

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.023

GF 增强 PPS 复合材料的增韧改性研究

王雄刚,姚丁杨,黄彩霞,左景奇,黄安民

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412000)

摘要: 分别以乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(GMA)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)为增韧剂,以质量分数为40%的玻璃纤维(GF)为增强剂,通过双螺杆挤出机制备了一系列GF增强聚苯硫醚(PPS)复合材料,探讨了增韧剂种类及含量对复合材料拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量、悬臂梁缺口冲击强度和熔体流动速率(MFR)的影响。结果表明,POE-g-MAH对GF增强PPS复合材料的增韧效果最明显,当POE-g-MAH的质量分数为6%时,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度比未添加增韧剂时提高25%,并且POE-g-MAH对复合材料的MFR影响相对较小,是一种高效的GF增强PPS复合材料增韧改性剂。

关键词: 聚苯硫醚;增韧剂;复合材料;力学性能;流动性

中图分类号: TQ326.56 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0116-04

Study on Toughening Modification of GF Reinforced PPS Composites

Wang Xiong-gang, Yao Ding-yang, Huang Cai-xia, Zuo Jing-qi, Huang An-min

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Using ethylene-butyl-acrylate copolymer (EBA), ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer (GMA), methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer (MBS), maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (POE-g-MAH) as toughening agent, glass fiber (GF) with mass fraction of 40% as enhancer, a series of toughened GF reinforced polyphenylene sulfide (PPS) composites were prepared by melt blending. The effects of the type and content of toughening agents on the mechanical properties and melt flow rate (MFR) of the toughened composites were investigated. The results show that POE-g-MAH has obvious toughening effect on the GF reinforced PPS composite and the relatively smaller impact on MFR is got. When the mass fraction of POE-g-MAH is 6%, the Izod notched impact strength of the composite has an increase of 25%. It is an effective toughening agent for the GF reinforced PPS composite.

Keywords: polyphenylene sulfide; toughening agent; composite; mechanical property; flowability

聚苯硫醚(PPS)自上世纪中叶问世以来,已发展成为第一大特种工程塑料,其改性后的产品广泛地应用在汽车、航空、电器、电子等领域^[1]。PPS本身的力学性能良好,尤与玻璃纤维(GF)复合之后,可得到具有优异力学性能、耐高温、耐腐蚀的热塑性复合材料^[2-3]。然而,PPS本身偏脆,进一步提高GF增强PPS的韧性,是实现PPS结构、功能一体化的重要方向^[4]。目前,针对GF增强PPS增韧的研究多集中在添加某一种增韧剂或某一种树脂来进行改性^[5-7],缺乏针对不同增韧剂的增韧效果和增韧机理的具有对比性的研究。笔者探讨了几种增韧剂对GF增强PPS复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS: 1150C, 浙江新和成特种材料有限公司;

短切GF: T436H, 泰山玻璃纤维有限公司;

乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA): 35BA40, 法国阿科玛公司;

乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(GMA): AX8900, 珠海百胜化工有限公司;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS): S-2001, 日本三菱株式会社;

马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH): M1-A, 科艾斯(厦门)塑胶科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

注塑机: 90T型, 东华机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-35型, 南京富亚橡塑机械制造有限公司;

联系人: 王雄刚, 硕士, 主要从事工程塑料改性的研究

收稿日期: 2015-11-20

摆锤冲击试验机: ZBC7750-C 型,美斯特(中国)有限公司;

电子万能试验机: CMT-4104 型,深圳新三思材料检测有限公司;

精密密度计: GF-300D 型,广州市艾安德仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)试验机: ZRZ-1452 型,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 试样制备

表 1 为 GF 增强 PPS 复合材料的增韧配方。

材料	编号						%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
PPS	60	58	56	54	52	50	
GF	40	40	40	40	40	40	
增韧剂	0	2	4	6	8	10	

注: 增韧剂为 EBA, GMA, MBS 或 POE-g-MAH。

按表 1 配方将 PPS 和增韧剂在 270~300℃ 下经双螺杆挤出机挤出造粒,侧喂料速度调控至下料 200 g/min,主喂料速度调控至下料 300 g/min,主机转速为 350 r/min。所得粒料在 120℃ 下烘干处理 2 h 后,用注塑机制样,注塑温度为 290~320℃,注塑压力为 50~60 MPa。所得试样在温度 (23±2)℃、湿度 (50±5)% 的环境中静置 24 h 之后,再进行性能测试。

