

PPS/PA1010 合金的制备及其力学性能研究

温延娜 赵清香 刘民英 王玉东 龚长勇 郭培德

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 选用丙烯酸接枝聚丙烯(PP-g-AA)和自制的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)嵌段共聚苯乙烯(St)接枝聚丙烯[PP-g-(GMA-co-St)]为增容剂,采用双螺杆挤出机熔融挤出法制备了 PPS/PA1010/PP-g-AA 合金和 PPS/PA1010/PP-g-(GMA-co-St)合金,并分别对两种合金的力学性能进行了研究。结果表明,在保持合金其它力学性能不下降的情况下,随着 PP-g-AA 含量的增加,共混合金的冲击强度先提高后降低,当 PP-g-AA 含量为 7 份时,冲击强度比原合金提高了 86.7%,比纯 PPS 提高了 39.3%;而随着 PP-g-(GMA-co-St)含量的增加,冲击强度也有明显提高。

关键词 聚苯硫醚 尼龙 1010 丙烯酸接枝聚丙烯 甲基丙烯酸缩水甘油酯嵌段共聚苯乙烯接枝聚丙烯

聚苯硫醚(PPS)是一种分子主链上含有苯硫基且具有结晶性的链状聚合物。由于几何结构的对称性和高度的线性,PPS 可以很容易地快速结晶,并可达到极高的结晶度,进而显示出极高的熔点(285℃),分解温度大于 400℃,具有优良的耐热性、耐腐蚀性、阻燃性、尺寸稳定性和良好的电性能,但是 PPS 还存在着冲击性能较差、不易加工、粘结性及涂饰性不好等缺点。目前提高 PPS 冲击性能的共混改性研究主要集中在 4 个方面:(1) PPS 与弹性体共混;(2) PPS 与无定形工程塑料共混;(3) PPS 与通用结晶性聚合物共混;(4) PPS 与结晶性工程塑料共混。而尼龙 1010(PA1010)是一种性能优良的工程塑料,具有良好的冲击韧性、耐磨性和自润滑性,将 PA1010 与 PPS 共混可以改善 PPS 的冲击性能,提高其加工性能,拓宽该材料在电子电气和汽车等领域的应用,但两者的相容性较差。因此开发 PPS/PA1010 合金具有重要的意义。笔者以丙烯酸接枝聚丙烯(PP-g-AA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯嵌段共聚苯乙烯接枝聚丙烯[PP-g-(GMA-co-St)]为增容剂,采用熔融共混方法制备了 PPS/PA1010 合金,提高了 PPS 的冲击强度,并且保持其它性能基本不变。

1 实验部分

1.1 主要原料

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;

PP: T-30S, 中原石油化工有限责任公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): 化学纯, 洛阳恒光化工有限公司;

苯乙烯(St): 分析纯, 天津市化学试剂一厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯, 上海高桥石油化工公司精细化工公司;

PP-g-AA: 接枝率 6%, 美国康普顿有限公司;

PP-g-(GMA-co-St): 接枝率 2.3%, 自制。

1.2 设备、仪器

高速捏合机: SHR5 型, 张家港瑞达机械制造厂;

双螺杆挤出机: TE34 型, 南京科亚公司;

电脑控制精密注塑机: F80WZ 型, 宁波海天塑机有限公司;

万能制样机: HYW 型, 河北承德试验机总厂;

电子万能试验机: CMT5104 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: X CJ 型, 吉林大学科教仪器厂;

傅立叶红外光谱(FT-IR)仪: Nicolet 460 型, 美国尼高力公司。

1.3 试样制备

(1) PP-g-(GMA-co-St)的合成^[1]及纯化

将一定配比的 St、GMA、DCP 混合均匀之后,与一定量的 PP 在高速捏合机中混合均匀,用挤出机于 180~210℃熔融挤出、切粒。

将 2.4 g PP-g-(GMA-co-St)在 80 mL 甲苯中加热回流 1 h,使之完全溶解,趁热倒入 100 mL 丙酮中,使未参与接枝共聚反应的 GMA 单体、GMA 均聚物、St 均聚物溶解于丙酮中,同时沉淀出 PP-g-(GMA-co-St),过滤,将滤出物用滤纸包好,放入索氏提取器中用丙酮提取 24 h,然后在 60℃下烘 4 h,即得纯化的 PP-g-(GMA-co-St)。

