

高粘度 PET/PPS 共混物的力学及流变性能研究

王 冰 赵耀明

阳范文

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640) (波斯塑胶颜料有限公司, 广州 510530)

摘要 通过在高粘度聚酯(PET)中加入聚苯硫醚(PPS),经熔融共混挤出制备 PET/PPS 共混物,研究了 PPS 对 PET 力学性能和流变性能的影响。结果表明,适量 PPS 可提高 PET 的拉伸强度和弯曲强度,而缺口冲击强度略有下降;共混物的流变行为符合假塑性流体的流动规律,随着 PPS 含量的增加,共混物的非牛顿指数先增大后减小;共混物的粘流活化能随着 PPS 含量的增加而降低。当 PPS 质量分数为 5% 时,共混物的综合性能最佳,且具有良好的成型加工性能。

关键词 高粘度聚酯 聚苯硫醚 力学性能 流变性能

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是目前最重要的合成材料之一,具有良好的耐热性、耐化学药品性,力学性能和电学性能优异,其最主要的特征是透明性好、绝缘性佳、较低的生产成本和较高的性价比。PET 主要用于纤维、双向拉伸薄膜和聚酯瓶及各种包装容器等;高粘度的 PET 还在产业用聚酯单丝,如造纸网用、工业过滤网用单丝等,以及工程塑料的轴承、齿轮、电器零件等领域得到广泛应用。但 PET 同时也存在成型加工困难、加工模温(70~110℃)下结晶速度过慢、冲击性能差和耐高温水解性能差等问题^[1-2]。尤其是高粘度 PET 切片由于相对分子质量高,长链大分子容易相互缠绕,分子间的作用力显著增加,以致熔融流动性极差。若采用提高加工温度来改善流动性^[3],则会加剧水解并且伴随热降解,使 PET 相对分子质量急剧降低,最终导致制品性能严重下降。因此,如何提高高粘度 PET 的成型加工性能,提高 PET 的耐高温水解性能已成为人们十分关注的问题。郭熙桃等^[4]曾采用超细碳酸钙来改善高粘度 PET 的流动性,并取得较好的效果。

聚苯硫醚(PPS)是一种分子结构为苯环与硫交替连接的特种工程塑料,分子链有着很大的刚性及规整性,因而 PPS 为结晶性聚合物,具有较高的强度、模量及良好的尺寸稳定性和耐热性能,蠕变性小,有极高的耐疲劳性,吸湿性小,耐溶剂和化学腐蚀性好,在 200℃ 以下几乎不溶于任何溶剂,而且极易流动^[5],被誉为第六大工程塑料,其应用领域也在不断地拓展。

为提高高粘度 PET 的成型加工性能,笔者采用在高粘度 PET 中加入 PPS,经熔融共混挤出的方法制备 PET/PPS 共混物,研究了 PPS 的含量对 PET 力学性能和流变性能的影响。探讨了为改善高粘度

PET 的高温流动性和进一步提高其综合性能的新途径。

1 实验部分

1.1 原料

高粘度 PET 切片:[η]=0.93 dL/g,广东新会美达锦纶股份有限公司;

PPS: 注塑级,四川德阳科技股份有限公司;

抗氧化剂 1010: 工业级,北京化工三厂。

1.2 实验设备及仪器

双螺杆挤出机: JSH-230 型,南京橡塑机械厂;
注塑机: HTHX2 型,宁波海天塑料机械集团;
真空烤箱: DZF6090 型,上海一恒科技有限公司;

毛细管流变仪: CFT-500 型,日本岛津制作所;
万能电子试验机: Instron-1122 型,英国 Instron 公司;

悬臂梁冲击试验机: UJ-4 型,承德试验机厂;
扫描电子显微镜(SEM): S-550 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

先将 PET、PPS 于 120℃ 的烘箱中真空干燥 4 h,再升温至 140℃ 真空干燥 12 h^[6],再将适量的抗氧化剂、干燥的 PPS 和 PET 切片通过高速混合机混合均匀后,加入到双螺杆挤出机中熔融挤出,经冷却、切粒后制成共混物粒料。挤出机温度设定为加料段 250℃,机头 265℃,其它温度段 270℃,螺杆转速 120 r/min,喂料速度 25 r/min。