1.4 性能测试

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试,测试速率为 50 mm/min;

弯曲性能按照 GB/T 1449-2005 测试,测试速率为 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试;

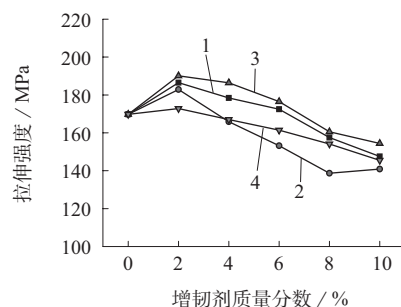
MFR 按照 GB/T 3682-2000 测试,测试负荷 2.16 kg,温度 300℃。

2 结果与讨论

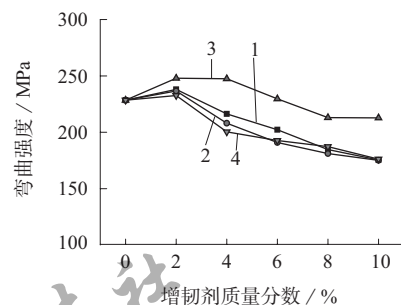
2.1 增韧剂种类及含量对 GF 增强 PPS 复合材料拉伸和弯曲性能的影响

图 1 是 4 种增韧剂及其含量对 GF 增强 PPS 复合材料拉伸和弯曲性能的影响。

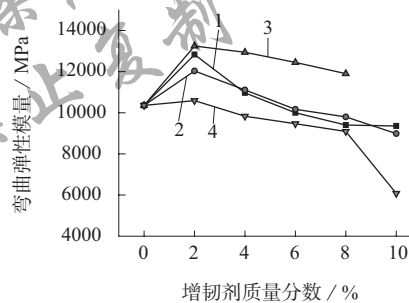
从图 1 可以看出,随着增韧剂添加量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈现先增大后减小的趋势,当增韧剂质量分数为 2% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值。这主要是由于在体系中添加少量



(a)



(b)



(c)

增韧剂: 1—EBA; 2—GMA; 3—MBS; 4—POE-g-MAH

a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—弯曲弹性模量

图 1 4 种增韧剂及其含量对 GF 增强 PPS 复合材料拉伸和弯曲性能的影响

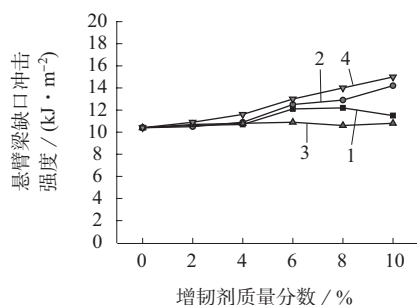
的增韧剂时,增韧剂能起到增容剂的作用,改善了 PPS 树脂基体和 GF 之间的界面结合,使得复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量上升。当继续增加增韧剂的含量时,由于基体树脂 PPS 的质量分数下降,同时作为柔性的弹性体分子的增韧剂质量分数增加,会自行团聚成分散相,这些分散相易成为应力集中点,致使复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量下降。

从图 1 还可看出,对于这几种增韧剂,在同等含量的情况下,添加 MBS 的复合材料力学性能明显高过添加 EBA, GMA 和 POE-g-MAH 的复合材料。例如,当增韧剂质量分数为 6% 时,添加 MBS 的复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到 230 MPa 和 12 500 MPa,而添加 EBA, GMA

和 POE-g-MAH 的复合材料的弯曲强度分别只有 202,191 MPa 和 193 MPa, 弯曲弹性模量分别只有 10 000, 10 200 MPa 和 9 500 MPa。这是因为酯类分子链的强度本身就强于烯烃类分子链的强度, 而 MBS 以甲基丙烯酸甲酯为主要成分, 因此添加 MBS 的复合材料的力学性能最好。而 EBA, GMA 和 POE-g-MAH 都含有大量的烯烃类分子链结构, 因此其复合材料的力学性能较低。

