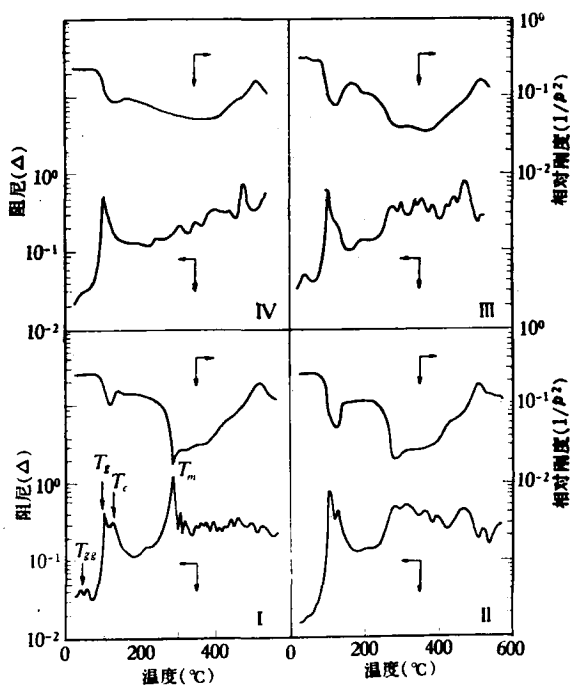
表 1 PPS 的相变温度

相变温度°C	T_g	T_c	T_m
实验值	~ 100	122—142	266—289
文献值 ^[3]	~ 85	125—135	265—285

晶区转变(T_c), 熔化后制成薄膜(厚 0.05 毫米), 立即淬火, DTA 于 122°C 出现一个尖锐的结晶放热峰(图 1. II)。熔融淬火后, 树脂处于无定形的玻璃态, 再受热过玻璃化温度,

**图 1 PPS 的差热分析 (DTA)**

I. 原粉; II. 淬火薄膜未热处理;
III、IV、V 分别经 320、360、390°C
热空气处理 2 小时的淬火薄膜

**图 2 PPS 的扭摆热分析 (TBA)**

I. 未处理的样品试片; II、III、
IV 分别经 320、360、390°C 热空
气处理 2 小时的样品试片

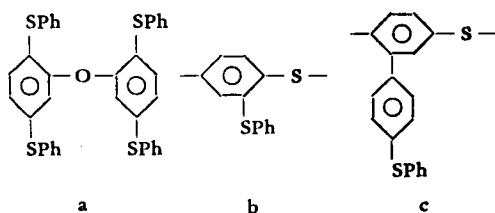
由于链段的运动,迅速形成长程有序的晶态结构,而放热,结晶度低于原粉(原粉结晶度 75% 左右^[4],经上述处理结晶度指数 60% 左右^[5])。同时观察到 T_m 朝低温方向移动,熔点峰变宽。图 1. III、IV、V 可以观察到随热处理温度提高, T_g 增大, T_c 和 T_m 逐步消失,这是发生交联的结果。TBA 谱图(图 2. II、III、IV) 同样出现这种 T_c 和 T_m 逐步消失的趋势。

需要指出, TBA 谱图在 45℃ 附近都有一个较小的阻尼峰,对应的相对刚度没有显著变化,这是 T_{gg} 转变^[6]。这里 $T_{gg}/T_g(^{\circ}\text{K}/^{\circ}\text{K})$ 为 0.85,文献归纳为 0.5—0.8^[7],根据 R. F. Boyer 的总结^[8], T_{gg} 的出现对于改善高分子材料的抗冲击性能可能存在一定的联系。此外,图 2. I 相对刚度变化很大:过 T_g 损失 65% 左右;过 T_c 略有回升;到达 T_m 只剩 5% 左右。而图 2. II、III、IV 从 T_g 到 400℃ 的整个温区中,相对刚度变化幅度逐渐减少,力学性能趋于稳定。这些结果说明 PPS 原粉只有经过热处理,形成交联结构以后,才能作为结构材料使用。

(2) 化学变化 图 4 的 DSC 谱图, 320℃ 附近出现吸热, 350℃ 以上转为放热; TG 曲线在 300℃ 附近开始失重;对应的 TBA 谱图 310℃ 和 365℃ 附近阻尼值变化比较剧烈,过熔点后,相对刚度突然回升。这些能量、质量和机械性能的变化,反映了 PPS 进入 300℃ 以上的热空气环境中,在发生化学变化^[9]。其中包括分子链的增长;链段之间出现裂构交联和氧化交联;随同小分子碎片的散失,引起失重;小分子碎片也将发生氧化作用。