(2) PPS/PA1010 合金的制备

将 PPS 在鼓风烘箱中于 125℃ 烘 6 h, PA1010 于 95℃ 烘 12 h, 增容剂于 66℃ 烘 7 h。然后将烘干的各种原料按表 1 的工艺条件用双螺杆挤出机熔融挤出、造粒。

表 1 PPS/PA1010 合金挤出工艺条件

机筒温度 /℃					机头温度 /℃
一区	二区	三区	四区	五区	
280	305	310	310	305	295

(3) 注塑试样

将所得 PPS/PA1010 粒料按表 2 的注塑工艺条件用注塑机注射成哑铃型试样, 利用万能制样机制成标准试样。

表 2 PPS/PA1010 合金注塑工艺条件

机筒温度 /℃				注塑压力 /MPa	保压压力 /MPa
一区	二区	三区	四区		
295	310	305	280	55	50

1.4 性能测试

(1) PP-g-(GMA-co-St) 接枝率的测定^[2]

准确称取 0.200 g 纯化后的 PP-g-(GMA-co-St) 样品, 用 140 mL 二甲苯加热溶解, 再用移液管准确移入 20 mL 0.02mol/L 标准 HCl-异丙醇溶液, 加热回流 2 h, 趁热用 0.02 mol/L 标准 NaOH-乙醇溶液滴定, 以 0.1% 酚酞-乙醇溶液为指示剂, 并按下式计算接枝率:

接枝率 = $\frac{\text{消耗 HCl 的量} \times \text{GMA 相对分子量}}{\text{样重}} \times 100\%$

经测定、计算, 其接枝率为 2.3%。

(2) 力学性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-(GMA-co-St) 的 FT-IR 表征^[3]

图 1 是纯 PP 和 PP-g-(GMA-co-St) 的 FT-IR 谱图。从图 1 中的 b 可以看出, 在 1730、1167 cm⁻¹ 处的吸收峰标志着接枝物中有羰基基团和—C—O—基团的存在, 在 841 cm⁻¹ 处出现较强的吸收峰是环氧基团的特征峰, 从而证明 GMA 已经接枝到 PP 分子链上; 在 700 cm⁻¹ 处出现的吸收峰是苯环单取代吸收峰。

2.2 PA1010 含量对 PPS 合金冲击性能的影响

虽然有文献报道称, PPS 与 PA1010 的溶解度参数相近, 两者可以任意比例互溶。但笔者将 PPS 与

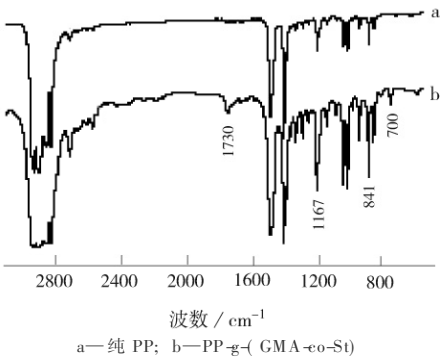


图 1 纯 PP 和 PP-g-(GMA-co-St) 的 FT-IR 谱图

PA1010 直接共混时因 PPS 具有较强的极性, 而 PA1010 有较长的亚甲基链而使得其极性较弱, 因此两者的相容性较差, 甚至会造成宏观相分离。实验结果表明, 两者直接共混后合金的冲击强度变化不大, 而拉伸强度和断裂伸长率却有一定程度的降低。为了提高 PPS 与 PA1010 的相容性, 笔者分别选用 PP-g-AA^[4-6] 和自制的 PP-g-(GMA-co-St) 为增容剂对 PPS/PA1010 体系进行增韧改性。

图 2 是在 100 份 PPS/PA1010 体系中加入 2 份增容剂时, PA1010 含量对 PPS/PA1010 合金缺口冲击强度的影响。从图 2 可以看出, 随着 PA1010 含量的增加, PPS/PA1010 合金的缺口冲击强度先提高后降低, 当 PA1010 质量分数达到 40% 或 45% 时, PPS/PA1010 合金的冲击强度达到最大值, 而后又有所降低。从图 2 还可看出, PP-g-AA 的增容效果稍优于 PP-g-(GMA-co-St)。

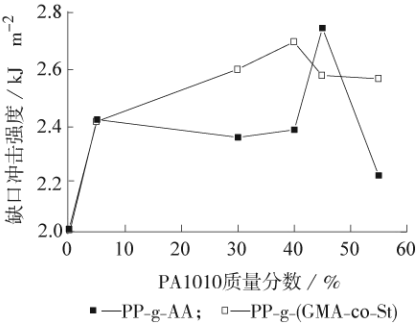


图 2 PA1010 含量对 PPS/PA1010 合金缺口冲击强度的影响

2.3 增容剂含量对 PPS/PA1010 合金力学性能的影响

图 3、图 4 分别示出 PP-g-AA 和 PP-g-(GMA-co-St) 含量对 PPS/PA1010 (60/40) 合金力学性能的影响。从图 3 可以看出, 加入 PP-g-AA 之后, PPS/PA1010 合金的缺口冲击强度比未加增容剂时有显著提高, 当 PP-g-AA 含量为 7 份时, 合金的缺口冲击强度比未加增容剂时提高了 86.7%, 与纯 PPS 相比

提高了 39.3%; 而其拉伸强度虽然有些波动, 但始终大于未加入增容剂时的值。当 PP-g-AA 含量较少时, 缺口冲击强度随着 PP-g-AA 含量的增加而提高, 当超过 7 份时, 其缺口冲击强度稍有降低。这是因为 PP-g-AA 的作用是促进相分散均匀、细化和稳定, 降低表面张力, 增加界面结合力, 正如乳化剂在油-水体系中有一最佳用量一样, 低于最佳用量时, 增容剂起不到增容效果; 高于最佳用量时, 增容剂堆积在两相界面而形成薄弱层, 反而会使合金的缺口冲击强度降低^[7]。

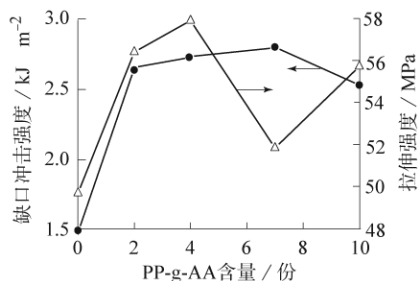


图 3 PP-g-AA 含量对 PPS/PA1010 合金力学性能的影响

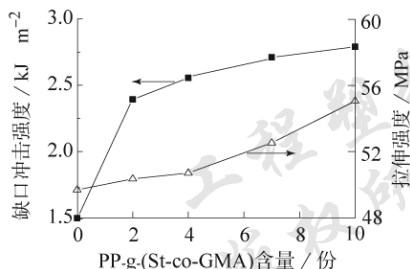


图 4 PP-g-(GMA-co-St) 含量对 PPS/PA1010 合金力学性能的影响

从图 4 可以看到, PPS/PA1010 合金的缺口冲击强度和拉伸强度均随着 PP-g-(GMA-co-St) 含量的增加而提高, 当其含量为 10 份时, 合金的缺口冲击强度比纯 PPS 提高 39.3%, 拉伸强度也比未加增容剂时有所提高。这是因为 PP-g-(GMA-co-St) 中的环氧基团既可以与 PPS 中的—SH 反应^[8]又可以与 PA1010 中的—NH₂、—COOH 反应^[9], 形成 PPS-PP-PA1010 接枝物; 随着 PP-g-(GMA-co-St) 含量的增加, 参与反应的环氧基团数目也增加, PA1010 与 PPS 上的基团反应几率增大, 生成更多的化学键, 产生良好的界面粘合力, 当材料受到外力作用时, 可以有效地传递和分散应力, 从而提高 PPS/PA1010 合金的冲击强度。但是, 实验结果并没有预期的好, 这可能是因为 PP-g-(GMA-co-St) 的粘度较

大, 在挤出机中停留时间太短, 使之来不及在 PPS 与 PA1010 间均匀分散所致。

从图 3、图 4 还可看出, PP-g-AA 和 PP-g-(GMA-co-St) 对 PPS/PA1010 合金的增容效果不同。随着 PP-g-AA 含量的增加, PPS/PA1010 合金的缺口冲击强度逐渐提高, 达到一最大值后又开始降低, 拉伸强度也有所提高, 虽有波动, 但一直大于未加增容剂时的值。而随着 PP-g-(GMA-co-St) 含量的增加, PPS/PA1010 合金的缺口冲击强度一直提高并趋于一个定值, 拉伸强度也随着 PP-g-(GMA-co-St) 含量的增加而提高。总的来说, PP-g-AA 的增容效果要比 PP-g-(GMA-co-St) 的好, 但价格较贵。

