

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.022

PPS/GF/晶须复合材料流变性能

王文峰,王瑞华,张昊,黄兆阁
(青岛科技大学,山东青岛 266042)

摘要:利用熔融共混法制备了玻璃纤维(GF)增强聚苯硫醚(PPS)复合材料。采用毛细管流变仪对PPS/GF以及PPS/GF/CaSO₄晶须复合材料的流变行为进行了表征。结果表明,PPS/GF复合材料的黏度随着剪切速率的增大而逐渐降低,呈现出明显的“剪切变稀”行为。随着GF用量的增加,PPS/GF复合材料的黏度逐渐升高,非牛顿指数 n 值逐渐降低。晶须用量为5份时,PPS/GF/CaSO₄晶须复合材料的黏度最低,结构黏度指数较低,纺丝加工性能较好。复合材料的黏度随晶须用量的继续增加而增加。在310~315℃时复合材料的结构黏度指数下降幅度最小,表明该温度范围熔体流动最稳定。

关键词:聚苯硫醚;玻璃纤维;晶须;流变性能;剪切速率

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0101-05

Rheologica Properties of PPS/GF/Whisker Composites

Wang Wenfeng, Wang Ruihua, Zhang Hao, Huang Zhaohe
(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : Glass fiber (GF) reinforced polyphenylene sulfide (PPS) composites were prepared by melt blending. The rheological behavior of PPS/GF and PPS/GF/whisker composites were studied by capillary rheometer. The results show that the viscosity of PPS/GF composites decreases with the increasing of shear rate, and presents a significant “shear thinning” behavior. With the increasing of glass fiber content, the viscosity of PPS/GF composites gradually increases, and the value of non-Newtonian index n gradually decreases. When the experiment temperature and shear rate are the same, whisker content is 5 phr, the viscosity of PPS/GF/CaSO₄ whisker composite is the lowest, the structural viscosity index of the composites is lower than other composites and the spinning performance of these composites is better than other composites. The viscosity of the composite increases with the increasing of whisker content. At 310–315℃, the decreasing of the structural viscosity index of the composites is the smallest, which indicates that the melt flow is the most stable in this temperature range.

Keywords : polyphenylene sulfide ; glass fiber ; whisker ; rheological property ; shear rate

聚苯硫醚(PPS)树脂性能优良,为进一步增大材料的强度,通常将其与高强度高模量的玻璃纤维(GF)^[1-4]或无机矿物^[5-7]复合。GF增强PPS复合材料具有强度高、耐热性好、收缩率和吸水率低的优点,可以在某些特定场合起到“以塑代钢”的效果。PPS分子结构中由于存在大量的苯环,粘流活化能较大,黏度受温度的影响大,挤出时具有一定的不稳定性。而GF的加入则会造成熔体黏度过大、GF流动取向导致制品表面粗糙、加工性能变差,甚至收缩不均匀。因此寻找合适的填料,改善PPS/GF复合材料的加工性能,显得尤为重要。

实验中发现,将晶须加入PPS/GF复合材料后,挤出物表面明显光滑,注塑时会出现“流涎”现象,这说明材料的黏度有所降低,加工性能有所改善。针对上述现象,笔者通过毛细管流变仪,深入研

究了实验温度、剪切速率和晶须用量对PPS/GF复合材料流变性能的影响,以期能在实际生产中起到一定的理论指导作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS: PPS-hb, 四川德阳科技股份有限公司;
GF: T435TM, 泰山玻璃纤维有限公司;
硫酸钙(CaSO₄)晶须: B6D-111, 郑州博凯利生态工程有限公司;
无水乙醇: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;
硅烷偶联剂 KH-560: 湖北新蓝天新材料股份有限公司。

联系人: 黄兆阁, 副教授, 研究方向为高分子材料高性能化
收稿日期: 2017-05-11

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-20型,南京杰恩特机电有限公司;

