

聚苯硫醚及其聚砜共混物的 结晶形态研究*

曾汉民 何国仁 李元生

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

应用偏光显微镜、扫描电子显微镜及蚀刻的方法,研究了聚苯硫醚及其与聚砜共混物的结晶形态与织构。结果表明,经固相空气热处理的聚苯硫醚,其本体与表面区域的结晶形态有显著的不同;蚀刻择优发生于球晶的晶界上;随着聚砜组份的增加,共混物的织构从聚苯硫醚为连续相逐渐转变为聚砜为连续相,聚苯硫醚的球晶形态也逐渐变得不规整。

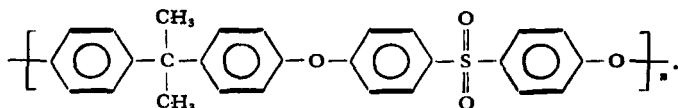
聚苯硫醚 (PPS) 是一种新型的耐高温热塑性工程塑料,它在主链上有极其密集的苯

环和硫原子: $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-S} \right]_n$ 。它不仅具有较高的强度和模量及良好的尺寸稳定性,而且还有优良的耐热性、突出的粘结能力及优良的耐溶剂和耐化学腐蚀性。此外, PPS 与纤维(如玻璃纤维和碳纤维)或与其他高聚物(如聚砜、聚四氟乙烯等)复合,可以制得具有更好综合性能的复合材料。

用一般方法合成的 PPS 分子量不高,需要经过一定的处理以提高其分子量才有应用价值。通常是采用空气氧化处理。氧化处理虽然可以提高 PPS 的分子量,但同时也会影响到它的分子链结构及其聚集态结构和一系列其他行为^[1-3]。本工作借助偏光显微镜 (PLM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和蚀刻技术研究了 PPS 及其与聚砜 (PSF) 共混体系的结晶形态和织构特征。

实 验 方 法

1. 材料: PPS 树脂原粉是广州化学试剂二厂生产,低切粘度为 255 泊。未经任何处理的 PPS 简称 UC-PPS; 经 270°C (PPS 熔点以下) 空气热处理的称固相处理 PPS, 简称 SC-PPS。PSF 是上海曙光化工厂生产,比浓粘度为 0.48, 结构为



* 1983年11月19日收到;陈志雄同志参加了部分实验。

2. 共混方法: 把一定比例的 PPS 与 PSF 共同溶于 200°C 的 α -氯代萘中, 得到均一的溶液。纯 PPS 也是溶在 200°C 的 α -氯代萘中。

3. 偏光显微镜观察的样品制备: 把上述 PPS 溶液或 PPS/PSF 溶液滴在载玻片上, 蒸去溶剂, 压上盖玻片后, 于 320°C 油浴中恒温 20 分钟, 立即转移到恒温油浴中恒温 3 小时。恒温温度分别是: UC-PPS 及其与 PSF 共混物为 255°C , SC-PPS 为 235°C 。

4. 扫描电镜观察的样品制备: 将上述溶液置于试管中, 蒸去溶剂并于 320°C 下恒温 20 分钟, 同时抽真空后通氮气, 然后降温至恒温温度(恒温温度同上), 恒温结晶 3 小时。

5. 蚀刻: 对共混样品采用二氯甲烷常温下浸泡 24 小时后用干净的二氯甲烷洗涤三次。纯 PPS 样品的化学蚀刻是采用 10% 的重铬酸钾浓硫酸溶液于 100°C 下处理 1 小时。

