

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.008

SEBS-g-MAH 对 PPS 性能的影响

程丽,薛平,金志明,李金伟

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要:通过熔融共混的方法制备了不同配比的聚苯硫醚(PPS)/马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)共混物,采用热失重方法,分析了 SEBS-g-MAH 对 PPS 热稳定性能的影响,并且通过差示扫描量热分析法研究了 SEBS-g-MAH 对 PPS 结晶性能的影响,同时研究了 PPS/SEBS-g-MAH 共混物的力学性能。结果表明,共混物的热稳定性较纯 PPS 有所下降;PPS 结晶峰宽度随 SEBS-g-MAH 含量的增加先减小后增大,结晶速率和结晶度较纯 PPS 减小,但对熔点影响较小;SEBS-g-MAH 的加入使共混物的缺口冲击强度和断裂伸长率增大,韧性增加。当 SEBS-g-MAH 含量为 40% 时,缺口冲击强度为 13.1 kJ/m²,断裂伸长率为 13.7%,但拉伸强度较纯 PPS 下降,为 54.2 MPa。

关键词:聚苯硫醚;马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;性能

中图分类号:TQ326.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)07-0041-04

Effects of SEBS-g-MAH on Properties of PPS

Cheng Li, Xue Ping, Jin Zhiming, Li Jinwei

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Different proportions of polyphenylene sulfide (PPS) / maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS-g-MAH) were prepared via melt-blending, and the effects of SEBS-g-MAH on thermostability of PPS were investigated using thermogravimetric analysis. Crystallization properties of PPS / SEBS-g-MAH blends was also studied by differential scanning calorimetry. Mechanical properties of the injected sample were explored by tensile mechanical test. The results show that the thermal stability of mixtures reduce when it is compared with pure PPS' s. It also can be found, with the increase of SEBS-g-MAH content, the width of crystallization peak first decreases and then increases. The crystallization rate and crystallinity of the blends are lower than pure PPS', while the melting point is less affected. The adding of SEBS-g-MAH raises the notch impact strength and the elongation at break of PPS, and the tensile strength decreases. The notch impact strength of the blends is 13.1 kJ / m² with a SEBS-g-MAH content of 40%, and the elongation at break attains 13.7%, the tensile strength reduces to 54.2 MPa.

Keywords : polyphenylene sulfide ; maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer ; property

聚苯硫醚(PPS)热稳定性能优异,耐磨性突出,能在较恶劣的环境中长期使用,受到国内外普遍关注。但因其高结晶特性,使其既硬又脆,韧性差,很大程度上妨碍了其应用。为克服这些缺点,从而获得高性能的 PPS,通常对其进行改性处理^[1-3]。一般以弹性体作为冲击改性剂进行共混来增韧 PPS,其方法简单方便,改性效果良好。M. Yamashita 等^[4]以含量为 5%~20% 的热塑性弹性体增韧 PPS,获得具有一定韧性的 PPS 管材。弹性体苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)具有较好的耐温性能,其最高使用温度可达 149℃,且在氧气氛围下的分解温度大于 270℃。高西萍等^[5]以马来酸酐接枝 SEBS (SEBS-g-MAH) 增韧 PPS,提高了 PPS 的韧性,但该文献并未对 SEBS-g-MAH 增韧 PPS

过程中 PPS 的热稳定性及结晶性能进行研究,笔者制备了 PPS/SEBS-g-MAH 共混物,通过差示扫描量热(DSC)和热失重(TG)方法,研究了 SEBS-g-MAH 对 PPS 热稳定性与结晶性能的影响,并研究了 SEBS-g-MAH 对 PPS 力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS : XE3202,美国菲利普公司;

SEBS-g-MAH : FG1901,接枝率为 1.5%,美国科腾公司。

1.2 主要仪器及设备

电热恒温鼓风干燥箱: SFG-02.40 型,黄石市恒

联系人:金志明,副教授,主要从事聚合物加工技术研究

收稿日期:2016-04-12

丰医疗器械有限公司;

