

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.019

热氧交联聚苯硫醚薄膜的结晶行为与表面性能

赵彬, 徐萌, 王超, 白弈青, 权慧, 卢洪超, 高达利

[中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013]

摘要: 聚苯硫醚(PPS)在热塑加工过程中易发生热氧交联,探究这种现象对PPS材料结晶行为与表面极性的影响能够有效指导高性能PPS基薄膜或复合材料的制备和应用。为此,借助非等温结晶动力学、等温结晶动力学、结晶过程原位监测与接触角和表面能分析等策略,通过设置不同交联时间,系统研究了热氧交联程度对两类具备相近熔体流动速率、不同交联能力的PPS流延薄膜结晶行为与表面性能的影响。研究结果发现,交联能力的不同将导致PPS结晶行为的显著区别,适当提升交联程度有助于在不显著降低结晶度的同时大幅提升结晶速率,而过高程度的交联将显著降低结晶速率与结晶度,交联程度的增加能够促使晶体形态由大尺寸、低密度球晶转变为小尺寸、高密度球晶结构,同时结晶温度范围先窄后宽,上述现象主要与结晶速率常数及Avrami指数的非单调变化相关。此外,热氧交联能够降低PPS表面亲水性,主要体现在薄膜对水、丙三醇接触角的增大和表面能的下降,且能够持续增高薄膜的黄色指数,表明交联时间的合理控制对PPS薄膜表面性能的调控具有一定意义。

关键词: 聚苯硫醚;流延薄膜;结晶动力学;交联;表面性能

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0162-10

Crystallization behavior and surficial properties of thermo-oxidative crosslinked polyphenylene sulfide films

ZHAO Bin, XU Meng, WANG Chao, BAI Yiqing, QUAN Hui, LU Hongchao, GAO Dali

[Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China]

Abstract: Polyphenylene sulfide (PPS) is prone to thermo-oxidative crosslinking during thermoplastic processing. Investigating the impact of this phenomenon on the crystallization behavior and surface polarity of PPS materials can effectively guide the preparation and application of high-performance PPS-based films and its composites. Therefore, the effects of crosslinking degree on crystallization behaviors and surficial properties of two types of PPS cast films with the similar melt flow rate and different crosslinking capabilities were systematically investigated, utilizing strategies including non-isothermal and isothermal crystallization kinetics, in-situ observation of crystallization process, contact angle and surface energy analysis. The research results are found that differences in crosslinking capability can lead to significant variations in crystallization behaviors. A moderate increase in crosslinking degree results in significantly enhancement of the crystallization rate without substantially reducing crystallinity, whereas excessive crosslinking significantly inhibits both the crystallization rate and crystallinity. With the increase of crosslinking degree, the crystal morphology of PPS cast films is transformed from large-sized and low-density spherulites to small-sized and high-density spherulites, while the range of the crystallization temperature narrows first and then widens. All above phenomena are primarily associated with the non-monotonic variation of crystallization rate constant and Avrami exponent. Additionally, thermo-oxidative crosslinking reduces the surface hydrophilicity of PPS, as evidenced by the increase in contact angles of water and glycerol on the film surface and the decrease in surface energy, and also continuously increases the yellow index of the films, indicating that rational control of the crosslinking time is meaningful for regulating the surficial properties of the films.

Keywords: polyphenylene sulfide ; cast film ; crystallization kinetics ; crosslinking ; surficial property

随着我国汽车工业、电子信息、航空航天及建筑行业快速发展,高端工程塑料凭借其轻量化、

高性能化等优势,逐渐呈现“以塑代钢”的趋势^[1]。半晶性工程塑料聚苯硫醚(PPS)因优异的力学性能、

通信作者: 徐萌, 博士, 研究员, 研究方向为高性能薄膜材料

收稿日期: 2026-02-21

引用格式: 赵彬, 徐萌, 王超, 等. 热氧交联聚苯硫醚薄膜的结晶行为与表面性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 162-171.

ZHAO Bin, XU Meng, WANG Chao, et al. Crystallization behavior and surficial properties of thermo-oxidative crosslinked polyphenylene sulfide films[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 162-171.

尺寸稳定性、耐高温性及耐化学腐蚀性等优势,逐渐在复合材料^[2-3]、锂电池隔膜^[4]、汽车或飞机零部件^[5-6]等领域受到广泛关注。在常见的纤维增强PPS复合材料的应用中,PPS树脂基体的力学性能及其与纤维[如碳纤维(CF)、玻璃纤维等]间的界面结合状态是决定复合材料制品性能的关键因素,而PPS树脂的力学性能又强烈依赖于其在热塑加工过程中结晶行为的精确调控。此外,由于PPS分子结构中的硫原子含有孤对电子,硫原子在高温、空气环境下易被氧原子进攻而发生分子链断裂、氧化、支化或热氧交联等化学变化^[7-9]。因此,PPS在实际加工过程中的结晶行为、热氧交联及表面性能等的变化是影响其对增强纤维浸润性、进而影响最终制品性能的直接因素,深入理解PPS在高温条件下结晶特性、交联行为与表面性能的变化,是制备高性能PPS及其复合材料的重要基础。

为此,学术界对该科学问题已有较多报道。Lou等^[8]在2013年借助非等温结晶研究了热处理时间对PPS结晶行为的影响,发现经6 h热处理后样品的结晶温度较2 h热处理样品高15 K,同时Ozawa指数由3.5降低至2.2,表明热氧交联程度的增加降低了晶粒尺寸,同时该团队证实了交联网络的“成核”效应。进一步地,Zuo等^[2]在2020年通过等温与非等温结晶研究了200 °C下不同热处理时间对PPS/玻璃纤维复合材料结晶性的影响,发现随热处理时间增加,PPS结晶度呈现先增后减趋势,在96 h时由初始的44%达到最高值56%,该团队推测交联网络会限制非晶区分子链的运动,而过长的热处理导致分子链严重降解,显著改变非晶区的堆积结构,从而影响结晶行为。除本征PPS外,Yin等^[10]在2024年研究了酸处理PPS在长时间热处理后的结晶与交联特性,该团队发现其结晶温度随处理时间增加而下降,而结晶速率随时间的变化呈复杂的非单调关系,明显区别于未处理PPS,这主要源自酸性端基。同时该团队证实了熔体记忆效益对成核的贡献,并指出PPS等温结晶过程受成核密度增加与晶体生长速率下降间的相互竞争,导致其等温结晶速率随交联时间的增加呈现复杂的非单调变化规律。

在实际应用中,不同类型的PPS的交联行为不尽相同,而现有研究主要集中于单一PPS树脂或特定复合材料体系,缺乏面向不同交联能力商品原料

的对比研究,以及交联程度对结晶行为与表面性能之间关联的深入理解,这限制了在实际用途中PPS种类与加工工艺的合理选取。为此,本文选取两种具有不同交联能力的PPS原料,系统揭示了热氧交联程度对其流延薄膜的结晶行为与表面性能的协同影响机制,为高端制品树脂种类与加工条件的精准选取提供了更直接的指导规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS:PPS-A,粒料,熔体流动速率(MFR)为225 g/10 min (320 °C, 5 kg),浙江新和成股份有限公司; PPS-B,粒料,MFR为230 g/10 min (320 °C, 5 kg),山东滨化集团股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