从红外光谱(图 3)可以观察到在 240℃ 热空气环境中, PPS 已开始氧化交联, 300℃

以上,速率加快;表现在 1244 厘米⁻¹处的吸收迅速增强,是二苯醚中 C—O—C 键反对称伸缩振动的特征吸收;同时出现苯环 1、2、4 三元取代的特征吸收(879 厘米⁻¹, 928 厘米⁻¹, 1174 厘米⁻¹)。证明 PPS 经氧化交联生成结构 a。此外,由于碳硫键的均裂反应,还可能生成裂构交联后的结构如 b 和 c。



值得注意的是,红外光谱中并没有观察到热处理后的样品存在—SO—、—SO₂—或其它结构形式的硫氧键,也没有发现酚羟基。这些现象为探讨 PPS 氧化交联的历程提供了一定的线索。

2. PPS 的 DTG、DSC 和 TBA 谱图(>400℃)

400℃ 以上,原粉的 DTG、DSC 和 TBA(图 4)大致有三个过程。热处理后的样品,第二过程逐渐被第三过程所掩盖(图 5)。我们认为第二过程可能是一个以裂构交

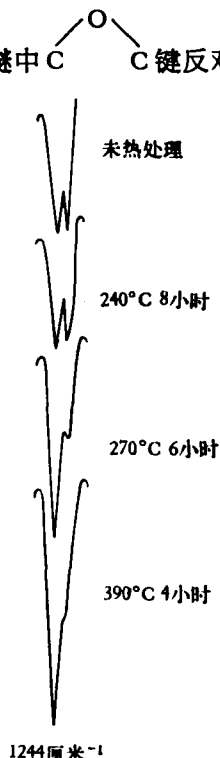


图 3 PPS 薄膜热处理前后在 1244 厘米⁻¹处红外吸收峰强度

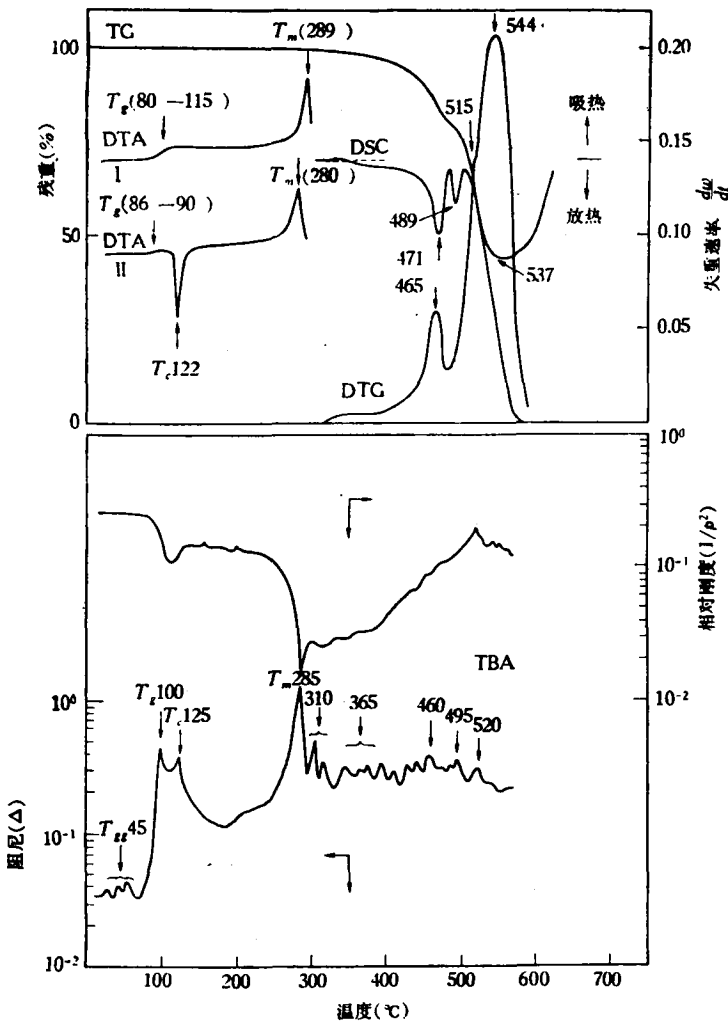


图4 PPS原粉的DTA($\beta = 5^\circ\text{C}/\text{分}$)、DSC($\beta = 1^\circ\text{C}/\text{分}$)、TBA($\beta = 2^\circ\text{C}/\text{分}$)、TG、DTG($\beta = 1^\circ\text{C}/\text{分}$)结果。DTA(I)是粉末样品,DTA(II)是淬火薄膜