高速混合机:SHR-25A型,张家港市永利机械有限公司;

同向双螺杆挤出机:KS20型,昆山科信橡塑机械有限公司;

DSC仪:Q600型,美国TA公司;

TG仪:TGAQ50型,美国沃特斯公司;

注塑机:TTI-90F2型,东华机械有限公司;

冲击试验机:UJ-40型,河北承德市材料试验机厂。

1.3 共混物的制备

将PPS在干燥箱中于120℃干燥3h,将干燥的PPS与SEBS-g-MAH分别按90:10,80:20,70:30,60:40的质量比在高速混合机中混合,经双螺杆挤出机熔融共混、挤出、冷却、吸干、切粒,制得不同配比的PPS/SEBS-g-MAH共混物(分别编号为1[#],2[#],3[#],4[#]),其中,螺杆转速为150 r/min,挤出机各段温度分别为220,270,280,285,275℃。将所得共混物于80℃条件下在干燥箱中干燥2h,并在注塑机上注塑测试试样,注塑温度为280~330℃,螺杆转速为83 r/min。

1.4 性能测试与表征

TG分析:在氮气保护下,将样品以10℃/min的升温速率从室温升至800℃,记录样品的TG曲线。

DSC分析:将样品从室温以10℃/min的速率升至320℃,恒温保持5min,然后以10℃/min的速率降至20℃,记录样品的升温 and 降温曲线。

缺口冲击强度根据GB/T 1043.1-2008测试,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,缺口按ISO 2818:1994进行机加工。

拉伸性能根据GB/T 1040-2006测试,试样形状为标准哑铃状。

2 结果与讨论

2.1 TG分析

图1为不同配比的PPS/SEBS-g-MAH共混物的TG曲线,表1为其TG相关参数。

从图1可以看出,在PPS中加入不同量的SEBS-g-MAH后,共混物的TG曲线均出现两个平台,说明共混物为两步分解,第一步为SEBS-g-MAH的分解,第二步为PPS的分解。这是因为PPS中的芳环键强度极高,热稳定性极佳,SEBS-g-MAH的稳定性较PPS差,所以SEBS-g-MAH先分

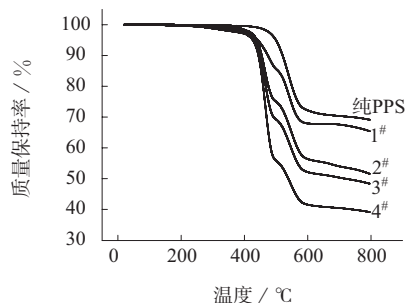


图1 不同配比的PPS/SEBS-g-MAH共混物的TG曲线

表1 不同配比的PPS/SEBS-g-MAH共混物的TG参数

项目	纯PPS	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
失重5%时的温度	499.5	442.5	439.1	433.4	426.3
失重10%的温度	520.9	474.6	454.8	450.1	444.6
外推起始温度	495.8	429.6	439.2	439.9	441.9

解而后是PPS的分解。结合图1及表1可知,共混物外推起始温度有所下降,共混物失重5%及10%时的温度均较纯PPS下降,SEBS-g-MAH的加入使得共混物的热稳定性降低。这是因为随着SEBS-g-MAH含量的增加,共混物中PPS的热稳定性极高的芳稠环和芳杂环减少,因而共混物的热稳定性较纯PPS降低。

2.2 熔融与结晶

图2为不同配比的PPS/SEBS-g-MAH的共混物的DSC降温曲线。表2为其熔融与结晶的主要参数。

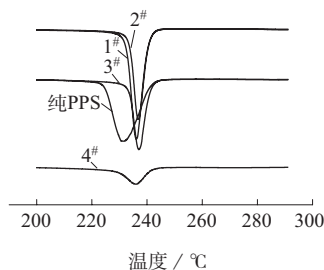


图2 不同配比的PPS/SEBS-g-MAH共混物的DSC降温曲线

表2 不同配比的PPS/SEBS-g-MAH共混物熔融与结晶主要参数

项目	纯PPS	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
结晶峰温度/℃	231.6	236.1	236.9	237.0	236.0
结晶度/%	32.2	30.1	19.0	16.7	7.9
熔点/℃	281.9	280.4	279.8	281.6	281.1

