

Comparative Study on Thermal Properties of Two Polyphenylene Sulfide

Changbing Qiao^{1,2,3*}, Zhengdong Zhao⁴, Fuchun Han^{1,2,3}, Qin Deng^{1,2,3}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

²Key Laboratory of Characteristic Plants Development and Research of Higher Education Institutes of Sichuan, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

³Eastern Sichuan Sub-Center of National Engineering Research Center for Municipal Wastewater Treatment and Reuse, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

⁴China Bluestar Chengrand Chemical Co. Ltd., Chengdu Sichuan

Email: *78445247@qq.com

Received: Jun. 15th, 2020; accepted: Jun. 30th, 2020; published: Jul. 7th, 2020

Abstract

The thermal properties of two types of PPS resin powders (PPS-I and PPS-II) were comparatively studied by comprehensive thermal analyzer. The results show that both of the weight loss rate of PPS-I and PPS-II are decreasing with the increase of heating rate, moreover, the maximum weight loss rate shall not exceed 49.67%. The thermal decomposition starting point temperature, inflection point temperature and termination point temperature of the two types PPS are all raising with heating rate increasing. Although the maximum weight loss rate of the same type PPS has little change with the heating rate, the maximum weight loss rate of different type PPS is increased with the increase of melt flow rate. Meanwhile, the melting point of resin with high melt flow rate is much lower than that of resin with low melt flow rate.

Keywords

Polyphenylene Sulfide Resin, Comprehensive Thermal Analyzer, Weight Loss Rate, Thermal Properties

两种聚苯硫醚的热性能对比研究

乔昌兵^{1,2,3*}, 赵正东⁴, 韩府春^{1,2,3}, 邓沁^{1,2,3}

¹四川文理学院, 化学化工学院, 四川 达州

²四川文理学院, 特色植物开发研究四川省高校重点实验室, 四川 达州

³四川文理学院, 国家城市污水处理及资源化工程技术研究中心川东分中心, 四川 达州

⁴中蓝晨光化工研究设计院有限公司, 四川 成都

Email: *78445247@qq.com

*通讯作者。

收稿日期：2020年6月15日；录用日期：2020年6月30日；发布日期：2020年7月7日

摘要

选用综合热分析仪对两种聚苯硫醚树脂原粉(PPS-I与PPS-II)进行热性能对比分析研究。研究发现，在惰性气氛中，两种聚苯硫醚树脂的失重率都随升温速率增加而下降，但最大失重率不超过49.67%。同时，两种聚苯硫醚树脂热分解的起始点温度、拐点温度和终止点温度均呈上升趋势。同种聚苯硫醚树脂的最大失重速率随升温速率变化较小，不同种聚苯硫醚树脂的最大失重速率随熔体流动速率的增大而增加，熔体流动速率较大的树脂，其熔点远低于熔体流动速率较小的树脂。

关键词

聚苯硫醚树脂，综合热分析仪，失重率，热性能

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚苯硫醚全称为聚亚苯基硫醚(Polyphenylene sulfide, 简称 PPS), 是分子链中带有苯硫基的热塑性树脂, 是一种性能非常优异的特种工程塑料。PPS 具有“四耐”(耐高温、辐射、烧蚀、腐蚀)、“三高”(高强度、高模量、高尺寸稳定性)和自润滑等优异的性能, 作为“五大”工程塑料不能代替的特种工程塑料, 目前已在电子电器领域、汽车领域、机械领域、军事领域被广泛应用[1] [2]。

PPS 分子结构对称, 链规整性很强, 易于结晶, 在 125℃发生结晶放热, 结晶度可达 75%, 玻璃化转变温度为 93℃, 热变形温度大于 260℃ [3]。PPS 产品主要分为: PPS 树脂、PPS 复合材料、PPS 纤维、PPS 涂料[4] [5]。PPS 纤维在 300℃高温下无明显的质量损失, 表明其具有很好的化学结构稳定性[6]。PPS 纤维主要用于高温过滤领域, 如垃圾焚烧、冶金、钢铁、发电等行业高温烟尘的处理中[7] [8]。聚苯硫醚的应用领域很广, 涉及的技术较多, 目前, 从专利申请上看, 国内聚苯硫醚在纤维、薄膜、模塑品、涂料和粘合剂中应用的技术占比较重, 其中纤维领域中的技术专利占比高达 64.0%, 位居首位, 遥遥领先于其他产品类型, 这显示出聚苯硫醚纤维在中国工业建设中的应用之广。聚苯硫醚薄膜和聚苯硫醚粘合剂技术居于第二、第三, 占比分别为 14.7%和 11.0%, 然而聚苯硫醚模塑产品和涂料产品却居于末席[9] [10]。

