

# 聚苯硫醚/氧化锌晶须复合材料的研究

杨 杰 龙盛如 张东辰 李光宪

(四川大学材料科学技术研究所,成都 610064)

周祚万 楚珑晟

(西南交通大学高分子材料研究所,成都 610031)

**摘要** 研究了制备聚苯硫醚/氧化锌晶须复合材料的方法,探讨了经表面处理后的氧化锌晶须与聚苯硫醚在熔融剪切状态下的共混工艺条件,并对复合材料的力学性能和电学性能及微观结构进行了表征。结果表明,氧化锌晶须含量、偶联剂的选择及复合材料制备工艺对复合材料的性能有较大影响;由导电型氧化锌晶须制得的聚苯硫醚/氧化锌晶须复合材料可用作高性能抗静电材料。

**关键词** 聚苯硫醚 氧化锌晶须 复合材料 抗静电

聚苯硫醚(PPS)是一种综合性能优异的热塑性树脂,经复合增强后制得的PPS具有耐高温、耐腐蚀、耐辐射、不燃、无毒、力学性能和电性能十分优异、制品尺寸稳定性好等突出特点,可用多种方法进行成型加工,并可对制品进行二次加工,用途十分广泛,是近年来发展最快的工程塑料之一,已成为第六大通用工程塑料和第一大特种工程塑料。目前,国际上PPS的产品牌号多达200多种,广泛应用于电子电气、汽车、精密机械、化工以及航空、航天等各个领域。四川大学及其合作伙伴在PPS的合成、加工和应用等方面作了大量的研究和开发工作,取得了一系列的成果<sup>[1]</sup>。

氧化锌晶须(简称为ZnOw)为立体四针状单晶体<sup>[2]</sup>,由日本松下产业株式会社于1989年最先研制成功,是晶须家族中目前唯一具有规整三维空间结构的晶须。国外对ZnOw进行了广泛的研究,已有100篇专利报道。国内在20世纪90年代开始了对ZnOw制备工艺及其应用的研究<sup>[3]</sup>。我国是继日本之后第二个进行ZnOw工业化生产的国家。

由于ZnOw具有的导电性、吸波和电磁屏蔽等特性及特殊的四针状三维空间结构,使其4个伸出的针状晶体部位可以十分有效地与相邻晶须的针状部位接触,形成良好的立体导电网络并在基体树脂中起到骨架作用,各向同性地增强基体树脂的力学性能并改善加工性能,因而可将其作为高分子复合材料的填料添加到塑料中去改善和提高塑料的性能<sup>[4]</sup>。

利用ZnOw制作的导电高分子材料在通用塑料方面已取得了相当的进展<sup>[5,6]</sup>,但目前国际上仅有日本进行了ZnOw与特种工程塑料的部分研究工作<sup>[7,8]</sup>。笔者对PPS/ZnOw复合材料的制备和加工进行了深入的研究,并对该复合材料的微观结构及

性能进行了表征,为PPS/ZnOw复合材料制作高性能的抗静电材料作了有益的探索工作。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PPS: 四川大学聚星材料研究中心;

ZnOw: 导电型、通用型,西南交通大学;

偶联剂: 硅烷类 KH-550、KH-560; 钛酸酯类 NDZ-102 等,市售;

玻纤: 市售。

### 1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: KTE-50 型及 KTE-35 型,南京科亚公司;

注塑机: CJ150NC 型,震德塑料机械有限公司;

冲击试验机: XJU-275 型,承德市试验机厂;

拉伸弯曲试验机: AG-10TA 型,日本岛津制作所;

扫描电子显微镜(SEM): S-450 型,日本日立公司。

### 1.3 制备工艺

#### (1) ZnOw 的表面处理

将偶联剂按一定比例加入到溶剂中,混合均匀后将其以浸泡或喷雾的形式与ZnOw均匀混合,最后将混合好的ZnOw加热,烘去溶剂,得到经表面处理的ZnOw。

#### (2) PPS 与 ZnOw 的混合

将待用的ZnOw和PPS分别以不同的比例混合均匀,其中部分需要在配料中加入玻纤的物料在造粒时按比例直接加入。

#### (3) 造粒及注塑

造粒及注塑加工的工艺条件为:

双螺杆挤出机挤出造粒: 熔体压力 1.70 MPa。

注塑机注射成型: 注塑温度 305℃、305℃、290℃; 注塑压力 100.0 MPa; 模具温度 120℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 偶联剂的选择

为了提高 ZnOw 在 PPS 中的分散均匀性及与树脂的结合强度, 笔者对通用型 ZnOw 进行了表面处理, 选择了一系列的偶联剂进行了筛选, 并对其中的部分样品进行了重点的分析测试, 根据制备的 PPS/ZnOw 复合材料的力学性能测试结果, 最终选定了一种硅烷类化合物作为 ZnOw 的表面处理剂, 有效地提高了复合材料的拉伸强度等力学性能。