2.2 增韧剂种类及含量对 GF 增强 PPS 复合材料冲击韧性的影响

图 2 是 4 种增韧剂及其含量对 GF 增强 PPS 复合材料悬臂梁缺口冲击强度的影响。



增韧剂: 1—EBA; 2—GMA; 3—MBS; 4—POE-g-MAH

图 2 4 种增韧剂及其含量对 GF 增强 PPS 复合材料悬臂梁缺口冲击强度的影响

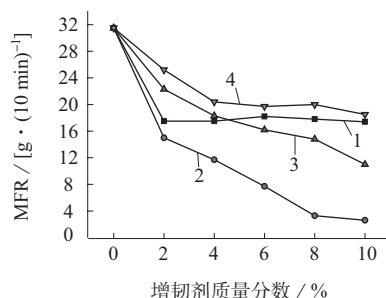
由图 2 可以看出,随着增韧剂含量的增加,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度逐渐提高。这主要是由于增韧剂 EBA, GMA, MBS 的分子链中含有丙烯酸酯类的弹性体结构,而 POE-g-MAH 中含有韧性很好的聚烯烃结构,这些结构赋予复合材料高弹性或高韧性,当复合材料受到外力作用时,这些弹性结构分子会成为应力的集中点,从而引发大量的银纹来吸收大量的能量,使复合材料的冲击性能明显提高。

从图 2 还可看出,当增韧剂质量分数为 6% 时,添加 EBA, GMA, MBS 和 POE-g-MAH 的复合材料的悬臂梁缺口冲击强度分别从未添加增韧剂时的 10.4 kJ/m² 提高到 12.1, 12.3, 10.9 kJ/m² 和 13.0 kJ/m²; 而当增韧剂质量分数为 8% 时,悬臂梁缺口冲击强度则分别提高到 12.2, 12.9, 10.8 kJ/m² 和 14.1 kJ/m²。由此可见, POE-g-MAH 对 PPS 复合材料的增韧效果最佳。当添加质量分数 6% 的 POE-g-MAH 时,悬臂梁缺口冲击强度比未添加增韧剂时提高 25%, 添加 GMA 和 EBA 的次之, 添加 MBS 的增韧效果最差。这是由增韧剂的分子结构和增韧机理所决定的。首先,增韧剂 POE-g-MAH

分子支链上含有 MAH 基团,它不仅可以与 PPS 分子链末端的一SH 官能团反应,也可以与 GF 表面的硅羟基反应,使得 POE-g-MAH, PPS 和 GF 各相之间的界面作用力增强。当材料受到冲击时,这些增强之后的相界面能够更加有效地吸收冲击能量,从而大幅度提高复合材料的冲击强度。同时官能团之间的反应也能改善增韧剂分子在树脂基体中的分散形态,而良好的分散会使材料受到的应力更加分散,银纹不易发展成为裂纹,因此复合材料的冲击强度提高得最为显著。对于 EBA 和 GMA,它们的分子链中含有大量柔性分子结构,在受到外力作用时,主要是通过这柔性分子结构来引发银纹,吸收冲击能量,所以它们对 PPS 的增韧效果相对差一些。而对于 MBS,它的分子链本身就含刚性的苯乙烯链段,分子链的柔性相对差一些,所以对复合材料冲击性能的改善程度最小。

2.3 增韧剂种类及含量对 GF 增强 PPS 复合材料 MFR 的影响

图 3 是 4 种增韧剂及其含量对 GF 增强 PPS 复合材料 MFR 的影响。



增韧剂: 1—EBA; 2—GMA; 3—MBS; 4—POE-g-MAH

图 3 4 种增韧剂及其含量对 GF 增强 PPS 复合材料 MFR 的影响

由图 3 可知,复合材料中增韧剂的含量越高,其 MFR 越小。当增韧剂质量分数为 6% 时,添加 EBA, GMA, MBS 和 POE-g-MAH 的复合材料的 MFR 分别从未添加增韧剂时的 31.5 g/(10 min) 下降到 18.2, 7.7, 16.2 g/(10 min) 和 20.0 g/(10 min); 而当增韧剂质量分数为 8% 时, MFR 则分别下降到 17.8, 3.3, 14.8 g/(10 min) 和 19.8 g/(10 min)。这是因为这些增韧剂分子改善了 GF 与 PPS 之间的界面结合,提高了 GF 与 PPS 之间的作用力,使得分子链之间的相对运动变得更加困难,导致 MFR 下降。总体上以添加 POE-g-MAH 的复合材料的 MFR 下降最小,添加 EBA 和 MBS 的次之,添加 GMA 的 MFR 下降最大。这是因为 POE-g-MAH 和 EBA 中含有的聚乙烯链段结构能够赋予

