

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.011

热处理对 PPS 结晶度的影响分析^{*}

纪朝辉,周雪霖,刘延宽

(中国民航大学天津市民用航空器适航与维修重点实验室,天津 300300)

摘要: 利用差示扫描量热仪研究了不同温度热处理对聚苯硫醚 (PPS) 树脂的结晶度影响。结果表明,在玻璃化转变温度与熔融温度之间, PPS 树脂的结晶度随热处理温度的升高呈先增大、后稳定、再减小的趋势,相对结晶度最大值为 65.36%,最小值为 46.14%。这是由于 PPS 分子活性、分子链的热氧交联反应随热处理温度的不同具有不同的表现形式,这些因素会直接影响 PPS 聚合物的晶核形成和晶体生长,进而影响 PPS 的结晶度。

关键词: 聚苯硫醚; 结晶度; 热处理; 交联反应

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0055-04

Analysis on Effect of Heat Treatment on Crystallinity of PPS

Ji Zhaohui, Zhou Xuelin, Liu Yankuan

(Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract : The effects of different heat treatment temperatures on the crystallinity of polyphenylene sulfide (PPS) resin were investigated by differential scanning calorimetry. The results show that between the glass transition temperature and the melting temperature, the crystallinity of PPS resin increase first then stabilize and at last decrease with the increase of heat treatment temperature. The maximum value of relative crystallinity is 65.36% and the minimum is 46.14%. This is due to the different manifestations of the activity and thermal oxygen crosslinking reaction of PPS molecule chains with different heat treatment temperature. These factors will affect the PPS polymer nucleation and crystal growth, thereby affecting the crystallinity.

Keywords : polyphenylene sulfide ; crystallinity ; heat treatment ; crosslinking reaction

聚苯硫醚 (PPS) 是具有由对位苯环和硫原子组成的具有对称刚性主链的半结晶热塑性材料^[1-2]。PPS 的玻璃化转变温度 (T_g) 约为 90℃, 熔融温度 (T_m) 为 285℃左右^[3]。PPS 具有优异的物理化学性能,如高温稳定性、阻燃性、耐化学腐蚀性、抗老化性、高硬度和刚性以及良好摩擦性能^[2]。由于 PPS 熔体黏度低 (约 200 Pa·s), PPS 热塑性聚合物可以用高填料或增强物成型^[3]。目前,大多数 PPS 产品都采用碳纤维或玻璃纤维增强,用于包括电子、汽车和航空航天等高性能需求应用领域。例如,碳纤维增强 PPS 复合材料主要用于飞机结构件的应用。如空客 A330 方向舵前缘肋、前缘部件, A380 副翼翼肋、升降舵辅助翼肋、前缘缝翼等均采用碳纤维增强 PPS 复合材料制造。

当半结晶热塑性 PPS 材料从熔融状态冷却时,通常会形成称为“球晶”的球形结构。晶体结构由规则有序的分子链形成,而非晶相 (无定形相) 由无序大分子组成,其形态上受相邻晶片的约束^[4]。球晶的尺寸从微米到毫米级不等,受聚合物分子链的结构与结晶条件的影响,如冷却速率、结晶温度、

成核剂含量等。作为一种半结晶材料,商用 PPS 的结晶度可达到 60% 左右^[5]。结晶度对于热塑性聚合物的物理化学性能影响至关重要,结晶相有利于增加材料的刚度和拉伸强度,而非晶相在吸收冲击能上则会起到积极的作用^[6]。因此,作为基体材料,研究影响 PPS 结晶度的影响因素对 PPS 材料的应用至关重要。

作为一种半交联聚合物, PPS 自身具有典型的交联特性,所以从后交联处理的角度提高其综合性能具有重要的研究意义。常用的交联方法有化学交联和热交联两种。化学交联需要加入交联促进剂,通过化学交联剂的作用促进聚合物进一步交联。化学交联剂的添加使聚合物体系复杂化,还有可能伴随一些副反应的发生。热交联处理方法的基本原理来源于 PPS 的热化学特性,其在适当温度下自身可以发生扩链和交联反应。对 PPS 树脂进行热交联

^{*} 民航局科技项目 (MHRD20160106), 中央高校基本科研业务费项目 (3122016D030)