数显鼓风干燥箱:GZX-9070型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

毛细管流变仪:RH2000型,英国马尔文仪器有限公司。

1.3 试样制备

按GF和CaSO₄晶须总用量的1.5%称取硅烷偶联剂,溶入适量无水乙醇中配成溶液。将混合溶液与GF和晶须混合均匀,放置24 h,使乙醇挥发。

PPS/GF复合材料按表1的配方称量,PPS/GF/CaSO₄晶须复合材料的配方按表2的配方称量,在密闭容器中采用手工混合方式混均后在双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出机工艺:各段温度分别为1段275℃、2段285℃、3段295℃、4段290℃和机头285℃,螺杆转速为60 r/min。干燥条件为110℃,3 h。

表1 PPS/GF复合材料的各组分质量分数/%

试样编号	材料	
	PPS	GF
1 [#]	100	0
2 [#]	90	10
3 [#]	80	20
4 [#]	70	30
5 [#]	60	40
6 [#]	50	50

表2 PPS/GF/CaSO₄晶须复合材料各组分用量/份

试样编号	PPS	GF	CaSO ₄ 晶须
5 [#]	60	40	0
7 [#]	60	40	5
8 [#]	60	40	10
9 [#]	60	40	15
10 [#]	60	40	20
11 [#]	60	40	30

1.4 性能测试

PPS/GF复合材料的实验温度选择300℃和310℃,用毛细管流变仪测试流变性能;

PPS/GF/CaSO₄晶须复合材料的实验温度选择300,305,310,315℃和320℃;每个温度下剪切速率依次设置为50,200,400,800,1 200,1 600,2 400,3 200 s⁻¹,用毛细管流变仪测试流变性能。

2 结果与讨论

2.1 GF用量对PPS/GF复合材料流变性能影响

当高聚物的温度高于其熔点(T_m)或黏流温度(T_f)时,高聚物会呈现出可以流动变形的黏流状态,此时熔体的黏度常用表观黏度(η_a)来评价^[8],如公

式(1):

$$\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

式中: η_a ——表观黏度;

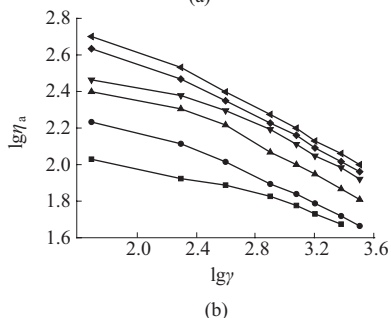
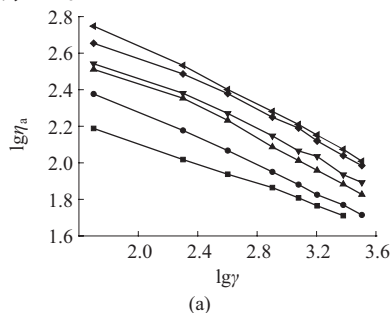
$\dot{\gamma}$ ——剪切速率;

K——与温度有关的常数;

n——材料的非牛顿指数。

对于牛顿流体, $n=1$;对于假塑性流体, $n<1$, n 偏离1的程度越大,表明材料的假塑性越强。对于同一种材料,在不同的剪切速率时, n 值也会发生变化,一般来讲,剪切速率越大,材料的 n 值越小。

图1为GF质量分数分别为0%,10%,20%,30%,40%和50%时,PPS/GF复合材料的流变曲线。由图1可以看出,几种PPS/GF复合材料的黏度均随着剪切速率的增大而逐渐降低,呈现出明显的“剪切变稀”行为。根据聚合物流体的“拟网状结构理论”^[9],线性大分子链在熔融状态时会呈现出杂乱的缠结状态。缠结点具有瞬变的性质,它们不断地被拆散或重建,在一定条件下处于动态平衡之中。当受到外力作用时,PPS分子链中的部分缠结点被打开,缠结点浓度下降,因此呈现出“剪切变稀”的现象^[10]。