钱和生等用热裂解气相色谱 - 质谱联用技术(Py/GC-MS)进行了聚苯硫醚树脂热分解机理的研究[11] [12] [13], 朱峰等在采用热重分析研究 PPS 纤维特征温度的基础上, 对其进行热裂解气相色谱 - 质谱联用方法研究, 通过统计分析特定裂解温度下的裂解离子种类及相对丰度对 PPS 纤维进行定性鉴别[14]。常德强等采用非等温热重法分析了两种 PPS 滤料的热降解动力学行为, 用 Flynn-Wall-Ozawa 模型计算了 PPS 滤料在 N₂ 气氛中的热降解反应活化能 E, 并对 PPS 滤料的热稳定性进行了探讨, 认为热解活化能可以作为评价滤料热稳定性及耐高温性能的一个重要参数[15]。王君瑞等用不同溶剂对聚苯硫醚树脂中的低聚物进行萃取分离, 通过对低聚物和萃取后的聚苯硫醚树脂进行傅里叶红外光谱分析、热重分析以及灰分测定, 结果表明丙酮的萃取效果最优, 能够将聚苯硫醚树脂的灰分含量降低到 0.03%以下, 同时有效提高其热分解温度[16]。

综上所述,目前关于 PPS 热性能研究报道较少,尤其是不同 PPS 在高温下的热稳定性对比研究更为少见,因此本文采用 TG-DSC 综合热分析开展两种不同 PPS 的热性能对比研究,以期掌握 PPS 的热性能特征。

2. 实验材料和方法

2.1. 主要试剂与仪器

两种聚苯硫醚树脂原粉(PPS: PPS-I 与 PPS-II); STA449F5 综合热分析仪(德国耐驰);氧化铝坩埚(加盖)。其中,两种聚苯硫醚树脂原粉均来自于广东珠海长先新材料科技股份有限公司,其生产方法相同,熔体流动速率分别为 322.4 g/10 min 和 182.5 g/10 min。

2.2. 热分析测试

用于热分析测试的 PPS-I 和 PPS-II 样品用量: 8~10 mg; 升温速率分别为: 5°C/min、10°C/min 和 20°C/min; 保护气和吹扫气: 高纯氮气(N₂, 99.99%), 保护气流速 20 mL/min, 吹扫气流速 100 mL/min; 温度测试范围: 室温~800°C。实验数据选用 STA449F5 综合热分析仪自带的组分热分析软件进行分析处理。

3. 结果与讨论

3.1. PPS-I 与 PPS-II 的 TG-DTG 分析

氮气气氛中分别以不同升温速率(5°C/min、10°C/min 和 20°C/min)按升温程序从室温升温至 800°C 所得 PPS (PPS-I 与 PPS-II)的 TG 曲线如图 1(a)、图 1(b)所示,由 TG 曲线所得 PPS 热分解数据(起始点、拐点、终止点温度和最大失重率)列于表 1。