多层共挤流延机:GWP35/40,南通金韦尔智能装备有限公司;

热压机:LP20-B,瑞典拉布泰克工程有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000,美国珀金埃尔默股份有限公司;

偏光显微镜:BX51,日本奥林巴斯株式会社;

平板流变仪:MCR302,奥地利安东帕有限公司;

接触角测试仪:Theta Lite,瑞典百欧林科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:INVENIO S,布鲁克(北京)科技有限公司;

MFR测试仪:MP600,天氏欧森测试设备(上海)有限公司。

1.3 PPS流延薄膜的制备与热氧交联

流延薄膜的制备:将PPS-A、PPS-B粒料分别于流延设备中熔融挤出成型,获得膜厚约为150 μm的PPS流延膜,加工温度为250~320 °C,冷却辊温度为20~50 °C。

热氧交联:将PPS-A、PPS-B的单层流延薄膜置于热压机中,在空气环境中于330 °C和15 MPa的压力下分别热压10、20、40、60 min,随设备冷却至室温后获得热氧交联PPS薄膜,分别命名为A-10、A-20、A-40、A-60及B-10、B-20、B-40、B-60,未交联薄膜分别命名为A-0与B-0。

1.4 测试与表征

1.4.1 MFR测试

按照GB/T 3682.1-2018进行测试,测试温度为320 °C,载荷5 kg。

1.4.2 流变性能测试

将厚度 2 mm、直径 25 mm 的圆形片材置于平板流变仪中进行时间扫描,获取黏度随时间变化曲线,测试温度 330 °C,空气氛围。

1.4.3 FTIR 测试

将粒料样品在 280~300 °C 下热压为薄片作为测试样品,流延膜与交联膜则直接测试;采用衰减全反射模式,测试波数范围 4 000~400 cm⁻¹,扫描次数为 16 次。

1.4.4 DSC 测试

非等温结晶:取 5 mg 左右样品于坩埚中,首先以 20 °C/min 升高至 350 °C 并恒温 5 min,而后以 10 °C/min 降温至 50 °C 获取结晶曲线,最后以 10 °C/min 升温至 350 °C 获取熔融曲线。

等温结晶:第一步同上,而后以 100 °C/min 快速降温至选定的等温结晶温度,恒温 30 min,最后以 40 °C/min 的速率降至室温。

1.4.5 偏光显微镜表征

取薄膜样品于载玻片上,放置盖玻片,先以 20 °C/min 升温速率升温至 350 °C 并恒温 5 min,再以 20 °C/min 速率降温至 260 °C,而后以 5 °C/min 降温至 200 °C,其间记录非等温结晶过程,最后以 20 °C/min 降至室温。总放大倍数为 500 倍,采用偏光模式。

1.4.6 接触角测试

将充分干燥的样品置于样品台,以“坐滴法”模式分别测试水、丙三醇在薄膜上停留 10 s 后的接触角,并以 Wu 模型^[11][公式(1)至公式(3)]计算表面能。

$$\gamma_w(1 + \cos \theta_w) = \frac{4\gamma_w^d \gamma_w^p}{\gamma_w^d + \gamma_w^p} + \frac{4\gamma_w^p \gamma_w^p}{\gamma_w^p + \gamma_w^p} \quad (1)$$

$$\gamma_g(1 + \cos \theta_g) = \frac{4\gamma_g^d \gamma_g^p}{\gamma_g^d + \gamma_g^p} + \frac{4\gamma_g^p \gamma_g^p}{\gamma_g^p + \gamma_g^p} \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

式中: γ 、 θ 分别表示表面能与接触角;上标 d 、 p 分别表示色散与极性分量;下标 w 、 g 分别表示水和丙三醇;不带下标的 γ 表示 PPS 薄膜的表面能。

2 结果与讨论

2.1 PPS 薄膜的热氧交联

如前所述,PPS 在高温、空气环境下易发生热氧交联(图 1a)^[7-9]。为评估两种 PPS 的交联能力,首先借助平板流变仪对 PPS-A 与 PPS-B 的片材于 330 °C、空气环境中持续剪切,结果如图 1b 所示,随剪切时间的增加,二者复数黏度逐渐上升,这是聚合物在高温、氧气环境下形成交联网络的直接证据。此外,相较于 PPS-A,PPS-B 复数黏度的增加更为缓慢,表明 PPS-B 的交联能力低于 PPS-A^[12],即在相同处理时间下,PPS-B 的交联程度更低。由于两种 PPS 具有十分接近的 MFR 与熔融结晶行为(图 1c),推测该差异性主要可归因于助剂体系的不同^[2,13-14]。

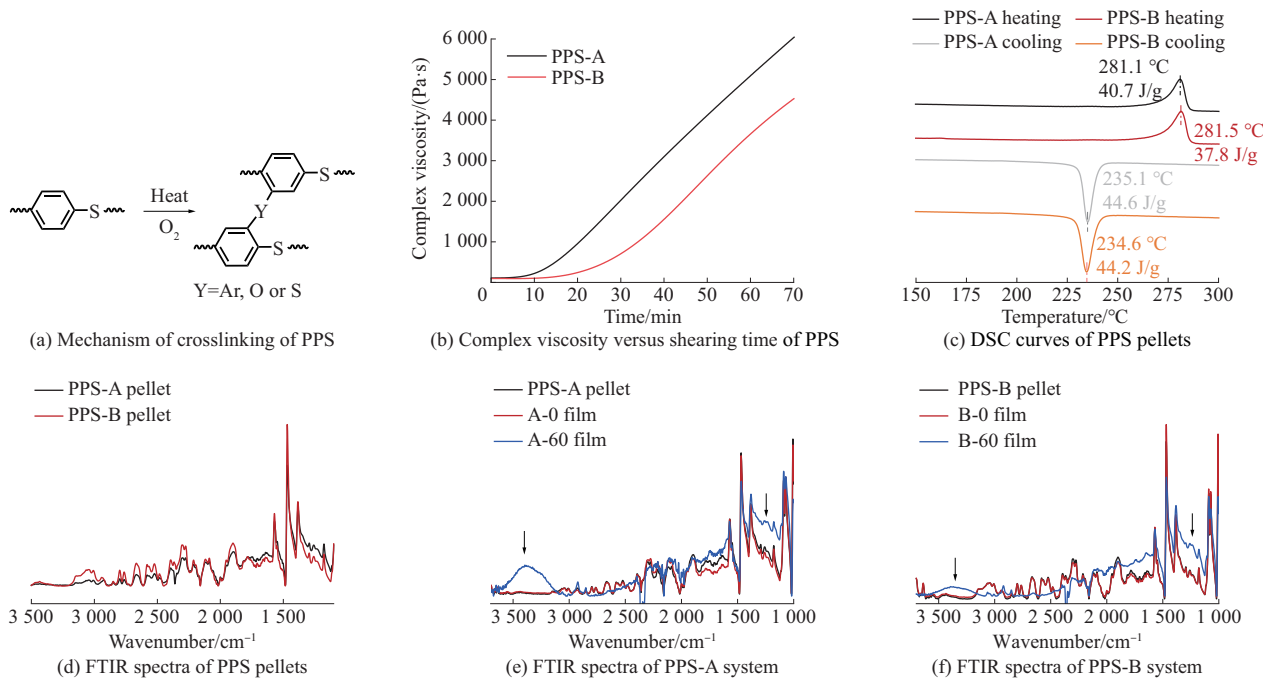


图 1 PPS 的热氧交联与基本理化性质

Fig. 1 Thermo-oxidative crosslinking and primary physicochemical properties of PPS films