联系人: 刘延宽, 助理研究员, 主要从事热塑性复合材料研究

收稿日期: 2017-10-04

处理可以提高其分子量并使分子链部分交联,在不改变其热塑性加工性能的前提下提高 PPS 的拉伸强度、弹性模量和耐热性的同时也可以使加工性能更为稳定^[7]。

麦堪成等^[8]研究了熔融温度对 PPS 结晶行为的影响;J. S. Chung 等^[9]研究了热历史对 PPS 晶体结构的影响;P. Huo 等^[10]研究了 PPS 材料中的非晶相与热历史之间的关系;严永刚等^[11]对 PPS 流变性能、热性能与结晶行为之间的关系进行了研究。目前,研究热处理条件对 PPS 结晶度及结晶行为的研究较少,笔者通过对 PPS 试样进行不同温度的热处理试验,借助差示扫描量热 (DSC) 法测试并计算不同热处理条件下试样的结晶度,通过 DSC 曲线分析热处理温度对 PPS 结晶度的影响及变化规律。

1 试验部分

1.1 主要原材料

PPS 粉末: Susteel Grade 100, 日本东曹株式会社。

1.2 主要仪器及设备

高温箱式电阻炉: 吴江峻环机械设备有限公司;

DSC 仪: NETZSCH DSC 204 型, 德国耐驰仪器有限公司;

精密烘箱: 合肥科晶材料技术有限公司。

1.3 试样制备

将 PPS 粉末在烘箱中进行干燥处理 12 h, 温度设定为 60℃, 称取干燥处理后的 PPS 粉末 2 g, 均匀铺放在长 25 mm, 宽 5 mm, 深度 1 mm 的模具中, 将其放入高温箱式电阻炉由室温加热至 320℃ 使粉末完全熔融, 升温速率 5℃/min, 保温时间 10 min, 之后自然冷却至室温 (25℃), 得到原始 PPS 试样。

1.4 性能测试

采用箱式电阻炉对 PPS 试样分别进行不同条件下的热处理试验。热处理温度分别为: 100, 110, 120, 150, 180, 210, 240, 250, 260℃ 共九组, 热处理时间均为 2 h。

采用 DSC 仪在氮气气氛下对不同热处理试样进行 DSC 测试, 氮气流量 10 mL/min。将试样升温至 320℃ 并保持 10 min, 再降温至室温 (25℃), 升降温速率均为 10℃/min, 通过记录其熔融峰的面积计算结晶度变化规律。

2 结果与讨论

表 1 为不同温度热处理下 PPS 的 DSC 测试

参数。由表 1 可知, 在 T_g 与 T_m 之间, 热处理温度对 PPS 树脂的结晶度具有显著影响, 结晶度随热处理温度的升高呈现先增大、后平稳、再减小的趋势。以下分三段热处理温度 (100~120℃), (150~210℃), (240~260℃) 分别加以叙述。

表 1 不同温度热处理下 PPS 的 DSC 测试参数

热处理温度 / °C	X_c / %	T_{onset} / °C	T_p / °C	T_f / °C	ΔH_m / (J·g ⁻¹)
25	44.61	245.7	287.5	296.2	35.69
100	51.79	250.4	288.9	297.8	41.43
110	53.42	251.9	288.2	299.6	42.74
120	54.20	244.8	287.3	297.6	43.36
150	65.36	199.2	289.5	300.3	52.29
180	62.07	219.5	287.8	299.0	49.66
210	63.22	239.6	288.4	297.7	50.58
240	56.00	278.5	292.2	301.1	44.79
250	52.82	231.4	287.8	307.8	38.93
260	46.14	247.8	287.7	307.5	36.91

注: X_c 为相对结晶度, T_{onset} 为熔融初始温度, T_p 为熔融峰温度, T_f 为熔融终止温度, ΔH_m 为熔融焓。

2.1 热处理温度 100~120℃ 阶段

图 1 为热处理温度分别为 100, 110, 120℃, 热处理时间 2 h 的 PPS 试样的 DSC 升温曲线。从图 1 中可以看出, 在 100~120℃ 范围内, PPS 材料在不同热处理温度下的熔融峰为单峰, 熔融峰面积随热处理温度的升高逐渐增大。表 1 为不同温度热处理下 PPS 的 DSC 测试参数。从表 1 可以看出, 随着热处理温度的升高, PPS 材料的结晶度随之增大, 熔融焓增加。这是因为 PPS 树脂的 T_g 约为 90℃, 在高于 T_g 的温度环境下, PPS 分子链的活性随着热处理温度的升高而增大, 动能增加使 PPS 分子链在相同的热处理时间内具有足够活性进行迁移与重新排列, 促进了晶界的移动和晶粒的生长, 使材料的结晶完整程度得到有效提高, 导致结晶度的上升及结晶形貌的进一步完善。