3 结论

采用 PP-g-AA 和 PP-g-(GMA-co-St) 为增容剂分别对 PPS/PA1010 合金进行增容, 以制得性能优良的合金。结果表明, 增容剂的加入使 PPS 与 PA1010 的相容性提高, 从而使合金的冲击强度有一定幅度的提高, 当增容剂含量为 7 份、PA1010 质量分数为 40%~45% 时, 缺口冲击强度达到最大值。就两种增容剂的增容效果而言, PP-g-AA 优于 PP-g-(GMA-co-St)。

参考文献

- Herve Cartier, Hu Guohua. Styrene-assisted melt free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *J Polym Sci A*, 1998, 36: 1053
- 张雪峰, 叶福明. 相容剂 PP-g-GMA 的制备方式对 PP/PA1010 共混物力学性能的影响. *大庆高等专科学校学报*, 1999, 19(4): 33
- 王勇, 姚占海, 宋永贤, 等. 反应挤出条件对 PP-g-GMA 接枝率、接枝效率和熔体流动速率的影响. *应用化学*, 2001, 18(6): 466
- Ballard Larry, Savor Marcer. Monofilaments extruded from compatibilized polymer blends containing polyphenylene sulfide and fabrics thereof. USP 5667890. 1997-09-16
- 杨春兵. 增韧 PPS 复合材料制备及其性能研究: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.
- Omura Hanuo, Tanaka Tomohiko. Polyphenylene sulfide resin composition. USP 5292789. 1994-04-12
- 张秀斌, 姚慧. HIPS-g-PMMA 的合成及其在 HIPS/PVC 共混体系中的增容作用. *塑料工业*, 2002, 34(8): 8
- Kimihiro Kubo, Junzo Masamoto. Microdispersion of polyphenylene ether in polyphenylene sulfide/polyphenylene ether alloy compatibilized by styrene-co-glycidyl methacrylate. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 3 030
- 张师军, 张薇, 尹华, 等. PP-g-GMA 在 PP/PA 合金中的增容作用的研究. *合成树脂及塑料*, 2001, 18(4): 48

STUDY ON PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PPS/PA1010 ALLOYS

Wen Yanna, Zhao Qingxiang, Liu Mingying, Wang Yudong, Gong Changyong, Guo Peide

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

ABSTRACT PP-g-AA and self-made glycidyl methacrylate (GMA) and styrene (St) multi-monomers melt grafting PP[PP-g-(GMA-co-St)] were selected as compatibilizers in the preparation of polyphenylene sulfide (PPS) /PA1010/PP-g-AA and PPS/PA1010/PP-g-(GMA-co-St) alloys by means of blending extrusion. The mechanical properties of the prepared alloys were studied. The results indicated that the notched Izod impact strength enhanced firstly and then decreased with the increase of PP-g-AA content in the condition of keeping other mechanical properties. The notched Izod impact strength was 186% higher than that of alloy without PP-g-AA and was 139.3% higher than that of pure PPS when the mass fraction of PP-g-AA was 7phr. The notched Izod impact strength increased obviously with the increase of PP-g-(GMA-co-St) content.

KEYWORDS polyphenylene sulfide, nylon1010, PP-g-AA, PP-g-(GMA-co-St)

聚碳酸酯:需求强劲、进口量增价扬

据统计,今年天津口岸聚碳酸酯(PC)进口量增价扬,1~7月进口初级形状的PC 8431 t,比去年同期增长29.1%;价值3225万美元,同比增长1倍。

业内人士认为,国内强大的市场需求是导致进口量增价扬的直接原因。近年来,我国对PC的需求大幅增加,消费量已由1995年的4万t增加到2004年的69万t,年均增幅高达37%。另外,国内PC产量偏低是拉动进口的又一原因。我国1965年实现PC工业化生产,目前国内企业只有上海中联化工厂、重庆长风化工厂等8家工厂建有生产装置,年总生产能力约5000 t,不仅装置规模小、产量低,而且生产技术落后,产品质量差。另外,今年以来国际原油价格一路飙升,作为石油下游产品的PC价格也随之增长,国际市场均价增幅高达60%,导致进口价值翻番。

