

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.007

增韧 PPS/PA46 合金的性能与微观结构研究

张志军^{1,2},戴文利¹,王全兵²

(1. 湘潭大学化学学院,湖南湘潭 411105; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要: 制备了系列增韧聚苯硫醚(PPS)/聚酰胺(PA)46合金,探讨了增容剂用量对合金性能的影响。用扫描电子显微镜观察对比了 PPS, PA46, PPS/PA46 合金的断面形貌,发现 PPS 断面光滑平整,PA46 断面较为粗糙,未加增容剂时,合金断面虽然有所改变,但仍属于脆性断裂;加入增容剂后,PA46 与 PPS 的两相界面变得模糊,断面形态发生较大的变化,断面逐渐变得粗糙不平,说明合金组分间的相容性有很大提高,外力被较好地传递。可以用银纹-剪切带增韧机理来解释 PPS/PA46/SEBS-g-MAH 合金的增韧。

关键词: PPS/PA46; 增容剂; 微观结构; 冲击韧性

中图分类号: O63-01

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0027-04

Properties and Micro-structure of Toughened PPS/PA46 Alloy

Zhang Zhijun^{1,2}, Dai Wenli¹, Wang Quanbing²

(1. Chemistry Institute of Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: A series of PPS/PA46 alloy were prepared, the effect of compatibilizer content on the performance of the alloy were discussed, and its cross-section was compared with pure PPS and PA46 by SEM. It was found that PPS had smooth section, while PA46 had rough section, and there was some change about the cross-section of alloy without adding compatibilizer, but it also underwent brittle rupture. The interface of dispersed phase PA46 and PPS became obscuring and the section became rough with the addition of compatibilizer, which illustrated the obvious compatibility improvement, and the impact strength increased for the better transfer of external force. The toughness mechanism of PPS/PA46/SEBS-g-MAH alloy belonged to the mechanism of "craze-shear band" toughness.

Keywords: PPS/PA46; compatibilizer; micro-structure; impact strength

聚苯硫醚(PPS)是一种综合性能优良的特种工程塑料,具有耐高温、耐腐蚀、耐辐射、阻燃、物理力学性能均衡等特点。但 PPS 的高对称分子结构使其冲击韧性差,限制了其应用。聚酰胺(PA)46 具有优异的耐高温性、耐化学药品性、抗疲劳等特性,强度高且具有良好的冲击韧性。PPS/PA46 合金能保持各组分彼此优良的性能,同时能改善组分的某些缺点,从而拓宽材料的应用领域。在合金制备时加入增容剂能较好地改善组分间的相容性^[1-3]。

笔者以 SEBS-g-MAH 为增容剂,制备了系列增韧 PPS/PA46 合金,探讨了增容剂用量对合金性能的影响。观察了合金的微观结构,分析了断面形态的变化规律,断面形态与合金冲击韧性的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS:工业品,PPS-hb,四川德阳化学股份有限公司;

PA46:TW341,荷兰帝斯曼公司;

马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯塑料(SEBS-g-MAH):500CY,工业级,宁波能之光新材料科技有限公司;

其它加工助剂:汽巴精化(中国)有限公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机:SHR-10A型,张家港日新机电有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-9240A型,上海基玮实验仪器设备有限公司;

双螺杆挤出机:RY-35型,南京瑞亚挤出装备有限公司;

注塑成型机:T80型,无锡格兰塑机制造有限公司;

联系人:张志军,高级工程师,长期从事工程塑料改性研究工作
收稿日期:2012-08-15

电子万能试验机: CMT-10000N 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤式冲击试验机: XJJ-500 型, 承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL JSM-6610LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

PPS 与 PA 的质量比为 7 : 3 时, 合金有较好的综合性能^[4]。笔者按表 1 制备 PPS/PA46 合金。经过预干燥的 PPS、PA46、增容剂 SEBS-g-MAH (PPS, PA46 在 120℃ 下热风干燥 6 ~ 8 h, 增容剂在 80℃ 下热风干燥 3 ~ 4 h) 和其他助剂按表 1 配比经高速混合机混合均匀后熔融挤出造粒, 制得 PPS/PA46 合金粒料。造粒温度 280 ~ 300℃, 螺杆转速 300 r/min。