6. 仪器: 使用江南光学仪器厂生产的 XPT-6 型偏光显微镜及日本 ISI-60A 型扫描电子显微镜。

结果与讨论

1. PPS 的结晶形态

偏光显微镜观察结果曾表明, UC-PPS 可以形成很完善的球晶^[1]。这种球晶形态在熔体结晶 UC-PPS 的自然表面也可以看到(图 1a)。这种自然形成的球晶表面往往有些不规则的凹凸不平, 经过适当的化学蚀刻后, 球晶表面往往变得较为光滑(图 1b)。这可能是由于球晶表面盖有一层不平坦的无定形薄层的缘故^[4]。蚀刻往往择优发生于球晶之间的界面区域, 形成一些裂缝(图 1c), 这说明这些界面区域较为不规则; 同时, 应力腐蚀也可能是产生晶界裂缝的原因之一。还可以看到, 快速冷却结晶的样品, 其球晶之间被蚀刻出来的缝隙要比恒温结晶的样品大得多(对比图 1d 与图 1c)。这说明快速结晶所得球晶不够完善, 或者尚未生长完全。

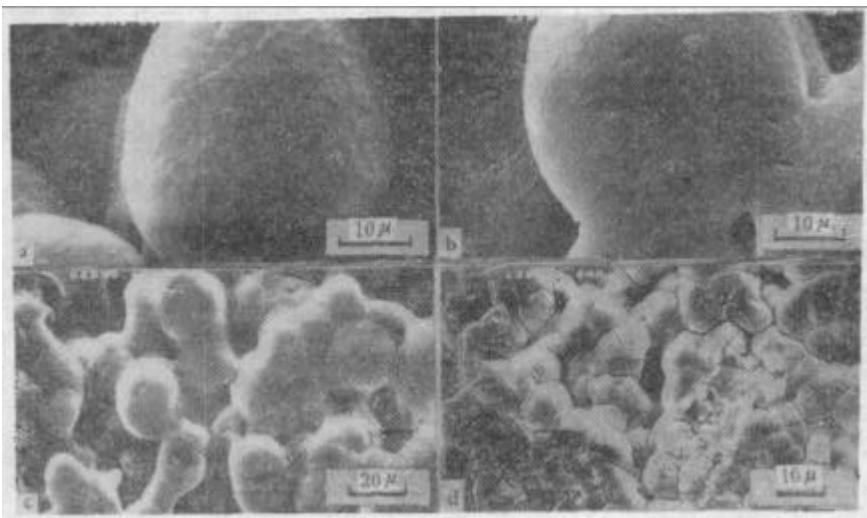


图 1 UC-PPS 的熔体结晶自然表面的 SEM 照片

(a) 恒温结晶; (b、c) 恒温结晶经化学蚀刻; (d) 快速结晶(熔融后在空气中自然降温)经化学蚀刻

经过 270℃ 空气处理的 SC-PPS, 不但结晶速率下降^[2], 而且本体结晶的结晶形态也发生很大变化。随着处理时间增加, 其球晶形态逐渐变小和形变, 当处理至 22 小时后, 则形成在偏光场下难以分辨出完整的 Maltese 十字的小晶粒 (图 2a 的下半部分)。这是由于其链结构发生了变化而造成空间障碍所引起的^[1]。然而, 在与空气相接触的样品表面或边缘区域, 在一定条件下, 往往仍有可能形成相当大的球晶 (图 2a 的上方)。图 2b 则是树脂膜特别薄的, 一个面与空气接触的 SC-PPS 样品的偏光照片。我们还发现, 在 SC-PPS 熔体结晶的自然表面同样可出现较大球晶的类似形态, 它经过蚀刻后, 表面也较光滑并出现裂缝 (图 2c)。

