

# 聚苯硫醚熔体的压致凝固行为\*

王志飞 王路 王菊 刘秀茹†

(西南交通大学物理科学与技术学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

(2019年12月2日收到; 2020年2月3日收到修改稿)

采用施加压力的方法将聚苯硫醚熔体凝固, 凝固后获得的聚苯硫醚样品经过降温和卸压后在常温常压下回收. X射线衍射和差示扫描量热分析表明: 约20 ms时间的快速压缩过程可以抑制熔体结晶, 制备出非晶态聚苯硫醚块材, 样品的表面及中心都是非晶态. 非晶态聚苯硫醚的玻璃化转变温度和晶化温度分别为318和362 K. 常压下的退火实验表明, 非晶态聚苯硫醚在425 K等温结晶的产物为正交相晶型. 压致凝固法中熔体的凝固不是靠温度变化, 而是靠压力变化, 样品表面和内部处在一致的温度下同时受压凝固, 避免了热传导对非晶尺寸的影响, 因此非常有利于获得结构均匀的大尺寸非晶态材料.

**关键词:** 压致凝固, 非晶态聚苯硫醚, 玻璃化转变, 晶化**PACS:** 61.43.-j, 81.05.Lg, 81.40.Vw**DOI:** 10.7498/aps.69.20191820

## 1 引言

聚苯硫醚是一种新型热塑性树脂聚合物, 它具有优良的耐高温、耐腐蚀、耐辐射、阻燃等特点, 被广泛用作结构性高分子材料<sup>[1-3]</sup>. 聚苯硫醚作为一种导电高分子还具有优良的电学性能, 可以制成多种功能性的薄膜、涂层和复合材料, 在电子电器、航空航天等领域获得应用. 压力与温度、组分一样是确定材料的结构、状态和性质的一个独立的热力学基本参数, 高压下材料的结构和性质被广泛研究<sup>[4,5]</sup>. 高压对聚合物材料的结构有较大的影响, 国内外学者对聚苯硫醚的高压结晶和高压退火行为进行了研究<sup>[6-9]</sup>. Lü等<sup>[8]</sup>以高压熔体结晶的方式合成了 $c$ 轴厚度超过4.5  $\mu\text{m}$ 的聚苯硫醚伸直链晶体. Schultze等<sup>[9]</sup>研究发现 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 等高压气氛对非晶聚苯硫醚再结晶具有增强的作用.

作为一种结晶性的聚合物, 晶体相和非晶相的

含量及其组织结构对聚苯硫醚性能有重要影响. 人们通过热处理、拉伸、溶剂诱导、 $\gamma$ 辐射、高压结晶等方法调节聚苯硫醚结晶度, 结晶度可高达80%. 相反, 如果将结晶度降为零, 即获得完全非晶态的聚苯硫醚, 目前报道的方法只有熔体快速冷却法, 简称急冷法. 该方法将聚苯硫醚加热至熔点以上, 迅速置入冰水中<sup>[10,11]</sup>. 熔融态时聚苯硫醚黏度大, 在冷却速度较快的情况下, 冷却过程中分子迁移比较困难, 结晶很难进行, 最终形成完全非晶态的聚苯硫醚. 聚苯硫醚的导热系数是0.286 W/mK, 属于热的不良导体<sup>[12]</sup>. 目前急冷法制备的非晶态聚苯硫醚只是薄膜形状, 因为较厚的聚苯硫醚熔体快速冷却时, 受热传导率的限制, 中心的冷却速率会大大低于表面, 因此不能得到完全非晶态的聚苯硫醚块材. 受尺寸的限制, 目前对非晶态聚苯硫醚的研究, 主要是开展非晶薄膜退火以提高聚苯硫醚结晶度等<sup>[11,13]</sup>. 为了进一步开展非晶态聚苯硫醚的性能研究及开发应用, 有必要探索非晶态聚苯硫醚块体材料的制备方法.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10774123)和中央高校基本科研业务费(批准号: 2682018ZT29)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn

聚合物的熔点通常随压力增加而升高,对聚合物的熔体加压可以使其进入固相区,这种由于获得高压下过冷度而发生的凝固,被称为熔体压致凝固<sup>[14-16]</sup>.原理上,只要加压速度足够快,获得的过冷度足够深,就能抑制结晶,制备完全非晶态的聚合物材料.我们采用压致凝固的方法制备了完全非晶态的聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚醚醚酮<sup>[17,18]</sup>.重要的是:快速加压过程中熔体的凝固不是靠温度变化,而是靠压力变化,样品表面和内部处在一致的温度下同时受压凝固,因此热传导对凝固过程没有影响,这就从根本上避免了非晶尺寸受热传导率限制的问题<sup>[16]</sup>.本文研究了聚苯硫醚熔体的压致凝固行为,获得了完全非晶态的聚苯硫醚块材,并对其热稳定性进行了分析.