表 1 PPS/PA46 系列合金组分配比

材料	编号					
	R0	R1	R3	R5	R7	R9
PPS	70	70	70	70	70	70
PA46	30	30	30	30	30	30
SEBS-g-MAH	0	1	3	5	7	9
其他助剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

将 PPS、PA46、合金粒料在 120℃ 鼓风干燥 8 h, 在注塑机上制备标准试样, 注塑温度为 285 ~ 310℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-1998 测试; 冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试; 将冲击试样在液氮中急冻后拗断, 断面在高真空下喷镀铂金以增加导电性, 在低真空模式、加速电压为 30 kV 下用 SEM 观察断面情况。

2 结果与讨论

2.1 增容剂用量对合金性能的影响

图 1 示出 SEBS-g-MAH 用量对合金力学性能的影响。从图 1 可见, 随 SEBS-g-MAH 用量增加, 合金冲击强度上升, SEBS-g-MAH 用量超过 3 份后, 冲击强度曲线明显变陡, 说明冲击强度提高很快。拉伸强度出现先升后降的趋势, 但都比纯 PPS 高(冲击强度为 2.2 kJ/m², 拉伸强度为 55.3 MPa, 弯曲强度为 82.3 MPa)。SEBS-g-MAH 用量为 6 份时, 合金的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度为 3.3 kJ/m², 67.2 MPa, 88.4 MPa。这是由于 PA46 具有较好的刚性, 并且少量的增容剂改善了 PPS 与 PA46 的相容性, 致使合金的拉伸强度升高; 由于 SEBS-g-MAH 的模量较低, 其用量增大使得基体树脂的比例减小,

聚合物的相结构发生变化, 使合金的拉伸强度降低。

另外还可看出, 材料的弯曲强度随着 SEBS-g-MAH 用量的增加先增大后降低。当 SEBS-g-MAH 作为弹性体增容剂加入过多时, 反而损失了材料的刚性。同时随 SEBS-g-MAH 用量的增加, 材料从脆性断裂转化为韧性断裂, 断裂伸长率也随之提高。

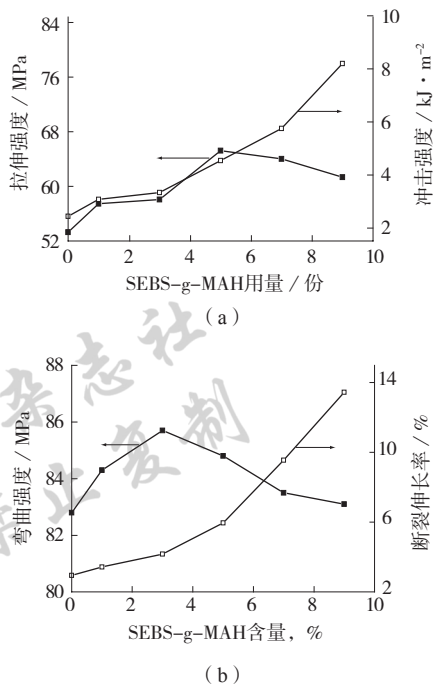
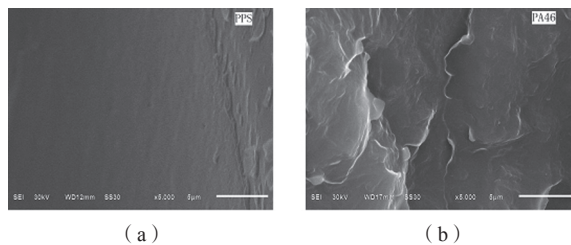


