

聚苯硫醚对聚芳醚腈的增塑、增韧作用与性能研究

钟家春 詹迎青 刘孝波

(电子科技大学, 成都 610054)

摘要 选用聚苯硫醚(PPS)作为聚芳醚腈(PEN)的增塑剂,通过熔融共混的方法制备了PEN/PPS合金,并研究了PPS对PEN的增塑、增韧作用及性能的影响。结果表明,PPS对PEN具有很好的增塑和增韧效果,当PPS质量分数为15%时,大幅提高了PEN的加工流动性和韧性;PEN/PPS合金的其它力学性能和耐热性能与PEN相当。

关键词 聚芳醚腈 聚苯硫醚 增塑 力学性能

聚芳醚腈(PEN)是一种综合性能优异的热塑性特种高分子材料,具有较高的力学强度、耐热性、阻燃性,防紫外线和抗蠕变性能优良,可广泛应用于航空航天、电子封装、机械制造、汽车零部件等领域。例如PEN/玻璃纤维复合材料已成功应用于压缩机阀片和电子插接件产品^[1-3]。PEN的合成最早于1986年被Idemitsu商业化,命名为PEN,之后大量的研究集中在不同结构的PEN合成与性能研究方面^[4-9]。近年来笔者在进行基础研究的同时,大胆地进行了PEN工业化规模研究,获得了更高力学强度和耐热性能的高分子量PEN^[10]。但PEN分子量的提高使其加工流动性变得困难,不利于制备高性能复合材料,因此对其进行增塑改性具有重要的科学意义和现实意义。

常用的增塑剂虽能提高PEN的流动性,但相容性、耐热性较差等原因降低了PEN的热稳定性和力学性能。笔者研发的邻苯二甲腈预聚物(PNP)作为PEN的增塑剂虽然克服了以上缺陷^[11],但由于PNP为黑绿色又限制了其更为广泛的应用。而聚苯硫醚(PPS)具有优异的耐热性、阻燃性、力学性能和熔融流动性^[12],因此笔者选用白色的高刚性结晶型聚合物PPS作为PEN树脂的增塑剂,通过熔融共混的方法制备了PEN/PPS合金,利用熔体流动速率(MFR)测试仪研究了PPS对PEN的增塑作用,并重点研究了PPS在PEN中的分散形态及对PEN性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEN:特性粘度 $[\eta]$ 为1.2 dL/g,结构重复单元见图1,四川飞亚新材料有限公司;

PPS:工业品,四川德阳科技股份有限公司。

1.2 实验设备及仪器

双螺杆挤出机:TSSJ-25/40型,螺杆直径25

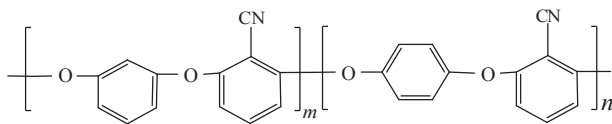


图1 PEN的分子结构式

mm,长径比为40,晨光塑料机械研究所;

注塑机:HTFW1型,螺杆直径32 mm,长径比为22.5,海天注塑机有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC-1000型,深圳新三思材料检测有限公司;

微机控制万能试验机:CMT6104型,深圳新三思材料检测有限公司;

微机控制热变形维卡软化点试验机:ZWK型,深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:TA Q100型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:TA Q50型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM25900LV型,日本电子公司;

MFR仪:MI-2型,德国Goettfert公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA983型,美国DuPont公司。

1.3 试样制备

采用双螺杆挤出机熔融共混挤出造粒,剪切段温度为330℃。标准试样注射成型,注塑温度340℃。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;

缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试;

热形变温度按GB/T 1634-2004测试;

DSC分析:升温速度10℃/min;

TG 分析: 空气气氛, 升温速度 20℃/min;
SEM 观察: 观察试样断面形貌并拍照, 扫描加速电压 20 kV;
MFR 测试: 温度 340℃, 加载压力 10 kg;
DMA 测试: 扫描频率 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 PPS 对 PEN 的增塑作用