## 2 实验材料与方法

本文使用的聚苯硫醚原始粉末纯度为 99.9% (美国雪佛龙飞菲利普公司, 牌号 PR26), 密度为  $1.3 \text{ g/cm}^3$ . 高压实验在快速增压压机上进行, 样品组装如图 1 所示. 将粉压成直径 18 mm、厚 3 mm 的聚苯硫醚块体, 装入外径 20 mm、内径 18 mm 的铝盒中. 将装有样品的铝盒放入硬质合金材质的活塞-圆筒式高压模具, 活塞直径为 20 mm. 再将活塞-圆筒式高压模具放置到快速增压压机的工作台面上, 预压至约 0.1 GPa, 以消除垫块间的空隙. 采用缠绕式电阻线圈对高压模具加热, 利用 NiCr-NiSi 热电偶测量温度, 图 1 中所示热电偶测试点温度与样品温度的关系在实验前进行了标定.

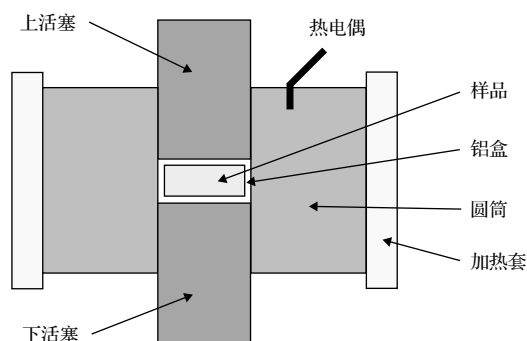


图 1 活塞-圆筒式高压模具及样品组装方式示意图  
Fig. 1. Sample assembly in the piston-cylinder mode.

本文制备了五个压致凝固的聚苯硫醚样品, 将五个样品分别加热到 563, 573, 583, 603 和 613 K, 保温时间为 30 min. 在约 20 ms 内对活塞快速施

加约  $7.4 \times 10^5 \text{ N}$  的力, 通过活塞所受的力和活塞直径推算得到聚苯硫醚样品的压强约为 2.4 GPa, 该压强值忽略了活塞圆筒间相互作用和铝盒形变所耗散的压力. 本文中快速增压过程是通过开启电磁阀将储能器的高压油和压机主油缸快速连通实现的, 主油缸油压随时间上升曲线测试结果表明该过程约为 20 ms<sup>[14]</sup>. 需要说明的是, 铝盒的形变会产生压应力的传递弛豫时间, 因此样品实际经历快速压缩过程估计大于 20 ms. 快速增压结束后, 保持压力不变, 停止对样品的加热, 样品以约 8 K/min 的速率冷却到室温. 卸压, 在常温常压下回收聚苯硫醚样品.

对五个聚苯硫醚样品进行了常规 X 射线衍射分析 (XRD, X'pert. PRO. MPD. Philips, Cu 靶  $K_{\alpha}$ ). 为了验证是否获得了完全非晶态的聚苯硫醚块材, 对 613 K 温度下制备的聚苯硫醚样品中心位置, 又进行了微区 XRD, X 射线束斑直径约为 0.3 mm. 采用差示扫描量热仪 (DSC, TA Instruments DSC 2500) 测量了五个聚苯硫醚样品的玻璃化转变温度和晶化温度. 升温速率为 10 K/min, 氮气为保护气体. 对聚苯硫醚原料和 613 K 下制备的聚苯硫醚样品进行了调制式差示扫描量热仪 (MDSC, TA Instruments DSC 2500), 升温速率为 2 K/min, 振幅为 0.6 K, 周期为 60 s. 为了分析热分析曲线中晶化放热峰后的产物结构, 对 613 K 温度下制备的聚苯硫醚样品进行了退火. 使用马弗炉在 425 K 温度下等温结晶 2 h, 采用常规 XRD 分析回收样品的结构.

## 3 实验结果与讨论

图 2(a) 和图 2(b) 分别是聚苯硫醚原始粉末的常规 XRD 谱和 DSC 曲线. 衍射谱中晶体相的衍射峰和非晶相的衍射峰共存, 表明聚苯硫醚原始粉末为结晶性聚合物. 通过与标准谱对比, 确定聚苯硫醚的晶体相为正交结构, 四个较强晶体峰的衍射角为  $18.8^\circ$ ,  $20.6^\circ$ ,  $25.6^\circ$  和  $27.5^\circ$ , 分别对应 (110) 晶面、(111) 或 (200) 晶面、(112) 晶面和 (211) 晶面. 假定 X 射线被聚合物原子散射的强度与原子所处的状态无关, 原子的聚集态只决定衍射线的位置与形状, 不影响总强度, 则结晶部分的衍射强度与它们的含量成正比<sup>[19]</sup>. 对图 2(a) 中的衍射谱进行分峰拟合, 晶体相包含六个较为尖锐的晶体峰, 非晶

相是  $2\theta$  在  $15^\circ$ — $25^\circ$  范围的一个宽峰. 截取  $2\theta$  在  $10^\circ$ — $30^\circ$  之间的衍射谱计算结晶度, 晶体峰的积分强度 (即峰面积) 之和作为晶体相的衍射强度, 非晶峰的积分强度作为非晶相的衍射强度, 计算出晶体相与非晶相的衍射强度比值, 进而推算出聚苯硫醚原始粉末的结晶度约为 48.4%. 图 2(b) 中的 DSC 曲线给出常压下聚苯硫醚原始粉末的玻璃化转变温度约为 344 K, 玻璃化转变以后没有明显的放热结晶峰, 说明非晶相较为稳定, 不会发生结晶. 聚苯硫醚原始粉末的熔化峰值是 529 K, 熔化过程终止温度约为 554 K.

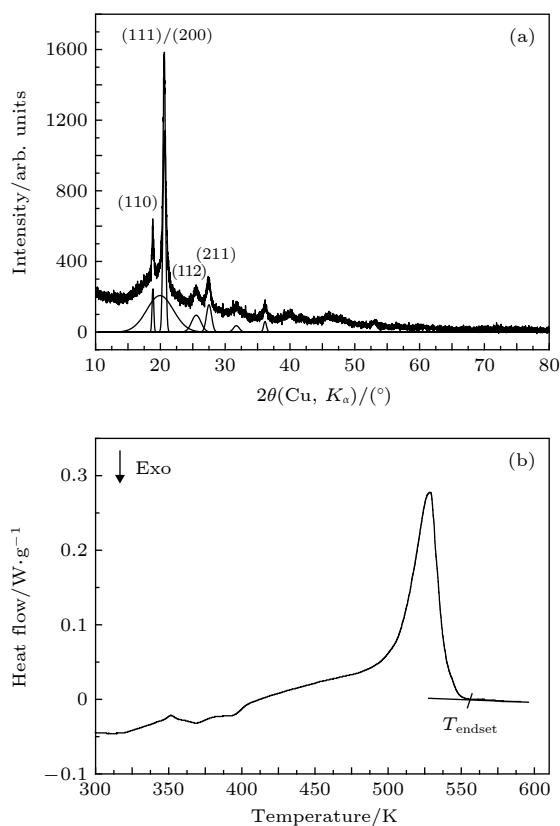


图 2 聚苯硫醚原始粉末的 (a) 常规 XRD 谱和 (b) DSC 曲线  
Fig. 2. (a) XRD pattern and (b) DSC trace of polyphenylene sulfide (PPS) powder.