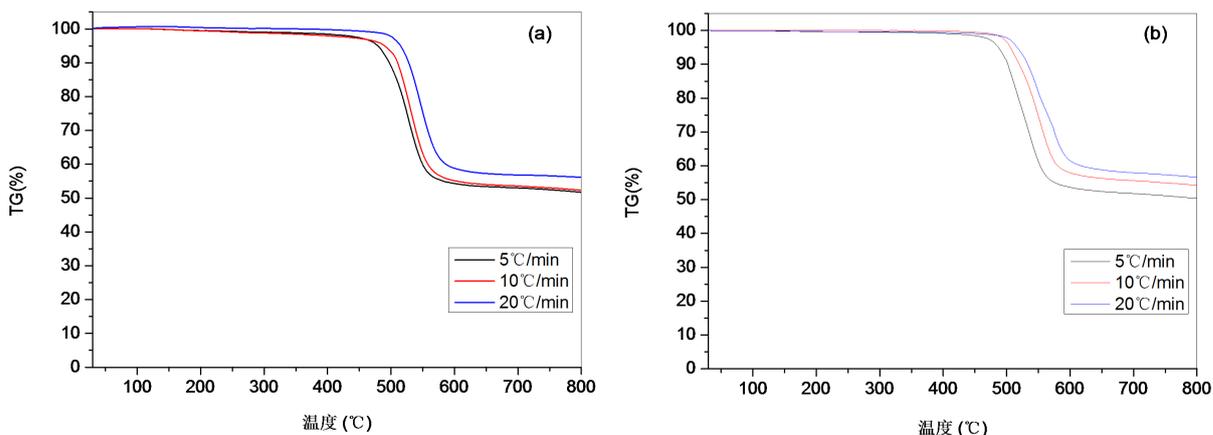


Figure 1. The TG curves of PPS-I (a) and PPS-II (b) obtained by different heating rates

图 1. 不同升温速率下 PPS-I (a)和 PPS-II (b)的 TG 曲线

由图 1(a)和图 1(b) TG 曲线可知, PPS-I 与 PPS-II 在温度低于 500°C 时, 均无明显的失重现象, 当温度高于 500°C 时随着升温继续进行二者均出现不同程度的失重, 整个失重在温度上升至 600°C 时趋于稳定。当温度低于 500°C 时, PPS-I 和 PPS-II 无明显失重说明该类化合物在室温至 500°C 温度范围均能稳定存在, 温度在低于 100°C 未出现失重印证了二者为干燥样品, 不易吸潮。当高于 500°C 时, PPS-I 与 PPS-II 在 500°C~600°C 范围内均出现了一段连续失重, PPS-I 在 5°C/min、10°C/min 和 20°C/min 升温速率下的失重率分别为 34.69%、38.18%和 38.97%; PPS-II 在 5°C/min、10°C/min 和 20°C/min 升温速率下的失重率分别为 37.40%、38.70%和 39.23%。由失重数据和 TG 曲线可推测, PPS-I 与 PPS-II 的加热裂解过程属于无规引

发分解模型, 热分解主要是由主链碳硫键发生断裂造成, 同时伴随分子重排、环化和次级反应, 最终导致小分子挥发性物质如苯和硫化氢等挥发致使失重, 而大分子的二苯硫醚和 1,4-苯二硫醇基苯等不易挥发的成分则出现残留[13]。在升温速率为 5°C/min 的条件下, 当温度上升至 600°C 时, PPS-I 与 PPS-II 的残留率分别为 54.31%和 53.65%; 升温速率为 10°C/min 的条件下, 当温度上升至 600°C 时, PPS-I 与 PPS-II 的残留率分别为 55.13%和 57.96%; 升温速率为 20°C/min 的条件下, 当温度上升至 600°C 时, PPS-I 与 PPS-II 的残留率分别为 57.80%和 59.62%。

Table 1. Thermal decomposition data of PPS in different heating rates

表 1. 不同升温速率下 PPS 热分解数据

PPS 种类	升温速率(°C/min)	起始点(°C)	拐点(°C)	终止点(°C)	总失重(%)
PPS-I	5	493.8	521.5	554.3	48.88
	10	503.2	531.5	558.4	47.41
	20	516.1	546.5	575.5	43.69
PPS-II	5	485.5	528.2	566.8	49.67
	10	507.3	550.8	579.8	45.73
	20	522.1	562.2	591.9	43.40

由图 1 和表 1 可知, 随升温速率增加 PPS 热分解的起始点温度、拐点温度和终止点温度均呈上升趋势。当升温速率由 5°C/min 上升至 20°C/min 时, PPS-I 始点温度、拐点温度和终止点温度分别由 493.8°C、521.5°C 和 554.3°C 上升至 516.1°C、546.5°C 和 575.5°C; PPS-II 始点温度、拐点温度和终止点温度分别由 485.5°C、528.2°C 和 566.8°C 上升至 522.1°C、562.2°C 和 591.9°C。

对表 1 中 PPS-I 与 PPS-II 在不同升温速率下发生分解反应获得的失重率数据进行作图, 具体如图 2 所示。由图 2 可知, 在惰性气氛中温度由室温上升至 800°C 过程中 PPS-I 与 PPS-II 总失重率均随升温速率增加而呈下降趋势。对比发现, 相同升温速率条件下 PPS-I 与 PPS-II 的总失重率相差不大(<1.68%), 升温速率为 5°C/min 时 PPS-I 的总失重率(48.88%)低于 PPS-II 的总失重率(49.67%), 当升温速率上升至 10°C/min 和 20 时°C/min, PPS-I 的总失重率(47.41%, 43.69%)分别高于 PPS-II 的总失重率(45.73%, 43.40%)。残留物主要为二苯硫醚和 1,4-苯二硫醇基苯等不易挥发的成分[13]。