该观点可通过二者的FTIR谱图得到印证(图1d), PPS-B在 $3\,065\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显高于PPS-A,该特征峰无法归属于PPS骨架,因此推测其可能源自合成过程中引入的助剂。

基于此,后续详细研究PPS-A、PPS-B流延薄膜在热压交联10、20、40、60 min后的结晶行为与表面性能,该过程主要模拟PPS流延膜的后加工过程,如纤维增强复合材料成型等过程。由于复合材料体系复杂,本研究以PPS流延膜为简化模型,聚焦树脂基体自身的热氧交联行为。如图1e和图1f所示,在高

速流延成型过程中,两种PPS均未发生明显的热氧交联,薄膜与原料的FTIR谱图接近重叠。热氧交联主要发生于流延成型后的热压过程,交联60 min后,无论A-60或B-60,其在 $3\,396\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,265\text{ cm}^{-1}$ 处均出现宽且高强度吸收峰,证实氧化产物的产生,且B-60交联程度低于A-60。

2.2 PPS薄膜的非等温结晶动力学

非等温结晶动力学研究是最贴近实际热塑加工过程的研究方法,PPS薄膜的非等温结晶行为如图2所示。

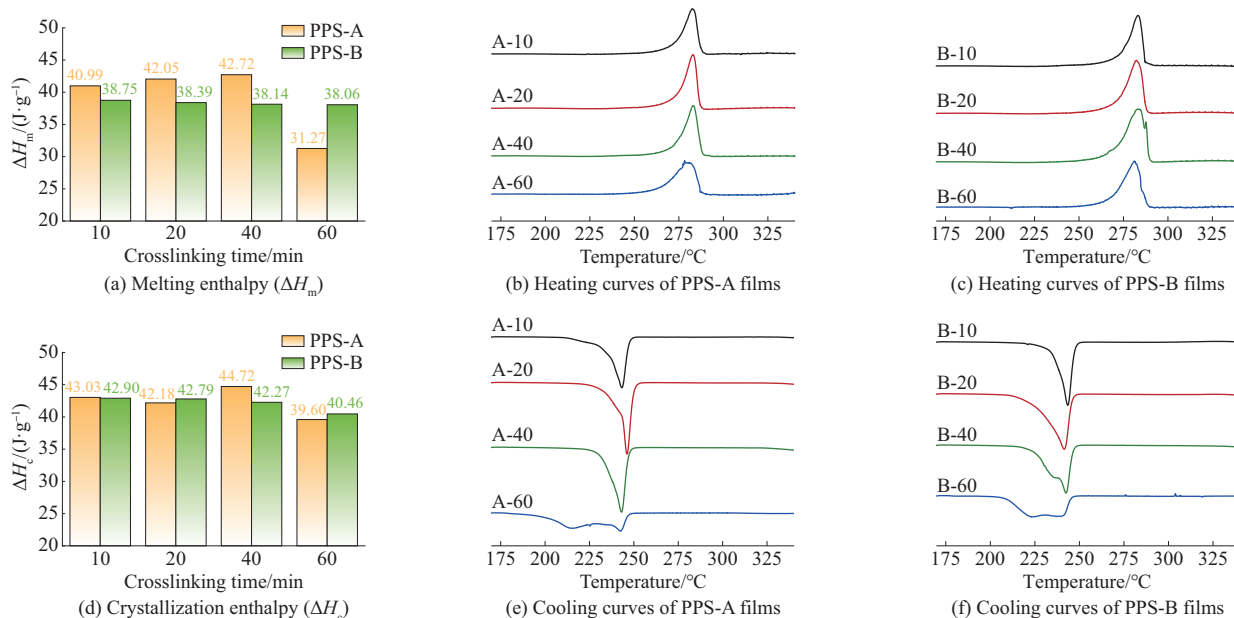


图2 PPS薄膜的非等温结晶行为

Fig. 2 Non-isothermal crystallization behaviors of PPS films.

对于熔融过程,PPS-A系列薄膜的熔融焓随交联时间的增加,呈现出先轻微上升,后急剧下降的趋势,而PPS-B系列薄膜的熔融焓随交联时间的增加几乎恒定,均在 $38\sim 39\text{ J/g}$ 范围内。此外,交联热处理并未明显改变PPS-A、PPS-B系列薄膜的熔点,均在 $283\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

对于结晶过程,当交联时间在40 min以内时,PPS-A、PPS-B的结晶温度、结晶焓均未显著变化,而当交联时间达到60 min时,即交联程度最高时,A-60与B-60的结晶焓均明显下降,结晶度降低,结晶温度范围变宽,结晶峰出现双峰现象,A-60结晶峰对应温度分别为 $243\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $214\text{ }^{\circ}\text{C}$,B-60结晶峰对应温度分别为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $223\text{ }^{\circ}\text{C}$,更高的结晶峰温度与交联40 min以内薄膜的结晶温度接近。树脂基体结晶性的下降可能会导致基于其制备的复合材料的力学性能下降^[15]。进一步地,取 $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为温度

零点(即 T_0),通过公式(4)和公式(5)计算了PPS-A、PPS-B在不同时间下的相对结晶度^[7-8]。

$$X_c(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT} \quad (4)$$

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (5)$$

式中: $X_c(T)$ 表示温度为 T 时的相对结晶度; H_c 表示结晶焓; φ 表示降温速率; T_∞ 表示完全结晶时的温度; t 表示结晶时间。

取相对结晶度达到50%时的时间点为半结晶时间 $t_{1/2}$,用于表示结晶速率, $t_{1/2}$ 越长,结晶速率越低,最终所得结果如图3所示。交联能力较强的PPS-A薄膜的结晶速率随交联时间的增加而先轻微上升,而后大幅下降,尤其对于高交联程度薄膜A-60;而

