

聚苯硫醚的红外光谱研究

于晓燕 苏大昭 李增发 张光寅

(南开大学物理系, 天津, 300071)

张贵忠 俞平

(天津大学精密仪器系, 天津, 300072)

用红外反射光谱和 X 射线衍射方法研究了聚苯硫醚 (PPS) 在不同热处理条件下的结构和结晶度的变化, 发现 814 cm^{-1} 和 804 cm^{-1} 峰分别对应 PPS 中晶态部分和非晶态部分的 C-H 面外弯曲振动, $1067\text{ cm}^{-1}\sim 1088\text{ cm}^{-1}$ 双峰为构象敏感谱带, 1067 cm^{-1} 峰对应无定形态链构象, 而 1088 cm^{-1} 峰对应 PPS 原粉的规整链构象. X 射线衍射的结果进一步证实了这些结论.

关键词: 聚苯硫醚 (PPS), 红外光谱, 玻璃化.

1 引言

聚苯硫醚 (PPS) 是七十年代发展的具有优良综合性能的新型耐高温热塑性工程塑料^[1,2], 主要用作复合材料的基体材料. 由于 PPS 是分子量不高的线型聚合物, 必须经过热处理使之发生交联以提高分子量. 热处理虽然可以使 PPS 分子量提高, 但易发生支化或交联, 从而影响其结构和结晶性等特征, 因此, 研究热处理对 PPS 的结构和性质的影响具有重要的实际意义. 本文用红外光谱法研究经不同条件热处理后 PPS 的结构和性质变化, 为这种复合材料的制造工艺和合理应用提供理论和实验依据.

PPS 的结构式为 $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{S} \right]_n$, 这里 $n \approx 30$, 其分子量约为 5×10^3 . 线型 PPS

是一种高结晶度物质, 其玻璃化转变温度为 $85\sim 92^\circ\text{C}$, 熔点为 $266\sim 289^\circ\text{C}$ ^[2,3]. 本文在对 PPS 的振动光谱进行合理归属的基础上^[4], 对热处理后 PPS 的红外反射光谱中反映出的结构变化进行了合理的解释.

2 实 验

对于热处理温度 T_c 低于熔点 T_m 的实验, 是将 PPS 原粉压成直径为 35 mm 的薄片, 放入 DWT-702 型精密温度自控仪和加热炉系统中缓慢加热至 85、150、250、290°C 等特定