### 2.2 晶须含量对材料力学性能的影响

图 1 为 ZnOw 含量对材料力学性能的影响。

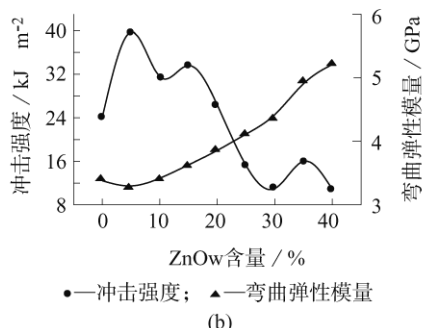
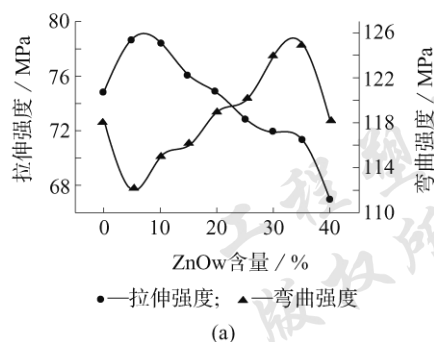


图 1 ZnOw 含量对复合材料力学性能的影响

由图 1 可见, 随着经表面处理的 ZnOw 含量的增加, PPS/ZnOw 复合材料的拉伸强度先稍有升高, 当 ZnOw 含量为 5%~10% 时达到最大值, 然后则随着 ZnOw 含量的增加而持续降低; 弯曲强度则随着 ZnOw 含量的增加而先稍有降低, 而后则随着 ZnOw 含量的增加而升高, 在 ZnOw 含量约为 35% 时达到最大值, 然后迅速下降; 冲击强度则因为 ZnOw 的少量加入而获得了较大的提高, 但随着 ZnOw 含量的继续增加而迅速降低; 从材料的弯曲弹性模量来看, 则是随 ZnOw 含量的增加而稳定升高, 表明材料的

刚性获得了持续的增加。由于四针状的 ZnOw 接近于一个理想晶体, 加入到基体树脂中形成复合材料后, 其立体的晶型结构分散在基体中起骨架作用, 可使材料的力学性能明显提高。从测试结果看, 少量 ZnOw 对材料拉伸强度的提高有作用但效果并不理想, 与我们所期望的数值有较大差距, 但是少量 ZnOw 的加入可明显提高材料的冲击强度。此外, 由图 1 还可见, 当 ZnOw 含量超过 35% 后, 材料的各项性能都发生显著的变化。

### 2.3 PPS/ZnOw 复合材料的微观结构

通过 SEM 观察制品断层表面, 可以发现在试样中不易看到四针状的 ZnOw, 大部分晶体已断裂为分离的晶脚。图 2 为一个晶脚的 SEM 照片。这就是复合材料拉伸强度提高受限的原因, 因为在该状况下, ZnOw 在复合材料中所起的骨架支撑作用就很有有限了; 而少量 ZnOw 使材料冲击强度升高是由于 ZnOw 及断裂晶脚的存在而产生应力集中效应, 易引发周围树脂产生微开裂, 吸收一定的变形功, 同时也由于 ZnOw 及断裂晶脚的存在使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化, 最终终止裂纹而不致于发展为破坏性开裂, 从而使得材料的冲击强度提高。但当 ZnOw 含量增加到一定值后, 将导致 ZnOw 与断裂晶脚之间过于接近, 微裂纹易发展成宏观开裂, 使得材料性能变差。

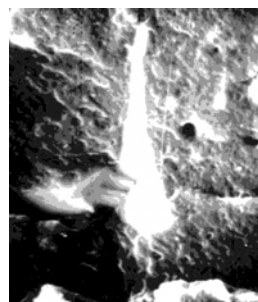


图 2 PPS/ZnOw 复合材料中一个晶脚的 SEM 照片

笔者认为, 在 PPS/ZnOw 复合材料的造粒过程中, 由于双螺杆挤出机的螺杆剪切强度极大, 是造成四针状 ZnOw 断裂的最主要原因, 要获得具有优良力学性能的 PPS/ZnOw 复合材料就必须尽量保持四针状 ZnOw 在复合材料中的完整性。为此, 我们将双螺杆挤出机由 50 mm 改为 35 mm, 并降低螺杆转速, 有效降低了双螺杆挤出机对材料的剪切作用。结果显示, PPS/ZnOw 复合材料的拉伸强度获得明显改善, 当 ZnOw 含量为 20% 时, 材料的拉伸强度最高可达 103.9 MPa。