将粒料在 130℃ 的烘箱中真空干燥 12 h,然后采用注塑机注塑成标准拉伸、弯曲和冲击试样(记

为 B、C、D、E) ; 同法制得纯 PET 试样(记为 A) 。注塑温度设定为加料段 250℃、机头 280℃, 其它温度段 290℃。

1.4 性能测试

(1) 力学性能 拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试; 弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试; Izod 缺口冲击强度按 GB 1043 - 1993 测试。

(2) SEM 观察试样断面 试样经冲击试验冲断后, 断面经喷金处理, 用 SEM 观察断面并拍照, 加速电压 15 kV。

(3) 流变性能 将制得的 PET/PPS 共混物粒料采用毛细管流变仪测试。测试条件为毛细管直径 1 mm; 毛细管长度 20 mm; 温度 270 ~300℃; 温度精度 ±0.2℃; 预热时间 300 s。

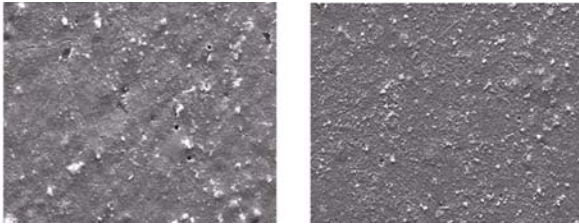
2 结果与讨论

2.1 PET/PPS 共混物的力学性能

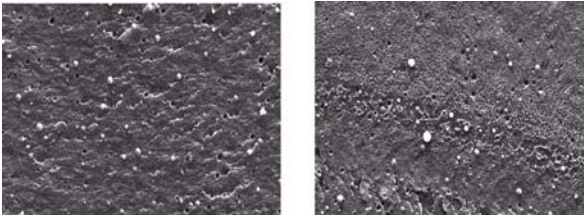
纯 PET 及不同配比的 PET/PPS 共混物的力学性能如表 1 所示。共混物冲击断面的 SEM 照片如图 1 所示。

表 1 纯 PET 及不同配比的 PET/PPS 共混物的力学性能

试样	质量配比 PET/PPS	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性 模量/MPa	缺口冲击强 度/J·m ⁻¹
A	100/0	61	90	2 562	33
B	99/1	65	93	2 649	19
C	97/3	68	97	2 701	27
D	95/5	69	99	2 751	23
E	93/7	67	104	2 868	16



(a) (b)



(c) (d)

a—B 试样; b—C 试样; c—D 试样; d—E 试样

图 1 不同配比 PET/PPS 共混物试样冲击断面的 SEM 照片

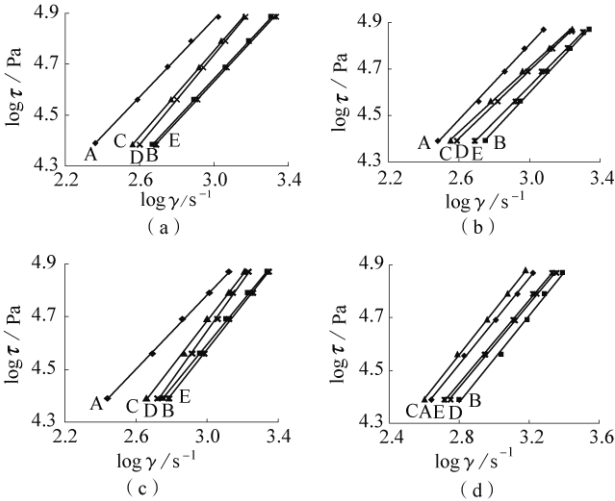
由表 1 可见, 随着 PPS 含量的增加, PET/PPS 共混物的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量呈上