结晶速率的快慢可由过冷温度和半峰宽(结晶峰高度一半时的宽度)来表示。当结晶峰温度升高时,半峰宽减小,结晶速率加快^[6]。由图2和表2可看出,PPS/SEBS-g-MAH共混物的结晶峰温度随SEBS-g-MAH含量的增加则呈现出先增大后减小的趋势,但结晶峰温度均高于纯PPS的结晶峰温度,结晶峰宽度则先变窄后变宽,半峰宽先减小后增大,

使得共混物的结晶速率先减小后增大,但较纯 PPS 的结晶速率变慢。结晶速率减小,则意味着共混物的韧性增大。

PPS/SEBS-g-MAH 共混物的结晶度可根据公式^[7]来计算:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$$

式中: X_c ——共混物的结晶度, %;

ΔH ——共混物的熔融热, J/g;

ΔH_0 ——PPS 完全结晶时的熔融热,其值为 80 J/g^[8]。

利用上述公式计算共混物的结晶度,计算结果见表 2。从表 2 可知,随着 SEBS-g-MAH 含量的增加,共混物的结晶度逐渐减小。这是由于在 PPS 中加入了具有柔性分子链的 SEBS-g-MAH,使得共混物不易结晶,从而使其结晶度减小。共混物的熔点在 280~281℃ 之间,熔点变化很小,因此,加入 SEBS-g-MAH 对 PPS 熔点的影响不大。PPS 的熔融温度主要取决于结晶的完善性。PPS 在高温下发生结晶时,易形成高完善性的结晶。虽然 SEBS-g-MAH 的加入使得 PPS 的结晶速率发生了变化,但在结晶过程中,PPS 结晶熔融重组能力较强,PPS 结晶完善性不高的可以重组,从而出现几乎相同的熔融温度^[9]。

2.3 力学性能

(1) 缺口冲击强度。

图 3 为 SEBS-g-MAH 含量对 PPS/SEBS-g-MAH 共混物缺口冲击强度的影响。

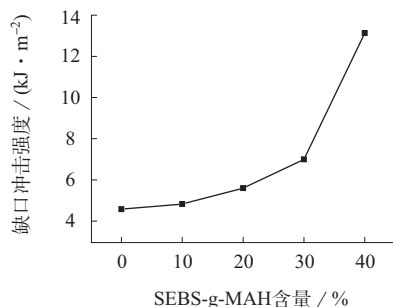


图 3 SEBS-g-MAH 含量对共混物缺口冲击强度的影响

由图 3 可以看出,纯 PPS 的缺口冲击强度为 4.58 kJ/m²。随着共混物中 SEBS-g-MAH 含量的增加,其缺口冲击强度得到大幅提高;当 SEBS-g-MAH 含量由 30% 增加到 40% 时,缺口冲击强度骤增,由 7.0 kJ/m² 增加到 13.1 kJ/m²,达到纯 PPS 缺口冲击强度的近 3 倍。这是因为橡胶颗粒增韧聚

合物时,橡胶引发和支化大量银纹并且桥接裂纹两岸,同时引发树脂基体产生剪切形变,从而形成剪切带。另外,在增韧过程中,橡胶颗粒内部及表面会产生空穴,伴之以空穴之间高分子链的伸展和剪切并导致基体产生塑性变形^[10]。另一方面,弹性体与基体树脂的界面粘结性影响着弹性体对树脂的增韧效果。SEBS-g-MAH 中的 MAH 基团可与 PPS 中的一 SH 官能团反应,使得弹性体与基体间形成较好的粘结界面,基体发生银纹和剪切屈服,使增韧效果显著提高^[5]。