GF的质量分数: ■—0%; ●—10%; ▲—20%; ▼—30%; ◆—40%; ◀—50%
烧结温度: a—300℃; b—310℃

图1 PPS/GF复合材料的 $\lg \eta_a$ 与 $\lg \dot{\gamma}$ 关系图

此外,还可以看出,在同样的测试温度、剪切速率下,复合材料的黏度随着GF用量的增加而逐渐升高。这是因为GF属于无机填料,它们会占据PPS分子中的空穴,使PPS分子链运动滑移受阻,从而大大增加了复合材料的黏度。复合材料的黏度

上升,在一定程度上会改善复合材料的加工性能。

对比 300℃和 310℃下的流变数据可以看出,当 GF 用量和剪切速率一样时,材料的黏度随着温度的升高而降低,这是由于温度上升,PPS 分子的热运动加剧,分子间距增大,产生了较多的自由体积,最终使得链段更容易运动。复合材料的 n 值如表 3 所示。

表 3 不同温度下 PPS/GF 复合材料的 n 值

实验温度 / °C	GF 质量分数 / %					
	0	10	20	30	40	50
300	0.72	0.63	0.62	0.62	0.61	0.59
310	0.80	0.68	0.67	0.67	0.62	0.60

从表 3 可以看出,随着 GF 用量的增加,复合材料的 n 值逐渐降低。当 GF 质量分数从 0 增加到 10% 时, n 值下降明显,随后 n 值下降幅度不大。这表明体系里加入 GF 后,自由体积明显减少,复合材料的假塑性变强。此外,还可以看出,随着实验温度的增加,复合材料的 n 值增加,说明复合材料的假塑性降低,这是由于温度上升后,分子热运动加剧,分子链间的缠结点数量减少,材料对剪切速率的依赖下降。

2.2 晶须用量对 PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料流变性能的影响

在实验过程中,将 CaSO₄ 晶须加入 PPS/GF 体系中时,挤出物表面变光滑,注塑时出现了“流涎”现象,这说明晶须的加入,对复合材料的流变行为有改善。固定 PPS/GF=60/40 将 PPS 与 GF 一共计为 100 份,晶须用量依次为 0,5,10,15,20 和 30 份,研究几种复合材料在不同温度、不同剪切速率下的流变行为。

从图 2 可以看出,当实验温度和剪切速率相同,晶须用量为 5 份时,PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的黏度最低,此后随着晶须用量的增加,复合材料的黏度逐渐升高,但晶须用量为 30 份时,复合材料的黏度依然小于不加晶须时的 PPS/GF 复合材料。这可能是由于晶须相对于 GF,其直径更小,长径比更大,加入到 PPS/GF 体系中后,体系中的缺陷被晶须填补,所以挤出加工时,挤出物的表面粗糙现象有所改善。当晶须用量少时,在体系中起到“润滑剂”的作用,使 PPS 分子链更容易运动,材料的黏度降低,但当晶须用量进一步增加时,体系中的硬质矿物明显增多,“润滑剂”效应减弱,材料的黏度因此升高。这说明适量的晶须有利于改善 PPS/GF 复合材料的加工行为。不同温度下复合材料的 n 值如表 4 所示。

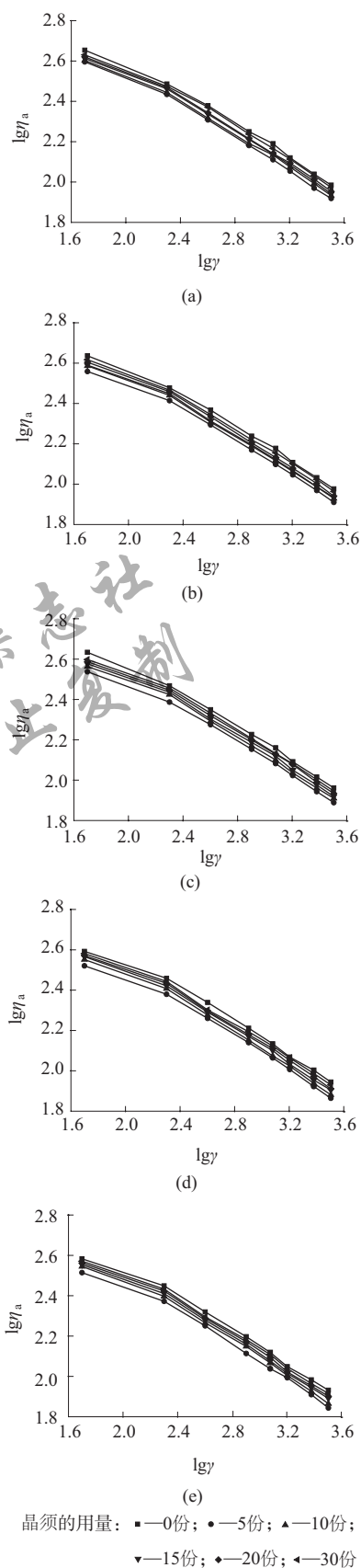


图 2 PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的 $\lg\eta_a$ 与 $\lg\dot{\gamma}$ 关系图

表4 不同温度下 PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的 n 值

实验温度 / °C	CaSO ₄ 晶须用量 / 份					
	0	5	10	15	20	30
300	0.61	0.62	0.62	0.62	0.62	0.63
305	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.62
310	0.62	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
315	0.63	0.63	0.62	0.63	0.63	0.63
320	0.62	0.62	0.61	0.62	0.62	0.63

从表4可以看出,随着 CaSO₄ 晶须用量的增加,复合材料的 n 值基本不变,始终维持在 0.61~0.63 左右。这说明材料的非牛顿性主要受 PPS 和 GF 用量的影响,晶须对此没有贡献。随着实验温度的增加,复合材料的 n 值也基本维持不变,这可能是由于体系中硬质增强矿物较多,高聚物所占份数较少所致。

2.3 PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料结构黏度指数的性能分析

高聚物熔体的结构化程度可以作为判断纺丝加工性能好坏的综合性指标,它可以用 $\Delta\eta$ (结构黏度指数) 来表征,如式(2)。

$$\Delta\eta = -\frac{d \lg \eta_a}{d \sqrt{\gamma}} \times 100 \quad (2)$$

式中: $\Delta\eta$ ——结构黏度指数。

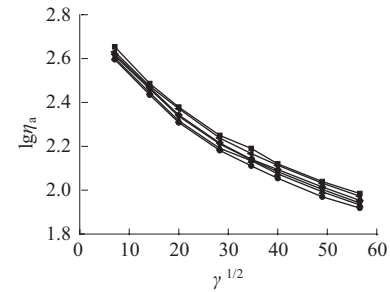
将 $\lg \eta_a$ 对 $\gamma^{1/2}$ 作图,求得的曲线斜率即为材料在不同温度下的结构黏度指数。 $\Delta\eta$ 越大,材料的可纺性越差,后续加工性能也变差^[11]。

图3是实验温度不同时 PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的 $\lg \eta_a$ 与 $\gamma^{1/2}$ 关系图,由曲线斜率可以求得复合材料的结构黏度指数,具体数据见表5。

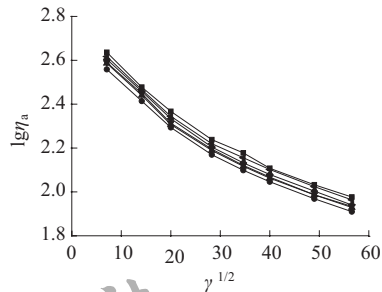
表5 不同温度下 PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的 $\Delta\eta$ 值

实验温度 / °C	晶须用量 / 份					
	0	5	10	15	20	30
300	1.315	1.339	1.319	1.316	1.315	1.300
305	1.303	1.316	1.301	1.307	1.311	1.285
310	1.313	1.317	1.309	1.310	1.298	1.300
315	1.305	1.318	1.316	1.313	1.311	1.292
320	1.318	1.333	1.333	1.329	1.330	1.317

