

用X射线衍射分峰法研究固相热处理 对聚苯硫醚结晶行为的影响*

何国仁 曾汉民

(中山大学高分子研究所)

韩甫田 姜敏琰

(广东省测试分析研究所)

摘 要

本文应用电子计算机对固相热处理的聚苯硫醚(PPS)粉末的X射线衍射图谱进行分峰处理。结果表明,固相热处理使PPS粉末的结晶度下降,同时其平均晶粒体积和垂直于分子链轴方向的晶粒基平面面积增大。与热分析的结果对比,讨论了PPS在固相热处理过程中所发生的物理与化学过程。

聚苯硫醚(PPS)是半结晶性高聚物,目前生产的PPS分子量不高,需要经过适当处理以提高分子量。在空气中进行固相热处理是目前最常用而简便的处理方法。热处理虽然可以使PPS分子量提高,但易发生支化或交联,从而影响其结构和性能。因此,研究热处理对PPS结晶行为的影响在理论和应用上都是十分重要的。

X射线衍射法是测量高聚物聚集态结构的最常用的方法之一。然而其数据处理方法却有多种,如用峰面积法^[1]计算结晶指数以及用分段连续累积计数法^[2]测定结晶度。这些方法虽然可以较简便地测得结晶度,但是由于迭加峰不能分解,因而不能获得更多的结构信息。本工作借助电子计算机,对PPS的X衍射曲线进行分峰处理,就目前应用最广泛的固相热处理方法对PPS的结晶行为及其微观结构的影响进行研究。

实 验 方 法

1. 样品处理

所用树脂是广州市化学试剂二厂生产的线型聚苯硫醚,平均聚合度为30。未经任何处理,简称UC-PPS。热处理通常在熔点($T_m = 280^\circ\text{C}$)以下进行。本文选定为 270°C 。UC-PPS在空气中经 270°C 处理不同时间得固相处理PPS(简称SC-PPS),上述PPS经研磨过100目筛,用油压机在常温常压下压成直径40mm的圆饼。

2. 实验条件

实验采用TUR-62型X射线衍射仪,Fe滤光的CoK α 射线。管压30kV,管流25mA,

* 1982年12月28日收到。

入射狭缝 1.5mm, 出射狭缝 0.3mm. 正比计数管测量衍射强度, 在 θ 等于 7° 至 17° 之间每隔 0.2° 测量一次, 每次记录时间 120 秒. 衍射强度以脉冲数表示, 累积强度为 3×10^3 至 3×10^4 , 多数实验数据统计误差小于 1%. 仪器宽度用酒石酸晶体测定为 $2\theta = 0.28^\circ$. 测得的衍射强度经空气散射和偏振因子校正后, 进行归一化处理, 将衍射强度换算为电子单位, 并扣除康普顿散射.

数据处理及结果讨论

1. 数据处理

本工作中, 晶相峰采用改进的 Hindeleh 对称复合函数表征^[3]:

$$Y = \sin f \cdot A \cdot \exp\{-\ln 2[2(X-P)/W]^2\} \\ + (1 - \sin f) \cdot A / \{1 + [2(X-P)/W]^2\}$$

式中 $\sin f$ 、 A 、 P 、 W 分别为衍射峰的峰形因子、峰高、峰位置及半高宽.

非晶散射的表征函数形式非常多, 本文采用了“广义 Cauchy”函数^[3]和“综合”函数^[4]表征:

$$Y = A/(1 + Q) \quad (\text{“广义 Cauchy”函数}) \\ Y = f \cdot A \cdot \exp[-(\ln 2)Q] + (1 - f)A/(1 + Q) \quad (\text{“综合”函数})$$

其中

$$Q = [(X-P)/(W_1 W_2)]^2 [(W_1 - W_2)X + (W_1 - W_2 - P)^2 + (W_1 - P)(W_2 + P)]$$

式中 W_1 、 W_2 分别为左半高宽和右半高宽. f 为峰形因子.

垂直于晶面(hkl)的晶区大小按 Scherrer 公式计算.

PPS 属正交晶系(即斜方晶系), a 、 b 、 c 分别为 $8.67 \text{ \AA}$ 、 $5.61 \text{ \AA}$ 和 $10.26 \text{ \AA}$ ^[5]. 假定(110)平面为晶粒的增长面, 并且晶粒的 Y 轴垂直于(110)平面, 可以近似计算平均晶粒体积 V_{xyz} , Z 轴向(即分子链方向)的尺寸 L_z 及垂直于分子链轴向的 XY 平面的面积 S_{xy} .

$$V_{xyz} = 0.1903 L_{111} \cdot L_{200}^2$$

$$L_z = 0.417 L_{111}$$

$$S_{xy} = 0.456 L_{200}^2$$

计算采用 ALGOL 语言, 在 DSJ-121 计算机上进行.