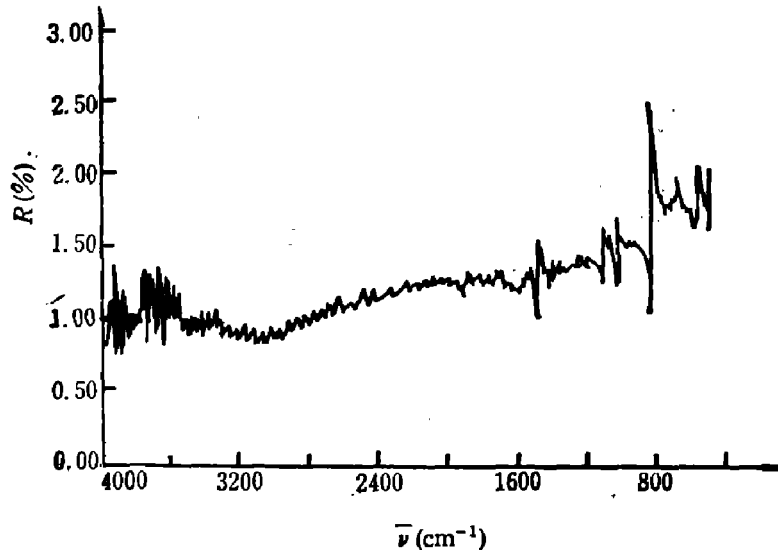


图 1 PPS 原粉的中红外反射光谱

Fig. 1 Mid-infrared reflection spectrum of virgin PPS powder

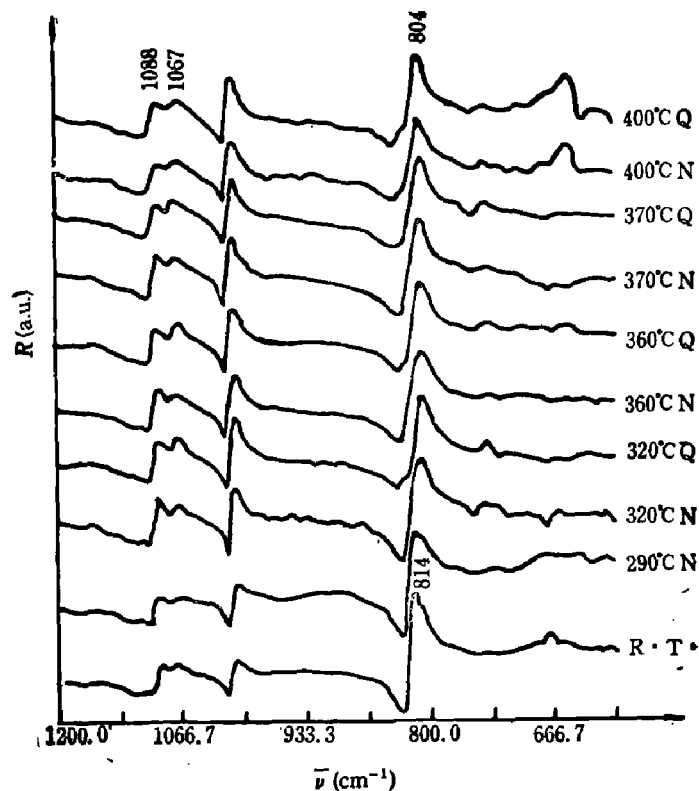


图 2 热处理后 PPS 的中红外反射光谱

Fig. 2 Mid-infrared reflection spectra of thermally treated PPS

温度,恒温 1 h 后停止加热。这样制得的样品在炉内自然冷却到室温,~20 h 后即可进行测试。

对热处理温度 T_c 高于熔点 T_m 的实验,是把 PPS 原粉放在铝片上,在炉内缓慢升温到 320、360、370、400°C 等特定温度,恒温 1 h (对 $T_c=370^\circ\text{C}$ 、400°C,恒温时间分别为 2 h 和 4 h)。样品分别采用在炉内自然冷却(N)或从炉内迅速取出投入冷水中进行淬火(Q)两种方式冷却。

我们用 5DX FT-IR 光谱仪和入射角为 15° 的反射附件分别测出不同处理温度的 PPS 在 $4600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段内的红外反射光谱如图 1、2 所示。这里特别提出 $85\sim 290^\circ\text{C}$ 的反射光谱与 PPS 原粉的反射光谱大体相同。

3 结果与讨论

3.1 814 cm^{-1} 峰的频移

当热处理温度 T_c 低于熔点温度 T_m 时, 814 cm^{-1} 峰频率不变,当 $T_c > T_m$ 时该峰移至 804 cm^{-1} , 814 cm^{-1} 峰对应 C-H 面外弯曲振动^[4]。我们认为,在 PPS 的规整的结晶结构中,苯环的 C-H 面外弯曲振动的频率为 814 cm^{-1} ,当 T_c 高于玻璃化转变温度 T_g 时,一些链段获得了足够的热运动能量,能够克服内旋转势垒绕 C-S 单键进行内旋转,使得部分 PPS 的构象发生变化。当 $T_c > T_m$ 时,整个分子链可以进行旋转和平移,破坏了原来的规整链结构,使结构变得松弛。熔融后的 PPS 处于无定形态,其密度较结晶 PPS 下降^[2],分子链发生侧向膨胀^[5],导致 C-H 面外弯曲振动频率下降。

在冷水淬火过程中,由于 PPS 的温度很快地由 $T_c > T_m$ 降低到玻璃化温度 T_g 以下,PPS 还来不及从 T_c 时的无定形态恢复到原粉时的状态,链段运动就已经被冻结,因此淬火可以使 T_c 时的无定形态固定。自然冷却是缓慢降温过程,在 PPS 的温度降低到 T_g 之前,链段仍然保持运动状态,使处理后的 PPS 可以从 $T_c > T_m$ 的无定形态部分恢复到原粉状态,因此,自然冷却的样品仍具有一定的结晶度,而淬火样品则处于无定形态。X 射线的衍射结果也证实了这一点。