联和氧化交联为主的放热过程。PPS在裂解同时,还发生苯环上的脱氢反应,形成热稳定性更高的芳稠环和含硫的稠杂环结构^[10],因此相对刚度急剧上升。进入500°C附近,出现第三个剧烈的放热过程,可以认为PPS已进入氧化燃烧的阶段。

聚对次苯基硫醚热裂解反应的动力学

为了评价PPS的热稳定性,就必须掌握热处理条件对热裂解反应活化能的影响。我们选用三种样品,即:PPS原粉;分别经320、360、390°C热空气恒温处理6小时的粉末样品;分别经400°C热空气恒温处理3、5、7、9小时的粉末样品。实验曲线用差减微分法、积分法和微分法来处理^[11,12]。

差减微分法(处理DTG或DSC曲线)^[13,14]:

$$\log \left(-\frac{dw}{dt} \right) = \log A - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + n \log w \quad (1)$$

$$\Delta \log \left(-\frac{dw}{dt} \right) = -\frac{E}{2.303R} \left(\Delta \frac{1}{T} \right) + n \Delta \log w \quad (2)$$

$$\Delta \log \left(\frac{dH}{dt} \right) = -\frac{E}{2.303R} \left(\Delta \frac{1}{T} \right) + n \Delta \log H_r \quad (3)$$

式中 w 为时刻 t 残留的裂解活性物质的重量; H 为 t 时刻放出的热量; H_T 为总热量, $H_r = H_T - H$. E 为活化能 (千卡/克分子); A 为频率因子 (秒⁻¹); n 为反应级数; T 为绝对温度 (°K); R 为气体常数 (1.987 卡/克分子·度).

积分法(处理 TG 曲线)^[12,14]:

$$\log \beta \cong -0.457 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{常数} \quad (4)$$

微分法(处理 DTG 或 DSC 曲线)^[16,18]:

$$\frac{\Delta \log \left[\frac{\beta}{T^2} \right]_{\frac{H}{H_T}}}{\Delta \frac{1}{T}} = -\frac{E}{2.303R} \quad (5)$$

(4) 和 (5) 式都属近似处理, 得到的 E 为近似值, 而且不能计算 A 和 n 的数值.

1. 原粉

图 5. I 原粉进入 400°C 以上, 明显地分为两个裂解阶段, 峰顶温度各为 465°C 和 544°C, 但在 515°C 还有一个肩. 用 (2) 式处理, 结果见图 6. I. 它不但证实第二阶段 (487—537°C) 存在两个过程, 而且发现第一阶段 (406—457°C) 也存在两个动力学过程. E 、 n 和 A 的数值见表 4. 文献 [17] 未报导 $n=0$ 的两个过程; 它的第一阶段活化能数值与我们一致 (表 3); 第二阶段则较高. 可能是 B. Hortling 采用的 PPS 原粉是按无溶剂法^[18]合成的, 分子中存在部份交联结构^[2], 周围连接着长短不等, 分枝程度各异的线型链段. 从这个对比中可以得出结论: PPS 热裂解的第一阶段是结构中线性链段部份在发生裂解.

再用积分法研究. β 取 1.25、2.5 和 5°C/分 (图 7), 用最小二乘法求 $\log \beta \sim \frac{1}{T}$ 直线的斜率, 按 (4) 式计算. 求得第一阶段活化能的近似值为 50.9 千卡/克分子; 第二阶段为 59.4 千卡/克分子; 相关系数 r 值在 -99% 以上 (表 2). 这个结果与差减微分法求得的活化能比较接近, 是可信的.