材料一定的流动性,而POE-g-MAH中聚乙烯链段的含量大于EBA,因此添加POE-g-MAH的复合材料的流动性最好,添加EBA的复合材料次之;尽管MBS中含有能改善流动性的苯乙烯链段,但它是一种“核-壳”结构,苯乙烯链段被包裹在“核”中,赋予复合材料的流动性有限;对于GMA,其结构中的环氧基团能和PPS的一SH基反应,且反应活性较大,加剧了PPS树脂分子间的交联,从而使复合材料的MFR大大下降。

3 结论

(1) 对于增韧剂EBA, GMA, MBS和POE-g-MAH,随着增韧剂添加量的增加,GF增强PPS复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量呈现先增大后减小的趋势,当增韧剂质量分数为2%时,GF增强PPS复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值。

(2) 随着增韧剂添加量的增加,GF增强PPS复合材料的悬臂梁缺口冲击强度逐渐增大,且不同增韧剂的增韧效果不同,其中POE-g-MAH的增韧效果最好,其质量分数为6%时,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度比未添加增韧剂时提高25%;MBS的增韧效果最差。

(3) 随着增韧剂添加量的增加,GF增强PPS复合材料的MFR逐渐降低,总体上以添加POE-g-MAH时复合材料的MFR为最高,当其质量分数为6%时,复合材料的MFR从31.5 g/(10 min)下降到20.0 g/(10 min);添加GMA的复合材料的MFR最低,当其质量分数为6%时,复合材料的MFR从31.5 g/(10 min)下降到7.7 g/(10 min)。

(4) 对比4种增韧剂可知,POE-g-MAH对GF增强PPS复合材料的增韧效果最为明显,并且它对复合材料的MFR影响较小,是一种优质高效的GF增强PPS复合材料增韧剂。

参考文献

- [1] 代芳,吕召胜,王金立.2014年我国热塑性工程塑料研究进展[J].工程塑料应用,2015,43(3):123-132.
Dai Fang, Lyu Zhaosheng, Wang Jinli. Advances in engineering thermoplastics of China in 2014 [J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3):123-132.
- [2] 张勇,张蕊萍,黄玉莲,等.抗热氧化PPS复合材料的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2014,42(6):22-25.
Zhang Yong, Zhang Ruiping, Huang Yulian, et al. Preparation and properties of PPS composites with anti thermal oxidation resistance [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):22-25.
- [3] 邓程方,邓如生,张志军.E-MA-GMA增容剂对PPS/PA66共混体系性能的影响[J].工程塑料应用,2012,40(5):81-85.
Deng Chengfang, Deng Rusheng, Zhang Zhijun. Effect of compatibilizer E-MA-GMA on the properties of PPS/PA66 blends [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):81-85.
- [4] 王英,姜涛,王宪忠,等.聚甲基乙烯基硅氧烷增韧聚苯硫醚的力学性能研究[J].中国塑料,2015,29(3):51-56.
Wang Ying, Jiang Tao, Wang Xianzhong, et al. Study on mechanical properties of poly(methyl-vinyl siloxane)-toughened poly(phenylene sulfide)[J]. China Plastics, 2015, 29(3):51-56.
- [5] 王港,芦艾,陈晓媛,等.玻纤增强聚苯硫醚复合材料的增韧研究[J].中国塑料,2006,20(3):64-66.
Wang Gang, Lu Ai, Chen Xiaoyuan, et al. Study on toughening of glass fiber-reinforced poly(phenylene sulfide) composites[J]. China Plastics, 2006, 20(3):64-66.
- [6] 孙海青,谭洪生,王延刚,等.聚苯硫醚/高密度聚乙烯/玻纤复合材料增韧研究[J].工程塑料应用,2011,39(12):68-71.
Sun Haiqing, Tan Hongsheng, Wang Yangang, et al. Research on toughening of poly(phenylene sulfide)/high density polyethylene/glass fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(12):68-71.
- [7] Zhou Shaofeng, Zhang Qiaoxin. Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide 6 /poly(phenylene sulfide) composites[J]. