

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.027

聚苯硫醚改性方法及成型研究进展

程丽,薛平,金志明

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要:综述了聚苯硫醚物理改性方法,重点介绍了聚苯硫醚增强改性、增韧改性和聚苯硫醚合金化三种改性方法及其研究进展。概述了聚苯硫醚成型方法,包括聚苯硫醚的注塑成型、压制成型和压延成型以及挤出成型;总结并展望了聚苯硫醚改性及成型的发展与趋势。

关键词:聚苯硫醚;改性;成型

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0118-04

Research Progress on Modification Technologies and Molding of Polyphenylene Sulfide

Cheng Li, Xue Ping, Jin Zhiming

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The physical modification technologies of polyphenylene sulfide were introduced, including methods and research progress of polyphenylene sulfide in reinforcing, toughening and alloying. The molding methods of polyphenylene sulfide were also summarized, such as injection molding, compression molding, calendaring molding, extrusion molding and so on. The development trend of polyphenylene sulfide modification technologies and molding was predicted.

Keywords : polyphenylene sulfide ; modification ; molding

聚苯硫醚 (PPS) 是特种工程塑料中性价比最高的一种,已成为特种工程塑料的第一大品种,亦被称为第六大工程塑料。

第一代 PPS 树脂 (即交联型 PPS) 由飞利浦公司早期推出,其纯树脂韧性特别差,且受热后易交联,早期只能通过玻纤 (GF) 增强才可作为材料使用。近年来,由于合成技术不断更新改进,PPS 的应用领域也不断拓展。PPS 牌号众多,成型方法包括注塑、挤出、烧结、压制、压延等多种,可精密成型,且塑件可进行二次加工。PPS 具有非常显著的优点,其耐热性、绝缘性与阻燃性等各种性能优异,硬度及强度均较高。PPS 是传统产业更新和高尖端技术发展不可缺少的新材料,在许多方面正在逐步替代金属和环氧酚醛等热固性树脂^[1-3]。

PPS 一般较少单独使用,多以与无机填料或 GF 的复合材料为主,主要应用于注射成型领域。PPS 的拉伸强度和弯曲强度良好,属中等水平工程塑料,然其断裂伸长率及冲击强度却较低,因此,通常在保持其耐热性、阻燃性和化学稳定性等突出特色的前提下,需要进一步改善和提高 PPS 树脂的韧性、强度等性能,以使其能够满足多方面的需求。目前,我国已成为继美国、日本、德国之后实现 PPS 产业化的国家,PPS 的共混改性研究十分活跃,但由于国外技术封锁和高性能 PPS 树脂的缺乏,PPS 在国内的应用受到限制,与国外相比仍存在差距^[4]。

1 PPS 的改性方法

根据改性手段与效果的不同,可将常用的 PPS 物理改性方法分为增强、增韧、合金化等几大类,下面分别进行介绍。

1.1 增强

为进一步提高 PPS 强度,通常采用 GF、碳纤 (CF) 或芳纶纤维作为增强材料。

PPS 树脂与 GF 复合增强后,其强度、刚性和耐疲劳性都得到了极大的提高^[5]。张志军等^[6]以 GF 作为增强体系,通过加入相容剂与其他添加剂,制备了一种增强增韧的 PPS 复合材料,研究了 GF 及相容剂对 PPS 复合材料性能的影响。研究表明,随 GF 含量的增加,该复合材料的拉伸强度与冲击强度增加。由于 GF 增强的 PPS 材料韧性差,王港等^[7]针对该问题,研究了 PPS/GF 复合体系的增韧问题。该研究通过考察 GF、改性聚合物、有机超细粒子对复合材料力学性能的影响,得到了复合体系韧性的改善取决于 PPS 基体的增韧及 PPS 与 GF 界面黏结状况的结论。

CF 增强 PPS 复合材料与 GF 增强的 PPS 料相比,前者具有高刚性、高强度、导电性、高弹性与耐磨性等特点,CF 在增强 PPS 的同时,也可提高 PPS 的润滑性、耐磨性和导电性等^[1]。郭兵兵等^[8]采用自制设备制备了连续 CF 增强的

联系人:金志明,副教授,主要从事聚合物加工技术研究

收稿日期:2015-08-29

PPS 复合管材,研究了复合管材的层间剪切强度、结晶度、密度、吸水率、空隙率等性能。结果表明,CF 增强 PPS 复合材料耐水性优良,耐高温性良好,随着纤维含量的增加,结晶度有一定程度的提高。袁霞等^[9]在 PPS 中添加 CF 和碳纳米管并通过模压成型制备出三者的复合材料,从而研究 CF 与碳纳米管对该复合材料的增强作用。该研究发现 CF 和碳纳米管的添加量分别达到一定值时该复合材料的性能较符合预期。徐春飞等^[10]利用湿法浸渍工艺并通过模压成型方法制得了长 CF 增强 PPS 的复合板材,研究了 CF 长度、含量、浓度以及纤维分散情况对复合板材力学性能的影响。结果表明 CF 分散浓度为 0.5 g/L、纤维长度为 9 mm、纤维含量为 45% 时复合材料性能较高。

王宏亮^[11]以玄武岩纤维(BF)为增强材料制备了 PPS/BF 复合材料,研究了 BF 对该复合材料摩擦磨损性能的影响。研究结果表明,BF 的引入可有效地提高 PPS/BF 复合材料的摩擦磨损性能。

1.2 增韧

(1) 弹性体。

通过弹性体与聚合物的共混进行聚合物改性具有过程简单方便,改性效果良好的特点。

龙盛如^[12]乙烯-辛烯共聚物(POE)用作 PPS 的增韧剂,从而制得 PPS/POE 共混材料,研究了 POE 对 PPS 的增韧作用。结果表明,POE 对 PPS 增韧作用明显,共混物缺口冲击强度随 POE 含量的增加几乎呈线性上升。

章云在 PPS 树脂中加入丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等原料,通过挤出造粒制得一种可用于汽车塑料件的增韧耐低温改性 PPS 材料。高西萍等^[14]研究了 PPS 与马来酸酐(MAH)接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚弹性体(SEBS-g-MAH)共混物的力学性能、热行为及增韧机理等。结果表明:PPS 与 SEBS-g-MAH 部分相容,SEBS-g-MAH 可有效增韧 PPS,且随着 SEBS-g-MAH 用量增加,共混物的韧性得到很好的提高。

魏磊等^[15]将 GF 和弹性体同时加入 PPS 树脂中,通过双螺杆挤出机制备得 PPS 复合材料,并对 GF 和弹性体对 PPS 的增强增韧效果进行研究。研究表明:GF 对 PPS 的增强效果比较明显,但其对 PPS 的增韧效果比较有限;而弹性体乙烯-马来酸酐-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物对 PPS 有很好的增韧作用,但同时体系的拉伸强度有一定程度的下降。

(2) 刚性粒子。

利用弹性粒子改性可有效改善聚合物的脆性,但却降低了聚合物刚性、尺寸稳定性及耐热性等。研究发现,刚性无机填料粒子在一定条件下也能起到增韧聚合物的效果^[1]。

梁基照等^[16]研究了纳米 CaCO_3 的质量分数及表面处理对 GF 增强 PPS 复合材料性能的影响。研究发现,随着纳米 CaCO_3 的质量分数的增加,PPS/GF/纳米 CaCO_3 复合体系的起始结晶温度、结晶温度和结晶度均发生了不同的变化。

龙盛如等^[17]以纳米 CaCO_3 为填充材料,与 PPS 熔融共混制得 PPS/纳米 CaCO_3 复合材料,观察了纳米 CaCO_3 的形态与粒径分布,并表征了复合材料微观结构和力学性能。结果表明复合材料的韧性得到明显提高。欧阳芬等^[18]研究 PPS/ CaCO_3 复合材料的结晶行为和动态力学性能发现,添加 CaCO_3 可以阻碍 PPS 分子链的运动,从而导致结晶速率减小,结晶能力下降。同时,PPS 的耗损模量和储能模量都因 CaCO_3 的添加而有所增加。

唐清华等^[19]以有机刚性粒子聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)来增韧改性 PPS,研究了 PMMA 含量及加工条件对 PPS 复合材料微观形态与力学性能的影响。研究发现,PMMA 的加入可提高 PPS 的冲击强度。

李伟等^[20]通过有机刚性粒子 PMMA 与无机刚性粒子纳米 CaCO_3 共同作用增韧 PPS 来考察纳米 CaCO_3 和不同含量的 PMMA 对 PPS 复合材料微观形态结构和力学性能的影响。结果表明,加入纳米 CaCO_3 和不同含量的 PMMA 所得的 PPS 复合材料,其冲击强度随着 PMMA 含量的增加而减小,但较纯 PPS 仍有所提高;加入少量 PMMA 时,复合材料冲击强度显著提高,拉伸强度和弯曲强度小幅提高,当增加 PMMA 的含量时,各项力学性能略有下降。

1.3 PPS 合金

PPS 合金化具有改善 PPS 的脆性、提高韧性、改善成型加工性能、降低成本等作用。

PPS 与聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃共混可改善其流动性、成型加工性、着色性和抗冲击性,从而满足实际应用中工程塑料强度高、韧性好、耐高温的要求。孙海青等^[21]将 PPS、GF 和高密度聚乙烯(PE-HD)混炼后制得复合材料,通过分析其断面形貌、冲击性能及增韧机理得出:PPS 基体中加入 PE-HD 与 GF,可有效提高复合材料的缺口冲击强度,缺口冲击强度随 PE-HD 含量的增加而显著提高。

张志军等^[22]通过熔融共混制得 PPS/尼龙 46(PA46)合金,研究了增容剂含量对合金性能的影响。研究结果表明加入增容剂后,合金组分间相容性有很大的提高,合金的冲击韧性得以提高。邓程方^[23]研究了 PPS/尼龙 66(PA66)共混体系中 PA66 对 PPS 力学性能的改善情况,发现在共混物中分别加入相容剂乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸甘油酯(E-MA-GMA)和 SEBS-g-MAH 后,冲击强度明显增加,且 E-MA-GMA 的增韧效果较 SEBS-g-MAH 更为明显。

PPS 的抗冲击性差,采用聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 与 PPS 共混,既能保持 PPS 原有的优良性能,又可以达到增韧的目的^[1]。朱好阳等^[24]以聚芳醚腈与 PPS 熔融共混制得聚芳醚腈/PPS 合金,研究了其相容性、力学性能及热性能。研究表明该系列聚合物合金力学性能介于两类聚合物力学性能之间,热性能与 PPS 树脂相比有较大提高。

S. Kim^[25]等研究了相容剂对 PPS/聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 混合物性能的影响。通过混合体系中加入相容剂 SEBS、改性 SEBS 和改性聚苯乙烯 (PS) 来提高混合物性能,并分析了混合体系的耐热性、流变性、力学性能,发现当改性 SEBS 或改性 PS 含量为 1 份时,混合物力学性能最好。

陈晓媛等^[26]通过熔融共混制备了 PPS/聚砜 (PSU)/环氧 (EP) 共混合金,研究了共混合金的流变行为、相形态及增韧机理、力学性能等。结果表明,在 PPS/PSU 中加入 EP 后,基体间的相容性得到提高。

龙春光等^[27]通过制备不同比例的 PPS/聚醚砜 (PES) 共混材料,研究合金材料的力学性能和热学性能。研究发现,共混材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度及断裂伸长率总体上随 PES 含量的增加而增大,但改性效果在 PES 含量低时更加明显。

2 加工成型方法

PPS 为结晶性高熔点聚合物,其加工方法和条件与通用塑料有一些差异。目前,其主要成型方法有注塑成型、压制成型、压延成型和挤出成型等。

2.1 注塑成型

注塑成型是 PPS 主要的成型方法。由于 PPS 是结晶性高熔点聚合物,高温下长时间易氧化交联,各品种流动性差异较大,因此,在 PPS 注塑加工中,除按照通常的注塑加工原理及工艺外,还应注意一些因 PPS 自身特性而引起的模具与工艺的变化。在注塑工艺上要特别注意物料干燥、料筒温度和产品的后处理(退火)等^[1-2]。

要生产优质的 PPS 制品,除了解 PPS 的工艺特性,还要正确使用合理的注塑成型工艺。另一方面还要根据制品要求的特性控制好结晶度,并且正确设计制品与模具^[28-29]。

2.2 压制成型和压延成型

使用传统的层压成型方法可制备厚型平板状制品。但随着 PPS 薄膜技术的进步,出现了 PPS 树脂的新层压技术,即采用 PPS 薄膜与 CF 布分层叠加后放入模具内热压,以制得大型 PPS 高性能复合材料制品。使用该法制造的大型机翼前缘部件已成功应用于空客 A340-500 和 A340-600 等系列飞机上^[2]。

