

热成型 PPS 的加工与应用

杨中文 刘西文

(湖南科技职业学院,长沙 410118)

摘要 介绍热成型聚苯硫醚(PPS)的性能特点、热成型 PPS 挤出成型片板材和片板材热成型设备的特点及成型工艺控制要点。同时给出了 PPS 热成型与传统注塑工艺相比的优势,以及热成型 PPS 在化工、交通、航空航天、食品包装、电器等领域中的应用情况。指出我国热成型 PPS 下游应用技术整合尚较薄弱,PPS 的改性和成型加工技术还有着极为广阔的研究和发展空间。

关键词 热成型 PPS 热成型 加工技术 应用

聚苯硫醚 (PPS) 是一种性能优异的特种工程塑料,它具有优异的热稳定性、阻燃性、耐化学药品性及良好的力学和电性能,在较高温度下还具有良好的尺寸稳定性。它是继聚酰胺 (PA)、聚甲醛 (POM)、聚碳酸酯 (PC)、改性聚苯醚 (MPPO)、聚甲基丙烯酸丁二酯 (PBT) 之后的第六大工程塑料品种,广泛应用于化工、汽车、电气电子、机械、航空航天等领域^[1]。

1973 年美国 Phillips Chemical 公司^[2]首先实现工业化生产 PPS,并以商品名“Ryton”投放市场。由于 PPS 的优异性能,深受市场的青睐,随后在德国、日本相继出现了多家生产厂家。目前世界 PPS 主要生产厂家^[3]有美国 Phillips Chemical 公司、Fortron 公司、德国拜耳公司、日本东丽-飞利浦公司、吴羽化学工业公司、东曹-保士谷公司、大日本油墨化学公司、东燃石油化学工业公司等,年总生产能力约为 10 万 t。为了改善 PPS 的力学性能及成型加工性能,各公司在 PPS 的生产和改性方面都作了大量的研究,目前世界 PPS 的生产技术由原来交联改性的低分子量向直接合成直链高分子量发展,由以注塑级品种为主要中心向挤出级品种发展。热成型 PPS 即是由美国 Chevron、Phillips Chemical、Ticona 等公司^[4]研制开发出的新品种,早在 2004 年便以片材和卷材形式推向市场,并且 Magee 塑料公司已经成功地实现了 PPS 薄片材的热成型,现在已经在航天、化学、电器、食品和运输方面找到新的用途。

我国 PPS 的生产技术起步较晚,2002 年在国家“863”高技术产业化项目的推动下,四川大学等单位^[5]在 PPS 合成技术方面取得突破,并建成了 500 t/a 加压法合成注塑级 PPS 装置,经过考核鉴定,产品各项指标达到国外先进水平,2003 年该公司在四川省德阳市中国专利技术产业化示范园又建立年产

千吨级的 PPS 装置,目前我国 PPS 的生产能力约为 2 500 t/a。在 PPS 共混改性方面^[6],我国也取得了突破性的进展,北京市化工研究院、德阳科技股份有限公司成功开发并生产出玻纤增强和碳纤维增强、矿物填充、耐磨改性、PPS/PA66、PPS/PPO 合金、PPS/聚四氟乙烯 (PTFE) 合金等 10 多种注塑级 PPS 掺混料产品及涂料级和纤维级 PPS。国内开发和生产 PPS 共混料产品的主要企业还有广州云鹏工程塑料有限公司、广州金发科技有限公司等^[7]。

1 热成型 PPS 的性能

PPS 是一种综合性能良好的耐高温工程塑料^[8],其性能介于 PA 和一些特种工程塑料之间,分子结构较简单,分子主链由苯环和硫原子交替排列构成,具有很高的稳定性,属于结晶性聚合物;主链中硫醚键的存在使其具有一定柔顺性,而苯环的存在又使分子链刚而硬。这些结构特点使得 PPS 一方面具有优异的热稳定性^[9-10],350℃ 以下空气中长期稳定,400℃ 空气中短期稳定,能耐 500℃ 高温而不分解;另一方面又有突出的耐化学药品性,其化学稳定性与 PTFE 相近,除了受氧化酸(浓硫酸、硝酸、王水等)侵蚀外,对其它化学药品都较稳定。PPS 的阻燃性能也十分优异,氧指数达 40% 以上,而且经反复加工也不会丧失阻燃能力。PPS 具有较高的刚性和抗蠕变性,优良的耐磨性和尺寸稳定性。但由于 PPS 相对分子质量低,脆性较大,缺口冲击强度较低,伸长率低,成型加工较困难,故作为工程塑料应用的大都是其改性品种。