本文进行了五组聚苯硫醚熔体的压致凝固实验, 分别将聚苯硫醚粉末加热到 563, 573, 583, 603, 613 K, 并保温 30 min, 然后快速加压至 2.4 GPa, 将熔体瞬间固化. 为了避免常压下回收样品发生再结晶等结构变化, 在保压的情况下首先对样品进行降温, 降温速率约为 8 K/min. 当样品温度降至室温后, 再卸压取出样品. 对回收的聚苯硫醚样品进行常规 XRD 分析, 如图 3 所示. 563, 573 和 583 K

温度下快压凝固的聚苯硫醚样品, 衍射谱均出现晶体衍射峰. 与图 2(a) 中原始粉末的衍射谱相比, 563 K 温度下快压凝固的样品,  $2\theta$  在  $18.8^\circ$ ,  $20.6^\circ$ ,  $25.6^\circ$  和  $27.5^\circ$  的四个晶体峰均可见, 但晶体峰变宽, 相对强度 (相比于非晶背底峰) 降低, 说明结晶度降低. 573 和 583 K 温度下快压凝固的聚苯硫醚样品, 仅  $2\theta$  在  $18.8^\circ$  和  $20.6^\circ$  的两个晶体峰可见, 且晶体峰强度进一步减弱, 表明样品中的晶体相含量进一步降低. 截取  $2\theta$  在  $10^\circ$ — $30^\circ$  之间的衍射谱计算得到 563, 573 和 583 K 温度下快压凝固的聚苯硫醚样品结晶度分别约为 42.9%, 19.7% 和 18.7%. 603 和 613 K 温度下快压的样品, 无明显的晶体衍射峰, 只有一个宽的弥散的衍射峰, 说明样品为非晶态. 回收样品的结构是快压前样品结构的凝固态, 563, 573 和 583 K 温度下快压凝固的聚苯硫醚样品含有部分晶体, 我们推测这些晶体相源于快压前样品中未熔化的晶体部分. 随着制备温度的升高, 未熔化的晶体相含量逐渐减小. 图 2(b) 中聚苯硫醚原始粉末的熔化终止温度约为 550 K, 本工作中直至 603 K 聚苯硫醚样品才完全熔化, 这可能与预压有关, 因为聚合物的熔点通常随着压力的升高而升高. 实验结果表明通过快速加压可以抑制熔体结晶, 在试样完全熔融的条件下制备出完全非晶态的聚苯硫醚块材. 另外, 利用聚合物较宽温度范围的晶体相熔化过程, 在不同温度下快速加压, 还可以获得不同低结晶度的聚苯硫醚块材.

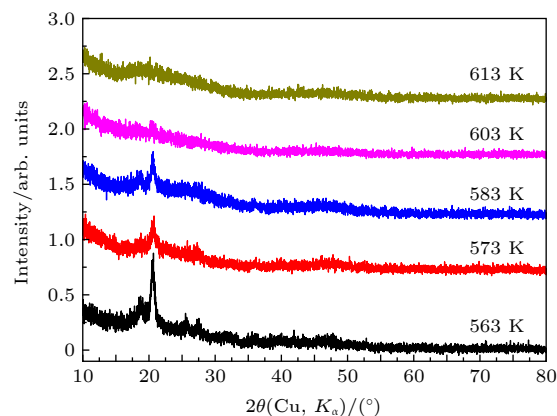


图 3 不同温度下快压凝固的聚苯硫醚样品的常规 XRD 谱  
Fig. 3. XRD patterns of PPS samples which is solidified by rapid compression at different temperatures.

如引言中所述, 快速加压过程中熔体的凝固不是靠温度变化, 而是靠压力变化, 样品表面和内部

处在一致的温度下同时受压凝固, 所以样品中心和表面的结构应该相同. 为了判断表面为非晶态的聚苯硫醚样品中心是否也是非晶态, 本文对 613 K 温度下快压凝固样品的中心位置进行了微区 XRD. 如图 4 所示, 样品中心位置的衍射谱中没有尖锐的晶体衍射峰, 只有宽的弥散的非晶衍射峰, 说明样品的内部也是完全非晶态. 实验结果证实了聚苯硫醚熔体在快速加压作用下凝固为表面和中心均为非晶态的块体, 相比于文献中急冷法获得的聚苯硫醚非晶态薄膜, 本工作首次制备了非晶态聚苯硫醚块材. 由于热传导对凝固过程没有影响, 因此本方法制备的非晶态聚苯硫醚的尺寸不受热传导率限制, 适合制备大尺寸非晶块材.

