

CPPS/PA1010/EMG 合金的制备与性能表征

赵清香 温延娜 刘民英 王玉东

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 采用(乙烯/马来酸酐/甲基丙烯酸缩水甘油酯) 三元共聚物(EMG) 为增容剂, 与 PA1010 和化学处理的 PPS(CPPS) 熔融共混制备了 CPPS/PA1010/EMG 合金。当 EMG 含量为 9 份时, 制备的高刚性、高韧性合金在保持其它力学性能基本不变的情况下其冲击强度提高了 4.5 倍; 并研究了该合金的熔融结晶行为和热降解行为。

关键词 聚苯硫醚 合金 熔融 结晶 热降解

聚苯硫醚(PPS) 是一种结晶性特种工程塑料, 具有优良的耐热性、耐腐蚀性、力学性能及电性能等, 被广泛应用于军工、汽车、电子、机械、航天航空等领域, 但是它的价格较高, 脆性较大, 而许多领域又要求其具有良好的韧性。鉴于 PPS 应用广泛, 许多研究者对其进行了增韧改性。目前对 PPS 的增韧改性主要集中于弹性体增韧^[1,2], 但是在增韧的同时却使材料在很大程度上丧失了非常宝贵的刚性, 这是塑料改性所不希望的。而用结晶性聚合物作增韧剂, 则可以在提高韧性的同时保持其它力学性能基本不变。笔者选用相对廉价的结晶性工程塑料尼龙 1010(PA1010) 作为增韧剂, (乙烯/马来酸酐/甲基丙烯酸缩水甘油酯) 三元共聚物(EMG) 为增容剂, 与化学处理的 PPS(CPPS) 熔融共混, 制备出了高刚性、高韧性的 CPPS/PA1010/EMG 合金, 并对该合金的熔融结晶和热降解进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

PPS: HT -6, 自贡鸿鹤特种工程塑料有限责任公司;
PA1010: II 型, 上海赛璐珞厂;
EMG : KTJ - 7A, 沈阳科通塑胶科技有限公司。

1.2 设备与仪器

捏合机: SHR5 型, 张家港瑞达机械制造有限公司;
双螺杆挤出机: TE34 型, 南京科亚化工装备有限公司;
电脑控制精密注塑机: F80WZ 型, 宁波海天塑料机械有限公司;
万能制样机: HYW 型, 河北承德试验机厂;
电子万能试验机: CMT5104 型, 深圳新三思计量技术有限公司;
冲击试验机: XCJ 型, 吉林大学科教仪器厂;

差示扫描量热(DSC) 仪: NETZCH - DSC 204 型, 德国耐驰公司;

热重分析(TG) 仪: NETZCH - TG 209 型, 德国耐驰公司。

1.3 试样制备

将 CPPS、PA1010 于 95℃烘 12 h, EMG 于 60℃烘 7 h。然后将烘干的原料按表 1 的配方在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 制备 CPPS/PA1010/EMG 合金粒料, 称为 K 系列合金。将所得粒料在注塑机上注塑成标准试样。

表 1 K 系列合金中各组分的比例 份

材料名称	试样代号					
	K ₀	K ₁	K ₃	K ₅	K ₇	K ₉
CPPS	70	70	70	70	70	70
PA1010	30	30	30	30	30	30
EMG	0	1	3	5	7	9

1.4 性能测试及其方法

(1) 力学性能 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试; 缺口冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试。

(2) DSC 法 测试条件为: 在氮气气流保护下, 以 10℃/min 的升温速率升温至 330℃, 在此温度下保温 5 min 消除热历史, 然后以 10℃/min 的降温速率降至室温, 再以 10℃/min 的升温速率升温至 330℃。PA1010 的测试条件为: 以 10℃/min 的升温速率升温至 240℃, 在此温度下保温 5 min 消除热历史, 然后以 10℃/min 的降温速率降至室温, 再以 10℃/min 的升温速率升温至 240℃。起始结晶温度(T_{∞}) 从降温 DSC 结晶峰高温区与基线切线求出; 结晶温度(T_c) 为结晶峰温, ΔH_c 为结晶焓; 起始熔融温度(T_{m0}) 从熔融峰低温区与基线切线求出; 熔融