2.3 挤出成型

挤出成型和注塑成型是最重要的两种塑料制品的成型

方法。目前,PPS 的成型通常采用注塑成型方法。随着挤出级 PPS 树脂的成功开发与产品供应,PPS 的挤出成型已逐渐成为不可忽视的重要成型手段^[1-2]。

PPS 树脂流动性良好,可通过双螺杆挤出机直接挤出后,再通过拉伸或吹塑等手段制备 PPS 纤维和薄膜以及各类型材。因国外对 PPS 薄膜生产技术的严格封锁,我国 PPS 薄膜生产尚处于空白。程翔宇等^[30]分别采用挤出流延法和挤出吹塑法制备了 PPS 薄膜,研究了加工工艺对薄膜结构与性能的影响。PPS 适合制成耐高温管材,具有广泛的应用范围。PPS 管材在国际上已有成功研制,德国 Ticona 公司与美国一纤维增强管道制造商合作研制了可取代金属管道并供燃气、石油输送用的芳纶纤维增强 PPS 管道。我国在 PPS 管材成型领域研究进展缓慢,目前已有文献仅限于少数专利成果。德阳科吉高新材料有限公司发明了一种耐高压 PPS 复合柔性管材的制造方法。该方法通过在 PPS 树脂中添加热稳定剂、弹性体、相容剂等,经双螺杆挤出机造粒、单螺杆挤出机挤出,拉管冷却成型 PPS 管材^[31]。该公司还发明了一种高强度 PPS 管材的制造方法。该方法所得管材表面微裂纹和微观气孔少,抗化学腐蚀和力学强度高,管材成品率高^[32]。陈逊^[33]发明了一种耐高温抗腐蚀 PPS 复合管材的制造方法。该方法通过 PPS 树脂加入热稳定剂、无机填料等填充剂后,充分混合得到预料,经过双螺杆挤出机混炼挤出,导入单螺杆挤出机挤出,最后拉管冷却成 PPS 复合管。

3 结论

PPS 改性研究及产品的开发应用取得了很大进展,已制得一些具有优良综合性能和高性价比的 PPS 复合材料及制品,目前主要应用于注射成型、压制成型制品。通过使用上述改性方法,PPS 的加工适应性得到提高,对其挤出成型制品开发具有很大价值,特别是 PPS 耐高温管材的开发,已引起人们的重视,具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 吴忠文.特种工程塑料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
Wu Zhongwen. Special engineering plastics and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [2] 杨杰.PPS树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2006.
Yang Jie. Polyphenylene sulfide resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [3] 何志敏,等.广东塑料,2004(7):12-16.
He Zhimin, et al. Guangdong Plastics, 2004(7):12-16.
- [4] 邓程方,等.塑料科技,2011,39(7):111-117.
Deng Chengfang, et al. Plastics Science and Technology, 2011, 39(7):111-117.
- [5] 张玉龙,等.工程塑料改性技术[M].北京:机械工业出版社,