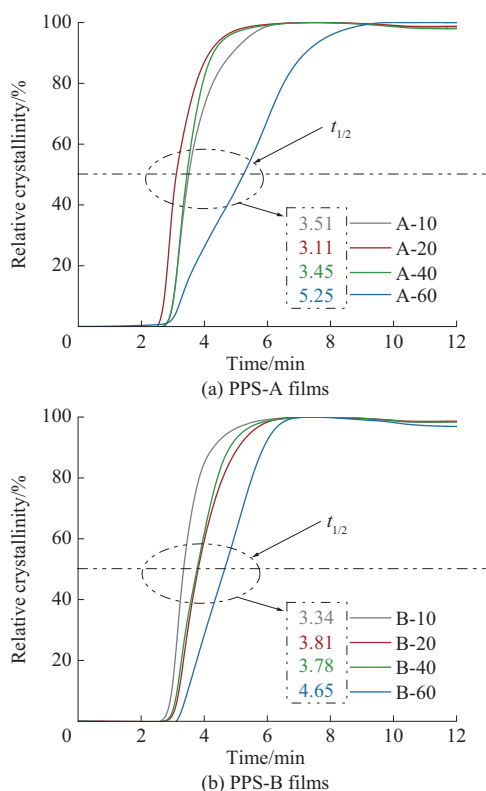


图3 PPS薄膜的非等温结晶动力学分析曲线

Fig. 3 Analytical curves of non-isothermal crystallization kinetics of PPS films

PPS-B薄膜的结晶速率随着交联时间的增加呈现单调下降的趋势,同样在最高交联程度时结晶速率达到最低。更重要的是,当交联时间为20~40 min时,具有

更高交联程度的PPS-A薄膜的结晶速率反而高于PPS-B薄膜,而当交联时间达到60 min后,A-60的结晶速率则明显低于B-60。这表明,适当提升交联程度,反而有助于提升结晶速率,这与A-20、A-40的熔融焓略高于A-10相符,而过高的交联程度无论对结晶速率还是结晶度,均是不利的。

2.3 PPS薄膜的等温结晶动力学

等温结晶动力学分析有助于更深入解析聚合物成核、结晶的动力学过程,PPS薄膜的等温结晶行为如图4所示。选取合适的等温结晶温度是获得高可信度等温结晶动力学行为的关键,这是因为,若等温结晶温度较高,结晶十分缓慢,可能导致结晶不完全,反之当等温结晶温度较低时,结晶速率较快,聚合物可能会在降低至该目标温度的过程中发生部分结晶,同样不利于等温结晶动力学研究的完整性。为此,首先选取交联程度适中的A-10进行不同温度下等温结晶行为的研究,如图4a、图4d所示,在等温结晶温度由240 °C提高至255 °C过程中,热流-时间曲线峰值对应的时间,即结晶速率最快的时间逐渐增加,表明结晶速率逐渐下降,而结晶焓呈现先增后降趋势,在250 °C时达到最高的41.6 J/g,因此认为250 °C是A-10薄膜最佳的等温结晶温度。为平行对比,后续对所有薄膜均进行250 °C等温结晶处理,结果如图4b和图4c、图4e和图4f所示。无

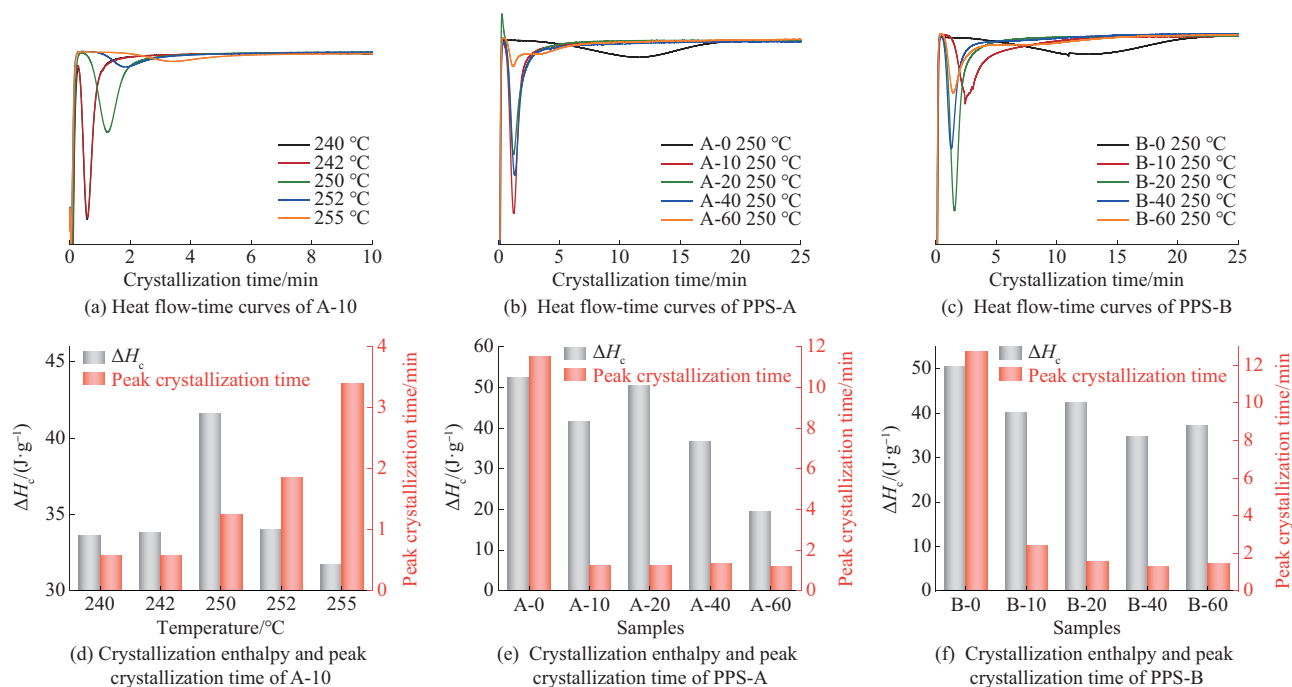


图4 PPS薄膜的等温结晶行为

Fig. 4 Isothermal crystallization behaviors of PPS films

论 PPS-A 或 PPS-B, 相较于未交联薄膜, 交联薄膜的结晶峰值对应时间可由 11.5、12.7 min 降低至 3 min 以内, 表明热氧交联大幅促进了结晶过程; 而交联薄膜的结晶焓低于未交联薄膜, 且长时间交联对结晶焓的降低更明显, 如 40、60 min, 这一现象在 PPS-A 体系中更显著。与非等温结晶类似, 通过公式(4)和公式(5)获取其相对结晶度随时间的变化曲线与半结晶时间 $t_{1/2}$, 如图 5 所示。随交联时间由 0 min 逐渐增加至 60 min, 两种 PPS 的 $t_{1/2}$ 经历先大幅下降后逐渐上升过程, 表明结晶速率随交联程度的增加先大幅提升而后逐渐下降。此外, 在相同交联时间下 (除 60 min 外), PPS-B 的结晶速率均低于交联能力更强的 PPS-A 体系。这一现象与非等温结晶动力学分析结果相似, 适度的交联有助于在轻微降低结晶度的同时促使 PPS 薄膜快速结晶, 而交联程度的继续升高将显著降低薄膜的结晶度与结晶速率。

进一步地, 以 Avrami 方程^[16-17] [公式(6)] 深入分析 PPS 薄膜的等温结晶动力学。

$$X_t = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

式中: X_t 表示时间为 t 时的相对结晶度; K 表示结晶速率常数; n 为 Avrami 指数, 用于表示成核机理与晶体生长机制。

基于公式(6), 以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 取线性区的斜率与截距即可得到 n 与 $\ln K$, 如图 6 所