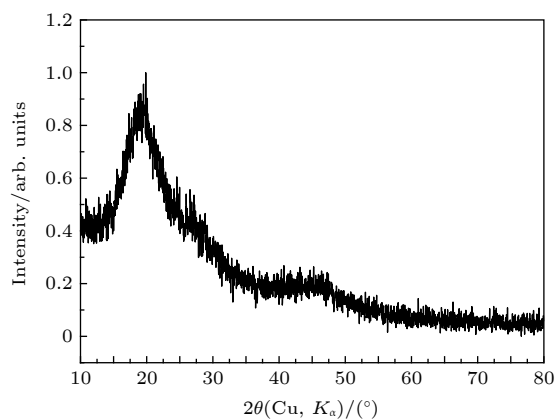


图 4 613 K 温度下快压凝固样品中心位置的微区 XRD 谱  
Fig. 4. Micro XRD pattern taken at the center of PPS sample, which is solidified by rapid compression at 613 K.

采用差示扫描量热法研究了快压凝固法制备的非晶态聚苯硫醚的稳定性, 在 300—450 K 范围内测量了五个聚苯硫醚样品的 DSC 曲线, 如图 5 所示. 五个样品的 DSC 曲线在 325 K 左右都出现

一个吸热台阶, 这个吸热过程对应于玻璃化转变, 在 360 K 左右出现一个放热峰, 这个放热过程对应于非晶相再结晶, 玻璃化转变和晶化过程的热力学参数如表 1 所列. 随着制备温度的升高, 玻璃化转变温度降低, 说明母液体的温度对凝固的非晶相玻璃化转变过程有影响. 图 2(b) 中原始粉末没有明显的放热结晶峰, 说明聚苯硫醚固有的非晶相结构稳定, 熔化前不会发生晶化. 那么, 图 5 中的放热结晶峰则对应于快压凝固过程中形成的非晶相. 随着制备温度的升高, 结晶过程的热焓越来越高, 说明非晶相的含量随制备温度的升高而提高, 与 XRD 的结论一致. DSC 测试结果也支持了我们关于 563, 573 和 583 K 温度下聚苯硫醚晶体相发生部分熔化, 熔融部分被快压凝固为非晶相的推测. 快压凝固样品过冷液相区的宽度约为 30 K, 温度范围较宽, 适合在过冷液相区对非晶态聚苯硫醚进行加工成型等.

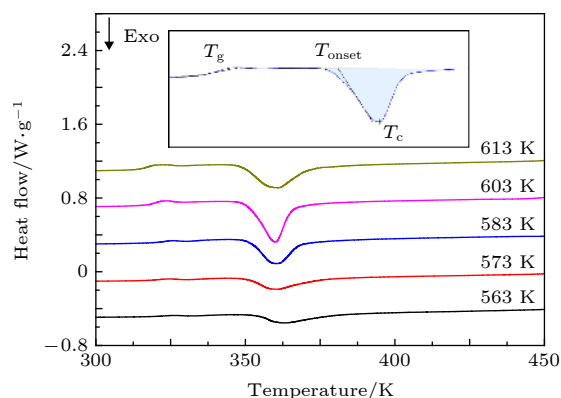


图 5 不同温度下快压凝固的聚苯硫醚样品的 DSC 曲线, 内插图给出了不同热力学参数的取值方法  
Fig. 5. DSC traces of PPS samples which is solidified by rapid compression at different temperatures.

表 1 快压凝固的聚苯硫醚样品的热力学参数

Table 1. Thermal dynamics parameters of PPS samples which is solidified by rapid compression.

Sample No.	$T_g/K$	$T_{onset}/K$	$T_c/K$	$T_{end}/K$	$\Delta H_c/J \cdot g^{-1}$	$\Delta T = T_{onset} - T_g/K$
原始粉末	344.0	—	—	—	—	—
563 K快压凝固样品	320.3	354.0	363.0	379.0	10.4	33.7
573 K快压凝固样品	321.0	351.0	360.6	373.8	12.7	30.0
583 K快压凝固样品	320.5	352.0	360.6	368.5	20.8	31.5
603 K快压凝固样品	318.3	352.0	361.2	367.0	24.3	33.7
613 K快压凝固样品	318.0	350.0	362.0	367.8	27.0	32.0
急冷法非晶薄膜 <sup>[19]</sup>	358.0	—	388.0	—	—	—

注: 玻璃化转变温度  $T_g$ ; 结晶起始温度  $T_{onset}$ ; 晶化峰峰值  $T_c$ ; 结晶结束温度  $T_{end}$ ; 晶化热焓  $\Delta H_c$ ; 过冷液相区宽度  $\Delta T$ .