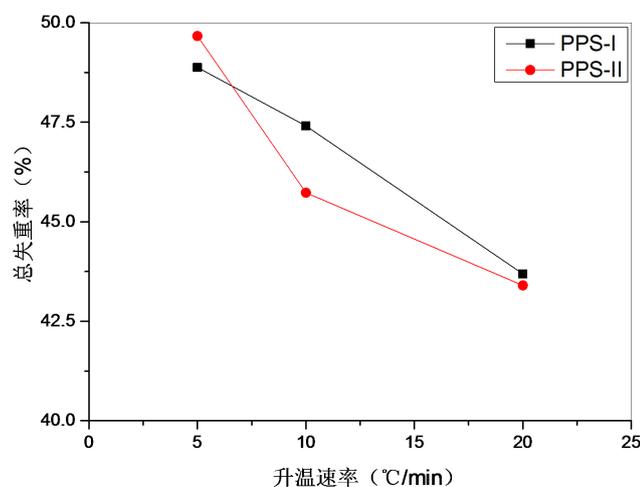


Figure 2. The relationships between the total weight loss rate of PPS and the heating rates

图 2. PPS 的总失重率随升温速率的变化关系

对表 1 中 PPS-I 与 PPS-II 在不同升温速率下发生分解反应的拐点温度数据进行作图并拟合, 结果如图 3 所示。由图可知, 在惰性气氛中温度由室温上升至 800℃过程中 PPS-I 与 PPS-II 拐点温度均随升温速率增加而呈上升趋势。对比发现, 相同升温速率条件下 PPS-I 的拐点温度均低于 PPS-II, PPS-I 的拐点温度与升温速率呈现较好的线性关系($R = 0.99718$), 而 PPS-II 的拐点温度与升温速率则表现出非线性关系($R = 0.92938$)。对比 PPS-I 和 PPS-II 的熔体流动速率可知, 随着 PPS 熔体流动速率的降低其拐点温度相应增加, 这是由于随 PPS 熔体流动速率的降低其耐高温性能逐渐增加所致。

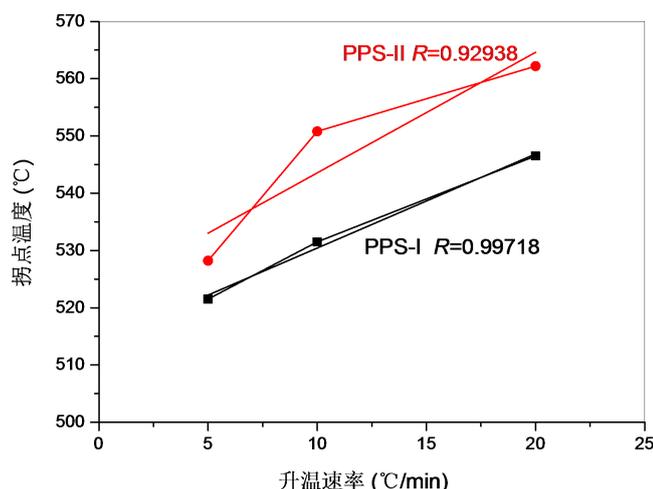


Figure 3. The relationships between temperature rising rate and inflection point temperature of PPS
图 3. 升温速率与 PPS 拐点温度关系图

氮气气氛中分别以不同升温速率(5℃/min、10℃/min 和 20℃/min)按升温程序从室温升温至 800℃所得 PPS (PPS-I 与 PPS-II)的 DTG 曲线如图 4(a)、图 4(b)所示。

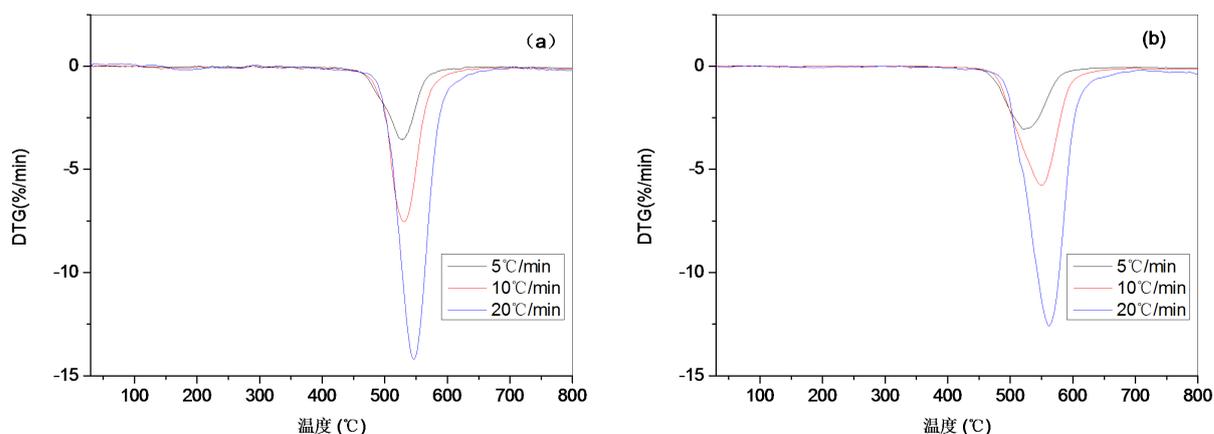


Figure 4. The DTG curves of PPS-I (a) and PPS-II (b) obtained by different heating rates

图 4. 不同升温速率下 PPS-I (a)和 PPS-II (b)的 DTG 曲线

由图 4(a)和图 4(b) DTG 曲线可知, PPS-I 与 PPS-II 在 550℃左右时出现最大失重速率峰, 然后随着温度的升高失重速率值逐渐变小, 当温度升高至 650℃时 DTG 趋近于零。由此说明, PPS-I 与 PPS-II 在 550℃左右分解速率最快, 在 650℃二者随着温度升高几乎停止分解。在温度高于 650℃后, 随着升温的继续进行, PPS-I 与 PPS-II 第一阶段分解后所得残留物不再进一步发生分解反应。

另外, 由不同升温速率下 PPS-I 和 PPS-II 的 DTG 曲线获得的各参数列于表 2, 同时升温速率与 PPS 最大失重速率关系图如图 5 所示。由表 2 和图 5 可知, PPS 最大失重速率以%/min 计, 随升温速率增加而增加, 且树脂熔体流动速率越低, 最大失重速率越低。以%/min 计, PPS-I 在 5°C/min、10°C/min 和 20°C/min 的升温速率下, 其最大失重速率为 3.58%/min、7.55%/min 和 14.21%/min; PPS-II 在 5°C/min、10°C/min 和 20°C/min 的升温速率下, 其最大失重速率为 3.04%/min、5.77%/min 和 12.60%/min。而以%/°C 计则 PPS 最大失重速率随升温速率变化不大, 且同样有树脂熔体流动速率越低, 最大失重速率越低。以%/°C 计, PPS-I 在 5°C/min、10°C/min 和 20°C/min 的升温速率下, 其最大失重速率为 0.716%/°C、0.755%/°C 和 0.711%/°C; PPS-II 在 5°C/min、10°C/min 和 20°C/min 的升温速率下, 其最大失重速率为 0.608%/°C、0.577%/°C 和 0.630%/°C。

Table 2. The DTG data of PPS in different heating rates

表 2. 不同升温速率下 PPS 的 DTG 数据

PPS 种类	升温速率(°C/min)	最大失重速率(%/min)	最大失重速率(%/°C)
PPS-I	5	3.58	0.716
	10	7.55	0.755
	20	14.21	0.711
PPS-II	5	3.04	0.608
	10	5.77	0.577
	20	12.60	0.630