温度(T_m)为熔融峰温, ΔH_m 为熔融焓。

(3) TG 法 测试条件为: 将各试样以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; PA1010 升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 观察其分解失重情况。

2 结果与讨论

2.1 增容剂含量对 CPPS/PA1010/EMG 合金力学性能的影响

图 1 为 EMG 含量对 CPPS/PA1010/EMG 合金缺口冲击强度和拉伸强度的影响。从图 1 可以看出, 随着 EMG 含量的增加, 合金的缺口冲击强度随之提高, 当 EMG 含量超过 3 份后, 缺口冲击强度显著提高; 当 EMG 含量为 9 份时, 合金材料的缺口冲击强度达到 $11.22\text{ kJ}/\text{m}^2$, 是纯 PPS ($2.03\text{ kJ}/\text{m}^2$) 的 5.5 倍; 其拉伸强度与纯 PPS (76.84 MPa) 相比有所下降。这是因为低模量 EMG 的加入破坏了基体原有的相结构, 使基体结晶的完善性变差, 导致拉伸强度降低, 但强度稍有降低不至于影响材料的使用性能。图 2 为加入不同 EMG 含量的合金材料的应力-应变曲线。从图 2 可以看出, 随着 EMG 含量的增加, 合金材料出现屈服, 从脆性断裂转变为韧性断裂, 断裂伸长率随着 EMG 含量的增加而增大, 当 EMG 含量为 9 份时, 合金材料的断裂伸长率为 37.44%, 是 PPS (2.04%) 的 18.3 倍。

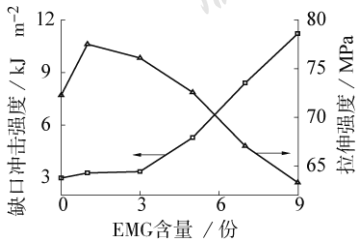
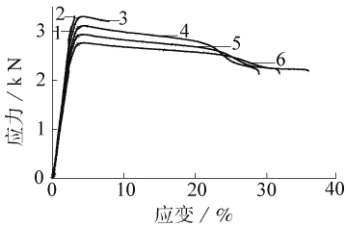


图 1 K 系列合金缺口冲击强度和拉伸强度与 EMG 含量的关系



1—K₀; 2—K₁; 3—K₃; 4—K₅; 5—K₇; 6—K₉

图 2 K 系列合金的应力-应变曲线

以上实验结果表明, 用 PA1010 作增韧剂、EMG 作增容剂, 与 CPPS 共混能显著提高 PPS 合金材料的冲击性能, 且其它力学性能基本保持不变, 从而制备出高刚性、高韧性合金。证明此种方法对改善 PPS 的冲击性能是非常有效的。

2.2 CPPS/PA1010/EMG 合金的熔融行为

图 3 是 CPPS/PA1010/EMG 合金体系的一次熔融曲线。熔融数据列于表 2。

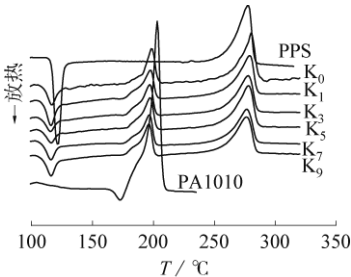


图 3 K 系列合金一次熔融 DSC 曲线

表 2 K 系列合金一次熔融数据

试样 代号	$T_m / ^{\circ}\text{C}$		$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$		$T_c / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
	PA1010	PPS	PA1010	PPS	PPS	PPS
PPS		277.8		38.3	121.4	-21.5
PA1010	202.7		58.4			
K ₀	198.6	280.3	44.9	38.0	116.5	-8.5
K ₁	197.5	279.0	46.7	36.1	115.8	-13.9
K ₃	197.0	277.8	47.2	36.0	115.4	-8.8
K ₅	197.3	277.9	50.0	40.8	115.9	-9.2
K ₇	196.3	276.4	49.9	37.5	116.0	-13.3
K ₉	196.3	276.4	50.5	37.6	116.0	-10.8

