

纳米 SiO_2 改性聚苯硫醚力学性能的研究

张文栓^{1,2} 罗运军¹ 宋海香¹ 李根臣² 刘晓飞² 徐洪霞² 高永志² 李春普²

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 研究了纳米二氧化硅(SiO_2)对聚苯硫醚(PPS)力学性能的影响。通过透射电子显微镜分析,经硅烷偶联剂处理的纳米 SiO_2 粒子在 PPS 基体中的分散达到了纳米水平。添加少量的经表面处理及超声波振荡的纳米 SiO_2 后, PPS 的部分力学性能尤其是冲击性能有明显提高。

关键词 纳米二氧化硅 聚苯硫醚 力学性能 增韧机理

聚苯硫醚(PPS)是 20 世纪 70 年代开始工业化生产的一种新型特种工程塑料,相对密度 1.36,熔点 287°C ,玻璃化转变温度 150°C 。PPS 具有优良的热稳定性,良好的电绝缘性、耐老化性和阻燃性,可在 240°C 下长期使用,短期耐热性和长期连续使用的热稳定性均优于目前常用的工程塑料,开发利用前景十分广阔^[1~3]。

由于 PPS 是一种结晶性材料,因此韧性差,冲击强度低,其它力学性能也受结晶程度与形态的影响,这些缺点限制了它的应用。

为提高 PPS 的韧性,对 PPS 进行共混改性是一种常用方法。主要共混体系有:(1) PPS 与无定型工程塑料共混^[4~6];(2) PPS 与通用结晶性聚合物共混^[7];(3) PPS 与结晶性工程塑料共混^[8~11]。不过这些传统的共混改性方法,往往以牺牲材料的综合性能来换取目标性能的提高。

纳米 SiO_2 问世,为 PPS 的共混改性提供了新的途径,只要能将纳米 SiO_2 粒子充分、均匀地分散到 PPS 中,就完全能达到提高 PPS 韧性的目的,从而全面改善 PPS 力学性能。同时,由于纳米 SiO_2 的高流动性和小尺寸效应,可使 PPS 表面更加致密光洁,摩擦系数变小,加之纳米 SiO_2 的高强度,使 PPS 的耐磨性也大大增强。

采用纳米 SiO_2 改性 PPS 研究中的难题之一就是如何将纳米粒子均匀分散,因此,笔者对纳米 SiO_2 粒子在 PPS 中的分散情况作了研究,同时考察了纳米 SiO_2 对 PPS 性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PPS: 四川华拓科技有限公司;

纳米 SiO_2 : 比表面积为 $(200 \pm 30) \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径为 20 nm , 浙江舟山明日纳米材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京曙光化工厂。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: ZSK-30 型, 德国 WP 公司;

高压注塑机: BA 950 CDC 型, 德国 Battenfeld 公司;

冲击试验机: XCT-40 型, 承德试验机厂;

电子万能试验机: WDS-10 型, 承德试验机厂;

高速混合机: SHR-5 型, 张家港瑞达机械制造有限公司;

超声波清洗器: 山东济宁超声电子仪器厂;

透射电子显微镜(TEM): H-800 型, 日本日立公司。

1.3 纳米 SiO_2 改性 PPS 的制备工艺

首先将纳米 SiO_2 混入 KH-550 的乙醇溶液中进行表面处理。在 40°C 以下用超声波振荡 60 min 后, 脱去溶剂, 烘干备用。这样纳米粒子表面包敷了一层硅烷偶联剂, 有利于分散, 并可增强粒子与基体树脂的亲合力。