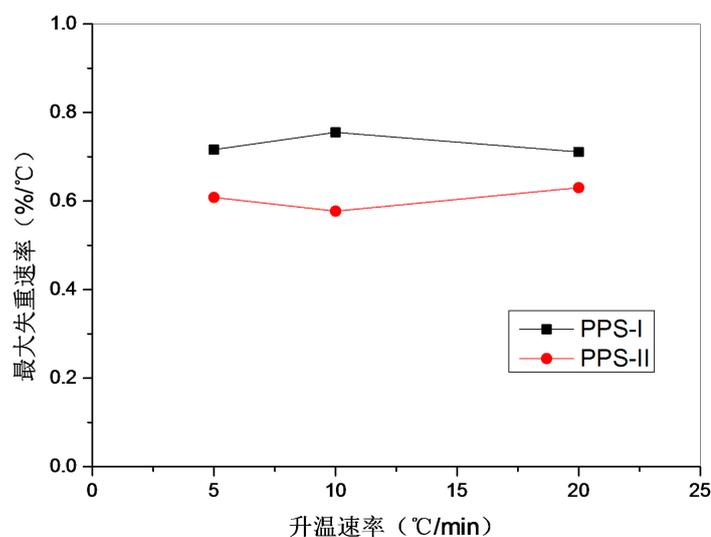


Figure 5. Relationship between heating rate and maximum weight loss rate of PPS

图 5. 升温速率与 PPS 最大失重速率关系图

3.2. PPS-I 与 PPS-II 的 DSC 分析

氮气气氛中分别以不同升温速率(5°C/min、10°C/min 和 20°C/min)按升温程序从室温升温至 800°C 所得 PPS (PPS-I 与 PPS-II)的 DSC 曲线分别如图 6(a)和图 6(b)所示, 由 DSC 曲线所得 PPS 熔融吸热峰值温度列于表 3。

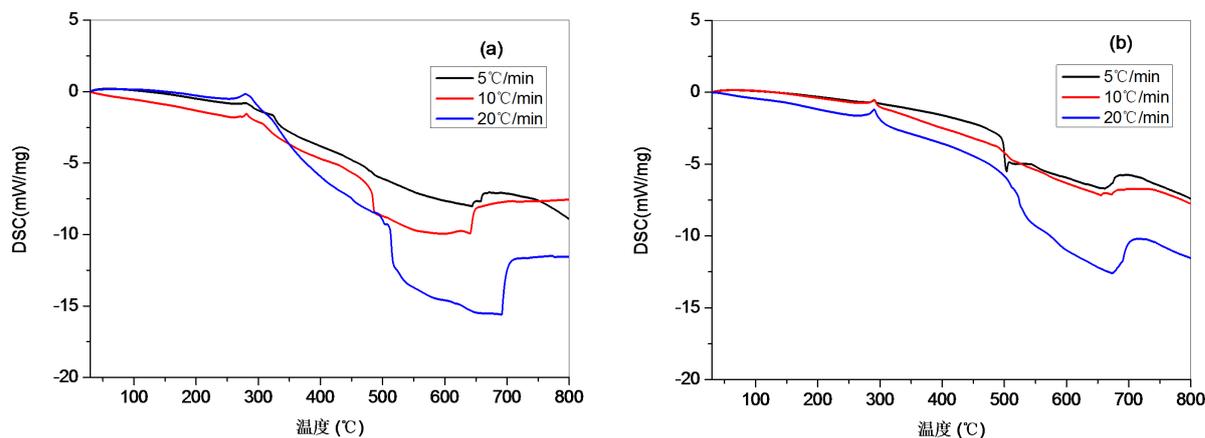


Figure 6. The DSC curves of PPS-I (a) and PPS-II (b) obtained by different heating rates

图 6. 不同升温速率下 PPS-I (a)和 PPS-II (b)的 DSC 曲线

由图可以看出, 在从室温升温到 260℃时, DSC 曲线没有明显的吸热峰, 在 260℃~300℃间出现了一个较小的吸热峰。基于 TG 和 DTG 曲线得知 PPS 在此区间没有发生明显的失重现象, 由 PPS 熔点范围可知, 在此区间是由于 PPS 发生熔融吸热产生的吸热峰。随着温度的进一步上升, 由于 PPS 的比热变化将致使 DSC 曲线发生漂移。当温度由 500℃上升至 650℃这一区间范围, 结合 TG 和 DTG 曲线分析, 由于 PPS 在该温度范围内发生分解生成小分子挥发性物质将会造成 DSC 曲线趋于更低, 但未出现明显的吸热或放热峰。对比不同升温速率下 PPS-I 与 PPS-II 的 DSC 曲线还能发现, 随着升温速率增加, DSC 曲线表现出明显的“负移”现象。当温度上升至 700℃时, 由于 PPS-I 与 PPS-II 均已停止分解, 所以 DSC 变化趋于平缓。

Table 3. Melting endothermic peak temperature data of PPS in different heating rates