不同公司热成型 PPS 的生产技术不完全相同^[11-12],Chevron、Phillips Chemical 公司采用接枝 PPS,通过在聚合过程中加入分子量调节剂和改性

剂, 提高 PPS 的分子量, 增强熔体强度; 另一种方法是将 PPS 和乙烯共聚物弹性体共混, 在不牺牲 PPS 性能的前提下提高材料的韧性和延展性。Ticona 公司则是采用线性的高分子量 PPS, 并选用了特殊的抗冲击改性剂增强片材的韧性, 在一些级别的 PPS 中还添加了 15% ~30% 的玻纤作为增强剂。线性 PPS 在挤出成型为片材和卷材时更容易、更稳定。Magee 塑料公司也能生产多种性能级别的热成型 PPS。不同牌号的热成型 PPS 除了与普通 PPS 一样具有优良的耐化学药品性及阻燃性以外, 还具有较低的负荷蠕变性、高的比强度及优良的耐磨性, 同时也具有优良的耐热性, 熔点达 288 ~315℃, 热变形温度为 250 ~260℃, 3.1 mm 厚 PPS 板材的连续使用温度可达 232℃。

在成型加工性能方面, 高分子量的 PPS 具有较好的熔体弹性、染色性、强度和韧性, 更容易挤出成型为片材或卷材, 且获得的片材具有很好的热成型性能。热成型 PPS 的拉伸强度为 60 ~70 MPa, 弯曲强度为 60 ~65 MPa。研究表明, 热成型 PPS 在加工过程中仍能保持良好的拉伸、弯曲及冲击性能。3.1 mm 厚 30% 玻纤增强、阳模成型的 PPS 片材(用 Fortron PPS 1130L0 制成)的弯曲弹性模量只比未成型片材低 8%, 拉伸弹性模量低了约 25%^[11]。

另外, PPS 具有良好的印刷性^[13], 成型后的 PPS 制品能够使用各种传统方法进行印刷, 如凹版印刷、柔板印刷、平板印刷、丝网印刷、数字印刷等, 并且还可以进行激光标识。PPS 也具有较好的机械加工性能。热成型后的制品可由带硬质合金刀头的普通 CNC 设备进行修整, 并可使用加工金属或木材的刨床、车床、锯子等进行加工。此外, 成型后的制品也可以采用各种热、机械或粘合法进行装配, 例如超声波焊接、铆接及用环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯及其它粘合剂进行粘结。

2 PPS 的热成型加工技术

2.1 热成型生产工序

热成型是将热塑性塑料片材加热至软化, 在气体压力、液体压力或机械压力下, 采用适当的模具或夹具而使其成为制品的一种成型方法, 包括模压成型、真空成型、覆盖成型和回吸成型等方法。其生产工序如图 1 所示。

2.2 生产设备及模具

片(板)材挤出成型设备采用的螺杆直径为 65 ~150 mm, 长径比为 35 ~40。PPS 热成型设备

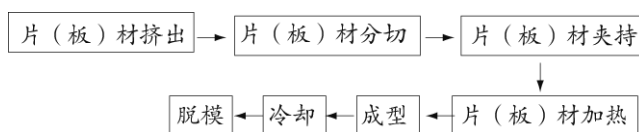


图1 PPS 的热成型生产工序

可采用分批进料式和连续进料式两种类型, 一般分批进料式多用于生产大型制品, 采用的原料大多为不易成卷的厚型片材(板)材。连续进料式多用于生产薄壁小型制品, 可以用卷材, 也可采用片材挤出机直接供料。PPS 热成型模具可采用铝材模具, 其模具成本要比传统注塑成型所使用的不锈钢等材料的模具成本低很多。

2.3 成型工艺

(1) 片(板)材挤出工艺

由于热成型 PPS 的吸水率极低, 约为 0.05% ~0.07%, 为了减少气泡、银纹, 提高产品的外观质量及力学性能, 应将物料充分干燥。干燥时宜采用抽湿干燥机, 干燥温度约 150℃, 干燥时间 3 ~4 h。热成型 PPS 具有很好的成型加工性能, 成型加工温度范围宽, 熔体流动性好, 且具有较高的熔体强度。成型时, 一般料筒温度为 290 ~325℃, 机头温度 310 ~330℃, 三辊压光机辊筒温度分别为: 上辊 250 ~260℃, 中辊 258 ~265℃, 下辊 235 ~245℃。

成型过程中机头温度是影响片材厚度均匀性的重要因素, 一定要严格控制好, 一般机头温度应中间低、两边高。机头温度不能太低, 否则会使片材表面无光泽, 且易引起开裂现象; 机头温度也不能过高, 否则片材易产生气泡等缺陷。三辊压光机辊筒温度对片材的表观质量、厚度等影响很大, 辊温过高会出现粘辊的现象, 使片材难以脱辊, 表面易产生横向条纹; 辊温过低, 片材不易贴辊, 表面易产生斑点、无光泽, 易翘曲变形等。

采用螺杆直径为 90 mm 的挤出机生产 1.25 mm 厚片材时, 螺杆转速一般为 60 ~100 r/min, 机头压力为 8 ~12 MPa。三辊压光机转速要与挤出速率相适应, 一般略高于挤出速率 10% ~20%, 以提高纵向力学强度。三辊压光机与挤出机的距离一般为 5 ~10 cm。

(2) PPS 片(板)材热成型工艺

热成型方法可以采用真空成型或压力成型。由于 PPS 具有高流动性, 同时 PPS 片材有较好的加热均匀性, 与大多数其它聚合物相比, 可以成型更为复杂、大型的壳型制品, 且制品能够设计比较尖的转角, 而不必要求额外增加压力。

片材的热成型过程中,片材的加热是成型的关键,加热方式一般可用热板传导的两面加热和红外线加热的方式,为了保证加热的均匀性,最好采用红外线加热。必须严格控制片材的加热温度和加热时间,PPS 的热成型温度一般为 $280 \sim 315^{\circ}\text{C}$,对于玻纤增强的 PPS 片材温度可稍高一点。如果采用上、下热板的两面加热方式加热时,为防止片材加热时的过分下垂,下板加热器的温度应比上板加热器的温度低 $5 \sim 8^{\circ}\text{C}$ 。片材温度不能太高,否则易出现褶皱、起拱,甚至变色、烧焦等现象;而温度太低,则表面灰暗、花纹不清晰,甚至难以成型。加热时间因片材的厚度、加热方式的不同而不同,一般片材越厚,加热时间越长,如采用红外线加热时,3.1 mm 厚的 PPS 片材在没有冷却系统的模具中加工,通常从开始加热、成型到最后冷却的周期为 $60 \sim 90 \text{ s}^{[14]}$ 。加热速度不能太快,否则会出现起泡等现象。

在成型时,热成型模具通常要先预热至 200°C 。3.18 mm 厚度以下的 PPS 片(板)在加工过程中无需冷却系统。制品成型收缩率小于 $0.03\%^{[14]}$ 。模温不能太高,否则会引起粘模,且成型后收缩加大,易引起变形。模温太低,则制品易出现冷痕、翘曲等缺陷。

3 热成型 PPS 的应用

热成型 PPS 制品具有优良的耐热性、耐化学药品性、突出的力学性能及阻燃性能,与其它工程塑料相比,它还具有密度低、比强度高等特点,这意味着其单位体积的成本更低。与聚偏二氟乙烯(PVDF)、可溶性 PTFE(PFA)等含氟聚合物片材相比,其成本约降低 30%,相对于 PVDF 来说,质量也将减轻 30%。在成型大型壳型部件方面,热成型 PPS 可代替铝、钢及常用的一些耐高温塑料,在化工、航空航天、交通、电器等领域作为结构零部件应用有着很大的优势。