最后, 用微分法, 按 (5) 式近似处理, 结果误

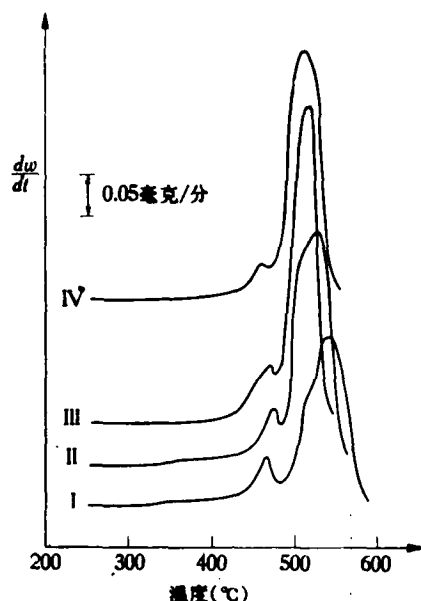


图 5 PPS 的微分热重分析 (DTG)
I. 原粉; II、III、IV 分别经 320、360、390°C 热空气处理 6 小时的粉末样品

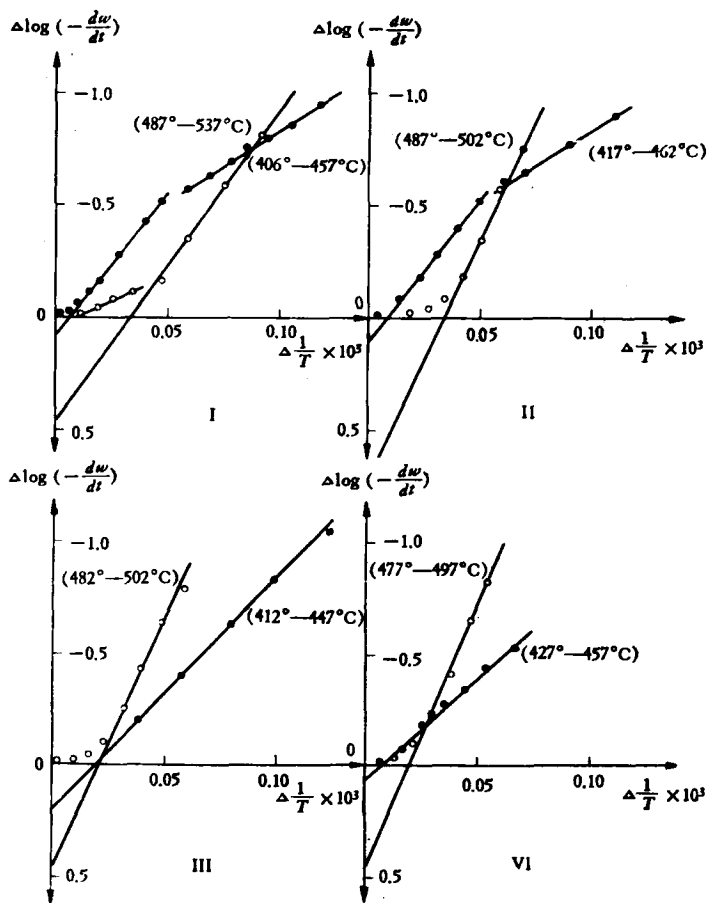


图 6 PPS 的 $\Delta \log \left(-\frac{dw}{dt} \right) \sim \Delta \frac{1}{T}$ 图

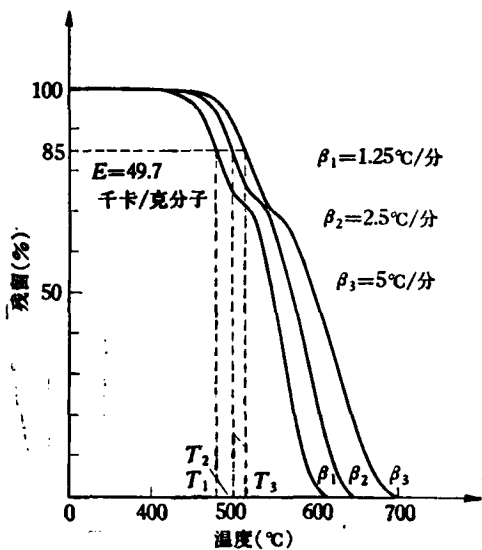


图 7 PPS 原粉的热重分析 (TG)

表 2 PPS 原粉热裂解反应的活化能近似值*

第一阶段			第二阶段		
残重 (%)	E (千卡/克分子)	γ (%)	残重 (%)	E (千卡/克分子)	γ (%)
87.5	49.9	-98.47	77.5	55.5	-99.70
85.0	49.7	-99.25	75.0	55.5	-99.70
82.5	51.9	-99.50	72.5	64.6	-99.26
80.0	51.9	-99.50	70.0	62.1	-99.70
	平均: 50.9			平均: 59.4	