由于纯 PEN 树脂在其熔点之上时仍呈很高的熔体粘度, 使得加工困难, 且挤出料表面粗糙, 容易出现熔体破裂现象。表 1 为加入 PPS 后 PEN 的 MFR 变化。从表 1 可以看出, 未增塑的 PEN 树脂流动性很差, 在 MFR 仪的最大加载压力下也无法流动, 而加入 PPS 后 PEN 的流动性明显改善, 当 PPS 的质量分数为 10% 时, 其 MFR 迅速上升到 3.17 g/(10 min)。这表明 PPS 良好的流动性改善了高分子量 PEN 树脂分子链间的缠结, 使得 PEN 树脂整个高分子链在熔点之上开始运动。

表 1 不同 PPS 含量的 PEN 树脂的 MFR

PEN 与 PPS 的质量比	100 0	90 10	85 15	80 20
MFR/g · (10 min) ⁻¹	0	3.17	5.68	9.18

2.2 PEN/PPS 合金的力学性能和耐热性能

表 2 为 PEN/PPS 合金的性能测试结果。从表 2 可以看出, PEN 树脂经 PPS 增塑后其综合力学性能和热变形温度没有降低。而 PEN/PPS 合金的缺口冲击强度和断裂伸长率都随着 PPS 含量的增加而提高, 当 PPS 质量分数为 15% 时两者均大幅提高, 这主要由于分散相 PPS 以微球状均匀分散在 PEN 中, 当合金受到冲击时 PPS 微球与基体产生微观相分离, 消耗了大量能量, 阻止了银纹和裂纹的进一步扩散, 从而提高了复合材料的韧性。

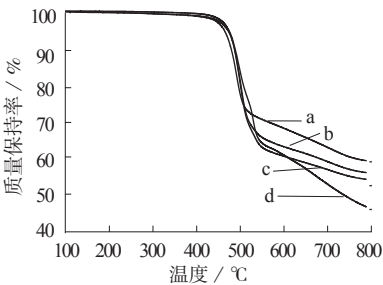
表 2 PEN/PPS 合金的性能测试结果

PEN 与 PPS 的质量比	100 0	90 10	85 15	80 20
拉伸强度/MPa	113.3	108.2	114.9	106.4
拉伸断裂伸长率/%	9.8	10.54	14.22	9.45
弯曲强度/MPa	146.7	151.5	152.3	147.7
缺口冲击强度/kJ · m ⁻²	7.5	7.9	9.1	8.3
热变形温度/℃	144.8	141.8	140.9	139.3

PPS 是一种耐热性能优异的特种工程塑料^[12]。图 2 是 PEN/PPS 合金的 TG 曲线。从图 2 可以看出, PPS 没有降低 PEN 树脂的初始分解温度, 仍保持 470℃ 左右, 这是二者都具有优异的热稳定性所致。

2.3 PEN/PPS 合金的微相结构分析

一般来说, 断裂过程的能量消耗与裂纹扩展路

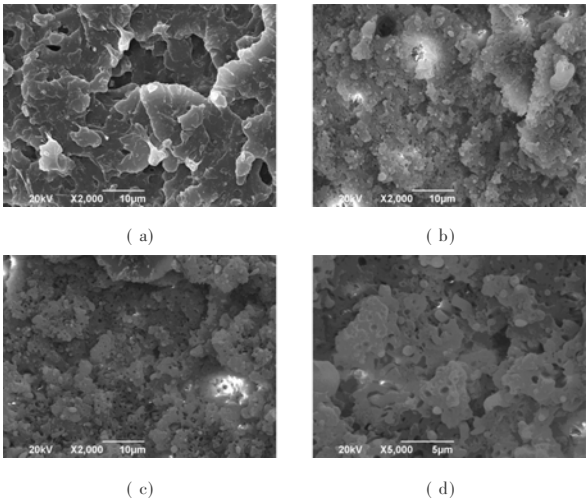


a— PEN PPS = 100 0; b—PEN PPS = 90 10;
c—PEN PPS = 85 15; d—PEN PPS = 80 20

图 2 PEN/PPS 合金的 TG 曲线

径有关。断裂面越曲折, 断裂能量消耗越大, 因此控制裂纹的扩展路径可达到良好的增韧效果。当 PEN 与 PPS 微球间的界面相对较弱时, 沿此界面使裂纹形成所需要的断裂能量较小, 裂纹便倾向于沿 PEN/PPS 颗粒之间的界面传播, 使得裂纹传播路径曲折、增大, 进而耗散能量, 提高韧性。