升趋势, 而缺口冲击强度则有所下降。这是与 PPS 大分子链为苯环与硫交替连接结构有关^[7], 其刚性大且结构规整(结晶度达 70%), 具有较高的强度和模量, 但缺口冲击强度较低。当 PPS 的质量分数为 5% 时, 共混物的综合性能最佳, 拉伸强度为 69 MPa, 弯曲强度为 99 MPa, 缺口冲击强度为 23 J/m。从图 1 可以看出, PPS 与 PET 的共混物属不相容体系^[8-9], PPS 含量较小或较大时, 其在 PET 基体树脂中的分散效果较差, 容易出现团聚现象, PPS 分散相粒径差异较大(见图 1 B 试样和 E 试样), 导致共混物的应力集中, 从而造成共混物的力学性能下降。当 PPS 的质量分数为 3% ~5% 时, 能够较好地分散在 PET 基体树脂中, 呈现较均匀的“海-岛”相结构(见图 1 C 试样和 D 试样), 共混物的力学性能得到提高。

2.2 PET/PPS 共混物的流变性能

2.2.1 剪切应力与剪切速率的关系

纯 PET 及 PET/PPS 共混物在 270、280、290、300℃ 下的剪切应力(τ)与剪切速率($\dot{\gamma}$)的关系曲线如图 2 所示。



a—270℃; b—280℃; c—290℃; d—300℃

图 2 纯 PET 及 PET/PPS 共混物在不同温度下的 log $\dot{\gamma}$ - log τ 关系曲线

由图 2 可见, PET/PPS 共混物的剪切应力与剪切速率的关系符合 Ostwald - Waele 定律。将图 2 数据进行线性回归, 得到线性方程的斜率——非牛顿指数 n , 见表 2。

由表 2 可见, 在实验的温度范围内, 各种配比共混物的非牛顿指数均小于 1, 说明流体均为假塑性流体; 随着温度的升高, 共混物的假塑性行为变化差异不明显; 在同一温度下, 共混体系的 n 值随着 PPS

表 2 纯 PET 及 PET/PPS 共混物的非牛顿指数 n

试 样	温度 / $^{\circ}\text{C}$			
	270	280	290	300
A	0.7608	0.7825	0.7073	0.8161
B	0.7636	0.8015	0.8218	0.8227
C	0.8374	0.8072	0.8793	0.8363
D	0.8786	0.8556	0.9485	0.7960
E	0.7854	0.7704	0.8554	0.7878

含量增加而呈先增后降的趋势, 即流体的牛顿性先增大后减小; 试样 D 在 290°C 时的 n 值最大, 说明共混物在 PPS 的质量分数为 5%、温度为 290°C 时, 流体最接近牛顿流体, 共混物具有较好的加工性能。

2.2.2 表观粘度与剪切速率的关系

纯 PET 及 PET/PPS 共混物在 270、280、290、 300°C 下的表观粘度 (η) 与剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 之间的关系曲线如图 3 所示。