目前,在化工、航空航天、国防工业等领域的一些对耐化学药品性、耐热性要求高的结构零部件,大都是采用聚醚酰亚胺(PEI)、聚苯醚砜(PES)及 PVDF 或 PFA 等材料经传统的注射成型工艺加工制成,而这种成型方法在成型大型薄壁制品时不仅成型困难,而且在成型过程中形成的熔接缝容易导致制品力学性能的下降。而采用 PPS 热成型工艺即可克服这一缺点,制品无熔接缝,材料能保持很高的力学强度,且其成型设备简单、成本低,模具成本低、制造容易,因此在生产具有高性能要求的大型薄壁

的半壳型制品方面具有极强的竞争力,目前这种材料已成为这一应用领域的最佳材料选择。目前热成型 PPS 的主要应用有^[15-17]:

①在化工领域 用纤维增强的热成型 PPS 可制作大型钢储罐内衬,它与钢壳体内表面结合的性能比 PVDF 或 PFA 更好。

②在交通运输业领域 热成型 PPS 耐高温性能好,且具有阻燃性,其阻燃级别为 UL 94 V-0 级^[18],通常在燃烧时只释放出少量的烟。因此,PPS 板材可用于热成型制造火车、汽车的壁板和门,还可用于代替 PA 或其它一些耐高温塑料制造发动机罩、进气歧管等。PA 虽然成本较低,但是由于性能上的局限,只能应用在一些普通的汽车零部件上,而热成型 PPS 强度高、耐热、阻燃性好,使用的安全性更佳。

③在航空航天领域 它可用来制造飞机或航天器遮阳板、窗框、储物箱、储物箱门、天花板和紧急通道墙板和侧边墙板等部件。另外,采用 30% 玻纤增强的热成型 PPS 还可以用来制造飞机顶端储藏箱。

④在国防工业方面 可用来制造军用头盔、器皿、导弹垂直尾翼部件,核潜艇耐辐射、耐磨、耐腐蚀、轻型的零部件。

⑤食品包装方面 PPS 能够使用常规方法进行杀菌消毒,可以承受高温水蒸气上千次的循环消毒和高剂量的辐射消毒^[4],比大多数材料具有更强的耐受力。不同级别的 PPS 都符合与食物接触、与水接触的卫生标准规定。因此,热成型 PPS 也常用来代替铝或不锈钢制造食品容器,如用于制造烤箱的托盘,也用于需高温消毒的食品包装。

⑥电器工业方面 热成型 PPS 能够承受高强度卤素光产生的高热,因此热成型 PPS 还可以用来制造照明设备的灯罩和配电板。此外,PPS 还可以用于硬盘驱动器中激光架的制造。

⑦建筑行业方面 PPS 的强度高、惰性好,可用作各种结构装饰材料,如洁净室用壁板、天花板和洁净室排气管衬里等。

4 结语

热成型 PPS 具有良好的综合性能、质量较轻、价格相对较低,同时还具有良好的成型加工性能,且成型加工设备、工艺简单,在生产具有高性能要求的大型、薄壁的半壳型制品方面具有传统注射成型工艺不可比拟的优点,因此在化工、航空航天、国防工业、交通和食品等领域能够代替常用的一些耐高温

塑料及铝、钢等金属材料, 有着相当大的发展优势和应用前景。

我国对 PPS 的研究起步较晚, 而 PPS 产业与其它通用塑料产业不太相同, 必须要有 PPS 改性与成型技术的配合才能推动。我国虽然能生产 PPS, 但下游应用技术整合尚较薄弱。目前 PPS 的许多品种还依赖于进口, 这必将制约着 PPS 在各个领域的应用和发展, 因此 PPS 的改性和成型加工技术还有着极为广阔的研究和发展空间。

参考文献

[1] 庚晋, 白杉. 聚苯硫醚发展现状[J]. 化工管理, 2003(5): 27 - 29.

[2] 崔小明. 聚苯硫醚的生产应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(12): 60 - 64.

[3] 王德禧. 聚苯硫醚的特性及应用[J]. 塑料, 2002, 31(2): 34 - 38.

[4] 陈小明. 能够热成型的 PPS 材料[EB/OL]. [2006-05-08]. http: //www. suliaoye. com /SL /jsyy /910929. asp.