- 2006.
- Zhang Yulong, et al. Engineering plastics modification technology[M]. Beijing:China Machine Press, 2006.
- [6] 张志军,等. 现代塑料加工应用, 2011, 23(3):8-10.
- Zhang Zhijun, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(3):8-10.
- [7] 王港,等. 中国塑料, 2006, 20(3):64-66.
- Wang Gang, et al. China Plastics, 2006, 20(3):64-66.
- [8] 郭兵兵,等. 玻璃钢 / 复合材料, 2014(4):54-57.
- Guo Bingbing, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(4):54-57.
- [9] 袁霞,等. 化学与黏合, 2015(1):11-14.
- Yuan Xia, et al. Chemistry and Adhesion, 2015(1):11-14.
- [10] 徐春飞,等. 玻璃钢 / 复合材料, 2014(10):53-57.
- Xu Chunfei, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(10):53-57.
- [11] 王宏亮. 中国塑料, 2013(8):42-44.
- Wang Hongliang. China Plastics, 2013(8):42-44.
- [12] 龙盛如. 聚苯硫醚复合材料的形态、结构与性能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2005.
- Long Shengru. Study on morphologies, structures and properties of polyphenylenesulfide composites[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [13] 章云. 一种汽车塑料件用增韧耐低温改性聚苯硫醚材料: 中国, 103937246A[P]. 2014-07-23.
- Zhang Yun. A material using as automobile plastic parts with toughened low temperature modified polyphenylene sulfide:CN, 103937246A[P]. 2014-07-23.
- [14] 高西萍,等. 塑料工业, 2009, 37(3):71-74.
- Gao Xiping, et al. China Plastics Industry, 2009, 37(3):71-74.
- [15] 魏磊,等. 塑料工业, 2009, 37(4):19-21.
- Wei Lei, et al. China Plastics Industry, 2009, 37(4):19-21.
- [16] 梁基照,等. 塑料科技, 2008, 36(3):32-35.
- Liang Jizhao, et al. Plastics Science and Technology, 2008, 36(3):32-35.
- [17] 龙盛如,等. 航空材料学报, 2006, 26(6):60-63.
- Long Shengru, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(6):60-63.
- [18] 欧阳芬,等. 合成技术及应用, 2007, 22(4):4-7.
- Ouyang Fen, et al. Synthetic Technology & Application, 2007, 22(4):4-7.
- [19] 唐清华,等. 塑料工业, 2006, 34(9):14-17.
- Tang Qinghua, et al. China Plastics Industry, 2006, 34(9):14-17.
- [20] 李伟,等. PMMA / 纳米 CaCO_3 改性 PPS 的研究 // 2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集 [C]. 河北承德: 中国工程塑料工业协会, 2006.
- Li Wei, et al. Study of PMMA / nano- CaCO_3 modified PPS // 2006 China Engineering Plastics Processing Applications Symposium[C]. Chengde: China Engineering Plastics Industry Association, 2006.
- [21] 孙海青,等. 工程塑料应用, 2011, 39(12):68-71.
- Sun Haiqing, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(12):68-71.
- [22] 张志军,等. 工程塑料应用, 2012, 40(11):27-30.
- Zhang Zhijun, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):27-30.
- [23] 邓程方. 玻璃纤维增强 PPS / PA66 共混合金的制备及性能研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
- Deng Chengfang. Study on preparation and properties of glass fiber-reinforced PPS / PA66 alloy[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.
- [24] 朱好阳,等. 化学推进剂与高分子材料, 2010(2):55-57, 68.
- Zhu Haoyang, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2010(2):55-57, 68.
- [25] Kim S, et al. Polymer-Korea, 2013, 37(4):500-506.
- [26] 陈晓媛,等. 工程塑料应用, 2007, 35(10):9-11.
- Chen Xiaoyuan, et al. Engineering Plastics Application, 2007, 35(10):9-11.
- [27] 龙春光,等. 长沙理工大学学报 (自然科学版), 2010, 7(3):63-67.
- Long Chunguang, et al. Journal of Changsha University of Science & Technology(Natural Science), 2010, 7(3):63-67.
- [28] 陈金亭. 天津化工, 2013(1):4-7.
- Chen Jintong. Tianjin Chemical Industry, 2013(1):4-7.
- [29] 王明福,等. 工程塑料应用, 2002(8):20-22.
- Wang Mingfu, et al. Engineering Plastics Application, 2002(8):20-22.
- [30] 程翔宇,等. 聚苯硫醚薄膜的加工成型研究 // 2013 中国化学学会年会论文集 [C]. 南京: 中国化工学会, 2013.
- Cheng Xiangyu, et al. Study on molding PPS films // Chemical Industry and Engineering Society of China. Symposium of 2013 Chinese Chemical Society[C]. Nanjing: Chemical Industry and Engineering Society of China, 2013.
- [31] 德阳科吉高新材料有限公司. 一种耐高压聚苯硫醚复合柔性管材的制造方法: 中国, 103419385[P]. 2013-12-04.
- Deyang Keji Hightech Material Co., Ltd. A method of manufacturing a high pressure PPS composite flexible pipe: CN, 103419385[P]. 2013-12-04.
- [32] 德阳科吉高新材料有限公司. 一种高强度聚苯硫醚管材的制造方法: 中国, 101559644[P]. 2009-10-21.
- Deyang Keji High-tech Material Co., Ltd. A method for manufacturing a high strength pipe of polyphenylene sulfide: CN, 101559644[P]. 2009-10-21.
- [33] 陈逊. 一种耐高温抗腐蚀聚苯硫醚复合管材的制造方法: 中国, 101913237[P]. 2010-12-15.
- Chen Xun. A method of manufacturing a high temperature corrosion resistant pps composite pipe: CN, 101913237[P]. 2010-12-15.