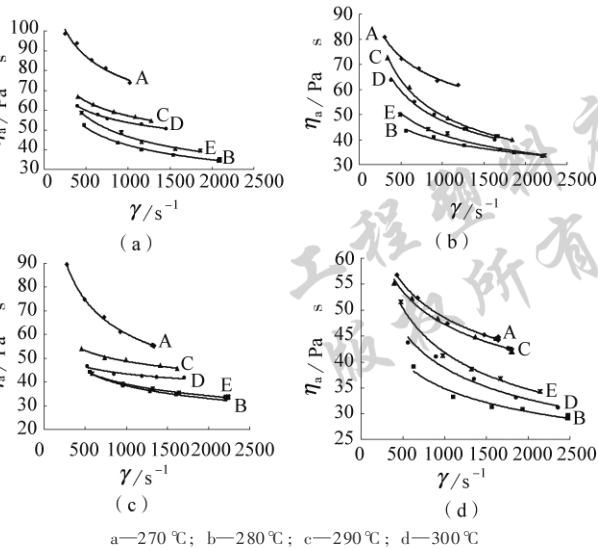


图 3 纯 PET 及 PET/PPS 共混物在不同温度下 η_a 与 $\dot{\gamma}$ 的关系曲线

从图 3 可以看出, 在一定的温度下, 各种 PET/PPS 共混物的表观粘度均随剪切速率的增大而减小, 表现为典型的切力变稀流体。PPS 的加入使 PET 的粘度明显降低, 有效地改善了高粘度 PET 的高温流动性能, 这是由于在一种聚合物熔体中加入另一种不相容的聚合物时, 可大大改变熔体的超分子结构, 使粘度大幅度下降^[10]。当 PPS 的质量分数为 1% 时, 共混物的表观粘度较纯的高粘度 PET 下降最大, 这是由于分散相粒子的不均匀分布, 多集中于共混物的表面, 使共混物熔体容易沿管壁滑移所致^[9]。此后, 共混物的表观粘度均随 PPS 含量的增加呈下降趋势, 均低于纯 PET 的熔体粘度。

2.2.3 表观粘度与温度的关系

纯 PET 及 PET/PPS 共混物的 $\ln \eta$ 与 $1/T$ 的关

系曲线如图 4 所示。将图 4 中数据进行线性回归, 得到不同剪切应力下的粘流活化能, 其数据如表 3 所示。

由图 4 可见, PET/PPS 共混物流体的 $\ln \eta$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 符合 Arrhenius 方程式:

$$\eta = A \exp E_{\eta} / RT^{(11)}$$

式中: A ——物性常数;

E_{η} ——粘流活化能;

R ——气体常数;

T ——绝对温度。

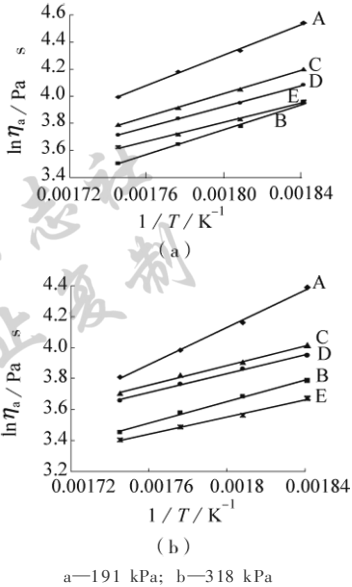


图 4 纯 PET 及 PET/PPS 共混物在不同剪切应力下 $\ln \eta_a$ 与 $1/T$ 的关系曲线

表 3 纯 PET 及 PET/PPS 共混物在不同剪切应力下的粘流活化能 E_{η} $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

试 样	剪切应力 / kPa	
	191	318
A	45.1	49.8
B	37.7	28.6
C	35.5	26.3
D	31.9	25.1
E	29.2	22.8

由表 3 可以看出, PET/PPS 共混物的粘流活化能随着 PPS 含量的增大而降低, 这是由于 PPS 在高温条件下具有较好的流动性, PPS 在共混物中起到了外增塑的作用, 削弱了 PET 分子链间作用力, 从而导致粘流活化能降低; 共混物的粘流活化能随着应力的增大而显著降低, 说明此共混物的粘度对剪切应力的变化比较敏感, 在成型加工过程中, 可通过调节压力的变化, 来改变共混物的流动性, 以适应加工的要求。

3 结论

(1) 在实验范围内,当 PPS 质量分数为 5% 时, PET/PPS 共混物的综合性能最佳,拉伸强度为 69 MPa,弯曲强度为 99 MPa,缺口冲击强度为 23 J/m。

(2) 在所测定的温度 (270 ~300℃) 范围内,不同配比的 PET/PPS 共混物均服从幂律定律,且非牛顿指数 n 小于 1,为典型的假塑性流体。

(3) 在同一温度下, PET/PPS 共混物的 n 值随着 PPS 含量的增加而呈先增大后减小的趋势。在 290℃ 下, PPS 质量分数为 5% 时, PET/PPS 共混物的非牛顿指数最大(为 0.9485),此时接近于牛顿流体,具有较好的加工性。

(4) PET/PPS 共混物的表观粘度随着 PPS 含量的变化而异,但均远低于纯 PET 的表观粘度,适量 PPS 的加入可提高高粘度 PET 的加工流动性。

(5) PET/PPS 共混物的粘流活化能随着 PPS 含量的增大而降低,随着应力的增加而降低。

参考文献

- [1] 王志远,陈福林,张兴华.国内 PET 改性研究的最新进展[J]. 聚酯工业,2006,19(3):1-4.
- [2] 张义盛,吴德峰,曹健,等. PET/PP 共混体系的熔融及非等温

结晶行为[J]. 塑料科技,2007,35(1):28-31.