2. 结果与讨论

未熔过的 UC-PPS 和 SC-PPS 粉末的 X 射线衍射分峰结果见图 1、2, 所得结构参数见表 1、2. 研究表明, 即使在相同的拟合误差下, 对于不同的峰形, 不同的峰参数以及不同的晶面, 计算分峰的误差仍有很大不同. 这个问题将另文讨论^[6]. 表 1 中峰位置 P 值的差异基本上在误差范围以内. 可见, 峰位置 P 值不随热处理时间增加而变化, 说明在本实验条件下固相热处理对 PPS 晶面的面间距没有明显的影响. 对于半高宽参数, (200) 和(111)两个晶面的计算分峰的相对偏差较小^[6], 因此晶区大小均以这两个参数为计算依据. 从表 2 可以看到, 在热处理初期(0 至 6 小时), PPS 的晶粒基平面面积 S_{xy} 和晶粒体积 V_{xyz} 都有明显的增大, 此后则变化很平缓. 而分子链轴方向的尺寸 L_z 基本无变化.

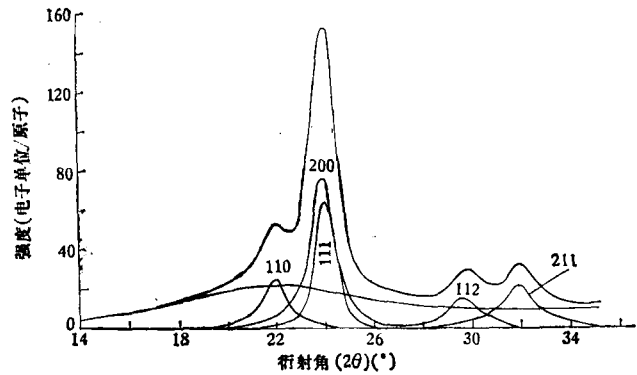


图 1 UC-PPS 的 X 射线衍射分峰结果

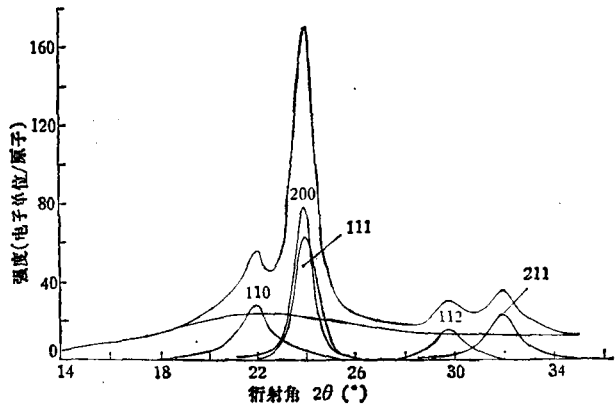


图 2 SC-PPS 的 X 射线衍射分峰结果

表 1 固相热处理 PPS 粉末的分峰结果

样 品	参 数	晶 相 (2θ)					非晶相*(2θ)	拟合误差 (%)
		110	200	111	112	211		
UC-PPS	P	21.93	23.86	24.06	29.73	31.94	23.28	0.93
	W	1.88	1.03	0.96	1.16	1.94	3.56; 4.52	
SC(6h)-PPS	P	21.86	23.86	24.04	29.78	31.92	22.02	2.0
	W	0.92	0.80	1.02	1.32	1.34	4.74; 11.64	
SC(22h)-PPS	P	21.90	23.88	24.04	29.78	31.92	22.46	1.8
	W	1.12	0.74	1.08	1.26	1.24	4.72; 7.80	
SC(42h)-PPS	P	21.88	23.86	24.06	29.78	31.90	22.28	1.8
	W	1.12	0.82	0.90	1.18	1.28	5.02; 8.94	

* 非晶相中W的两值分别为左、右半高宽。

目前采用的计算分峰法得到的结晶度的相对误差在某些情况下是比较大的^[6]，即使这样，从表 2 仍然可以看到固相热处理使 PPS 粉末的结晶度有下降的趋势。

表 2 固相热处理 PPS 的结构参数

样 品	$L_{hkl}(\text{\AA})$					V_{xyz} $\times 10^{-3}(\text{\AA}^3)$	S_{xy} $\times 10^{-3}(\text{\AA}^2)$	L_z ($\text{\AA}$)	结晶度 (%)
	110	200	111	112	211				
UC-PPS	56	106	114	94	56	2.4	5.1	48	67
SC(6h)-PPS	119	140	107	83	82	4.0	8.9	45	50
SC(22h)-PPS	97	153	102	87	89	4.5	10.7	43	48
SC(42h)-PPS	97	136	123	93	86	4.3	8.4	51	51