仔细观察图 2 中 814 cm^{-1} 峰,可以发现,PPS 原粉(R. T. PPS)及 290°C 下的 PPS 样品(未熔)在 814 cm^{-1} 峰低频侧 806 cm^{-1} 处有一小肩峰,且 290°C 样品的肩峰比 R. T. PPS 的肩峰增强。我们认为, 806 cm^{-1} 肩峰对应 PPS 中非晶部分的 C-H 面外弯曲振动。由于 290°C PPS 的结晶度较 R. T. PPS 低(参见表 1),因此它的 806 cm^{-1} 峰较 R. T. PPS 增强。我们还发现, 320°CN 、 360°CN 和 370°CN (N 表示自然冷却)样品的 804 cm^{-1} 峰形相似,在其高频一侧 ($\sim 814\text{ cm}^{-1}$) 还有一个小肩峰,我们认为这个肩峰对应于 R. T. PPS 中的 814 cm^{-1} 峰,是样品中的结晶部分产生的。随着结晶度按 320°CN 、 360°CN 、 370°CN 的顺序降低,这一肩峰逐渐变小。而 320°CQ 、 360°CQ 、 370°CQ 、 400°CN 及 400°CQ (Q 表示淬火)样品的 804 cm^{-1} 的峰形类似, 814 cm^{-1} 处的肩峰已完全消失,表明这五个样品处于无定形态,与下文关于 1067 cm^{-1} 和 1088 cm^{-1} 双峰的讨论及 X 射线衍射的结果一致。

3.2 双峰 1067 cm^{-1} 和 1088 cm^{-1} 的强度变化

从图2可知, 对于 $T_c < T_m$ 和 $T_c > T_m$ 自然冷却的样品 ($T_c = 400^\circ\text{C}$ 除外), 双峰 1067 cm^{-1} 和 1088 cm^{-1} 的强度与 R. T. PPS 几乎相同. 对于 $T_c > T_m$ 的情况, 比较两种不同冷却方式的样品可知; 淬火处理样品的 1067 cm^{-1} 峰较强、 1088 cm^{-1} 峰较弱, 而自然冷却样品则与之相反, 我们将 1067 cm^{-1} 与 1088 cm^{-1} 双峰归属为构象敏感谱带. 因为淬火处理样品基本上保留了熔融态的链构象, 而自然冷却样品可部分地恢复到 R. T. PPS 的链构象, 由此我们认为 1067 cm^{-1} 峰对应无定形态链构象, 1088 cm^{-1} 对应 R. T. PPS 的链构象. 所以在图2中反映出淬火处理样品的 1067 cm^{-1} 峰强于 1088 cm^{-1} 峰, 而自然冷却样品的 1088 cm^{-1} 峰强于 1067 cm^{-1} 峰.

3.3 循环处理

将 360°C 热处理后经自然冷却和淬火两种方式冷却的两个样品重新进行热处理, 把这两个样品再加热到 360°C 并恒温 1h, 将原自然冷却样品淬火而原淬火样品进行自然冷却, 测得其红外反射光谱如图3.

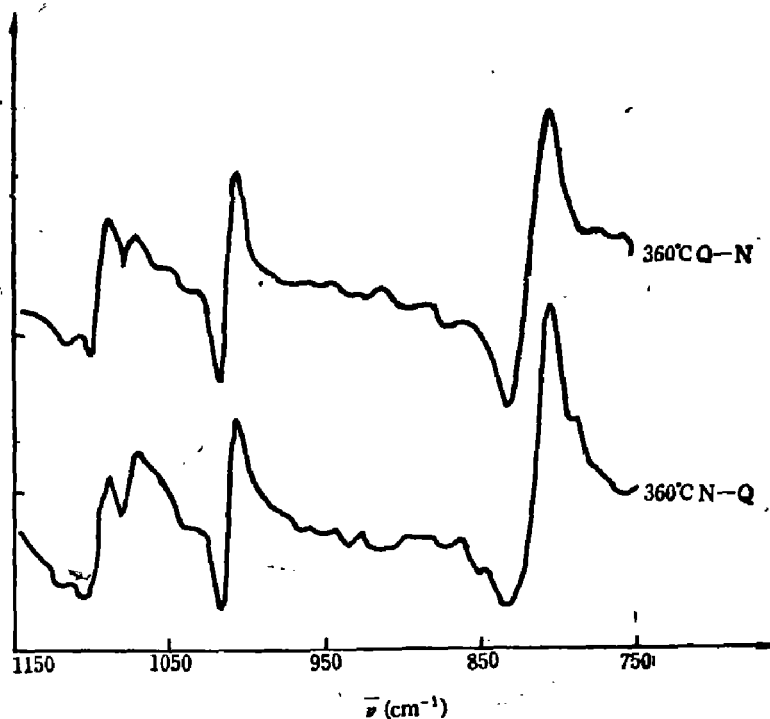


图3 360°C 循环处理样品的红外反射光谱(Q-N表示先淬火后自然冷却, N-Q表示先自然冷却后淬火)