- [3] 董纪震,赵耀明,陈雪英,等.合成纤维工艺学(下)[M]. 北京:纺织工业出版社,1994:34-36.
- [4] 郭熙桃,赵耀明,宁平,等.改善高粘聚酯流变性能的母粒研制[J]. 合成纤维工业,2004,27(3):10-12.
- [5] 赵维,刘艳.聚苯硫醚及其应用[J]. 咸阳师范学院学报,2003,18(6):33-35.
- [6] 杨始堃.聚酯(PET)树脂切片的干燥和结晶[J]. 聚酯工业,2005,18(6):55-57.
- [7] 杨杰.聚苯硫醚树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006:40-50.
- [8] 马海云,殷锦捷.聚苯硫醚共混合金的研究进展[J]. 工程塑料应用,2004,32(11):68-70.
- [9] Stephen J Hanley, Joseph J Rafalko, Kathleen A Steele. Phase separation in semicrystalline blends of poly(phenylene sulfide) and poly(ethylene terephthalate): I. Preparation of poly(phenylene sulfide)-graft-poly(ethylene terephthalate) copolymers by ester interchange and characterization utilizing the model compound 2,4-bis(phenylthio benzoic acid)[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1999, 74(14):3474-3486.
- [10] 王经武.塑料改性技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:308-310.
- [11] L.E. 尼尔生.聚合物流变学[M]. 范庆荣,宋家琪,译.北京:科学出版社,1983:22-25.

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HIGH VISCOSITY PET/PPS BLENDS

Wang Bing, Zhao Yaoming

(College of Material Science and Engineer, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Yang Fanwen

(BOSI Plastic Pigments Limited, Guangzhou 510530, China)

ABSTRACT PET/PPS blends were prepared by extrusion compounding PPS with high viscosity PET. The influence of PPS on the mechanical properties and rheological behaviors of the blends were studied. The results showed that the tensile strength and flexural strength of the PET were improved by adding of PPS, while the notched impact strength of it was slightly decreased. With the increase of PPS, the rheological behavior of the blends exhibited a pseudoplastic characteristic, and the non-newtonian index n increased initially and then decreased, but the viscous flow activation energy of the blends system decreased continuously. The optimum comprehensive properties and processing condition were achieved at 5 mass fraction of PPS addition.

KEYWORDS high viscosity polyester, polyphenylene sulfide, mechanical property, rheological property

TMP 系列成核剂荣获山西省科技进步二等奖

最近获悉,山西省化工研究所研制的“TMP 系列芳基磷酸酯盐类成核剂”荣获山西省科技进步二等奖。这是继 TM、TMA、TMB 等系列成核剂及 GW-628 光稳定剂屡获殊荣之后该所又一次赢得了此项荣誉。TMP 系列芳基磷酸酯盐类成核剂包括 TMP-1、TMP-3、TMP-5 和 TMP-6 四个品种。该所首次提出聚丙烯(PP)“点-线”结晶理论,而以此为基础开发的复合型芳基磷酸酯盐类成核剂品种的应用性能明显优于单一结构的产品。该系列产品的显著特征是增刚性好、耐抽出、无气味,在低浓度下对 PP 透明改性效果

突出,特别适用于 PP 医用器械(如注射器等)、薄壁食品容器、热灌装饮料瓶和微波炉专用透明器具等制品的加工,同时对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酰胺等工程塑料亦有显著的成核促进作用。此项创新成果自中试以来,产品赢得了市场的广泛认可,呈现出供不应求的良好局面。产品先后通过中科院化学所、中国石化燕山分公司树脂应用研究所、上海石化塑料事业部、中国石化广州分公司、广州金发科技股份有限公司等科研和应用单位的评价测试和工业应用,并与部分国外企业初步达成出口协议,显示出良好的市场前景。取得了良好的经济效益和社会效益。(王克智)