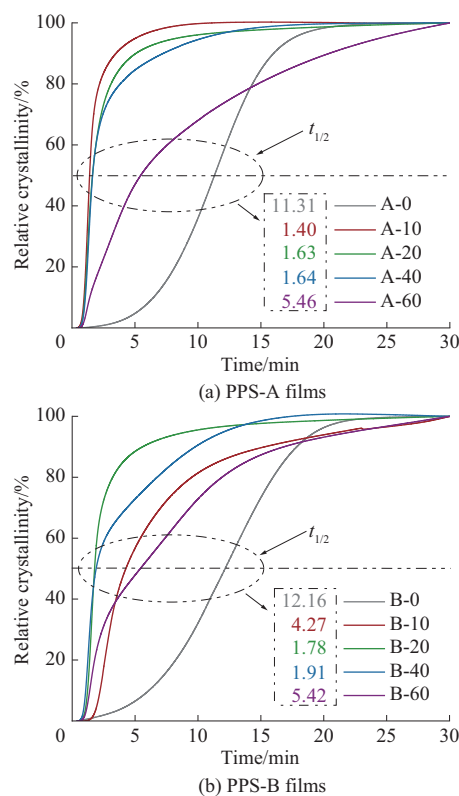


图 5 PPS 薄膜的等温结晶动力学分析曲线

示, 所有薄膜样品的 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 的曲线在最初阶段斜率较大, 但持续时间较短, 主要可归属为 PPS 的成核过程, 而后表现为近似线性区, 该区域主要表示聚合物前期结晶过程, 此时晶体间的

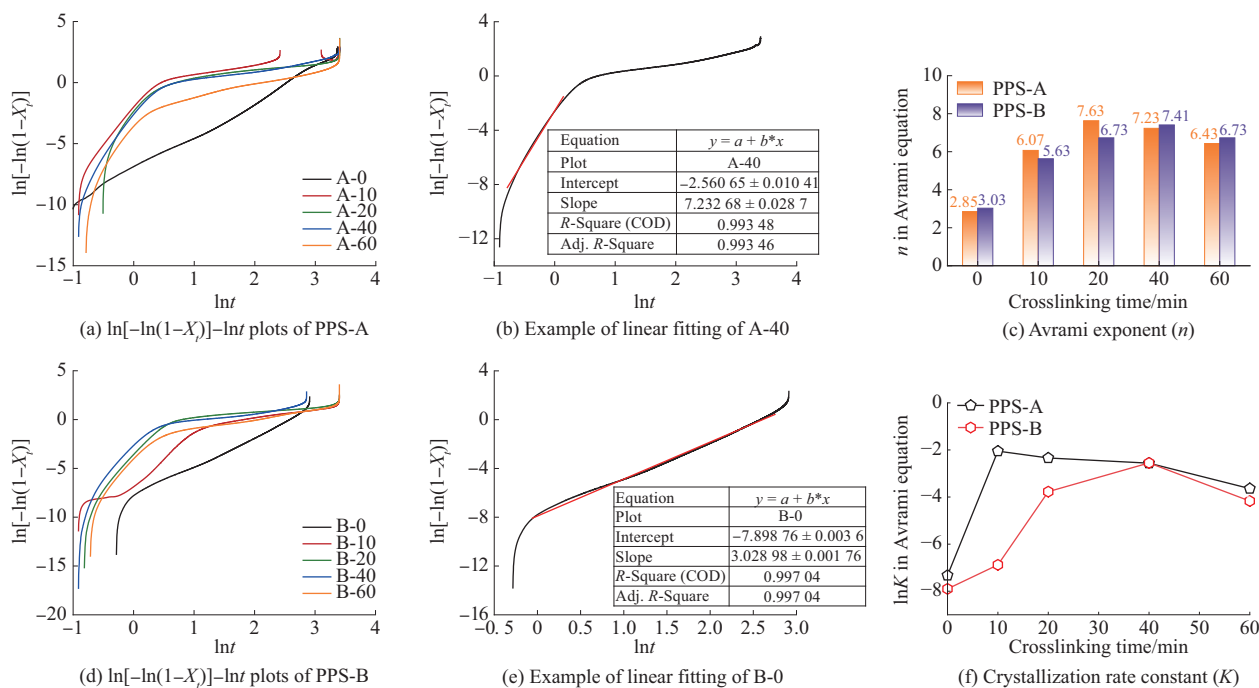


图 6 PPS 薄膜等温结晶动力学的 Avrami 理论分析

Fig. 6 Avrami theoretical analysis of isothermal crystallization kinetics of PPS film

碰撞与干扰程度较低,符合 Avrami 方程的物理意义,因此选取该区域进行等温结晶动力学的进一步研究。而随结晶过程的继续推进,该曲线逐渐偏离线性区域,表明晶体之间开始发生碰撞,此时已逐渐偏离 Avrami 理论^[18-19]。根据图 6c,薄膜经热氧处理后,Avrami 指数 n 逐渐由未交联薄膜的 2.85、3.30 提升至 5 以上,且随交联时间的增加表现出先增加后轻微减小趋势,表示晶体尺寸与结晶机制的显著改变。此外,根据图 6f,薄膜的 $\ln K$,即结晶速率常数随交联时间增加同样呈现先大幅上升而后逐渐下降趋势,这与等温结晶、非等温结晶动力学分析结果均相符。

2.4 PPS 非等温结晶过程的原位监测

为深入理解 PPS 的成核、结晶过程,以变温偏光显微镜原位监测 PPS 薄膜的非等温结晶过程,结果如图 7、图 8 和图 9 所示。未交联的 A-0 与 B-0 薄膜的起始结晶温度分别为 246 °C 与 247 °C,并分别在 215 °C 与 219 °C 完成结晶,结晶过程相对缓慢,成核温度显著低于交联薄膜,且两种未交联的 PPS 薄膜结晶行为相似,这与非等温结晶动力学分析结果相符。如图 8 和图 9 所示,当未交联薄膜降温至 240 °C 时,球晶彼此孤立且缓慢生长,球晶间相互干扰程度较低,而继续降温至 230 °C 时,球晶之间开始发生明显交叠,结晶动力学逐渐偏离 Avrami 理论。对于