图 1 SEBS-g-MAH 用量对合金力学性能的影响

2.2 微观结构分析

高分子合金的界面是相之间相互接触的部分, 且材料与外界的相互作用和影响都是通过各个相之间的界面来进行的, 其界面性能决定着材料的宏观性能。聚合物断裂机理认为: 断面平滑, 说明该材料为脆性; 断面粗糙不齐, 有撕裂状, 说明材料为韧性材料^[5]。

图 2 为 PPS 和 PA46 断面形态的 SEM 照片。从图 2 可明显看出, PPS 的断面十分光滑, 没有很多细节, 表明 PPS 是脆性聚合物。相对于 PPS 而言, PA46 的断面较为粗糙。



a—PPS ; b—PA46

图 2 PPS, PA46 的断面形态(放大 5 000 倍)

图 3 为未加增容剂的 PPS/PA46 合金(R0)断面的 SEM 照片。从图 3 可以看到, PA46 以规则的圆形或椭圆形分散在 PPS 中,断面有光滑的空洞,这是分散在 PPS 中的 PA46 在断裂过程中,被从基体相 PPS 中拔出而留下的空洞。聚合物两相间的作用力越大,两相接触面越接近于圆形。据此可以推断,在未加增容剂时, PA46 和 PPS 两相间的相互作用力大,相容性不好,当外力施加到合金上时,两相间不能有效地分担和传递作用力,从而导致 PPS/PA46 合金的冲击性能降低。

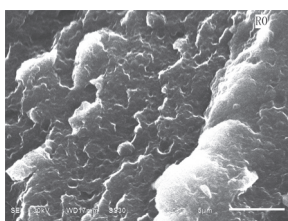


图 3 R0 的断面形态(放大 5 000 倍)

图 4 为添加 1 份 SEBS-g-MAH 增容剂后, PPS/PA46 合金(R1)断面的 SEM 照片。由图 4 可见, PA46 仍以圆形分散于 PPS 基体中,但是相对于未添加增容剂时的合金而言,分散相 PA46 的直径发生较大变化,形成大小均匀的微球,体现了增容剂的作用。但是基体没有发生脆韧转变,韧性提高的幅度不大,宏观表现为冲击强度增幅不明显。

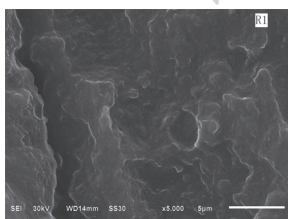


图 4 R1 的断面形态(放大 5 000 倍)

图 5、图 6 为分别添加 3 份、5 份 SEBS-g-MAH 增容剂后, PPS/PA46 合金(R3, R5)断面的 SEM 照片。由图 5、图 6 可以看出,分散在 PPS 中的 PA46 的形态与 R0 与 R1 中的不同,两相的断面变得模糊。增容剂增加时,聚合物两相间形成接枝基团,反应活性增大,界面张力降低,界面粘接力加大。

从 R3 和 R5 的断面形态可以推测,增容剂 SEBS-g-MAH 和 PA46 接枝后, SEBS-g-MAH 包围在 PA46 微粒的表面,形成了如图 7 所示的“核-壳共聚物”模型。增容剂 SEBS-g-MAH 聚集在 PPS/PA46 的界面,当外力作用于合金时,基体屈服变形,诱发银纹和剪切带并吸收能量,宏观体现为冲击韧性提高。因此可以用银纹-剪切带增韧机理来解释

该合金的增韧现象^[6-7]。

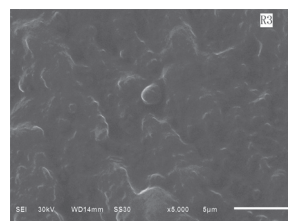


图 5 R3 的断面形态(放大 5 000 倍)

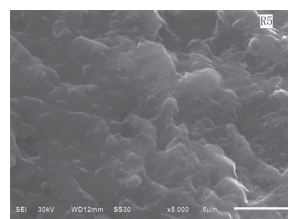


图 6 R5 的断面形态(放大 5 000 倍)