2.4 ZnOw 改性 PPS 的电学性能

由于 ZnOw 特有的四针状三维空间结构使其 4 个伸出的针状晶体部位可以十分有效地与相邻晶须的针状部位接触,形成良好的立体导电网络,因此,采用导电型 ZnOw 与 PPS 复合就有可能获得具有导电性能的 PPS 复合材料。为此,在通用型 ZnOw 与 PPS 复合工作的基础上,笔者采用导电型 ZnOw 与 PPS 进行复合,制得具有抗静电性能的 PPS/ZnOw 复合材料。导电型 ZnOw 的表面电阻可达  $1 \times 10^4 \Omega$  左右,而该晶须经过表面处理后制成的复合材料却始终维持一个较高的表面电阻(大于  $1 \times 10^{10} \Omega$ ),为打破这种局面,我们直接用未作表面处理的 ZnOw 制备复合材料,测试结果显示,该方法对降低复合材料的表面电阻有相当显著的效果。图 3 是 ZnOw 含量对复合材料的表面电阻对数值的影响。

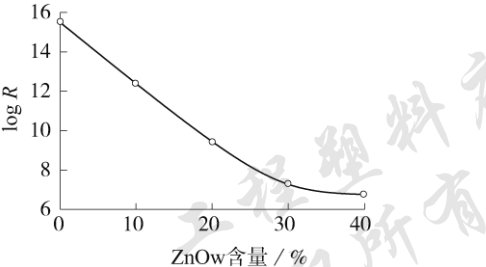


图3 ZnOw 含量对复合材料表面电阻对数值的影响

由图 3 可见,随着未经表面处理的 ZnOw 在复合材料中含量的增加,材料的表面电阻由  $1 \times 10^{15} \Omega$  急剧下降到  $1 \times 10^7 \Omega$  这说明 PPS/ZnOw 复合材料已经具有抗静电的性能。分析认为,经表面处理 ZnOw 制成的复合材料表面电阻高的原因是由于 ZnOw 被覆盖的表面处理剂所包裹,限制了材料内的电子传导,导致了复合材料导电性能不好之故,而未经表面处理的 ZnOw 则不受此影响。

此外,从 SEM 可观察到,试样中的 ZnOw 的大部分晶脚已经被折断,这使 ZnOw 未能在基体中形成良好的有效的导电通道,而针脚部位也不能很好地与相临的晶体接触,从而不能赋予材料良好的导电性。这种 PPS/导电型 ZnOw 复合材料是采用 50 mm 的双螺杆挤出机制备的,若改用 35 mm 的双螺杆挤出机,可进一步降低材料的表面电阻,提高材料的力学性能。导电性 ZnOw 制得的抗静电复合材料与用传统的抗静电添加剂如金属粉、表面活性剂、炭黑、碳纤维等制得的抗静电复合材料相比,具有性能稳定、持久,材料为本色,呈各向同性、成本低等特点。为进一步提高材料的综合力学性能,制备

既有高拉伸强度又有抗静电性的 PPS 复合材料,采用在该复合材料中再添加玻纤(GF)的方法,以获得高性能价格比的抗静电 PPS 复合材料,见表 1。

表 1 高性能抗静电 PPS/ZnOw 复合材料的性能

| 试样编号  | ZnOw / % | GF / % | 表面电阻 / $\Omega$      | 拉伸强度 / MPa |
|-------|----------|--------|----------------------|------------|
| T - 1 | 30       | 0      | $2.1 \times 10^{10}$ | 82.7       |
| T - 2 | 15       | 30     | $4.6 \times 10^{12}$ | 122.7      |
| T - 3 | 30       | 30     | $4.3 \times 10^9$    | 128.5      |
| N - 1 | 30       | 0      | $1.9 \times 10^7$    | 78.1       |
| N - 2 | 15       | 30     | $6.5 \times 10^9$    | 106.8      |
| N - 3 | 30       | 30     | $3.5 \times 10^8$    | 112.4      |

注:T - 1 ~T - 3 经偶联剂处理

由表 1 可见,少量(15%)未经表面处理的 ZnOw 即可将材料的表面电阻有效降低至  $1 \times 10^9 \Omega$ ,达到较大量(30%)经表面处理的 ZnOw 所能达到的效果;玻纤的加入有效提高了材料的拉伸强度,而经表面处理的 ZnOw 对于提高材料的拉伸强度更为有利。由此可以认为,通过 ZnOw 改性 PPS 辅之加入玻纤,可以制备既有较高拉伸强度又有抗静电性能的高性能复合材料。

测试表明,制备的 PPS/ZnOw 抗静电复合材料具有优良的吸波性能,结合 PPS 的高温使用性和高强度,该复合材料可用作微波发热材料和电波吸收材料,在诸多领域有着广泛的应用前景。