目前,我国已成为世界PC进口大国,2001年的进口量为26.6万t,此后逐年迅速增加。

PC是一种综合性能优良的树脂,被广泛应用于光盘、电子电气、建筑、汽车工业等领域。预计未来几年我国PC的主要消费领域将继续保持高速增长的势头。其中,计算机和家用电器领域对PC需求的年均增长率为10%~12%;铁路、公路、机场及城市建设中空阳光板的需求强劲,预计需求的平均增长率为12%~15%;目前我国已是世界第二大光盘消费国,光盘对PC的需求将保持年均20%以上的增长率;未来国内PC需求增长最快的领域将是以PC为基体的复合材料,其中汽车产业将是主要拉动力。

业内人士还认为,我国PC市场供需严重失衡的现象在短期内难以解决,供需矛盾十分突出。因此,有关专家建议,一方面应通过合资的手段加快国内市场的供应,另一方面还亟待加快国内产业调整,增加产业自主创新能力,提高产业规模、产品技术和质量。

(孟华)

高分子材料工程亟待提高产业化水平

在最近召开的2005年国际高分子材料工程大会上,有关专家指出,目前我国在材料领域的基础研究方面与国际先进水平基本同步,但在高分子材料的产业化方面,与发达国家差距很大,如何缩小差距是迫切需要研究的问题。

这次国际会议吸引了来自美国、日本、俄罗斯、德国等10余个国家的专家学者参会。专家指出,目前我国企业的高分子材料加工技术普遍较弱,通常只能加工功能单一、尺

寸大的材料,而无力加工那些精巧、微细、高附加值的材料。国内绝大部分大型高分子合成装置都是从国外引进的。

专家认为,提升我国高分子材料的产业化水平,首先需要推动学科交叉,材料学与机械动力学、流体力学等应紧密结合。同时,该领域产学研需紧密结合,借助高校和科研院所的力量,是提升企业技术创新能力的有效手段。(胡斐)

注射微泡成型技术实现工业化

由美国麻省理工学院开发的注射微泡成型技术已完成从实验室到工业化的过渡,应用前景将十分看好。

注射微泡成型技术是一种新型注射成型技术。它通过在制品内部形成大量微小气孔(100 μm或50 μm以下)可减少塑料用量,并使制品获得特殊性能,且可通过改善加工过程的热力学机理缩短成型周期。注射微泡成型由于不需要保压,可大大降低合模力,消除制件中的残余应力,最终消除表面凹陷。一般注射微泡成型的缺点是制件表面质量不如非发泡制件,拉伸强度也有所下降。而采用气体反应注射及模具快速加热冷却技术可以很好地解决制件表面的质量问题,因而注射微泡成型在需要高精度薄壁、大平面无翘曲制件,或在流长比很大而导致充模困难及合模力太低的场合更具优势。注射微泡成型技术的优点在于除可节省塑料用量外,还能使制品具有缓冲、隔音、隔热及柔韧性等特性。

注射微泡成型使用二氧化碳及氮气惰性气体作发泡剂,对环境没有污染,再加上其减重省料和特有的制件性能,以及尺寸稳定性等优点而很有发展前途。自1998年Trexel公司和Engel公司联合试制成功首台往复式螺杆微泡专用注塑机至今,全世界的微泡注塑机已超过200台,其中一半分布在亚洲各国。但目前昂贵的技术引进费用及该技术的应用复杂性使其成为在我国推广应用的障碍。

如果国内企业有兴趣采用该技术,共同开发将是一条可靠而又经济的途径。

(闻芝)

废旧编织袋可制高级管材

废旧编织袋可变成高级工程管材。最近武汉工程大学与洪湖科技公司共同研制的废旧编织袋回收料制造模压聚丙烯(PP)管材工艺项目通过技术认证。

据介绍,该工艺将废旧编织袋回收料增强、增韧改性后,使其成为模压PP管材专用料,用该专用料生产的管材物理性能可达到国家规定的指标,并且成本可降低30%。

(志雄)