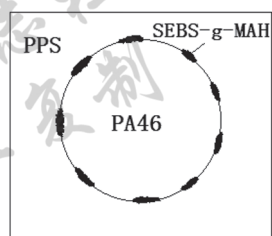


图 7 PPS/PA46/SEBS-g-MAH 合金的结构模型

图 8、图 9 为分别添加 7 份、9 份 SEBS-g-MAH 增容剂后, PPS/PA46 合金(R7, R9)断面的 SEM 照片。

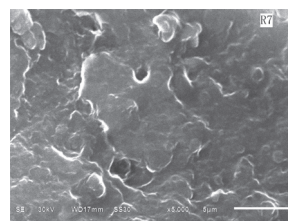


图 8 R7 的断面形态(放大 5 000 倍)

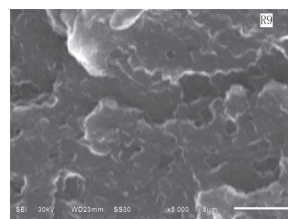


图 9 R9 的断面形态(放大 5 000 倍)

由图 8、图 9 可知,和 R5 相比, R7 和 R9 的断面更加粗糙,分散相和连续相之间的界面更加模糊, PA46 作为分散相,粒径变得更细更均匀,比表面积也大大增加,增容剂的作用得到进一步体现,界面粘接力增大,作用力得到更好地传递,吸收的能量更

多,冲击强度进一步提高。

3 结论

(1) 随增容剂 SEBS-g-MAH 用量的增加, PPS/PA46 合金的冲击强度提高, 拉伸强度、弯曲强度则先升高后降低, 但都比纯 PPS 高, 断裂伸长率则一直增大。

(2) 纯 PPS 属于脆性材料, 断面光滑平整, PA46 断面较为粗糙, 未加增容剂时的合金断面虽然有所改变, 但仍属于脆性断裂。

(3) 加入增容剂后, 合金组分间的相容性提高, 两相界面变得模糊, 说明 PA46 和 PPS 之间的相容性提高, 外力被较好地传递, 能量被吸收, 断面形态发生较大变化, 断面变得粗糙不平, 说明合金韧性有较大的提高。可以用银纹-剪切带增韧机理来解释

PPS/PA46/SEBS-g-MAH 合金的增韧。

参考文献

- [1] 杨杰. 聚苯硫醚树脂及其应用[M]. 北京: 科学工业出版社, 2006.
- [2] 王德禧. 聚苯硫醚的特性及应用[J]. 塑料, 2002, 31(3): 34-38.
- [3] 刘冠生, 梁照基. PPS 的共混改性[J]. 塑料科技, 2005(3): 17-21.
- [4] 温延娜. PPS/PA1010 合金的制备与表征[D]. 河南: 郑州大学, 2006.
- [5] 于杰, 何敏, 刘一春, 等. 聚合物材料断面形貌特征定量分析[J]. 贵州科学, 2003, 21(1): 5-8.
- [6] 梁基照, 刘冠生. 聚苯硫醚复合材料的增强与增韧[J]. 现代塑料加工应用, 2004(5): 46-49.
- [7] 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(3): 71-74.

“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”将于 2013 年 5 月唱响广州

亚洲第一橡塑展“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”以台州为推广首站, 于九月份现身“第十二届中国塑料交易会”, 为台州及周边的橡塑制品、模具、汽车、家电等生产企业率先带来展会第一手信息及预先登记 RMB150 参观优惠。此外, 大会在“CHINAPLAS 国际橡塑展”官方微博举行了转发有礼活动, 为台州企业送上见面礼。