常压下聚苯硫醚晶体相为正交相结构, 我们推测 DSC 曲线上放热峰后, 非晶相聚苯硫醚再结晶为正交晶体相. 我们选用 613 K 温度下快压凝固的非晶态聚苯硫醚样品进行再结晶实验, 在马弗炉中将该样品在 425 K 温度下等温结晶 2 h. 对回收样品进行常规 XRD 分析, 并与聚苯硫醚原始粉末和再结晶前的非晶态样品进行对比, 如图 6 所示. 从图 6 可知, 再结晶样品  $2\theta$  在  $18.6^\circ$  和  $20.8^\circ$  出现两个结晶峰, 与原始粉末最强的两个晶体峰对应, 说明非晶态聚苯硫醚晶化产物结构是正交相结构.

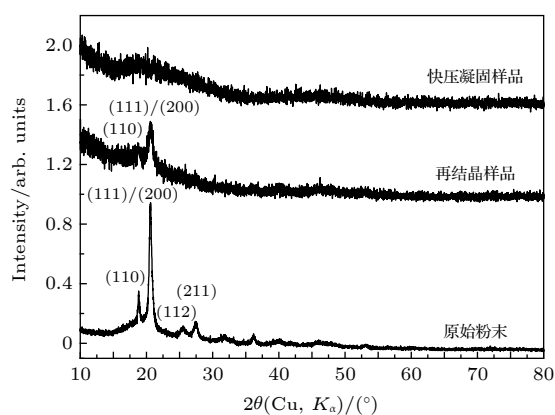


图 6 快压凝固样品在 425 K 退火再结晶后的 XRD 图谱  
Fig. 6. XRD pattern of PPS sample after recrystallized at 425 K.

本文制备的非晶态聚苯硫醚样品中含有两种非晶相: 一种是聚苯硫醚固有的非晶相, 与原始粉末中的非晶相一致, 这种非晶相结构稳定, 熔化前不会发生晶化; 另一种是晶体相熔化后的熔体快压凝固获得的非晶相, 它可以看成晶体相熔化后的无序结构的“冷冻态”, 在一定温度下这种非晶相会发生再结晶. 急冷法获得的非晶态聚苯硫醚薄膜也包含两种非晶相, 即固有非晶相和急冷非晶相. 为了分析不同的非晶相, 本文对聚苯硫醚原始粉末和 613 K 温度下快压凝固的非晶态聚苯硫醚样品进行了调制式差示扫描量热分析, MDSC 曲线如图 7 所示, 并且与急冷法制备的聚苯硫醚非晶薄膜的 DSC 曲线进行对比. 图 7(a) 是 MDSC 曲线中的可逆信号, 反映的是玻璃化转变过程. 原始粉末中固有非晶相的玻璃化转变温度  $T_g$  为 344 K, 快压非晶相的  $T_g$  为 318 K, 急冷非晶相的  $T_g$  为 358 K, 急冷非晶相的玻璃化转变温度高于快压非晶相. 图 7(b) 是 MDSC 曲线中的不可逆信号, 反映的是晶化过程. 快压非晶相的晶化温度为 362 K, 急冷非晶相的晶化温度为 388 K. 急冷非晶相的再结晶

温度高于快压非晶相, 说明作为亚稳相, 快压非晶相的能量更高, 转变为晶体相的能量势垒更低. 我们采用快压凝固法制备的非晶相 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 的晶化温度也低于急冷法制备的样品 [17], 推测当分子结构不变时, 快压凝固的分子间相互作用力比急冷凝固的分子间作用力弱, 前者由于压力做功以及制备温度较高使得其能量高. 但是如果快压凝固过程中分子结构发生变化, 则快压法制备的样品的稳定性可能高于急冷法制备的样品, 例如急冷非晶硫在玻璃化转变温度以上极易晶化, 而快压制备的非晶硫的玻璃化转变温度较高, 室温下放置 75 min 才结晶, 在 10 K/min 升温速率下可以避免结晶直接观察到熔化现象 [20]. 本工作的研究表明非晶态聚合物制备过程中的压力、温度路径对非晶相结构和稳定性有重要影响, 不同的固化方式获得的非晶相中分子链间的相互作用力不同.