从图 3、表 2 看出, 纯 PPS 的熔点为 $277.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在升温过程中于 $121.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处产生一放热峰, 该峰属于 PPS 的冷结晶峰, 峰形窄而陡, 说明在该温度下 PPS 主链中有相当一部分链段产生运动排入晶格, 而且运动单元比较均一。与 PA1010、EMG 共混后, 其熔点先稍有升高而后再降低。这是因为对 PPS 进行化学处理后, 促进了 PPS 分子链的运动和反应活性, 在升温过程中分子链运动以比较规整的结构排入晶格, 结晶的完善性均一, 而且结晶度基本上没有变化。然后随着增容剂的增加, 其熔点又逐渐有所降低, 说明增容剂影响了 PPS 的聚集态结构, 这可以从冷结晶峰的变化看出, 冷结晶峰整体向低温偏移了 $5\sim 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而且峰形变宽变缓, 说明增容剂的加入改善了界面间的相互作用, 使得 PPS 的链段在更低的温度下也能发生运动排入晶格, 但是也导致了运动单元的不均一性, 冷结晶的温度范围变宽, 形成的晶体不完善, 而且完善程度差别较大, 所以熔点也随着降低。PA1010 的熔点随着增容剂的加入而逐渐降低, 这是因为 EMG 的粘度较大, 阻碍了 PA1010 链段的运动, 从而使 PA1010 的结晶变得困难, 导致 PA1010 结晶的完善性变差, 熔点降低。

图 4 是 CPPS/PA1010/EMG 合金的二次熔融曲线。由于消除了热历史, PPS 的熔融峰变窄, 且合

金中 PPS 的熔点与纯 PPS 相比有所提高, 熔融焓也稍有增大, 说明结晶度增大, 合金结晶的完善性有所提高。同时发现 PA1010 的熔融峰变为肩峰, 其高温峰、低温峰分别对应于 α 晶型、 γ 晶型的熔融, 但都比纯 PA1010 的熔融温度低, 说明 PPS 破坏了 PA1010 原有的聚集态结构, 使 PA1010 的熔点降低。熔融温度主要取决于结晶的完善程度, PPS 在高温下易形成高完善性的结晶。然而 PA1010 却破坏了 PPS 链的规整性, 使结晶速率加快但完善性降低, 两者共同作用使得合金中 PPS 结晶的完善程度与纯 PPS 的基本相当。另一方面, 即使 PA1010 使 PPS 结晶加快导致结晶完善性降低, 但 PPS 的结晶熔融重组能力较强, 在动态扫描过程中, 完善性不高的结晶能重组而出现相同的熔融温度。PPS 在 PA1010 结晶时起到了异相成核剂的作用, 使得 PA1010 在较高的温度下就能结晶, 而且结晶速率加快, 这些因素都促使 PA1010 结晶的不完善性增加, 所以合金中 PA1010 组分的熔点比纯 PA1010 的稍低。

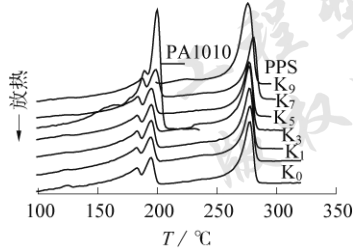


图 4 K 系列合金的二次熔融 DSC 曲线

2.3 CPPS/PA1010/EMG 合金的结晶行为

PPS 与 PA1010 都是结晶性热塑性工程塑料, PPS 的熔点和熔体降温结晶温度 (T_c) 均比 PA1010 的高, CPPS/PA1010/EMG 合金从熔体降温结晶时, PPS 是在 PA1010 熔体存在下发生结晶, 且是在结晶了的 PPS 固相存在下发生结晶。因此二者的结晶行为受相互作用的影响很大。图 5 是 CPPS/PA1010/EMG 合金以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $330\text{ }^\circ\text{C}$, 停留 5 min , 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降温的 DSC 曲线。其结果见表 3。由图 5、表 3 可见, 在 PA1010 熔体存在下, PPS 的结晶行为明显不同于纯 PPS 的结晶行为。加入 PA1010 后, PPS 的结晶温度明显提高, 过冷度减小, 说明 PPS 的结晶更加容易。另一方面, 合金中 PA1010 的降温结晶是在结晶了的 PPS 存在下进行的, 其结晶行为必然会受到 PPS 相态结构的影响。从图 5、表 3 还可看出, 合金中 PA1010 的初始结晶温度和结晶温度比纯 PA1010