将纳米 SiO_2 和 PPS 用高速混合机混合均匀后, 用双螺杆挤出机进行共混, 挤出造粒, 用高压注塑机注塑试样。制备工艺流程如图 1。

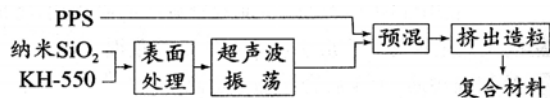


图 1 纳米 SiO_2 改性 PPS 的制备工艺流程

1.4 性能测试

纳米 SiO_2 分散情况用 TEM 观察;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试。

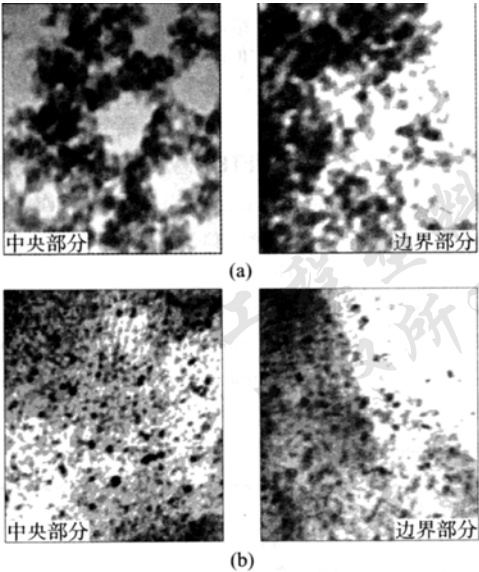
2 结果与讨论

2.1 偶联剂对纳米 SiO_2 分散性的影响

由于纳米 SiO_2 粒子尺寸小, 比表面积大, 表面

存在大量的不同键合状态的羟基,因此在决定其优异的光、电、磁、热、力学特性和奇异的理化性能的同时,也产生了软团聚问题,影响了其应有性能的发挥。如何打开软团聚体,使纳米 SiO₂ 粒子充分、均匀地分散在基体中是制备纳米材料的关键。为此,一般用偶联剂对填料颗粒进行表面处理,增加粒子间排斥力位能,促使粒子均匀、稳定地分散,还可嵌入柔性界面层,有助于填充改性。但由于纳米粒子的表面能高,吸附作用强,容易集聚,难以均匀、稳定地分散,因此,笔者考虑用超声波分散和偶联剂处理的方法促进纳米 SiO₂ 粒子在 PPS 中的均匀分散。

图2为纳米 SiO₂ 及纳米 SiO₂ 改性 PPS 的 TEM 照片。



a—纳米 SiO₂ 照片; b—纳米 SiO₂ 改性 PPS 照片

图2 纳米 SiO₂ 及纳米 SiO₂ 改性 PPS 的 TEM 照片

通过 TEM 对纳米 SiO₂、纳米 SiO₂ 改性 PPS 等样品中的 SiO₂ 进行状态和尺寸的检测表明,纳米 SiO₂ 粉末形态为颗粒状,其尺寸在 6 ~20 nm 范围内,其中 10 ~15 nm 的约占总体积的 80%。在纳米 SiO₂ 改性 PPS 中,纳米 SiO₂ 分布均匀,形态为颗粒状,其尺寸在 10 ~40 nm 范围内。从图 2 及分析可以看出纳米 SiO₂ 在 PPS 中的分散已经达到纳米级分散。这说明采用这种工艺能够将纳米粒子以纳米尺度均匀分散到 PPS 基体中。

2.2 纳米 SiO₂ 对 PPS 力学性能的影响

表1是纳米 SiO₂ 对 PPS 力学性能的影响,其中纳米 SiO₂ 用量为 3%。

对于纳米 SiO₂ 改性 PPS 体系,冲击强度是表征其性能的重要指标。由表1可以看出,添加3% 的

表 1 纳米 SiO₂ 对 PPS 力学性能的影响

项 目	纯 PPS	纳米 SiO ₂ 改性 PPS	提高幅度/%
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	2.2	2.8	27.3
冲击强度 /kJ · m ⁻²	19.0	20.4	7.4
拉伸强度 /MPa	55.62	63.07	13.4
拉伸弹性模量 /GPa	3.31	3.51	6.0
弯曲强度 /MPa	88.54	93.84	6.0
弯曲弹性模量 /GPa	2.85	3.06	7.4

纳米 SiO₂,就使体系的冲击强度有明显的提高,可见纳米 SiO₂ 对 PPS 增韧体系产生了较大的影响。缺口冲击强度提高 27.3%,无缺口冲击强度提高 7.4%,前者提高幅度较大,也说明纳米 SiO₂ 均匀分散在 PPS 体系中,冲击时纳米粒子起到“铆钉”作用,这种“铆钉”作用的结果,使基体内部裂纹产生的趋势大为降低,并且使得纳米粒子周围裂纹能量重新分配。有缺口时这种作用效果更明显,所以缺口冲击强度的提高幅度比无缺口大。

从表 1 还可看出,纳米 SiO₂ 在明显提高 PPS 体系韧性的同时,也使该体系的拉伸性能和弯曲性能得到了不同程度的提高,其中拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 13.4% 和 6.0%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高 6.0% 和 7.4%。也就是说,纳米 SiO₂ 对 PPS 体系韧性改善的同时也提高了综合性能,这正是纳米 SiO₂ 与传统改性剂区别之所在。