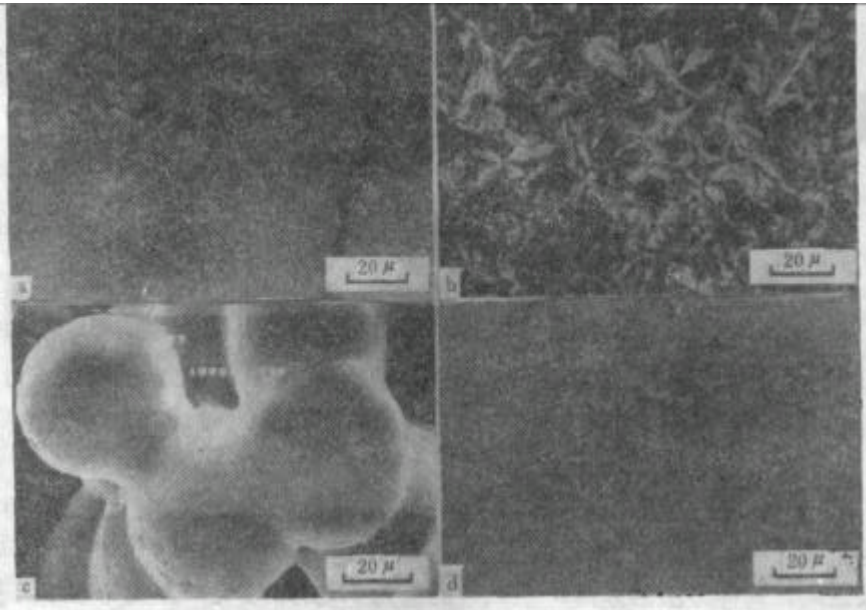


图 2 (a, b) 为 SC-PPS (处理 22 小时) 熔体恒温结晶的形态 (PLM); (c) 为 SC-PPS (处理 22 小时) 自然表面熔体恒温结晶经化学蚀刻的形态 (SEM); (d) 恒温冷结晶的 UC-PPS 的形态 (PLM)

SC-PPS 的本体与表面区域结晶形态的差异, 可能是与界面能的因素有关, 即表面(与空气接触)的界面能较大; 此外, 可能还因为表面区域的分子链受的链纠缠作用较在本体处要小一些。以上说明, SC-PPS 球晶的形成, 不但与结晶温度, 结晶时间及链结构有关, 还与分子链所处的具体环境有关。

必须指出的是, 由熔体在冰水中急剧淬火得到的无定形 UC-PPS 经过 100℃ 3 小时的恒温冷结晶, 也可以形成一些在正交偏光场下无法分辨 Maltese 十字的微晶粒, 其光点大小为 1μm 左右 (图 2d)。这说明在玻璃态转变温度附近 (T_g 为 90℃), 无定形的 PPS 分子链段有相当大的活动性。这与无定形 PPS 在玻璃态转变时呈现很大的动态阻尼现象^[3]是相符的。

2. PPS/PSF 复合体系的织态结构

UC-PPS/PSF 共混物的组份比对其多相复合体系的织构形态有显著的影响。随着 PSF 含量增加, 体系从 PPS 为连续相 (图 3a) 逐渐过渡到以 PSF 为连续相 (图 3d); 同时也改变着 PPS 的结晶形态。当 PSF 含量低时, 它插进 PPS 球晶中间, 不规则地分布 (图

3a、3b)。当 PSF 增加至一定程度,两相相互分割成几十至上百 μm 的微区,而在各自的微区中又有另一相的更小的粒子分布着(图 3c)。PSF 增加至 75% 时,PPS 的球晶逐渐失去 Maltese 十字的特征,变得不规则,并且尺寸普遍变小(图 3d)。



图 3 不同 PSF 含量的 UC-PPS/PSF 共混样品的织态结构 (PLM).
PSF 含量: a, 10%; b, 25%; c, 50%; d, 75%

PSF 与 PPS 都是主链上有苯环和硫原子的高聚物。PSF 的溶度参数为 $20.3 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 而根据基团贡献值^[9]的方法估算, PPS 的溶度参数为 $20.4 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 可见两者是非常接近的; 同样方法估算得 α -氯代萘的值为 $21 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。因此可以得到均相的 PPS/PSF 氯代萘溶液。但由于彼此的聚集态结构不同, 在溶剂挥发后及熔融结晶过程中共混物仍可出现相分离而形成多相复合体系。

图 4 是 PPS/PSF 共混体系恒温结晶的自然表面经蚀刻后的形态。当 PSF 含量较

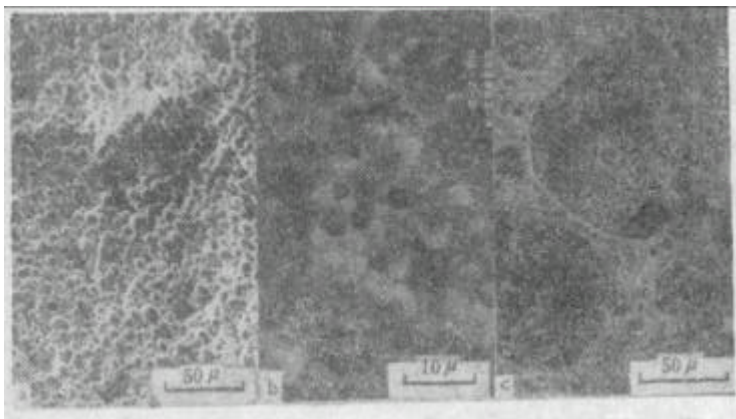


图 4 PSF/PPS 共混体系恒温结晶自然表面经 CH_2Cl_2 蚀刻后的 SEM 照片
a. PSF(10%)/UC-PPS; b. PSF(25%)/SC-PPS; c. PSF(50%)/UC-PPS

低时,样品的蚀刻深度较小,得到的是样品表层的形态。可以看到,无论是 UC-PPS (图 4a) 还是 SC-PPS (图 4b),其表面的大多数球晶都变得很小,为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 左右,比没有 PSF 存在的情况下 (图 1c, 2c) 要小得多。这可能是由于 PPS 与 PSF 之间的界面张力比 PPS 与气体之间的界面张力小得多的缘故。从图 4a、4b 的形态看,在样品表面区域的 PSF 含量是远高于样品中 PSF 的平均含量的,这可能与 PSF 的密度较小以及 PSF 的流动温度比 PPS 的结晶温度还要低有关。当 PSF 含量高时,样品的蚀刻深度较大,得到的是样品深层的形态。由于在共同溶剂中共混,PPS 和 PSF 的分子链可能因充分的扩散和纠缠而破坏 PPS 晶片结构及其完整的球晶结构。因此当用二氯甲烷蚀刻掉复合体系中的 PSF 组份时,便清晰地呈现出 PPS 微区的网络结构 (图 4c)。

参 考 文 献

- [1] 曾汉民、何国仁,中国科学, B 辑, 1983(4), 289.
- [2] 曾汉民、何国仁,高分子通讯, 1983, (1), 12.
- [3] 曾汉民、何国仁,高等学校化学学报, 1983, 4(4), 1.
- [4] Patel, G. N., in "Methods of Experimental Physics", Ed. by Fava, R. A., Academic Press, New York, Chap. 8, 1980.
- [5] Krevelen, D. W. Van., "Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure", 1976. 中译本,科学出版社出版.

THE CRYSTALLINE MORPHOLOGIES OF POLYPHENYLENE SULFIDE AND ITS BLENDS WITH POLYSULFONE

ZENG Hanmin, HE Guoren and LI Yuansheng
(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

By the use of polarized light microscopy, scanning electron microscopy and chemical or solvent etching techniques, the crystalline morphologies of polyphenylene sulfide (PPS) and its blends with polysulfone (PSF) have been studied. It was found that for the PPS resin which was cured by heating in air, the crystalline morphologies in the bulk and in the surface region may be greatly different. Etching preferentially took place in the boundary of spherulites. With the increasing of PSF portion in the blend, the texture structure of blend changed gradually, e.g. a transform from a continuous phase of PPS to a continuous phase of PSF, while the spherulite morphologies of PPS became irregular.