* 按 (4) 式计算

表 3 PPS 原粉热裂解反应活化能数值比较

方法 裂解阶段 活化能	差 减 微 分 法				积 分 法		微 分 法	
	实 验 值		文 献 值 ^[17]		(近似值)		(近似值)	
	—	二	—	二	—	二	—	二
E (千卡/克分子)	57.82	63.31	52.07 $\pm$ 5.25	92.76 $\pm$ 2.33	50.9	59.4	37.5	69.0
与差减微分法 实验值比较	0	0	-5.8	+29.5	-6.9	-3.9	-20.3	+5.7

差较大(表 3)。

2. 经 320、360、390℃ 热空气处理后的样品

图 5. II、III、IV 热裂解仍保持两个阶段, 对应的 $\Delta \log \left(-\frac{dw}{dt} \right) \sim \Delta \frac{1}{T}$ 图。见图 6.

II、III、IV。分析比较表 4 中对应的 E 和 n 数值可以看到:

随热处理温度提高, 第一阶段的活化能逐渐下降, 说明结构中的线型链段部份随热处理温度提高, 逐渐遭到破坏。而第二阶段的活化能和反应级数在样品 II、III、IV 是一致的, 与 I 存在显著差别。原因是在热处理中形成的交联结构, 再进入 400℃ 后, 由于进一步发生交联、氧化、苯环脱氢, 迅速转变为芳稠环或含硫的稠杂环等热稳定性更高的结构, 成为第二阶段热裂解的活性物质。原粉是从线型结构开始裂解, 因此出现明显的差别, 而我们热处理后的样品与 B. Hortling 样品相近, 是一个很好的佐证。

文献报导, PPS 热裂解活化能的数值为 40.3 $\pm$ 6.4 千卡/克分子^[19,20], 与 360、390℃ 热处理的样品一致 (47.50 千卡/克分子; 39.50 千卡/克分子)。说明采用静态法^[21], 开始热环境对材料的结构和性能影响是十分严重的。动态热分析方法不但可以避免这个弊病, 而且用同一份样品可以研究热裂解反应的全部动力学过程。

3. 经 400℃ 热空气处理后的样品

外观呈黑褐色, DTG 曲线见图 8, 用 (2) 式处理, 结果见图 9, 对应的 E 、 n 和 A 数值见表 4。其中 VI 正处于结构发生转折时刻, 动力学曲线也反映了这一点: 第一阶段趋于消失, 第二阶段仍保持完整的状态。反应级数前者已转为零级, 后者仍保持 1.7 级; 活化能分别为 48.27 千卡/克分子和 101.3 千卡/克分子, 与 V 相近。VII 的第二阶段活化能已开始下降, VIII 则出现一、二阶段趋于合并成统一的动力学过程。

这些结果说明 PPS 经过 400℃ 热空气处理 5

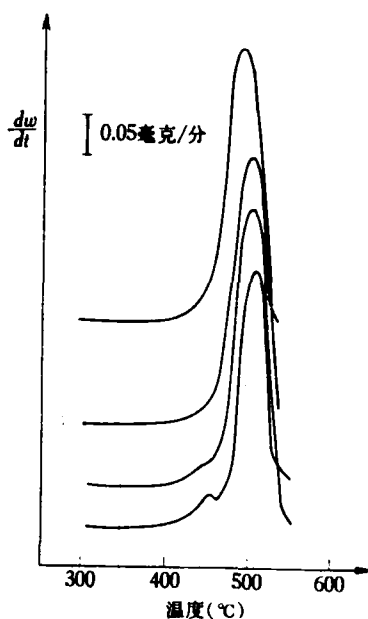


图 8 PPS 的微分热重分析 (DTG) (续)
曲线自下至上的顺序为 V、VI、VII、VIII, 分别经 400℃ 热空气处理 3、5、7、9 小时后的粉末样品