都有明显提高, 过冷度也明显减小, 表明 PA1010 的结晶速率加快。但是结晶速率加快导致晶体的完善性变差, 而且由于二者之间的诱导结晶、异相成核作用使结晶发生细化, 使得韧性提高, 熔点降低。

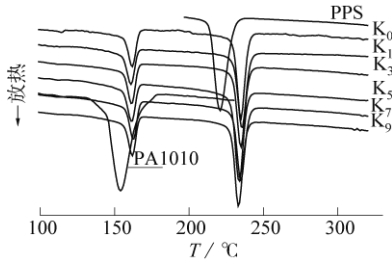


图 5 K 系列合金的降温结晶 DSC 曲线

表 3 K 系列合金的降温结晶参数

试样代号	$T_c / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$		$\Delta T / ^\circ\text{C}$	
	PA1010	PPS	PA1010	PPS	PA1010	PPS
PPS		220.7		-44.58		55.3
PA1010	154.1		-59.32		43.0	
K ₀	161.7	234.8	-52.2	-42.4	32.9	42.7
K ₁	161.0	235.5	-46.4	-40.3	33.6	42.3
K ₃	161.4	234.8	-61.0	-41.1	33.4	42.5
K ₅	161.5	233.6	-54.3	-47.0	33.5	43.5
K ₇	162.5	234.7	-49.3	-38.9	32.6	42.7
K ₉	162.0	233.2	-57.2	-44.5	32.7	43.3

以上结果表明, PPS 在 PA1010 熔体存在下结晶速率明显加快, 这与 PPS 和 PA1010 在熔体状态时界面相互接触、表面相互诱导成核结晶有关。由于 EMG 的存在, 使得 PPS 与 PA1010 在熔体状态时存在较好的相容性, PPS 与 PA1010 的酰胺基团之间存在某种极性相互作用, PA1010 的氢键作用有利于 PPS 链段运动而趋于规整化, 从而促进了 PPS 的成核及加快结晶生长, 使其 T_{∞} 和 T_c 提高^[3]。另一方面, 在熔融共混过程中 PPS 在高温下会发生交联反应, 有可能在熔体状态时使两组分间形成聚合物半互穿网络, 进一步提高了两组分间的相互影响, 使 PPS 组分的结晶温度有更大的提高^[4]。从已报道的文献可知, 几乎大多数结晶性聚合物的存在都有促进 PPS 结晶加快的作用。

另外可见, PA1010 在结晶的 PPS 存在下其结晶温度明显向高温方向偏移, 而且结晶速率明显加快。这是因为 PA1010 本身结晶时由于亚甲基链较长而不容易排入晶格, 较难以形成完善的结晶, 所以需要的结晶温度低且温度范围较宽。而在 K 系列合金中, 当 PA1010 含量较多时, PPS 晶体的存在起到了异相成核的作用而使 PA1010 的结晶温度提高。

2.4 CPPS/PA1010/EMG 合金的热降解行为

CPPS/PA1010/EMG 合金的 TG 和 DTG 曲线见

图6和图7。表4列出了合金体系的热降解温度。

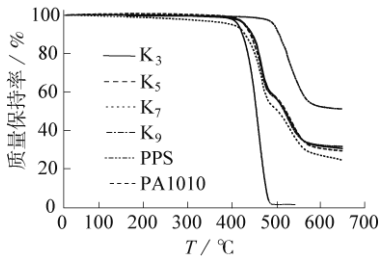


图6 K系列合金TG曲线

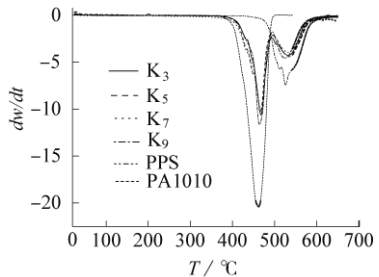


图7 K系列合金DTG曲线

表4 K系列合金的热降解温度 °C

项目	试样代号					
	PA1010	PPS	K ₃	K ₅	K ₇	K ₉
T _o	422.6	488.3	441.7	432.9	419.4	435.0
T _p	461.7	525.7	467.2 (532.6)	466.4 (535.0)	467.8 (532.4)	464.2 (524.3)
T _e	489.4	582.7	562.0	563.0	563.0	568.2