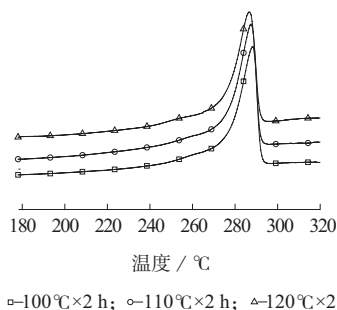


图 1 热处理 PPS 试样的 DSC 升温曲线

2.2 热处理温度 150~210℃ 阶段

图 2 为热处理温度为 150, 180, 210℃, 热处理时间 2 h 的 PPS 试样的 DSC 升温曲线。从表 1 可

以看出,与 100~120℃热处理结果不同,在 150~210℃范围内,随着热处理温度的升高,PPS 材料的结晶度变化不大,但结晶度均高于 100~120℃热处理条件下的结晶度。这是由于该温度区域处于 PPS 树脂的玻璃化转变温度 T_g (90℃) 与 T_m (285℃) 之间的中间区域,聚合物在该温度区域内晶核形成和晶体生长都有较大的速度,是熔体结晶生成的主要区域,因此在该温度范围内 PPS 的结晶度最高且变化相对稳定。同时,从图 2 中可以看出,PPS 材料在 DSC 测试的升温过程中在熔融峰之前的低温区域出现了“台阶”区域,且随着热处理温度的升高,“台阶”距离熔融峰位置越近,这些台阶区域与 PPS 结晶过程中形成的不完善晶体有关,它们在 DSC 扫描过程中先熔融并表现为低熔融峰^[12]。

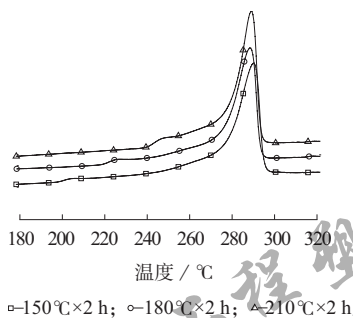


图 2 热处理 PPS 试样的 DSC 升温曲线

2.3 热处理温度 240~260℃阶段

图 3 所示为热处理温度为 240, 250, 260℃, 热处理时间 2 h 的 PPS 试样 DSC 升温曲线。

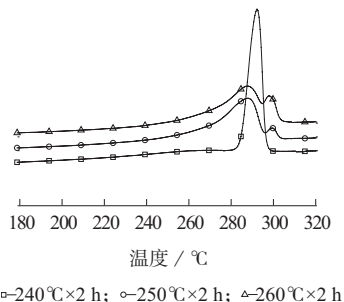


图 3 热处理 PPS 试样的 DSC 升温曲线

从表 1 可以看出,与 100~210℃热处理结果不同,在 240~260℃范围内,随着热处理温度的升高,PPS 材料的结晶度下降。这是由于 PPS 分子链中存在的大量 C—O 键在高于 220℃的环境下会发生热氧交联反应^[13-14],随着热处理温度的升高,交联反应程度增大、分子链增长,交联产生的大分子链段在结晶过程中的运动受到阻碍,晶粒尺寸分布不均、分子链不能达到充分平衡的结晶状态,使材料的结晶度有所降低;同时,在高温下的热处理还使 PPS

分子链段发生支化交联,降低了 PPS 链段的对称性和规整度,使其结晶能力下降。从图 3 中可以看出,在 240~260℃范围内,PPS 材料在 250℃, 260℃的热处理温度下的熔融峰出现了双峰,双熔融峰的出现是因为当热处理温度超过 PPS 的结晶温度 (略低于 250℃) 时,热处理会导致 PPS 树脂发生二次结晶,多重熔融现象是 PPS 树脂在热处理过程中的主结晶与二次结晶分别引起的^[15]。当温度较高时,主结晶阶段聚合物链的局部结晶造成了在主晶体表面上很多不同长度的连接链、晶纤和折叠链段的分布。这些较长的松散折叠链、晶纤和连接链会在高温下参与二次结晶过程。多重熔融现象的出现,使 PPS 材料在 DSC 测试中的熔融峰宽增加,又因为整体结晶度的降低,导致其熔融峰峰强减弱。

如图 4 所示,在 T_g 与 T_m 之间,PPS 材料的结晶度随热处理温度的升高呈先增大、后稳定、再减小的趋势,相对结晶度最大值为 65.36%,最小值为 46.14%。

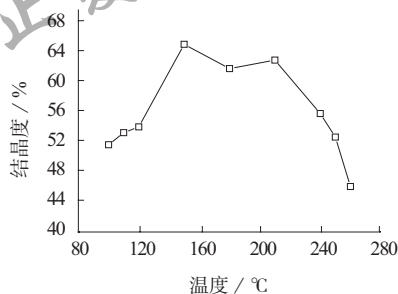


图 4 PPS 热处理温度-结晶度曲线

3 结论

(1) 在热处理温度略高于 T_g 的温度范围内 (100~120℃), PPS 的结晶度随温度的升高而逐渐增大, 相对结晶度从 51.79% 升至 54.20%。