表 4 PPS 热处理前后热裂解反应的主要参数

样 品	原 粉 (I)	热 空 气 处 理 后							
		六 小 时				400℃			
		320℃(II)	360℃(III)	390℃(IV)	3 小时 (V)	5 小时 (VI)	7 小时 (VII)	9 小时 (VIII)	
裂解阶段	— 二	— 二	— 二	— 二	— 二	— 二	— 二	— 二	
开始裂解温度(℃)	406 187	417 487	412 482	427 477	417 467	406 467	437 467	417 452	
DTG 峰顶温度(℃)	465 544	474 528	468 516	460 510	456 506	—	498	—	490
DTG 峰顶失重(%)	15.0 68.9	10.1 70.9	15.2 72.0	8.4 55.8	8.0 56.6	—	49.9	—	59.6
裂解终止温度(℃)	482 587	484 562	477 547	472 552	463 552	—	537	—	532
裂解终止失重(%)	19.3 100	13.0 100	19.3 100	11.5 100	9.5 100	—	100	—	100
裂解反应活化能 E (千卡/克分子)	28.97/57.82 63.31/20.89	27.55/57.65 100.2	47.50 101.3	39.50 105.4	49.62 102.9	48.27 101.3*	42.46 90.99	67.67 77.2	
裂解反应级数 n	0/0.3 1.2/0	0/0.2 1.7	0.4 —	0.2 1.7	0.3 1.7	0 1.7	0 1.5	0.5 0.9	
裂解反应频率因子 A (秒 ⁻¹)	$1.4 \times 10^{17}/8.3 \times 10^{15}$ $3.1 \times 10^{15}/8.9 \times 10^4$	— —	7.9×10^{13} 7.7×10^{16}	— —	— —	1.3×10^{15} 4.8×10^{16}	— —	2.3×10^{18} 9.8×10^{10}	
裂解 50% 温度(℃)	528	518	506	507	503	499	498	486	

* 利用此样品的 DSC 曲线,按(3)式计算,求得活化能为 103.5 千卡/克分子

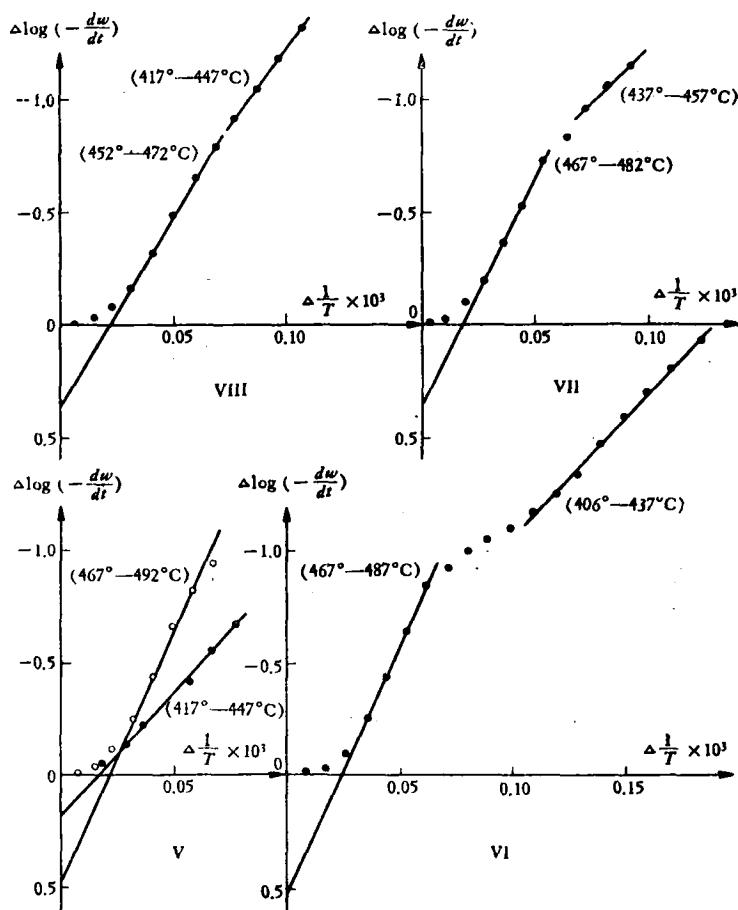


图9 PPS 的 $\Delta \log(-\frac{dw}{dt}) \sim \Delta \frac{1}{T}$ 图(续)