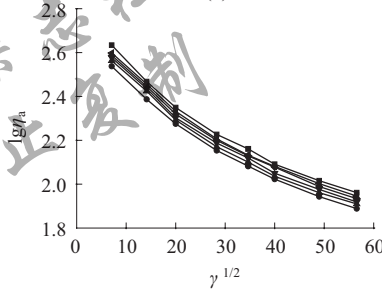
从表5可看出,对于 PPS/GF=60/40, PPS 与 GF 总量为 100 份的体系,当晶须用量为 5 份时,复合材料的 $\Delta\eta$ 较低,复合材料的纺丝加工性能有所改善。说明加入少量的晶须,有利于改善 PPS/GF 复合材料的加工性能。当晶须用量较多时,结构黏度指数有所下降,说明复合材料的加工性能有所下降。此外,还可以看出,复合材料的结构黏度指数在 310~315℃ 时,下降幅度最小,说明该温度范围内温度对其影响最小,熔体流动最稳定,有利于加工。



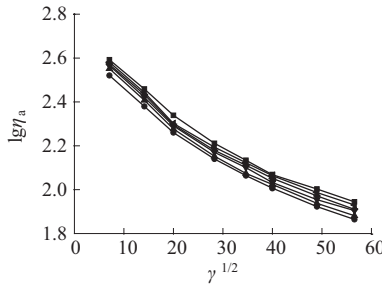
(a)



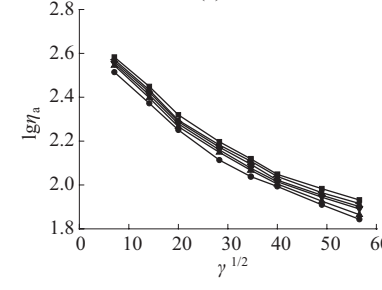
(b)



(c)



(d)



(e)

晶须用量: ■—0份; ●—5份; ▲—10份;
▼—15份; ◆—20份; ◀—30份

温度: a—300℃; b—305℃; c—310℃; d—315℃; e—320℃

图3 实验温度不同时 PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的 $\lg \eta_a$ 与 $\gamma^{1/2}$ 关系图

3 结论

(1) PPS/GF 复合材料的黏度随着剪切速率的增大而逐渐降低,呈现出明显的“剪切变稀”行为。随着 GF 用量的增加,PPS/GF 复合材料的黏度逐渐升高, n 值逐渐降低。

(2) 当实验温度和剪切速率相同,晶须用量为 5 份时,PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的黏度最低,此后随着晶须用量的增加,复合材料的黏度逐渐升高,晶须用量为 30 份时,复合材料的黏度仍小于不加晶须时的 PPS/GF 复合材料。

(3) 随着实验温度的升高,PPS/GF/CaSO₄ 晶须复合材料的黏度逐渐降低。

(4) 对于 PPS/GF=60/40,PPS 与 GF 总量为 100 份的体系,当晶须用量为 5 份时,复合材料的结构黏度指数较低,复合材料的纺丝加工性能较好。复合材料的结构黏度指数在 310~315℃ 时下降幅度最小,有利于成型加工。