[5] 应泽雷. 中国聚苯硫醚的特性和产业化发展机遇与挑战[J /OL]. [2006-10-08]. http: //www. gyzx. con /data.

[6] 戈明亮. 聚苯硫醚填充改性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(9): 68 - 70.

[7] 许健南. 塑料材料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 293 - 295.

[8] 陈晓媛, 芦艾, 王港. 聚苯硫醚共混复合材料结构与性能的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(6): 34 - 37.

[9] 吴缀图, 王雪秋, 黄娣. 聚苯硫醚的合成及应用[J]. 石油天然气化工, 1999, 28(4): 250 - 256.

[10] 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(4): 25 - 26.

[11] 吴成. 热成型级 PPS[EB/OL]. [2006-11-28]. http: //www. plastics. chinese. com /article.

[12] 黄棋尤. 聚苯硫醚挤出级新牌号及其前景看好的市场[J]. 合成材料老化与应用, 2005, 31(2): 52 - 54.

[13] Kevin, Moran. Using polyphenylene sulphide in high-performance pumps[J], WORLD PUMPS, 2002(11): 27 - 30.

[14] PPS: 选择机会增加性能[EB/OL]. [2006-10-27]. http: //www. zz01. com. cn /index_article_content. asp? fid. article_content = 235.

[15] 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 - 36.

[16] 古旗高. 汽车工业用聚苯硫醚材料[J]. 塑料工业, 2005, 33(5): 254 - 255.

[17] 黄泽雄. 聚苯硫醚的改性及应用[J]. 国外塑料, 2003, 21(4): 22 - 24.

[18] 芦艾. 陈晓媛. 毛小球, 等. 聚苯硫醚复合材料的性能及应用[J]. 现代塑料加工应用, 2005(2): 27 - 29.

[19] 黄锐. 塑料成型工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 369 - 380.

[20] Lai Mingfu, Yang Yuming, Lui Jijie. Forton plant gives major boost to linea PPS capacity[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 2906 - 2908.

[21] 万涛. 聚苯硫醚的合成与应用[J]. 弹性体, 2003, 13(1): 38 - 43.

[22] 陈明尧, 毛逢银, 李可彬, 等. 聚苯硫醚的应用[J]. 化工时刊, 2003, 17(6): 18 - 20.

[23] 杜润红, 赵家森. 一种新的膜材料——聚苯硫醚[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(3): 56 - 58.

[24] 王明福, 陈建光. 聚苯硫醚的成型加工技术[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(8): 20 - 22.

PROCESSING AND APPLICATION OF THERMOFORMING PPS

Yang Zhongwen, Liu Xiwen

(Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410118, China)

ABSTRACT The properties of thermoforming PPS were introduced, thermoforming PPS extrusion sheet and it's thermoforming equipments characteristics, key points of process control were also introduced as well. Contrasting with traditional injection molding process, thermoforming process had many advantages. The applications of thermoforming PPS in chemical industry, transport industry, aviation & space flight industry, food packaging, electric appliances were summarized. It was pointed out that the application technology of thermoforming PPS was weak in China, the modification and processing of PPS has a very broad development prospect.

KEYWORDS thermoforming PPS, thermoforming, processing technology, applications

青岛推出环保型 PVC 手提式塑料挤出焊机

近日, 一种主要用于 PVC 板材、容器、化工槽体的焊接、大口径 PVC 管道联接及管件弯头制作的新型手提式塑料挤出焊机在青岛华仕达机器有限公司研制成功, 填补了一项同行业国内空白。该 PVC 塑料挤出焊机是一款主要为狭小空间焊接而设计的理想产品, 其采用进口配件组装而成, 主机

功率大、挤出量高、性能稳定, 螺杆为 PVC 塑料专门设计, 塑化质量好, 模具设计流畅无阻, 无死角无碳化现象, 配备的瑞士进口风机出风量大, 热量充足, 保证母材粘合前具有较高的温度, 使熔化效果更佳。该焊机操作简便灵活, 质量轻(仅 4 kg), 可用于焊接最难达到的部位, 带有精确的温控调节及数控显示, 市场前景非常看好。

(桂芝)