世界著名管理咨询公司麦肯锡于 2012 年 6 月发表的报告指出, 从 2000~2010 年, 全球经济重心正以每年 140 km 的速度东移。2010~2025 年间, 47% 的经济增长来自发展中国家的 440 个城市, 其中一半为中国内地城市。经济东移的情况同样在中国橡塑业界反映出来。在这种经济发展大趋势下, 具有塑料王国之称的台州秉承“十二五”规划, 坚持以“循环型的发展模式、高新化的产业导向、生态式的环境品质”为导向, 并依托黄岩的塑料模具产业、三门的废旧橡胶利用产业等基础及台州国际塑料城工贸优势, 引导相关企业合理集聚, 提升台州市再生塑料产业层次, 从而加速了台州塑料行业的快速发展。

展会无疑是展示行业盛景的最佳舞台。亚洲第一、全球第二的“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”(第二十七届中国国际塑料橡胶工业展览会)将于 2013 年 5 月 20~23 日, 在广东省广州市琶洲的中国进出口商品交易会展馆盛大举行, 将为全国的有关企业就化工、原材料、橡塑机械及模具设置供应商之种类, 产品档次及价格等方面提供多元化的选择。

“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”为期 4 天, 将开放展馆 A 区及 B 区共计 25 个展厅, 预计展会面积逾 220000 m², 比 2011 年于广州举行的展会增加 22%, 规模将再创新高。预计将有超过 2800 家来自 36 个国家及地区的中外展商, 以及来自 11 个国家及地区, 包括奥地利、加拿大、法国、德国、意大利、日本、中国、中国台湾、土耳其、英国及美国的展团,

携手展示多元化的化工原材料及超过 3200 台橡塑机械, 为汽车、建筑、电子电气、食品饮料、包装、医疗、日化等应用行业提供尖端的创新技术及改革性的解决方案, 相信将吸引更多对亚洲塑料橡胶市场有兴趣的买家莅临参观及采购。

展会的参观观众入场收费为人民币 30 元(1 天票)或人民币 50 元(4 天票)。欲享免费入场, 请于 2013 年 3 月 15 日前登入 www.ChinaplasOnline.com 预先登记成为观众, 成功登记者可于开展前收到观众入场牌及会刊换领券一张, 总值人民币 150 元。通过关注我们展会的官方微博“CHINAPLAS 国际橡塑展”参与转发有礼活动, 并到现场进行现场登记, 即可以凭借手机短信领取奖品。(2013 国际橡塑展)

葫芦岛市高新区聚氨酯产业链日渐完善

葫芦岛市高新区加大聚氨酯产业基地建设步伐。目前, 聚氨酯产业链条不断完善, 并逐步形成集聚效应。

高新区聚氨酯产业基地上游龙头企业有 5 万 t/a TDI 项目, 由中国兵器工业集团公司与锦化集团投资建设, 项目总投资 8.2 亿元, 2010 年实现销售收入 7 亿元, 现正进行二期 10 万 t 开工前的工作, 使产能达到 15 万 t。下游的聚氨酯一体化板材项目、1000 t/a 聚氨酯水性涂料项目、孚迪斯 1000 t/a 航空润滑材料和 1000 kg/a 各向同性石墨材料项目等 29 个项目建成投产; 海油石化船舶燃料油项目、辽宁丽天 36 万 t/a 可发性聚苯乙烯项目、锦西化工研究院产业化基地建设项目、灌注法生产聚氨酯保温管项目、鑫畅达 100 万 m²/a 聚氨酯板材及型材项目、聚氨酯制鞋项目等正在建设和准备开工建设, 总投资 62.5 亿元。

在规划区内, 高新区围绕 TDI 光气点, 按照产业链上下游的关联, 完成了较为完善的产品规划, 规划建设 60 万 t/a MDI, 26 万 t/a PC, 13 万 t/a 双酚-A, 24 万 t/a 氯化氢电解制氯, 50 万 t/a 苯胺, 20 万 t/a DNT, 5 万 t/a HDI, 40 万 t/a 苯酚、丙酮等 19 个聚氨酯行业项目, 总投资 362 亿元, 达产后可实现产值 1100 亿元。(慧聪塑料网)