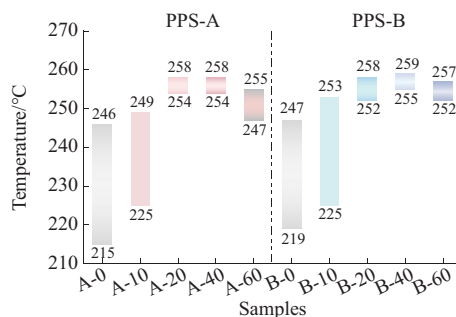


图 7 PPS 薄膜的结晶温度区间

Fig. 7 Crystallization temperature ranges of PPS films

交联薄膜,PPS-A 与 PPS-B 体系的规律相似,随交联时间的增加,薄膜起始结晶温度逐渐由 250 °C 左右升高至 258 °C 左右,而后缓慢降低至 255 °C 左右,且结晶温度范围经历了由 25 °C 左右大幅降低至 5 °C 左右,而后缓慢提升至 5~10 °C 的历程。这一结果与上述非等温结晶动力学相符,即随交联程度提升,薄膜的结晶能力先大幅提高、后逐渐下降。此外,由于结晶能力更优,在相同温度下,A-10 与 B-10 的晶核密度与晶体尺寸分别高于未交联的 A-0 与 B-0 薄膜。交联时间超过 20 min 的薄膜在结晶过程中倾向于形成更高密度、更小尺度的球晶,该球晶生长速度极快,在极窄温度区间内即相互交叠并完成结晶(图 8 和图 9),推测该现象与高交联程度的薄膜(交联 20~60 min)的 Avrami 指数 n 明显高于低程度、未交联薄膜(交联时间 10、0 min)的现象相关。

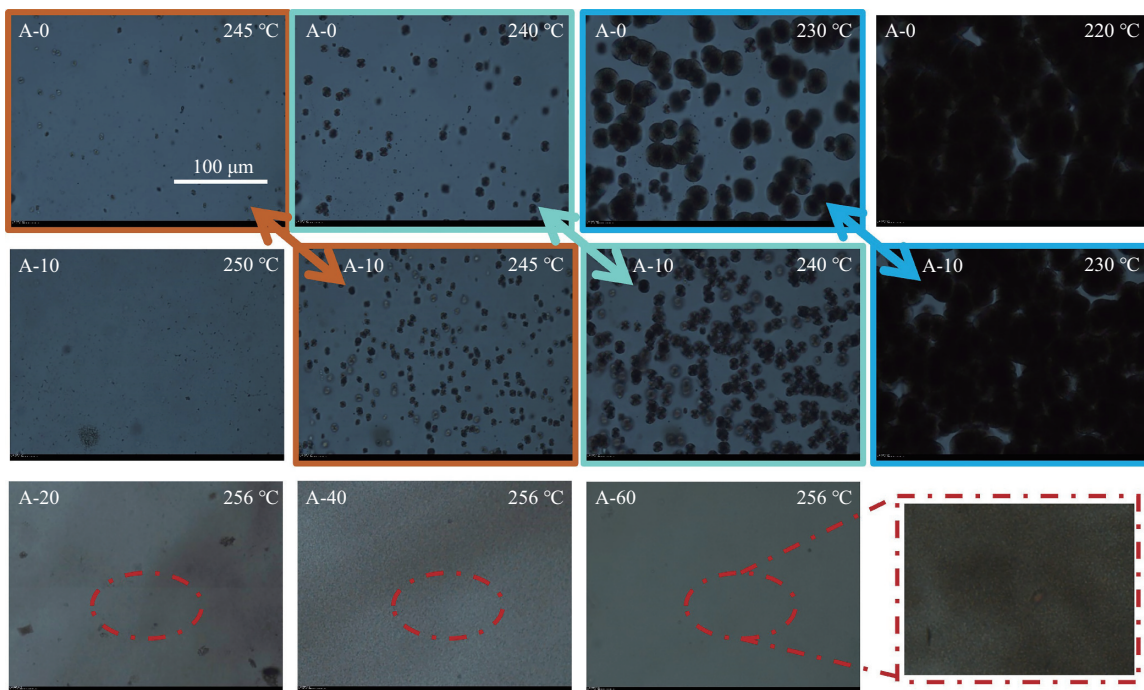


图 8 不同交联程度的 PPS-A 薄膜的结晶过程偏光显微镜照片

Fig. 8 Polarizing microscope images of crystallization process of PPS-A films with different degrees of crosslinking.

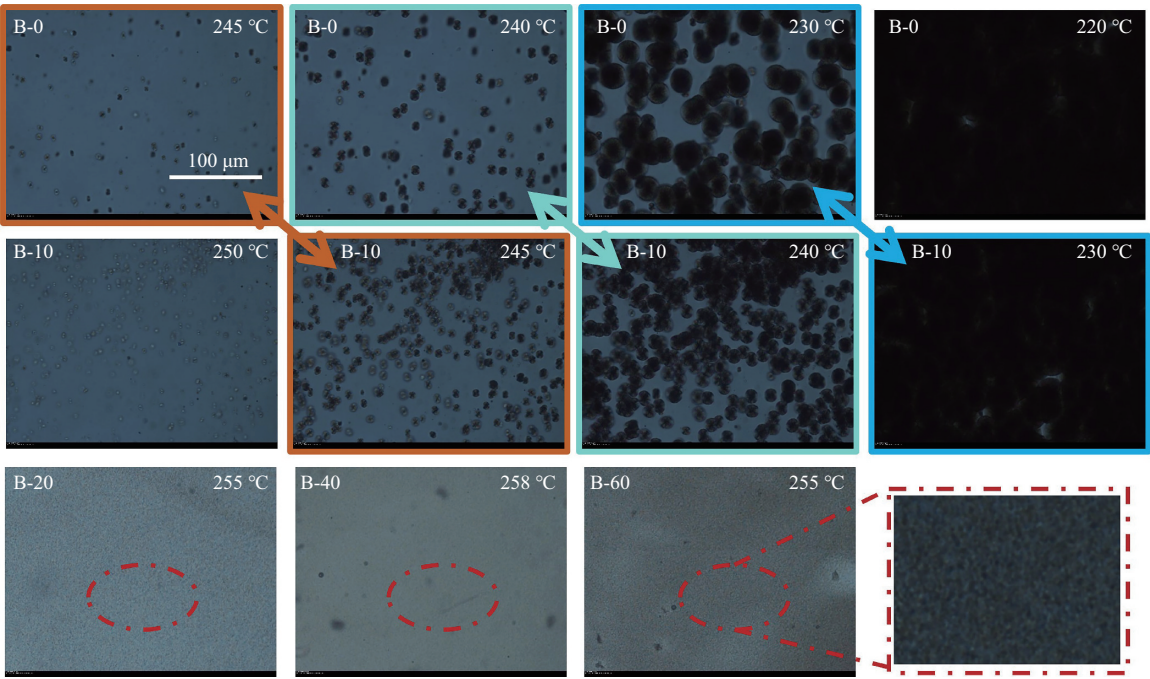


图9 不同交联程度的PPS-B薄膜的结晶过程偏光显微镜照片

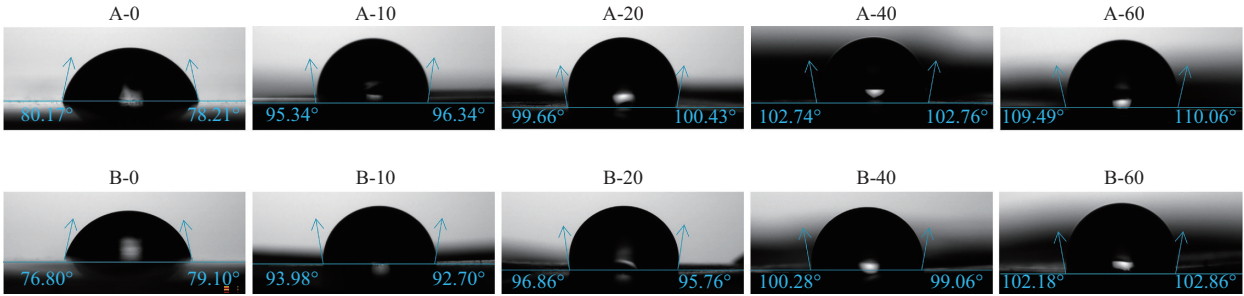
Fig. 9 Polarizing microscope images of crystallization process of PPS-B films with different crosslinking degrees

2.5 交联PPS的表面性能

除结晶行为外,PPS薄膜的表面极性也是其在加工及使用过程中的关键指标之一。例如,在PPS/CF复合材料中,PPS与CF之间表面能的匹配有助于促使CF在PPS基体中均匀分散,并形成物理机械互锁,从而获得高性能复合材料。为此,以接触角测试仪研究了交联、未交联PPS-A、PPS-B薄膜表面

的水和丙三醇接触角,并计算表面能,结果如图10所示。

未交联的PPS流延薄膜表现出一定的亲水性,A-0与B-0的水接触角均约为80°。随热氧交联时间的增加,无论PPS-A或PPS-B体系,水接触角均呈现逐渐上升趋势,其中A-60水接触角最高达到110°左右,表明薄膜经交联后表面亲水性下降,而相比



(a) Drop shapes and contact angles of water on PPS-A and PPS-B films with various crosslinking degrees

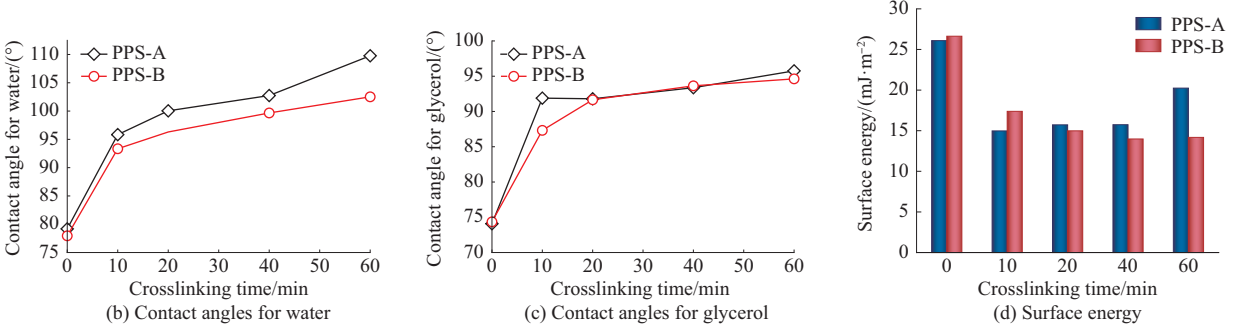


图10 PPS薄膜的表面性能

Fig. 10 Surficial properties of PPS films.

于PPS-A体系,PPS-B体系交联薄膜的亲水性在相同交联时间下略优于PPS-A,B-60的水接触角为 102° 左右,明显低于B-60。类似地,随交联程度增加,薄膜对丙三醇的接触角也呈现上升趋势,且PPS-B交联薄膜接触角的上升同样更为缓慢。表面能计算结果如图10d所示,相较未交联薄膜,交联薄膜均表现出相对更低的表面能,推测其主要原因在于交联限制了分子链的运动,进而降低了对水、丙三醇等溶剂分子的亲和力。该结果证实,在服务于高性能复合材料的制备工艺设计中,精准地控制交联程度是必要的。

此外,工程塑料被氧化后一般会出现发黄现象,即黄色指数上升,这一现象能够直接影响制件的外观属性。为此,测试了PPS交联薄膜的黄色指数,如图11所示。两种PPS交联薄膜的黄色指数均高于未交联薄膜,且随交联时间增加,黄色指数单调增加,这是PPS在热氧交联过程中产生的大量生色基团导致的^[20]。相较于PPS-A,由于PPS-B交联能力更弱,因此该薄膜在相同交联时间下的黄色指数更低。

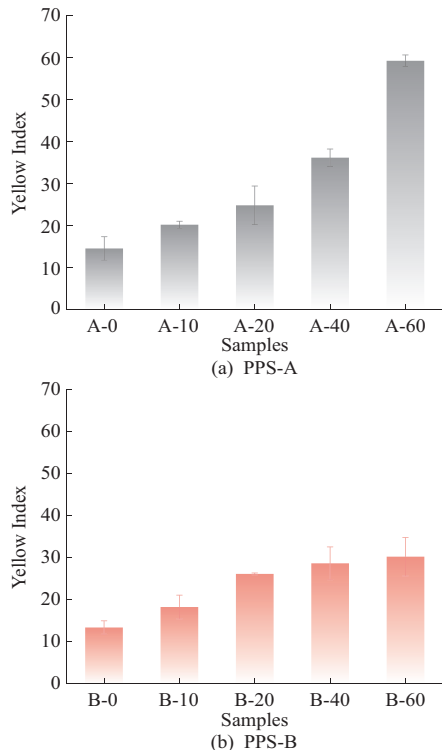


图11 PPS薄膜的黄色指数

Fig. 11 Yellow index of PPS films

2.6 总结分析

综合上述结果,总结分析如下。

首先,基于复数黏度随时间的增长速度的对比,相较于PPS-A体系,PPS-B体系在相同交联时间下的交联程度更低,其结晶度、结晶动力学与表面性能等的变化幅度更为缓和,可主要归因于交联能力对结晶行为的影响。

其次,等温结晶、非等温结晶动力学及结晶过程的原位监测结果均证实,无论PPS-A或PPS-B体系,轻度交联均有助于大幅提升结晶速率,主要表现为结晶速率常数 K 的提高、半结晶时间 $t_{1/2}$ 与热流-时间曲线峰值对应时间显著下降,薄膜能够在更高温度下实现结晶,且结晶温度区间更窄,这与Zuo等^[2]、Wang等^[21]的研究相符,主要原因在于熔体记忆效应与交联网络的成核剂作用^[10,21]:交联网络在熔融后,大分子链在未受到明显剪切作用的情况下难以在短时间内松弛,因此其相对位置仍保持在有序堆积位置附近,且交联网络能够充当“成核剂”,交联速率得以显著上升;而随着交联程度的持续提高,由于分子链的运动及有序堆积过程被交联网络所限制,结晶速率与结晶度均发生下降,尤其对于B-60及A-60薄膜。

第三,在PPS-A与PPS-B体系中,高交联程度的薄膜在结晶过程中倾向于形成小尺寸、高密度的球晶结构,结晶过程能够在短期内完成。该现象同样可归因于交联网络的成核作用^[8,10],成核位点数量的增加降低了球晶尺寸,这也与高交联程度薄膜具有较高Avrami指数 n 相符,此时晶体无需生长至较大尺寸即可完成相互交叠碰撞并完成结晶,同时 $\ln[-\ln(1 - X_t)] - \ln t$ 曲线也逐渐偏离Avrami理论^[18-19]。

第四,PPS薄膜经交联后,表面能与亲水性反而下降,尽管热氧交联过程会增加含氧极性基团的含量,但是交联网络的存在可能阻碍极性片段对水的接触,进而降低其表面能。类似地,Künzel-Tenner等^[22]研究发现,将磺化聚苯撑热氧交联能够明显降低其亲水性与水溶性。

最后,PPS经热氧交联后,薄膜的黄色指数升高,主要是PPS被氧化后产生生色团导致,表明制件颜色也需通过交联程度调控。

3 结论

(1)选取不同交联能力的两种PPS薄膜进行不同程度热氧交联,借助非等温与等温结晶动力学、非等温结晶的原位监测、表面性能分析等研究手段,深入解析交联程度对聚合物薄膜结构性能的影响。

响规律,发现PPS薄膜交联能力的不同将对其结晶行为与表面性能造成一定程度的影响。

(2)轻度的热氧交联能够在不显著降低结晶度的同时,大幅提高结晶速率,而过高程度的交联会同时降低结晶速率与结晶度;此外,随热氧交联程度的提升,薄膜结晶形态逐渐由大尺寸、低密度球晶转变为小尺寸、高密度球晶结构。

(3)随热氧交联程度提升,PPS薄膜逐渐由亲水转变为疏水状态,其亲水性与表面能总体呈降低趋势,表明该薄膜的表面能可通过交联时间进行调控。

(4)随热氧交联程度提升,PPS薄膜的黄色指数逐渐升高。

参考文献

- [1] 伍立军,宋燕,卫星,等.轻量化设计理念下汽车配件的以塑代钢应用分析[J].聚酯工业,2024,37(6):78–81.
WU Lijun, SONG Yan, WEI Xing, et al. Analysis of the application of plastic instead of steel in automotive parts under the concept of lightweight design[J]. Polyester Industry, 2024, 37(6):78–81.
- [2] ZUO P Y, TCHARKHTCHI A, SHIRINBAYAN M, et al. Effect of thermal aging on crystallization behaviors and dynamic mechanical properties of glass fiber reinforced polyphenylene sulfide (PPS/GF) composites[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(3). DOI: 10.1007/s10965-020-02051-2.
- [3] REN Y, LI Z Y, LI X G, et al. The influence of thermal parameters on the self-nucleation behavior of polyphenylene sulfide (PPS) during secondary thermoforming[J]. Materials, 2024, 17(4). DOI: 10.3390/ma17040890.
- [4] WANG Y F, HUO X Y, PENG M, et al. Superhydrophilic polyphenylene sulfide membrane with enhanced ion transfer for alkaline water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 65:872–880.
- [5] 王志伟,何志勇,贾凤,等.聚苯硫醚的研究进展及应用[J].能源化工,2025,46(4):9–14.
WANG Zhiwei, HE Zhiyong, JIA Feng, et al. Research progress and application of polyphenylene sulfide[J]. Energy Chemical Industry, 2025, 46(4):9–14.
- [6] 周贵阳,吕林君,胡建香,等.聚苯硫醚的改性方法及其在高性能材料中的应用[J].化工管理,2024(31):140–143.
ZHOU Guiyang, LYU Linjun, HU Jianxiang, et al. Modification methods of polyphenylene sulfide and its application in high-performance materials[J]. Chemical Enterprise Management, 2024 (31):140–143.
- [7] LEE S, KIM D-H, PARK J H, et al. Effect of curing poly(p-phenylene sulfide) on thermal properties and crystalline morphologies[J]. Advances in Chemical Engineering and Science, 2013, 3(2): 145–149.
- [8] LOU F L, XU Y, PANG H, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(phenylene sulfide) with low crosslinking levels[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(3):462–470.
- [9] HAWKINS R T. Chemistry of the cure of poly(p-phenylene sulfide)[J]. Macromolecules, 1976, 9(2):189–194.
- [10] YIN H, ZHAO X L, CHEN Z R, et al. Solid cure of poly(phenylene sulfide): Competition between increasing nucleation density and decreasing growth rate[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(5):2 487–2 495.
- [11] WU S H. Calculation of interfacial tension in polymer systems[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1971, 34 (1):19–30.
- [12] MANI S, CASSAGNAU P, BOUSMINA M, et al. Cross-linking control of pdms rubber at high temperatures using tempo nitroxide [J]. Macromolecules, 2009, 42(21):8 460–8 467.
- [13] DESLAURIERS P J, GEIBEL J F, DAS P K. Aspects of poly(p-phenylene sulfide) degradation and stabilization. Part 1. Influence of polymer end groups on exposure induced coloration[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1997, 247(1):45–59.
- [14] CAI W L, YOU J, WANG W, et al. Double-hindered phenolic SiO₂ composites with excellent oxidation resistance and thermal stability for enhanced thermal oxidation stability of PPS[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487. DOI: 10.1016/j.cej.2024.150662.
- [15] LEE P C, HONG S H, PARK J, et al. Effect of accelerated thermal aging on the mechanical performance of polyphenylene sulfide/glass fiber composites for capacitor housing[J]. Polymer Testing, 2025, 151. DOI:10.1016/j.polymertesting.2025.108962.
- [16] AVRAMI M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei[J]. The Journal of Chemical Physics, 1940, 8(2):212–224.
- [17] 赵世坤,娄硕,徐毅辉,等.柔性支化聚酰胺6的制备及其非等温结晶动力学[J].工程塑料应用,2025,53(9):187–196.
ZHAO Shikun, LOU Shuo, XU Yihui, et al. Preparation of flexible and branched polyamide 6 and its non-isothermal crystallization kinetics[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 187–196.
- [18] NIKOLAKAKIS I, KACHRIMANIS K. Crystallization kinetics of orthorhombic paracetamol from supercooled melts studied by non-isothermal DSC[J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2017, 43(2):257–263.
- [19] PÉREZ-CÁRDENAS F C. The irrelevance of phantom nuclei in crystallization kinetics: An integral equation approach[J]. Journal of Non-Crystalline Solids: X, 2019, 1. DOI:10.1016/j.nocx.2018.100002.
- [20] IVANOV V B, SOLINA E V, USACHEV S V. General regularities and features of photodegradation of polyphenylene sulfide modified by ethylene and glycidyl-methacrylate copolymer[J]. Polymer Science, Series D, 2022, 15(3):472–478.
- [21] WANG L, YU H T, CHI Y, et al. Influence of thermal cross-linking temperature on the crystallization behavior of poly(phenylene sulfide)[J]. Advances in Polymer Technology, 2015, 34(3). DOI:10.1002/adv.21498.
- [22] KÜNZEL-TENNER A, KIRSCH C, DOLYNCHUK O, et al. Proton-conducting membranes from polyphenylenes containing Armstrong's acid[J]. Macromolecules, 2024, 57(3):1 238–1 247.