(2) 在热处理温度在 150~210℃范围内时, PPS 的结晶度的变化相对稳定, 且结晶度达到最高, 相对结晶度范围在 62.07%~65.36% 之间。

(3) 在热处理温度略低于 T_m 的温度范围内 (240~260℃), PPS 的结晶度随温度的升高而逐渐减小, 相对结晶度从 56.00% 降至 46.14%。

(4) 在 T_g 与 T_m 之间, 热处理温度对 PPS 结晶度具有显著影响, 结晶度随热处理温度的升高呈现先增大、后平稳、再减小的趋势, 这是由于 PPS 内部分子活性、分子链的热氧交联反应随热处理温度的不同具有不同的表现形式, 这些因素会直接影响 PPS 聚合物的晶核形成和晶体生长, 进而影响其结晶度。

参考文献

- [1] Anagreh N, Dorn L, Bilke-Krause C. Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives. 2007; 28(1-2):16-22.
- [2] Diez-Pascual A M, Naffakh M, Marco C, et al. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/poly (phenylene sulphide) composites incorporating polyetherimide and inorganic fullerene-like nanoparticles[J]. Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing. 2012; 43(4):603-612.
- [3] Diez-Pascual A M, Naffakh M. Synthesis and characterization of nitrated and aminated poly (phenylene sulfide) derivatives for advanced applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 131(3):605-614.
- [4] Van Dommelen J A, Parks D M, Boyce M C, et al. Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers[J]. Polymer. 2003, 44(19):6089-6101.
- [5] Vieille B, Aucher J, Taleb L. Influence of temperature on the behavior of carbon fiber fabrics reinforced PPS laminates [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 517(1-2):51-60.
- [6] Vieille B, Albouy W, Chevalier L, et al. About the influence of stamping on thermoplastic-based composites for aeronautical applications [J]. Composites. Part B, Engineering, 2013, 45(1):821-834.
- [7] 刘艳伟, 卢艾, 杨海波. 聚苯硫醚热交联特性研究进展 [J]. 高分子通报. 2012(8):74-79.
Liu Yanwei, Lu Ai, Yang Haibo. Research on thermal cross-linking character of poly (phenylene sulfide) [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2012(8):74-79.
- [8] 麦堪成, 梅震, 曾汉民. PPS/PEEK 共混物多次 DSC 扫描中 PPS 结晶行为 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1999, 38(6):39-43.
Mai Kancheng, Mei Zhen, Zeng Hanmin. Crystallization behavior of polyphenylene sulfide in DSC multi-scanning of its blends with polyether ether ketone [J]. Journal of Sun Yatsen University: Natural Science Edition, 1999, 38(6):39-43.
- [9] Chung J S, Bodziuch J, Cebe P. Effects of thermal history on crystal structure of poly (phenylene sulphide) [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 5 609-5 691.
- [10] Huo P, Cebe P. Effects of thermal history on the rigid amorphous phase in poly (phenylene sulfide) [J]. Colloid Polym Sc, 1992, 270:840-852.
- [11] 严永刚, 谢美菊, 侯灿淑, 等. 聚苯硫醚的合成与结构研究 II. 聚苯硫醚的流变性能、热性能与结晶行为 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2000, 37(3):401-407.
Yan Yonggang, Xie Meiju, Hou Canshu. Study on the synthesis and structure of poly (phenylene sulfide)s II. Study on rheological and crystalline properties of different kinds of PPSs [J]. Journal of Sichuan University: Natural Science Edition, 2000, 37(3):401-407.
- [12] Ji Xiangling, Zhang Wanjin, Wu Zhongwen. The double-melting behavior of poly(ether diphenyl ether ketone) [J]. Journal of Polymer Science: Part B, 1997, 35(3):431-436.
- [13] 戴珍. 聚苯硫醚的交联机理及可加速交联的物质 [J]. 广州化工, 1984(1):30-33.
Dai Qiu. The crosslinking mechanism of polyphenylene sulfide and the accelerating crosslinking material [J]. Guangzhou Chemical Industry, 1984(1):30-33.
- [14] Hill W, Edmonds J T. Properties of polyphenylene sulfide coatings [J]. Polymerization Reactions and New Polymers, 1973(1):80-91.
- [15] Marand H, Alizadeh A, Farmer R, et al. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 2: Poly (arylene ether ether ketone) [J]. Macromolecules, 2000, 33 (9):3 392-3 403.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2017 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 18 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2017 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2017 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2017 年 18 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 400 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款

户名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>