图 3 为 PEN 及 PEN/PPS 合金断面的 SEM 照片。从图 3 可以看出, PPS 均以直径为 1 ~2 μm 左右微球均匀分散于合金中, 同时合金断面还存在着大量与 PPS 微球直径大小相同的孔洞。这表明在熔融状态下 PPS 以良好的加工流动性促进了 PEN 分子链的运动, 当合金冷却时高结晶的 PPS 迅速从熔融流动态转化为高分子微球, 并被包覆于 PEN 树脂中, 这种相结构形态使得 PEN/PPS 合金在受到冲击和拉伸时产生微相分离, 增大了裂纹传播路径, 进而耗散能量, 起到增韧的作用。



a— PEN : PPS = 100 : 0; b—PEN : PPS = 90 : 10;
c—PEN : PPS = 85 : 15; d—PEN : PPS = 80 : 20

图 3 PEN 及 PEN/PPS 合金的断面 SEM 照片

图 4 为 PEN/PPS 合金的 DSC 曲线。从图 4 可以看出, PEN 的熔点为 313℃, 玻璃化转变温度(T_g)

为 175℃, PPS 的加入没有改变 PEN/PPS 合金的熔点和 T_g , 只是促使合金玻璃化转变更加明显。而 PPS 熔点为 280℃, 随 PPS 含量的增加双熔融峰愈加明显, 这表明 PEN/PPS 合金是不相容体系, 二者存在微相分离。

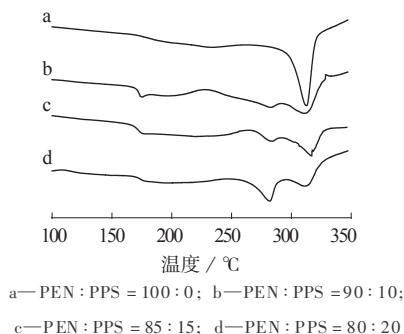


图 4 PEN/PPS 合金的 DSC 曲线

2.4 PEN/PPS 合金的 DMA 分析

图 5 和图 6 为 PEN/PPS 合金的 DMA 分析测试结果。从图 5、图 6 可以看出, PEN/PPS 合金存在两个 T_g , 进一步表明了 PEN/PPS 合金属于不相容体系, 二者存在微相分离。由于 PPS 的 T_g 为 100℃, 这使得合金在 100℃ 以后储能模量急剧下降, 同时合金的储能模量随着 PPS 含量的增加而逐渐降低, 这也进一步印证了 PPS 对 PEN 具有增塑作用。

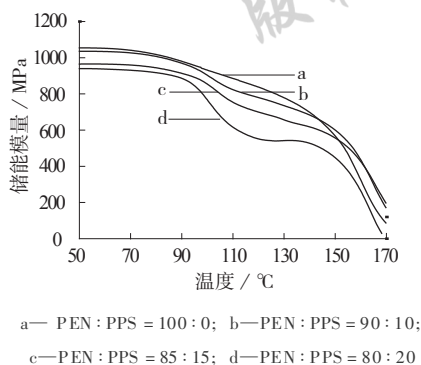


图 5 PEN/PPS 合金的储能模量随温度变化曲线

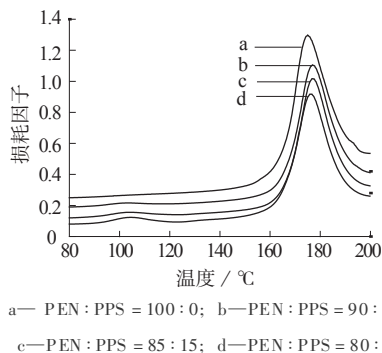


图 6 PEN/PPS 合金的损耗因子随温度变化曲线

3 结论

(1) PPS 对 PEN 树脂具有很好的增塑效果, 尤其是 PPS 质量分数达到 15% 时, PEN/PPS 合金具有良好的加工流动性。

(2) PPS 对 PEN 树脂具有很好的增韧效果, 原因在于 PPS 以高分子微球形态被包覆于 PEN 树脂中, 这种相结构形态使得 PEN/PPS 合金在受到冲击和拉伸作用时, PPS 微球与 PEN 之间产生微相分离, 增大了裂纹传播路径, 进而耗散能量, 起到了增韧的作用。

(3) PEN/PPS 合金在质量比为 85:15 时各项性能最佳, PPS 的加入不会降低 PEN 的力学性能和耐热性能。

参考文献

- [1] Saxena A, Rao V L, Ninan K N. Synthesis and properties of poly-ether nitrile copolymers with pendant methyl groups[J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 57-61.
- [2] Li Cao, Gu Yi, Liu Xiaobo, et al. Synthesis and properties of phenolphthalein-based polyarylene ether nitrile copolymers[J]. Materials Letters, 2006, 60: 137-141.
- [3] Li Cao, Tang Anbing, Zou Yaobang, et al. Preparation and dielectric properties of polyarylene ether nitriles/TiO₂ nanocomposite film[J]. Materials Letters, 2005, 59: 59-63.
- [4] Li Cao, Gu Yi, Liu Xiaobo. Synthesis and properties of phenolphthalein-based polyarylene ether nitrile copolymers[J]. Materials Letters, 2006, 60(1), 137-141.
- [5] Li Cao, Liu Xiaobo. Mechanical and thermal properties study of glass fiber reinforced polyarylene ether nitriles[J]. Materials Letters, 2007, 61(11-13): 2239-2242.
- [6] Liu Xiaobo, Long Shengru, Luo Daowen, et al. Preparation and properties of polyarylene ether nitriles/multi-walled carbon nanotubes composites[J]. Materials Letters, 2008, 62: 19-22.
- [7] Li Cao, Liu Xianwen, Gao Nian, et al. Preparation and characterization of poly(arylene ether nitriles)/glass fibers/BaTiO₃ ternary composites[J]. Materials Letters, 2008, 62(2), 194-197.
- [8] Liu Xiaobo, Du Ronghua, Hao Linli, et al. Synthesis, characterization and rheological property of biphenyl-based polyarylene ether nitrile copolymers[J]. Express Polymer Letters, 2007, 1(8): 499-505.
- [9] Li Cao, Gao Nian, Liu Xiaobo. Compatibility, rheological, and thermal properties of the melt blends of PEN (HQ/PP) with PEN (HQ/RS) [J]. Applied Polymer Science, 2008, 108(5): 2934-2939.
- [10] 余兴江, 刘孝波, 钟家春, 等. 一种半晶型聚芳醚醚腈的工业化生产方法: 中国, 2008103057203[P]. 2009-4-29.
- [11] 钟家春, 孟凡斌, 刘孝波. 热处理对含邻苯二甲腈预聚物的聚芳醚腈/玻璃纤维复合材料性能影响研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10): 4-7.

[12] 王先德. 聚苯硫醚——极具发展前途的特种工程塑料[J]. 化工新型材料, 2001, 29(4): 25-27.

STUDY ON THE PROPERTIES OF POLYARYLENE ETHER NITRILE COPOLYMER BLENDING WITH POLYPHENYL THIOETHER

Zhong Jiachun, Zhan Yingqing, Liu Xiaobo

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films & Integrated Devices, University of Electronic Science and
Technology of China, Chengdu 610054, China)

ABSTRACT Polyarylene ether nitriles (PEN) / polyphenyl thioether (PPS) blend was prepared via melt mixing and the effect of PPS on the PEN plastic, toughening properties were studied. The results showed a considerable improvement of processability by blending PPS, especially PPS amounts up to 15%. Meanwhile, PPS greatly enhanced the toughness and processability of PEN. PEN/PPS blends mechanical properties and heat resistance had little change compared to PEN.

KEYWORDS polyarylene ether nitriles, polyphenyl thioether, plasticization, mechanical properties

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

玻纤增强 PA66 膨胀型(无卤)阻燃剂 ST-EPFR-200A

新近推出环保膨胀型磷-氮阻燃剂。ST-EPFR-200A 专为各种阻燃玻纤增强尼龙(PA)66 制品所设计;在 25% 玻纤增强 PA66 中,加入约 23% ST-EPFR-200A 就可以达到 1.5 mm UL94-V0。ST-EPFR-100A 专为各种阻燃聚丙烯(PP)制品所设计,具有不迁移、不析出、耐水性强(成品通过 UL 的 70℃ × 168 h 浸水试验)、机械性能好和阻燃性能优异(以 ST-EPFR-100A 阻燃的 PP 不融滴,可以通过 0.75 mm UL94-V0)的特点。

北京:上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话:010-82895069 82895072

重庆:西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话:023-65250828 65258828 传真:023-65258828

上海湖盟公司:021-62164991 51272622 广州:020-82309869 82308865

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225

电话:0412-8935903 传真:0412-8935803