(2) 拉伸性能。

SEBS-g-MAH 含量对 PPS/SEBS-g-MAH 共混物拉伸强度及断裂伸长率的影响如图 4 所示。

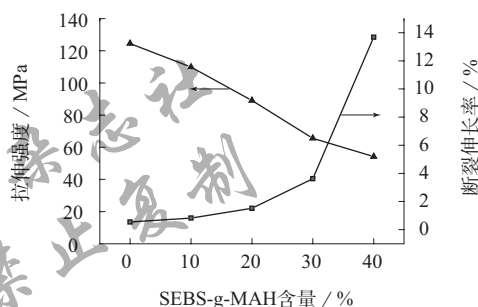


图 4 SEBS-g-MAH 含量对共混物拉伸强度及断裂伸长率的影响

纯 PPS 的拉伸强度为 124.5 MPa,断裂伸长率为 0.54%。从图 4 可以看出,随着 SEBS-g-MAH 含量的增加,PPS/SEBS-g-MAH 共混物的拉伸强度逐渐降低,而断裂伸长率则大幅提高。在 SEBS-g-MAH 含量为 30% 时,共混物的拉伸强度降低到 65.6 MPa,降低了 47.3%,断裂伸长率达到 3.6%,是纯 PPS 的 6.7 倍;SEBS-g-MAH 含量为 40% 时,共混物的拉伸强度降低到 54.2 MPa,降低了 56.5%,断裂伸长率大幅增加到 13.7%,是纯 PPS 的 25 倍。这是因为 PPS 树脂为脆性材料,拉伸强度较高,断裂伸长率较低,刚性大,而 SEBS-g-MAH 的加入破坏了 PPS 分子链的规整性,使得分子间相互作用力变弱,致使材料的拉伸强度下降;另一方面,由于 SEBS-g-MAH 中的软链段因界面粘结的相互作用,在高度拉伸时带着 PPS 分子链一同伸展,使共混物表现出较高的断裂伸长率。

3 结论

(1) TG 测试结果表明,在 PPS 中加入 SEBS-g-MAH 后,PPS/SEBS-g-MAH 共混物的外推起始温度降低,失重 5% 时的温度和失重 10% 时的温度均减小,共混物热稳定性降低。

(2) DSC 测试结果表明,在 PPS 中加入 SEBS-g-MAH,使得 PPS/SEBS-g-MAH 共混物的结晶性能发生变化,结晶速率较纯 PPS 减小,结晶度变小,但对其熔点的影响较小。

(3) 在 PPS 中加入 SEBS-g-MAH,使得 PPS/SEBS-g-MAH 共混物的缺口冲击强度逐渐增大,拉伸强度逐渐减小,断裂伸长率相应增加;当共混物中 SEBS-g-MAH 含量为 40% 时,其缺口冲击强度为 13.1 kJ/m^2 ,断裂伸长率达到 13.7%,拉伸强度减小为 54.2 MPa。