2.3 纳米 SiO₂ 增韧机理

材料在受到拉伸和弯曲外力时,纳米 SiO₂ 粒子应力场不是一个简单的迭加,而是相互作用,使得粒子周围 PPS 基体变形时有一个缓冲,甚至降低约束,降低破坏能量。同时纳米 SiO₂ 粒子本身是刚性粒子,增韧的同时,也使体系的刚性得到不同程度的提高。

纳米 SiO₂ /PPS 韧性的改善可用刚性无机小粒子增韧机理解释,一般认为:(1) 纳米 SiO₂ 粒子的存在产生集中效应,易引发周围产生微裂纹,吸收一定的变形能;(2) 纳米粒子的存在使基体树脂裂纹扩展受阻,最终终止裂纹,不致发展为破坏性开裂;(3) 随着纳米 SiO₂ 粒子粒径的减小,粒子比表面积增大,填料与基体接触面积增大,材料受冲击时产生更多的微裂纹,吸收更多的冲击能。不仅如此,笔者还认为,纳米 SiO₂ 粒子有“铆钉”作用,并随着纳米 SiO₂ 粒子的比表面能的增加而增加,这种作用破坏了 PPS 基体中晶体聚集能及分子间范德华力的原有平衡,促使体系建立更稳定的平衡。

3 结论

(1) 纳米 SiO₂ 在 PPS 中的分散已经达到纳米级分散, 从 TEM 照片上看粒径为 10 ~40 nm。

(2) 纳米 SiO₂ 对 PPS 基体有明显的增韧效果, 添加 3% SiO₂, 可使缺口冲击强度提高 27.3%, 冲击强度提高 7.4%。

(3) 添加 3% 纳米 SiO₂ 后, PPS 的综合性能也得到了不同程度的提高, 拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 13.4% 和 6.0%, 弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高 6.0% 和 7.4%。

参考文献

1 崔小明. 聚苯硫醚的生产应用及市场前景. 合成材料老化与应用, 2001(4): 40

2 范广宇. 聚苯硫醚的研究进展. 化学世界, 1994(7): 337

3 陈贻焱. 聚苯硫醚的合成及性能. 化工新型材料, 1995(5): 26

4 吴因相. 一种值得推广的工程塑料 - 聚苯硫醚. 化工生产与技术, 2001(5): 42

5 Yang Y, D'Amore A, Di Y, et al. Effect of physical aging on phenolphthalein polyethersulfone/poly(phenylene sulfide) blend. I. mechanical properties. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1159

6 Mai Kancheng, Zhang Mingqiu, Zeng Hanming, et al. Double melting phenomena of polyphenylene sulfide and its blends. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 57

7 Jog J P, Lodha A, Nadkarni V M. Structure development in powdered processing of polyphenylene sulfide. Adv Polym Tech, 1992, 11: 41

8 Shingankali V L, Jog J P, Nadkarni V M. Thermal and crystallization behavior of engineering polyblends. I. glass reinforced polyethylene terephthalate. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 335

9 李继红, 侯灿淑, 汪映寒, 等. PPS/PA66 共混体系的加工条件和性能研究. 高分子材料科学与工程, 1996(3): 134

10 Mai Kancheng, Xu Jiarui, Mei Zhen, et al. Effect of blending on the multiple melting behavior of polyphenylene sulfide. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 1001

11 麦堪成, 许家瑞, 梅震, 等. 结晶/结晶共混体系 PPS/PEEK 中 PPS 组分的结晶熔融行为(Ⅱ). 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 159

STUDY ON THE MECHANICAL PROPERTY OF PPS COMPOSITE MODIFIED WITH NANO-SiO₂

Zhang Wenshuan^{1,2}, Luo Yunjun¹, Song Haixiang¹, Li Genchen², Liu Xiaofei², Xu Hongxia², Gao Yongzhong², Li Chunpu²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology 100081, China;

2. Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The influence of the nano-SiO₂ content on the mechanical property of the modified PPS is researched. The results showed that the mechanical property, especially the impact strength, could be obviously improved by nano-SiO₂. At the same time, the dispersion of nano-SiO₂ particles treated with the silane coupling agent and the ultrasonic wave oscillation in the PPS matrix reached the nanoscale by TEM analysis.

KEYWORDS nano-SiO₂ particle, PPS, mechanical property, toughening mechanism

请订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

您可通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅下列期刊, 请注明期刊名称、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, 期刊价目见表 1。另有 1986 年 ~1997 年合订本共 6 册, 计 185 元。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, 期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

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
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
合计	35		160	190

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) 5816706 - 808 5947355
电话: (0531) 5816706 - 805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079