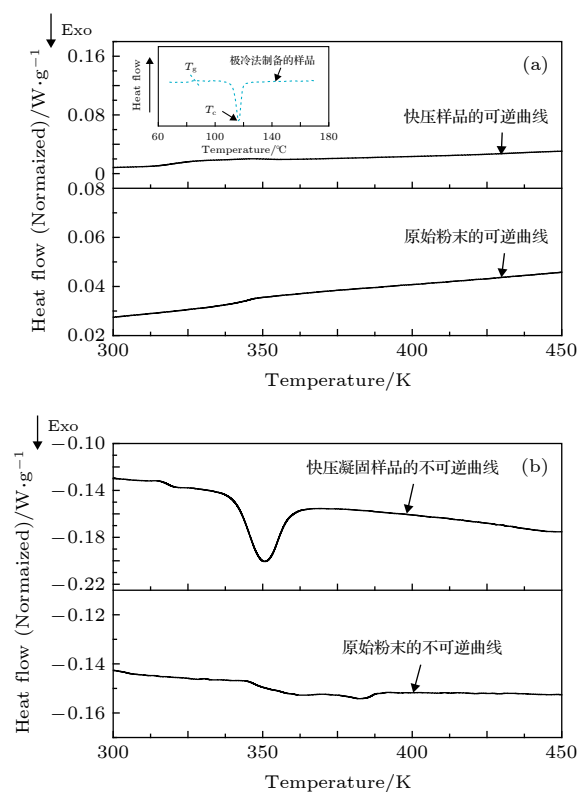


图 7 原始粉末和 613 K 温度下快压凝固的聚苯硫醚样品的 MDSC 曲线 (a) 反映玻璃化转变的可逆信号 (内插图为急冷法制备的聚苯硫醚非晶薄膜的 DSC 曲线 [19]); (b) 反映晶化过程的不可逆信号

Fig. 7. MDSC traces of PPS powder and amorphous PPS sample which is rapidly solidified at 613 K: (a) Reversible curve of glass transition; (b) irreversible curve of crystallization. The inset in panel (a) is the DSC trace of amorphous PPS which is solidified by rapidly quenching [19].

## 4 结 论

本文研究了聚苯硫醚熔体的压致凝固行为,发现快速压缩熔体可以抑制结晶,制备出低结晶度的聚苯硫醚样品,该方法还可以将完全熔融的聚苯硫醚样品制备成完全非晶态的聚苯硫醚块材,并且这种样品的表面及中心都是非晶态.由于快速加压过程中熔体的凝固不是靠温度变化,而是靠压力变化,样品表面和内部处在一致的温度下同时受压凝固,因此热传导对凝固过程没有影响,从根本上解决了非晶尺寸受热传导率限制的问题,因此该方法特别适合于制备大块非晶态样品.本文制备的非晶态聚苯硫醚的玻璃化转变温度和晶化温度高于室温,为后续的性能研究提供了有利条件,并且过冷液相区较宽,适合对非晶态聚苯硫醚进行加工成型等.