参考文献

- [1] 刘正英,杨鸣波.工程塑料改性技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
Liu Zhengying, Yang Mingbo. Engineering plastics modification technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2007.
- [2] 吴忠文.特种工程塑料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
Wu Zhongwen. Special engineering plastics and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2011.
- [3] Hiroi R, Tanaka H. An elastomer-toughened PPS derived from the behavior of titanate layers as a compatibilizer[J]. Designed Monomers and Polymers,2011,14(3):251-261.
- [4] Yamashita M, Arai H, Taniguchi K, et al. Polyphenylene sulfide-based heat-shrinkable tube and component covered with the tube:US,8361575[P].2013-01-29.
- [5] 高西萍,张辉,易俊霞,等. SEBS-g-MAH 增韧聚苯硫醚性能研究[J]. 塑料工业,2009,37(3):71-74.
Gao Xiping, Zhang Hui, Yi Junxia, et al. Research on toughening of PPS/SEBS-g-MAH[J]. China Plastics Industry,2009,37(3):71-74.
- [6] 邵君鹏,李阳,梁伯润,等. 蒙脱土对 PET 结晶性能、热稳定性和力学性能的影响[J]. 中国塑料,2004,18(8):23-28.
Gao Junpeng, Li Yang, Liang Borun, et al. Effect of montmorillonite on crystallization capacity, thermal stability and mechanical properties of PET[J]. China Plastics,2004,18(8):23-28.
- [7] 代丽君,张玉军,蒋华琚. 高分子概论[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
Dai Lijun, Zhang Yujun, Jiang Huajun. Introduction to polymer[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2010.
- [8] 张冠星. PPS/TLCP 复合材料结晶和性能研究[D]. 成都:四川大学,2012.
Zhang Guanxing. Study on crystallization behavior and properties of poly(p-phenylene sulfide) in blends with thermotropic liquid crystalline polyester[D]. Chengdu:Sichuan University,2012.
- [9] 麦堪成,张声春,高庆福,等. 聚苯硫醚/尼龙 6 共混物的结晶与熔融行为[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(3):148-150.
Mai Kancheng, Zhang Shengchun, Gao Qingfu, et al. Crystallization and melting behavior of polyphenylene sulfide blends with polyamide 6[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2000,16(3):148-150.
- [10] 丁会利. 高分子材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
Ding Huili. Polymeric materials and their application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012.

中国建材集团玻纤产业智能制造基地项目奠基

不久前,中国建材集团所属中国巨石玻纤产业智能制造基地项目奠基仪式在浙江桐乡举行。

智能制造基地位于桐乡经济开发区,从原辅材料生产加工起步,按“产品高端化、产业一体化”的战略部署,紧扣国家供给侧改革要求,生产玻璃纤维上下游产业的原料、辅料和复合材料制品,不断发展玻璃纤维及其增强复合材料产业。

产品制造以订单交货期与质量为基准,优化人机料法环资源配置,通过物联网技术的应用,实现产品制造过程可控制、可优化、可视化、可追溯。构建产品生产大数据云平台,建立产业生态圈,快速响应订单,优化调度排产,智能制造,在线优化,全面提升产品服务质量与水平。(中国色母粒网)

扬子石化成功研发新型汽车专用料

不久前,扬子石化在工业装置上成功放大生产的新型汽车专用料——长玻纤增强聚丙烯专用料,经“金发”等 4 家高端用户试用,成为国内首家该类产品内在品质达到国外进口料水平的新型汽车专用料,其经济附加值高于其它产品 1000 元/t 以上,同时为汽车轻量化提供了高品质原材料支

持。

长玻璃纤维增强聚丙烯具有较高的刚性、冲击强度、抗蠕变性和尺寸稳定性,易于加工成任何复杂的模块制品,并且相对于合金材料质地更轻。被广泛应用于汽车保险杠、仪表盘等汽车内外构件,可有效实现汽车的轻量化并降低油耗。

长玻璃纤维增强聚丙烯专用料目前国内市场主要依靠进口满足,以其与某些金属合金材料类似的性能和更加易于成型的特点,可以成功替代汽车金属合金材料,逐渐被市场所接受。

扬子石化研究院在调研国外同类产品的基础上,组成博士带头的研发团队,从催化剂选择,到工艺条件探索,先后完成了小试、中试,并于 2016 年 3 月实现了首次工业装置放大生产。并选择了“金发”等 4 家高端用户试用,经与进口产品对照,产品性能与进口料相当。目前项目团队正根据首批试生产产品用户使用情况和用户提出的新要求,进一步改善产品某些指标,提升产品性能,尽快形成批量生产能力,打破进口垄断,实现国产替代。试用厂家都有接受新产品的意向,构建了更加安全稳定的产销协作关系。(中国聚合物网)