PPS 的上述变化规律,是固相热处理过程中,PPS 同时发生物理和化学的两种变化过程。

一方面由于高温和氧气的作用,发生大分子间的反应,包括靠近分子链末端的分子间联接反应或部分分子间的交联反应。在靠近熔点的温度下,不但无定形部分可以较自由活动,而且大量细小的不完善的微晶也已经熔融。这部分可活动的 PPS 通过反应形成的连接点是 1, 2, 4-三取代苯的结构^[7,8],它不同于 PPS 正常的 1, 4-取代苯结构,因此在热处理后回冷时,这些连接点以及被它们牵连的链段由于空间障碍难以重新排入晶格,造成结晶度下降。这种连接点的空间阻碍作用,对 PPS 的结晶动力学行为^[9]和结晶形态^[10]都有显著的影响。

另一方面,在接近熔点下长时间热处理,发生着晶粒完善化的物理过程。结晶高聚物具有较高的表面自由能,而处于热力学亚稳定状态。因此存在向更稳定的状态变化的趋势。结晶完善化可能包括如下三个过程:(1)小晶粒通过熔融再结晶变成大晶粒;(2)晶区中的缺陷通过局部链段运动或邻近微晶的熔融和再结晶而部分地消除;(3)晶片的增厚,即平行于分子链轴方向的尺寸增大。实验结果表明,PPS 在固相热处理中发生的结晶完善化主要是平均晶粒体积 V_{xyz} 增大,而其体积增大主要又由于基平面面积增大,其晶片厚度变化不大。这说明在固相热处理条件下,PPS 结晶完善化比较容易沿着晶粒的侧表面进行,而分子链沿着链轴方向的重新折迭排列而增厚是很困难的。而许多高聚物,如 PE、尼龙等在退火过程中往往发生晶片增厚现象,有些甚至增加一倍以上。PPS 的这种特殊性,可能主要与固相处理过程中同时发生着支化和交联过程有关,此外可能与 PPS 主链上具有密集的苯环的特点也有一定的关系。

结晶度的下降与平均晶粒体积增大这两个方面的变化对体系有序度的贡献是相反的。如果结晶度的变化不大,则结晶完善化的作用超过结晶度下降作用,而体系总有序性

表 3 固相热处理 PPS 粉末的 DSC 结果^[11]

样 品	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (千卡/克链节)	ΔS_m (卡/ $^{\circ}\text{C} \cdot$ 克链节)
UC-PPS	280	0.76	1.37
SC(12h)-PPS	281	1.27	2.29
SC(22h)-PPS	285	1.63	2.92
SC(42h)-PPS	287	1.71	3.05

提高。DSC 的结果说明了这一点^[11]。表 3 表明, 随热处理时间增加, PPS 粉末的熔点 T_m 、熔融热焓 ΔH_m 和熔融熵 ΔS_m 显著增大。可以设想, 这种 ΔH_m 和 ΔS_m 的增大, 主要是由于平均晶粒体积增大所造成的。显然, 以熔融热焓计算结晶度的方法在此是不适用的。

致谢: 本工作借用中国科学院广州化学研究所梁学海同志编写的计算程序, 并就有关计算问题进行了有益的讨论; “综合”函数计算程序由华南师范大学计算中心蔡永煌同志编写, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Brady, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1976**, 20, 2541.
- [2] 陈济舟、蒋世承, 化学学报, **1979**, 37(2), 101; **1980**, 38(1), 50.
- [3] 鄢云鹤、梁学海、林瑞洵、伍宣池, 高分子通讯, **1980**, (8), 231.
- [4] 吴文斌, 化学通讯, **1982**, (1), 1.
- [5] Tabor, B.J., Magre, E.P., Boon, J., *Euro. Polym. J.*, **1971**, 7, 1127.
- [6] 曾汉民等, 未发表工作.
- [7] 蒋世承、陈镜弘、李传儒, 高分子通讯, **1979**, (2), 101.
- [8] Hawkins, R. T., *Macromol.*, **1976**, 9, 189.
- [9] 曾汉民、何国仁, 高分子通讯, **1983**, (1), 12.
- [10] 曾汉民、何国仁, 中国科学, B 辑, **1983**, (4), 289.
- [11] 曾汉民、何国仁, 广东塑料, **1982**, (4), 1.

THE COMPUTATIONAL MULTYPEAK RESOLUTION METHOD FOR THE X-RAY DIFFRACTION OF SOLID STATE CURED POLYPHENYLENE SULFIDE

He Guoren, ' Zeng Hanmin.

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University)

Han Futian and Jiang Minyian

(Guangdong Testing and Analysis Research Institute)

ABSTRACT

A computational multipeak resolution method for X-ray diffraction has been applied to the powder of solid state cured polyphenylene sulfide (PPS). It was found that the crystallinity of PPS powder decreased during the solid state curing, while its adverage crystallite volume and area of the basic planes of the crystallites increased. The chemical and physical processes in solid state curing of PPS were discussed in comparison with the results of thermal analysis.