注: T_o—起始降解温度; T_p—最大失重速率温度; T_e—最终降解温度。

从图6可以看出,合金的起始降解温度一般都高于PA1010的起始降解温度。从图7可看出,合金都有两个失重峰,分两步降解,分别高于纯PA1010和PPS的最大失重速率温度,这说明合金的热稳定性比PA1010要好,最终降解温度与PA1010相比也提高了很多,而且随着EMG含量的增多,逐渐靠近PPS的最终降解温度。其原因是在熔融挤出过程中PA1010、PPS与EMG发生了化学反应,EMG接枝到PA1010和PPS上,使二者的分子量相对有所提高,热降解温度也得到提高。另一方面,DTG曲线上没有显示EMG组分的失重温度,也说

明EMG与PA1010和PPS发生了良好的化学反应。

表5列出了CPPS/PA1010/EMG合金的失重率与温度的关系。选择5%、10%、20%、30%、40%和50%几个失重率考察了它们的失重温度。从表5可以看出, CPPS/PA1010/EMG合金在氮气气氛中、460~490℃下失重率较大,该部分主要对应于PA1010主链的降解和增容剂EMG中各组分的降解,490℃时失重率达到40%,在520℃左右失重率达到50%,还没有达到PPS的最大失重速率温度,说明合金的热稳定性有一定程度的提高。

表5 K系列合金的失重率与温度之间的关系 °C

试样代号	失重率/%					
	5	10	20	30	40	50
PA1010	414.5	424.1	436.2	444.1	450.3	455.4
PPS	495.9	507.3	524.2	539.0	557.9	706.0
K ₃	430.1	445.3	461.3	470.6	487.3	520.1
K ₅	429.1	442.2	457.7	468.1	486.0	522.3
K ₇	403.4	430.1	452.1	464.5	474.2	504.0
K ₉	431.2	446.6	460.9	469.4	484.3	518.3

3 结论

(1) 选用EMG作增容剂制备的CPPS/PA1010/EMG合金在保持其它力学性能基本不变的条件下大幅度提高了合金的冲击性能,而且缺口冲击强度随着EMG含量的增加而提高。

(2) 合金中PPS和PA1010组分的结晶温度都高于纯PPS和PA1010的结晶温度。随着增容剂含量的增加,各组分的熔融温度稍有降低。TG结果表明合金分两步降解,稳定性优于PA1010。

参考文献

1 杨春兵.增韧PPS复合材料制备及其性能研究:[硕士论文].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2001

2 Lee S, Chun B C. Effect of EGMA content on the tensile and impact properties of PPS/EGMA blends. Polymer, 1998, 39(25): 6441

3 麦堪成,张声春,高庆福,等.聚苯硫醚/尼龙6共混物的结晶与熔融行为.高分子材料科学与工程,2000,16(3):148

4 麦堪成,张声春,高庆福.聚苯硫醚/尼龙6共混物界面对结晶行为的影响.高分子学报,2001(1):121

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CPPS/PA1010/EMG ALLOYS

Zhao Qingxiang, Wen Yanna, Liu Mingyng, Wang Yudong

(School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT By using PPS treated by chemical treatment(CPPS), polyimide 1010(PA1010) and a compatilizer(EMG) which was copolymerized with high molecular weight polyethylene, maleic anhydride and glycidyl methacrylate, a series of CPPS/PA1010/EMG alloy were prepared, and mechanical properties of the alloy were sutdied. When EMG was 9 phr, the notched Izod impact strength of the prepared alloy with high rigid, high toughness was 5.5 times as that of PPS. And the melting and crystallization behavior and thermal degradation were also studied.

KEYWORDS polyphenylene sulfide, alloy, melting, crystallization, thermal degradation