Fig. 3 Infrared reflection spectra of PPS after re-treated at 360°C

从图3中可以看到, 先自然冷却后淬火样品 (360°C N-Q) 的双峰与原淬火样品相同, 而先淬火后自然冷却样品 (360°C Q-N) 的双峰与原自然冷却样品相同. 这说明先自然冷却后淬火样品与原淬火样品一样, 处于无定形态的链构象; 而先淬火后自然冷却样品的链构象与原自然冷却样品一样, 已部分恢复到 R. T. PPS 的状态. 循环实验进一步证实 360°C N 和 360°C Q 的双峰强度变化是由于链构象变化引起的, 并且这两种链构象可以相互转换, 即 360°C Q 的无定形态链构象在重新热处理与自然冷却的过程中可变成 360°C N 的链构象, 而 360°C N 的链构象也可以通过热处理或淬火变成无定形态的链构象. X射线的衍射结果也

证实了这一结论。

3.4 400°C 热处理 4 h 后双峰强度

图 2 还表明, $T_c=400^\circ\text{C}$ 时, 经自然冷却和淬火的两个样品的光谱基本相同, 其 1067cm^{-1} 峰均强于 1088cm^{-1} 峰, 表明这两个样品处于无定形态。这是因为处理温度较高 ($T_c=400^\circ\text{C}$)、处理时间较长 (4 h), PPS 发生了交联反应, 生成 1, 2, 4—三取代苯^[3,6], 形成网状结构。交联点的牵连使链段无法自由旋转和平移, 不能重新排入晶格, 因此经 400°C 处理 4 h 后虽经自然冷却, PPS 仍处于无定形态, 这与 X 射线衍射的结果一致。

3.5 X 射线衍射结果

为了与红外光谱的结果进行比较, 我们还用 D/max-rA 射线衍射仪^[7] 测量部分样品的结晶度, 结果列于表 2, 使用的光源为 $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 150 mA 的石墨单色器。

表 1 X 射线衍射测得的 PPS 的结晶度

Table 1 The crystallinity of PPS measured by X-ray diffraction

样品	R.T. PPS	250°CN	290°CN	320°CN	320°CQ	360°CN
晶结度 (%)	86	77	69	49	无定形态	34
样品	360°CQ	360°CQ-N	360°CN-Q	400°CN	400°CQ	
晶结度 (%)	无定形态	35	无定形态	无定形态	无定形态	

从表 1 中可以看出: 自然冷却样品的结晶度随着 T_c 增大而降低, 而淬火样品保持 $T_c > T_m$ 的无定形态; 360°CN 先淬火后自然冷却样品的结晶度与原自然冷却样品相同; 400°CN 样品处于无定形态。这些结果与以上红外光谱的结果一致, 进一步证实了我们的结论。

4 结 论

通过用红外反射光谱研究不同热处理条件下 PPS 的结构变化, 得到如下结论:

(1) 814cm^{-1} 和 804cm^{-1} 峰分别对应 PPS 中晶态部分和非晶态部分的 C—H 面外弯曲振动, 两峰的强度变化反映了结晶度的变化。

(2) 1067cm^{-1} 和 1088cm^{-1} 双峰为构象敏感谱带, 1067cm^{-1} 峰对应无定形态的链构象, 而 1088cm^{-1} 峰对应 PPS 原粉的规整链构象。

X 射线衍射测得不同热处理条件下 PPS 结晶度的变化证明了我们的结论。

参 考 文 献

- 1 Smith H A. *Ency. of Polym. Sci. and Tech.*, 1968; 10: 653
- 2 Short J N et al. *Chem. Tech.*, 1972; 2: 481
- 3 蒋世承 et al. 高分子通讯, 1979; (2): 101
- 4 张贵忠 et al. 物理化学学报, 1989; 5: 91
- 5 陈济舟 et al. 中国科学 B, 1985; (1): 16
- 6 Hawkins R T. *Macromolecules*, 1976; 9: 189
- 7 陈济舟, 蒋世承. 化学学报, 1980; 38: 50

STUDY OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR POLYPHENYLENE SULFIDE

YU XIAOYAN, SU DAZHAO, LI ZENGFA, ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

ZHANG GUIZHONG, YU PING

(Department of Precision Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Using infrared reflection spectroscopy and X-ray diffraction, the variations of structure and crystallinity of polyphenylene sulfide (PPS) under different thermal treatment conditions are investigated. It is found that 814cm^{-1} and 804cm^{-1} are C—H out-of-plane bending vibrations corresponding to the crystalline portion and the amorphous portion of PPS, respectively; 1067cm^{-1} and 1088cm^{-1} doublet peaks are sensitive to the chain conformation. The X-ray diffraction results are in agreement with this conclusion.

Key words: polyphenylene sulfide (PPS), infrared spectra, vitrification.