表 3. 不同升温速率下 PPS 的熔融吸热峰值温度数据

升温速率(°C/min)	PPS-I 峰值温度(°C)	PPS-II 峰值温度(°C)
5	279.5	291.0
10	279.7	290.7
20	279.1	290.8

同时, 由不同升温速率下 PPS 的熔融吸热峰值温度(表 3)可知, 相同树脂在不同升温速率下其熔融吸热峰值温度变化不大, 而不同熔体流动速率的 PPS 树脂对应的熔融吸热峰值温度有较大差别, 树脂熔体流动速率越低, 其熔融吸热峰值温度越高。PPS-I 在 5℃/min、10℃/min 和 20℃/min 的升温速率下, 熔融吸热峰值温度分别为 279.5℃、279.7℃和 279.1℃; PPS-II 在 5℃/min、10℃/min 和 20℃/min 的升温速率下, 熔融吸热峰值温度分别为 291.0℃、290.7℃和 290.8℃。

4. 结论

通过两种聚苯硫醚的热性能对比研究, 可得如下结论: 1) 在惰性气氛中温度由室温上升至 800℃过程中聚苯硫醚总失重率随升温速率增加而呈下降趋势, 且最大失重率不超过 49.67%。2) 随升温速率增加, 两种聚苯硫醚树脂热分解的起始点温度, 拐点温度和终止点温度均呈上升趋势。3) 以每摄氏度降低的百分率(%/°C)计, PPS 最大失重速率随升温速率变化较小, 树脂熔体流动速率越低, 最大失重速率越低。4) 对于相同方法生产的聚苯硫醚树脂, 熔点相差较大, PPS 树脂熔体流动速率越低, 其熔点越高; 熔体流动速率越高, 熔点越低。

基金项目

由四川文理学院项目(项目编号: 2018SCL008Y, 2018KC004Z, 2018KC005Z)提供资助。

参考文献

- [1] 陈永荣, 余自力, 周祚万, 等. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994, Vol. 6: 741.
- [2] 杨杰. 聚苯硫醚树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 4-11.
- [3] 李刚, 刘婷, 陈彦模, 等. 聚苯硫醚纤维的研究及进展[J]. 合成技术与应用, 2005, 20(3): 16-18.
- [4] 徐俊怡, 刘钊, 洪瑞, 等. 聚苯硫醚的产业发展概况与复合改性进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(12): 883-889.
- [5] 徐桂花, 沈凌云. 聚苯硫醚的应用与市场展望[J]. 新材料产业, 2013(4): 35-40.
- [6] 孙佩, 孙润军. 国产聚苯硫醚和芳纶 1313 阻燃纤维性能比较研究[J]. 上海纺织科技, 2008, 36(4): 51-53.
- [7] 王德喜. 聚苯硫醚的特性及应用[J]. 工程塑料, 2002, 31(2): 17-18.
- [8] 闫承花, 张瑾, 郭晓敏, 等. 聚苯硫醚长丝热稳定性的研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(2): 48-50.
- [9] 张爱欣, 高晓薇, 张旭. 聚苯硫醚发展现状和中国专利分析[J]. 科技经济导刊, 2017(23): 11-12.
- [10] 张宏, 李望, 赵和平, 等. 聚苯硫醚产业化发展分析[J]. 现代化工, 2019, 39(3): 5-8.
- [11] 牛海霞, 王鑫, 戴厚益. 聚苯硫醚的裂解 - 气/质联用热分析[J]. 材料导报网刊, 2010, 5(1): 50-52.
- [12] 钱和生. 色质联用研究聚苯硫醚热分解[J]. 质谱学报, 2006(27): 103-104.
- [13] 钱和生. 裂解气相色谱 - 质谱法研究聚苯硫醚热分解[J]. 分析测试学报, 2006, 25(4): 84-87.
- [14] 朱峰, 王明葵, 田晓蕊. 热重分析和热裂解气相色谱 - 质谱联用法鉴别聚苯硫醚纤维[J]. 中国纤检, 2012(5): 49-51.
- [15] 常德强, 柳静献, 毛宁, 等. 热重法研究聚苯硫醚滤料的热稳定性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(9): 1357-1360.
- [16] 王君瑞, 蒋文伟, 罗悦昭, 等. 聚苯硫醚树脂低聚物的萃取及其热稳定性研究[J]. 四川化工, 2017, 20(2): 8-10.