3 结论

(1) 选择硅烷类偶联剂对 ZnOw 表面进行处理,可有效改善 ZnOw 和 PPS 的结合状况,提高 PPS/ZnOw 复合材料的力学性能。

(2) 在 PPS/ZnOw 复合材料加工过程中降低双螺杆挤出机的剪切作用和螺杆转速,可减少 ZnOw 的破坏程度,有效提高复合材料的力学性能。

(3) PPS/导电性 ZnOw 复合材料具有一定的导电性,可制成优良的高性能抗静电复合材料。

(4) 在制备 PPS/导电性 ZnOw 复合材料过程中,同时引入玻璃纤维,材料的拉伸强度得到有效提高。

参考文献

1 金国珍. 工程塑料. 北京: 化学工业出版社,2001. 398  
2 Yoshinaka M, Asakura E, Misaki T, et al. Zinc oxide whiskers having a tetrapod crystalline form and method for making the same. EP 325 797, 1989-08-02  
3 吴华武, 张宇翔, 张宏宏, 等. 氧化锌晶须的制备方法及其装置. CN 1099816 A, 1995-03-08  
4 周祚万, 楚瑰晨, 雷强. 氧化锌晶须在树脂基复合材料中的应用. 化工新型材料, 2001, 29(9): 45

- 5 Yoshinaka M, Asakura E, Oku M, et al. Conductive composition and method for making the same. EP 356 994, 1990-03-07
- 6 Shiota K, Iwai T, Marasawa K, et al. パナテトラ复合樹脂. National Technicel Report, 1994, 40(1): 120

- 7 中道 昌宏, 小坂 亘. ポリブリ! レンズルフィド樹脂組成物. JP5-140 452, 1993-06-08
- 8 山尾 忍. ポリブリ! レンズルフィド樹脂組成物. JP7-48512, 1995-02-21

## STUDY ON THE PPS/ZnO WHISKER COMPOSITES

Yang Jie, Long Shengru, Zhang Dongchen, Li Guangxian

(Institute of Materials Science & Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Zhou Zuowan, Chu Longcheng

(Institute of Materials Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**ABSTRACT** A method of preparing PPS/ZnO whisker composites is introduced. By melt blending, ZnO whisker is compounded with PPS with different ratio. The results of mechanical and electrical test of the PPS/ZnO whisker composites indicate that adding ZnO whisker in composites will improve the mechanical properties and lower the surface resistance of the composites. Furthermore, blending glass fiber with PPS/ZnO whisker composites will enhance the tensile strength greatly while retain other properties. By this way, the high-performance antistatic materials can be made.

**KEYWORDS** zinc oxide whisker, PPS, composite, antistatic

### 丙烯酸酯类 TPV 问世

美国 Zeon 化学品公司新推出了丙烯酸酯类硫化热塑性弹性体(TPV)。这种新型 TPV 是在该公司的硫化丙烯酸酯类弹性体 HyTemp 基础上开发的新产品,具有良好的耐热性和耐化学药品性, Zeon 公司在开发中采用了美国 AES 公司

的专利许可配混技术。据了解,这种新产品在 150℃下与流动燃油、传动装置流体和润滑油接触 1 500 h 后仍保持极好的物性,硬度仍维持在邵氏 A 70~90 的范围内。该产品容易成型,可以用注塑、挤出和吹塑法加工,生产包括汽车用轴承密封、传动装置密封元件、各种套管等产品。(唐伟家)

## 高薪诚聘

聚赛龙工程塑料有限公司是广州市高新技术企业和民营高科技企业,公司成立于 1997 年,注册商标为:“聚赛龙”。主要从事工程塑料及制品的研发和生产销售,年设计生产能力 1 万吨。公司拥有先进的研发设施和强大的科研队伍,科研人员的比例达 40%,先后自主开发并工业化数百种高性能牌号和产品,有十几项科研成果通过鉴定,部分产品申报国家发明专利。聚赛龙工程塑料有限公司率先在本行业通过 ISO 9001 国际质量体系认证,部分产品通过美国认证。相继开发了改性 PP、改性 PBT、阻燃透明 PC、纳米 PET、PC/ABS 合金等系列高技术产品。

由于公司业务的发展,现需诚聘:

**职位:** 高级工程师

**职责:** 工程塑料的开发研制

**要求:** 高分子专业硕士或博士学位,应届毕业生或有 10 年以上的改性工程塑料的工作经验和研究经验,有大型改性工程塑料企业工作经验者优先录用。

**职位:** 配色工程师

**职责:** 工程塑料的配色

**要求:** 高分子专业本科以上学历,有多年改性工程塑料的配色经验,有大型改性工程塑料企业工作经验者优先录用。

**待遇:** 面议。

有意者请把个人简历发到我公司的邮箱: dragon@pub.sdnet.gd.cn

或寄至: 广东顺德市容桂镇容桂大道南 16A 邮编: 528305

传真: 0765-8871997

合则约见