## 参考文献

- [1] Lü J 2006 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [吕军 2006 博士学位论文 (成都: 四川大学)]
- [2] Cheng S Z D, Wu Z Q, Wunderlich B 1987 *Macromolecules* **20** 2802
- [3] Lu S X, Cebe P 1996 *J. Appl. Polym. Sci.* **61** 473
- [4] Mao H K, Hemley R J 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 9114
- [5] Wang B, Wan T, Zeng W 2012 *Polym. Bull.* **10** 63 (in Chinese) [王彪, 万同, 曾威 2012 高分子通报 **10** 63]
- [6] Mei Z, Chung D D L 2000 *Int. J. Adhes. Adhes.* **20** 273
- [7] Yang Y Q, Duan H J, Zhang G, Long S R, Yang J, Wang X J 2013 *J. Polym. Res.* **20** 198
- [8] Lü J, Huang R, Oh I K 2007 *Macromol. Chem. Phys.* **208** 405
- [9] Schultze J D, Böhning M, Springer J 1993 *Makromol. Chem.* **194** 339
- [10] Lu S X, Cebe P, Capel M 1997 *Macromolecules* **30** 6243
- [11] Lu S X, Cebe P 1996 *Polymer* **37** 4857
- [12] Yang X T, Tang L, Guo Y Q, Liang C B, Zhang Q Y, Kou K C, Gu J W 2017 *Composites Part A* **101** 237
- [13] Huo P, Cebe P 1992 *Colloid. Polym. Sci.* **270** 840
- [14] Hong S M, Chen L Y, Liu X R, Wu X H, Su L 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 053905
- [15] Liu X R, Zhang L J, Yuan C S, Jia R, Shao C G, Wang M Y, Hong S M 2018 *Polymers* **10** 847
- [16] Liu X R, Jia R, Zhang D D, Yuan C S, Shao C G, Hong S M 2018 *J. Phys. Condens. Matter* **30** 154001
- [17] Hong S M, Liu X R, Su L, Huang D H, Li L B 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 3684
- [18] Yuan C S, Hong S M, Li X X, Shen R, He Z, Lv S J, Liu X R, Lv J, Xi D K 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 165405
- [19] Zhang R C, Li R, Lu A, Jin Z J, Liu B Q, Xu Z B 2013 *Polym. Int.* **62** 449
- [20] Zhang L J, Ren Y, Liu X R, Han F, Lutterodt K E, Wang H Y, He Y L, Wang J L, Zhao Y, Yang W G 2018 *Sci. Rep.* **8** 4558

# Pressure-induced rapid solidification of polyphenylene sulfide melt\*

Wang Zhi-Fei   Wang Lu   Wang Ju   Liu Xiu-Ru †

*(School of Physical Science and Technology, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry**of Education of China, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)*

( Received 2 December 2019; revised manuscript received 3 February 2020 )

## Abstract

In this work, pressure-induced rapid solidification of polyphenylene sulfide (PPS) melt is studied on a pressure-jump apparatus. Five PPS samples under a pressure of 0.1 GPa are heated to 563 K, 573 K, 583 K, 603 K and 613 K, respectively. These samples are rapidly compressed to 2.4 GPa in about 20 ms. The solidified samples are quenched to room temperature and then depressured to ambient pressure. The X-ray diffraction (XRD) analyses of the recovered samples indicate that three PPS samples, prepared at 563 K, 573 K and 583 K, contain crystal phases but their crystallinity is lower than that of the original PPS powder. The remaining two PPS samples, prepared at 603 K and 613 K, are in amorphous state but do not show sharp crystal diffraction peaks in the XRD patterns. Differential scanning calorimetry curves of the five PPS samples each display an endothermic step of glass transition at about 325 K and an exothermic peak of recrystallization around 360 K. The glass transition temperature decreases roughly with the increase of preparation temperature. The thermal enthalpy of recrystallization process increases with the increase of preparation temperature, indicating that the content of amorphous phase increases. We speculate that the recovered samples are in a “frozen state” of their parent liquid. At 563 K, 573 K and 583 K, the crystalline phases partially melt. More crystal phases melt with the increase of preparation temperature. The molten part is rapidly solidified into amorphous phase. At a temperature higher than 603 K, the crystalline phase fully melts, and after being rapidly compressed, amorphous PPS sample is obtained. For the amorphous PPS sample prepared at 613 K, we investigate whether the interior of this amorphous PPS sample is also in amorphous state. Micro XRD analysis indicates that the central part of the PPS sample is also in amorphous state, which suggests that this PPS sample is of a fully amorphous bulk. For the amorphous PPS sample prepared at 613 K, we investigate its recrystallization product. After being annealed at 425 K for 2 h, the amorphous phase, which is solidified from the melt of crystal phase, is recrystallized into the orthorhombic crystal phase. The results in this work indicate that the rapid compression can inhibit the PPS melt from being crystallized, so, it is a way to prepare amorphous PPS bulk. Since the solidification of polymer melt is realized by increasing pressure instead of quenching and is not limited by polymer thermal conductivity, it is a promising way to prepare amorphous polymer bulks with large size.

**Keywords:** pressure-induced solidification, amorphous polyphenylene sulfide, glass transition, crystallization**PACS:** 61.43.-j, 81.05.Lg, 81.40.Vw**DOI:** 10.7498/aps.69.20191820

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774123) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 2682018ZT29).

† Corresponding author. E-mail: [xrliu@swjtu.edu.cn](mailto:xrliu@swjtu.edu.cn)