小时, 结构中的线型链段趋于消失; 7 小时后的样品, 耐高温部份的交联结构开始受到破坏, 活化能下降。

我们认为聚对次苯基硫醚起始裂解温度在 400°C 附近 ($\beta = 1^\circ\text{C}/\text{分}$), 裂解分两个阶段, 第一阶段是属于结构中线性链段部份的裂解。经 320—390°C 热空气处理后的样品, 它已形成交联结构, 再进行裂解, 迅速形成芳稠环和含硫的稠杂环结构, 相对刚度急剧上升, 并提高了自身的热稳定性, 使第二阶段裂解反应的活化能达到 100—105 (千卡/克分子), 反应级数为 1.7, 频率因子为 10^{26} (秒⁻¹)。经 400°C 热空气处理 7 小时的样品, DTG 曾出现的第一阶段裂解峰已消失, 第二阶段裂解的交联结构开始受到破坏, 活化能下降。此外, 利用 DTA 和 TBA 观察到了 PPS 的 T_{gg} 、 T_g 、 T_c 、 T_m 和相对刚度的变化。

PPS 原粉的分子量虽然较低 (5000 左右), 结晶度较高, T_g 也偏低, 但通过 320—390°C 热空气处理, 可以使分子量增大, T_g 提高, 机械性能和热稳定性得到改善, 故可作为一个性能优良的耐高温结构材料。

致谢: 商宝绪、彭新生、王雯、方娟飞、阙扬庆协助进行了实验, 仅此致谢。

参 考 文 献

- [1] Smith, H. A., "Encyclopedia of Polym. Sci. and Tech.", 10, 653—659 (1969).
- [2] Lenz, R. W., and Handlovits, C. E., *J. Polym. Sci.*, 43, 167—181 (1960).
- [3] Short, J. N., and Hill Jr, H. W., *Chemtech*, 1972, 481.
- [4] 陈济舟、蒋世承, 用X射线测定聚对次苯基硫醚的结晶度, 待发表.
- [5] Brady, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2541—2551 (1976).
- [6] 钱保功, 科学通报, 1974 (4), 154—167.
- [7] Matsuoka, S., and Ishida, Y., *J. Polym. Sci.*, Part C, (14), 247—259 (1966).
- [8] Boyer, R. F., *Polym. Eng. Sci.*, 8, 161 (1968).
- [9] Hawkins, R. T., *Macromolecules*, 9(2), 189—194 (1976).
- [10] Ehlers, G. F. L., Fisch, K. R., and Powell, W. R., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 7(10), 2955—2967 (1969).
- [11] 陈镜泓、李传儒, 热分析的反应动力学, 待发表.
- [12] Flynn, J. H., and Wall, L. A., *J. Res. National Bureau of Standards*, 70A(6), 487—523 (1966).
- [13] Freeman, E. S., and Carroll, B., *J. Phys. Chem.*, 62, 394—397 (1958).
- [14] Peyser, P., and Bascon, W. D., *Analytical Calorimetry*, 3, 537—554, Ed. by Porter, R. S., and Johnson, J. F., (1974).
- [15] Doyle, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.* 6(24), 639—642 (1962).
- [16] Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38(11), 1881—1886 (1965).
- [17] Hortling, B., *Die Makromolekulare Chemie*, 178(8), 2185—2196 (1977).
- [18] Macallum, A. D., *J. Org. Chem.*, 13, 154—159 (1948).
- [19] Christopher, N. S. J., Cotter, J. L., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 12(4), 863—870 (1968).
- [20] Black, B. M., List, C. F., and Wells, R. J., *J. Appl. Chem.* 17(10), 269—275 (1967).
- [21] Madoraky, S. L., *SPE J.*, 18(12), 1482 (1962).

APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS IN THE STUDY OF PHASE CHANGES AND DEGRADATION KINETICS OF p-POLYPHENYLENE SULFIDE

Chiang Sze-zen

(Houpei Institute of Technology)

Chen Jing-hong

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia, Sinica)

Li Chuan-yu

(Shanghai Institute of Cables)

ABSTRACT

By the use of DTA and TBA, we observed T_{gs} , T_g , T_c , T_m and the relative rigidity of p-polyphenylene sulfide. And, by the application of TG, DTG and DSC, the kinetics of degradation courses of PPS in air were studied. It showed that the initial degradation temperature of PPS was about 400°C ($\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$); the process of its degradation can be divided into two stages: in the first stage, the active material of degradation is the linear segment of the polymer chain in PPS structure; but in the second stage, owing to the appearance of condensed aromatic rings and thiocondensed ring systems, its stability to heat resistance had been increased, and the activation energy of the degradation was as high as 100—105 Kcal/mole, the reaction order 1.7, and frequency factor 10^{10} sec^{-1} .