

聚苯硫醚/聚砜反应性共混物的增韧机理研究

陈晓媛¹ 芦艾¹ 王港^{1,2} 余雪江¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 四川中物材料有限责任公司, 绵阳 621000)

摘要 以环氧树脂(EP)为界面反应剂,通过熔融共混制备了聚苯硫醚(PPS)/聚砜(PSU)/EP共混合金,考察了合金的流变行为、力学性能、相形态及增韧机理。结果表明,在PPS/PSU中加入EP后,基体间的相容性得到提高;当EP含量为5%时,力学性能最优;该共混合金的增韧机理为分散相引发银纹机理。

关键词 聚苯硫醚 聚砜 环氧树脂 界面反应 增韧机理

聚苯硫醚(PPS)作为特种工程塑料的第一大种类,以其优异的高温稳定性、阻燃性、耐化学药品性及良好的力学和电学性能而受到广泛关注。近年来更是成为新材料开发的研究重点。但由于PPS存在脆性大、韧性差的缺点使其应用范围受到一定限制。因此,针对PPS的改性研究主要集中在对其增韧的研究。最常用的手段是采用玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)对PPS进行改性^[1];其次是选择化学结构相似,或者熔点高、玻璃化转变温度(T_g)高的高性能工程塑料与之共混形成合金,这也是改善PPS力学性能、热性能、加工性能等的有效手段^[2],其中制备或选择适当的界面增容剂来加强界面粘结是合金化的关键。

前期的一些研究^[3]表明,PPS基体本身的脆性以及PPS/GF薄弱的界面粘结状况是引起PPS复合材料脆性表现的主要原因。对PPS基体进行增韧以及强化界面粘结是提高复合材料韧性的有效途径之一。P. J. Yoon等的研究^[4]表明,PPS/聚砜(PSU)的界面张力小,极性差异很小。因此笔者以具有高冲击韧性的PSU作为PPS的增韧改性聚合物,以双酚A型环氧树脂(EP)作为PPS/PSU共混物的界面反应剂,沿用反应性共混挤出思路,通过反应实现相形态控制,达到增韧增强的目的,同时考察了PPS/PSU/EP共混合金的亚微相形态与力学性能的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PSU: SP-100,琥珀色粒料,上海曙鹏特种工程塑料有限公司;

PPS: PPS-30,白色粉料,四川晨鹤特种工程塑料有限公司;

双酚A型EP: CYD-012,岳阳石化总厂环氧树脂厂。

1.2 主要仪器、设备

转矩流变仪: PolyLab610型,德国Haake公司;

双螺杆挤出机: PTW25P型,德国Haake公司;

精密注塑机: SM55EJ型,台湾亚塑机械股份有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B型,深圳市新三思仪器设备有限公司;

微机控制电子万能试验机: RG-10型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV型,日本JEOL公司。

1.3 试样制备

将PPS、PSU及EP按一定的质量比混合均匀,经双螺杆挤出机进行反应性共混挤出。所用双螺杆的长径比为30,螺杆直径25 mm,以150 r/min的转速运行。挤出机从料端到机头口模的温度依次为260、290、300、310、310、310、300℃。挤出物料经冷却水槽冷却后由切粒机造粒,分别注射成型为拉伸、弯曲、冲击等各种标准试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 拉伸性能、冲击性能分别按GB/T 1040-1992、GB/T 9341-2000测试。

(2) 共混物冲击断面的相态形貌利用SEM观察,并将断裂的试样浸于二氯乙烷溶剂中,刻蚀PSU相后用SEM观察留下的空洞。采用图像分析技术测定共混物亚微相态的PSU粒子的粒径及其分布。

2 结果与讨论

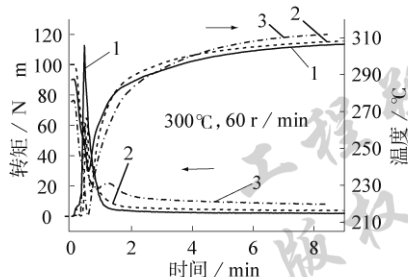
在前期的研究^[5]中发现,PSU/PPS共混体系的相容性较差。但两相间的非晶区仍存在一定程度的相互作用,作用程度随组成而变化。当PPS/PSU为70/30时,二元体系的相容性相对较好,因此笔者选

择该比例的共混物作为研究对象。

2.1 共混合金的流变行为

由于双酚 A 型 EP 中的羟基与 PSU 的磺基可形成氢键, 使两相间产生较强的相互作用; 此外 EP 端基的环氧官能团具有很强的反应活性, 可与 PPS 末端的 SH—发生开环反应, 所以加入 EP 可提高 PPS 与 PSU 之间的界面作用。

图 1 为 PPS/PSU/EP 体系的转矩曲线。由图 1 可以发现, 在二元共混体系中加入 EP 后, 体系粘度上升, 升温明显, 尤其是 EP 质量分数为 10% 时出现了反应峰。可知 EP 的加入确实引发了 PPS、PSU 两相界面间的反应, 使两相粘接显著增强, 或者形成了一种具有微交联化学结构的共混合金。由此证明, 在 PPS/PSU 中引入 EP 将有可能通过增强界面作用, 提高相容性来改善性能。因反应体系约 1 min 就完成反应, 达到平衡, 且反应后共混体系仍具有热塑性, 因此该体系适合挤出、注射成型的加工方式。



1—PPS/PSU=70/30; 2—PPS/PSU/EP=66.5/28.5/5;
3—PPS/PSU/EP=63/27/10

图1 PPS/PSU/EP 体系的转矩曲线

2.2 共混合金的力学性能

图 2 为 EP 含量对 PPS/PSU/EP 体系力学性能的影响曲线。由图 2 可以发现, 在共混体系中加入少量 EP 后, 大大提高了体系的冲击强度。当 EP 用量为 5% 时, 冲击强度达到最大值, 超过 60 kJ/m^2 , 是 PPS/PSU (70/30) 二元体系冲击强度的 2 倍, 是纯 PPS 树脂冲击强度的 5 倍。此后再增加 EP 用量, 则冲击强度开始下降。

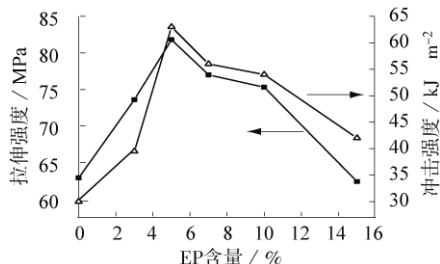


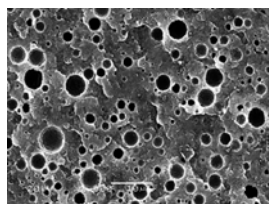
图2 EP 含量对 PPS/PSU/EP 体系力学性能的影响

纯 PPS、PSU 树脂的拉伸强度分别为 73、70

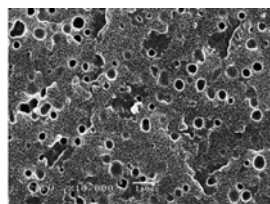
MPa。与纯树脂相比, 未加 EP 的 PPS/PSU (70/30) 共混体系的拉伸强度有一定的降低。这与 PPS 与 PSU 相容性较差而产生的微小界面间隙降低了分子间作用力有关。但加入 EP 后, 增加了体系粘度及界面之间的作用力, 使 PPS 与 PSU 连接紧密, 提高了分子间的相互作用力, 拉伸强度提高。多余的 EP 在基体中发生反应而形成微交联网络结构, 也使得强度提高, 高于纯 PPS 和 PSU。当 EP 质量分数为 5% 时, 冲击强度和拉伸强度均达最高, 起到了增强增韧的作用, 从而打破了以往提高韧性降低强度的传统结果。

2.3 共混合金的相形态分析

图 3 是 PPS/PSU/EP 体系的冲击断面刻蚀 PSU 后的 SEM 照片, 其中孔穴为分散相 PSU 所在的位置、大小和形状, 反映了 PSU 在 PPS 基体中的分布及其粒子粒径。由图 3 可以发现, PSU 单独与 PPS 共混后, PSU 在基体中的分布很不均匀, 粒子直径很大, 孔穴呈规则圆形、边缘清晰。而在二元体系中添加 5% EP 后, 分散相粒子的分散性明显加强, 分布均匀, 粒径显著减小, 边缘发白模糊, 同时孔穴形状有一定的畸变, 这是 PSU 粒子被拉伸变形的缘故。表明两相之间形成较稳定的界面层, 两相结合力增加, 即 EP 使共混体系的相容性提高。



(a)



(b)

a—PPS/PSU=70/30(2000倍);

b—PPS/PSU/EP=66.5/28.5/5(10000倍)

图3 PPS/PSU/EP 体系的冲击断面刻蚀 PSU 后的 SEM 照片

Wu Souheng^[6] 针对橡胶增韧尼龙体系提出的“逾渗机制”阐述了分散相粒径与“脆—韧”转变的关系。对于橡胶增韧尼龙体系, 存在一个与分散相 (橡胶) 体积分数有关的临界分散相粒子直径 (d_c), 如下式:

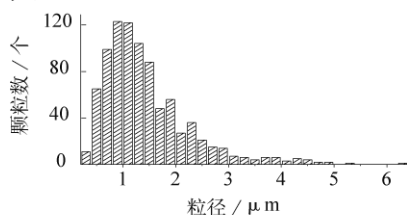
$$d_c = \tau / [(\pi/6\Phi_r)^{1/3} - 1]$$

式中: τ ——临界相邻粒子面间距 (亦称临界基体层厚度), 是基体本身特有的参数;

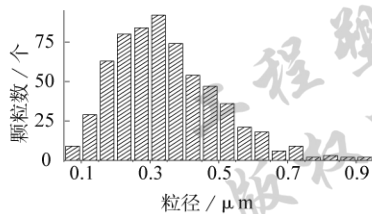
Φ_r ——橡胶粒子的体积分数。

当橡胶粒子直径 $d \leq d_c$ 时, 基体层产生剪切屈服, 体系发生“脆—韧”转变。Wu Souheng 证明, 对

于橡胶体积分数为 20% 的尼龙类增韧体系,发生“脆-韧”转变时, d_c 约为 $0.3\ \mu\text{m}$ 。针对 PPS/弹性体增韧体系的研究^[7] 也发现,弹性体颗粒的直径越小,缺口冲击强度越高,并且存在一个“脆-韧”转变的临界直径值。在本工作中,采用图像分析技术获得 PPS 基体中 PSU 分散相的粒径分布图(见图 4)。二元体系的 PSU 平均粒径为 $1.40\ \mu\text{m}$,当 EP 含量为 5% 时,平均粒径减小至 $0.35\ \mu\text{m}$ 。可见粒子大小与体系的冲击性能有密切关系。EP 改善了 PPS 和 PSU 之间的界面相容性,提高了 PSU 在基体中的分散性,这正是导致合金发生“脆-韧”转变的关键因素。



(a)



(b)

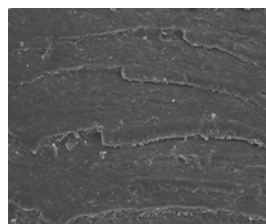
a—PPS/PSU = 70/30, 平均粒径 $1.40\ \mu\text{m}$;