参考文献

- [1] Jang J, Kim H S. Performance improvement of glass fiber-poly (phenylene sulfide) composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(12): 297-306.
- [2] 黄泽彬,刘举,陈瑜,等.聚苯硫醚耐磨改性研究[J].工程塑料应用,2014,42(12):15-18.
Huang Zebin, Liu Ju, Chen Yu, et al. Wear resistant modification research of PPS[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12): 15-18.
- [3] 王雄刚,姚丁杨,黄彩霞,等. GF 增强 PPS 复合材料的增韧改性研究[J].工程塑料应用,2016,44(2):116-119.
Wang Xiong gang, Yao Ding yang, Huang Cai xia, et al. Study on toughening modification of GF reinforced PPS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2): 116-119.
- [4] Yu Laigui, Yang Shengrong. Investigation of the transfer film characteristics and tribochemical changes of Kevlar fiber reinforced polyphenylene sulfide composites in sliding against a tool steel counterface[J]. Thin Solid Films, 2002, 413(1): 98-103.
- [5] 程丽,薛平,金志明.聚苯硫醚改性方法及成型研究进展[J].工程塑料应用,2015,43(11):118-121.
Cheng Li, Xue Ping, Jin Zhiming. Research progress on modification technologies and molding of polyphenylene sulfide[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(11): 118-121.
- [6] 张志军,杨金,陈智军,等.高强耐磨 PPS/PTW/GF 复合材料的制备与性能研究[J].塑料工业,2014,42(7):20-22.
Zhang Zhijun, Yang Jin, Chen Zhijun, et al. Preparation and properties of high strength and wear PPS/PTW/GF composites[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(7): 20-22.
- [7] 李方舟,张翀,尹立,等.聚苯硫醚基复合材料研究进展[J].塑料科技,2015,43(5):90-94.
Li Fangzhou, Zhang Chong, Yin Li, et al. Research progress on PPS matrix composites[J]. Plastics Sciences and Technology, 2015, 43(5): 90-94.
- [8] 吴其晔,巫静安.高分子材料流变学[M].北京:高等教育出版社,2014:37-39.
Wu Qiyue, Wu Jingan. Polymer rheology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2014: 37-39.
- [9] 董纪震,罗鸿烈,王庆瑞,等.合成纤维生产工艺学[M].2版.北京:纺织工业出版社,1993:98-99.
Dong Jizhen, Luo Honglie, Wang Qingrui, et al. Synthetic fiber production technology[M]. Second Edition. Beijing: Textile Industry Press, 1993: 98-99.
- [10] 相鹏伟,张蕊萍,牛梅,等.进口聚苯硫醚树脂流变性能的研究[J].高科技纤维与应用,2012,37(3):37-41.
Xiang Pengwei, Zhang Ruiping, Niu Mei, et al. Research on the rheological properties of polyphenylene sulfide (PPS) resin[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2012, 37(3): 37-41.
- [11] 孔清,崔宁,张志英,等.聚苯硫醚流变行为研究[J].中国塑料,2011,25(7):23-26.
Kong Qing, Cui Ning, Zhang Zhiying, et al. Study on rheological behavior of poly(phenylene sulfide)[J]. China Plastics, 2011, 25(7): 23-26.

俄研究者合成土中可降解复合材料

由石油基聚合物制成的塑料包装材料很难在自然环境中降解。为减轻这类材料对环境的污染,俄罗斯研究者用农林业废料与聚乙烯等化学材料混合,制成了可在土壤中自然降解的聚合物基生物复合包装材料。

位于莫斯科的普列汉诺夫经济大学研究人员在新一期荷兰《聚合物和环境杂志》上报告说,他们将葵花籽的外壳、小麦谷糠、木材的锯末制成木质纤维粉颗粒,另用亚麻和小麦茎秆制成颗粒,并把上述两类颗粒中的每一种分别与聚乙烯等聚合物按一定比例混合,其间还加入含乙烯-乙酸乙烯

共聚物(E/VAC)树脂的添加剂,以促使混合物中各种材料更好地融合反应。这些生物复合材料的合成成本与石油基聚合物材料相当或略少。

参加这项研究的普列汉诺夫经济大学“复合材料与工艺实验室”主任潘秋霍夫说,用生物材料与聚合物混合制作包装材料的主张并不新鲜,但是将这些生物材料按多少比例、借助什么工艺与聚合物混合,才能使塑料达到理想强度、韧性并保持良好降解特性,是摆在科研人员面前一道难题。该项目研究小组将继续完善相关工艺,以期尽早达到实用水平。
(工程塑料网)