b—PPS/PSU/EP = 66.5/28.5/5, 平均粒径 $0.35\ \mu\text{m}$

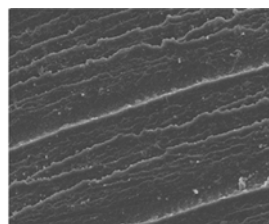
图 4 PSU 粒子在 PPS/PSU/EP 体系中的粒径分布图

2.4 共混合金的增韧机理分析

图 5 是 PPS/PSU/EP 体系的冲击断面 SEM 照片。由图 5a 可以看到, PPS/PSU 二元体系的断面光滑,断层剪切带少而规则,呈典型的脆性断裂特征。由图 5b 可以看到,加入 EP 后,三元体系的断面为密集的纤维状裂纹与沟槽形貌,从而使断面破坏所形成的表面能大大提高,这表明断面的破坏需要更多的能量,使共混体系表现出更高的韧性。这是因为在基体中加入 EP 后,相界面间的相容性增加,界面层变厚。当受到冲击时,PSU 粒子起到应力集中的作用,引发周围产生大量的银纹。因界面作用增强使银纹难以快速扩展,只有吸收更多的能量才



(a)



(b)

a—PPS/PSU = 70/30; b—PPS/PSU/EP = 66.5/28.5/5

图 5 PPS/PSU/EP 体系的冲击断面 SEM 照片(500 倍)

能发展成裂纹。通常能大量引发银纹并有很高的裂纹增长能是高冲击强度的必要条件。并且因界面作用增强,冲击能通过基体传递到 PSU 粒子,使 PSU 粒子发生变形而吸收更多的能量。但加入过多的较为脆性的 EP 后,因体系中发生交联作用增大了体系的粘度,禁固分子链的运动能力,基体难以引发大量的银纹和剪切带,冲击能不能被基体吸收,冲击强度开始下降。

3 结论

以 EP 作为 PPS/PSU 共混体系的反应性增容剂,可通过引发界面反应,形成微交联结构网络而改善两相间的相容性,使冲击改性剂 PSU 粒子的粒径更小,在基体中的分散更均匀,从而使共混体系的韧性和强度同时得到提高,并且反应共混体系仍具有热塑性。当 EP 含量为 5% 时力学性能最优。该共混反应体系的增韧机理为分散相引发银纹机理。

参考文献

- [1] 陈晓媛,芦艾,王港.玻纤增强聚苯硫醚复合材料制备工艺和性能的研究[J].塑料工业,2004,32(11):19-21.
- [2] 陈晓媛,芦艾,王港.聚苯硫醚复合材料结构与性能研究进展[J].塑料工业,2004,32(6):34-37.
- [3] 王港,芦艾,陈晓媛.玻纤增强聚苯硫醚复合材料的增韧研究[J].中国塑料,2006,20(3):64-66.
- [4] Yoon P J, White J L. Interfacial tension of poly(p-phenylene sulfide) with other polymer melts[J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 1515-1519.
- [5] 陈晓媛,芦艾,王港.聚砜/聚苯硫醚共混物的动态粘弹行为及力学性能研究[J].中国塑料,2007,21(2):45-48.
- [6] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening[J]. Polymer, 1985, 26(12):1855-1863.
- [7] Junzo Masamoto, Kimihiro Kubo. Elastomer-toughened poly(phenylene sulfide) [J]. Polym Eng Sci, 1996, 36(2):265-270.

RESEARCH ON TOUGHENING MECHANISM IN PPS/PSU REACTIVE BLENDS

Chen Xiaoyuan¹, Lu Ai¹, Wang Gang^{1,2}, Yu Xuejiang¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Sichuan Coremer Materials Co. Ltd., Mianyang 621000, China)

ABSTRACT With epoxy resin as interfacial reactive modifier, the PPS/PSU blends were obtained through melting extrusion. Some characteristics of the blends such as the rheological behavior, mechanical properties, morphology and toughening mechanism were studied. It was indicated that interfacial compatibility of matrix was improved because of adding epoxy resin. Mechanical properties of the blends get the maximum when adding 5% content of epoxy resin. Toughening mechanism of the blends was dispersion phase initiating craze mechanism.

KEYWORDS polyphenylene sulfide, polysulphone, epoxy resin, interfacial reaction, toughening mechanism

欢迎订阅 2008 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2006 年底共 34 卷 206 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2006 年底共 15 卷 53 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
合计	189		800(优惠)	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
2008	6	10	60	
合计	65		350(优惠)	350(优惠)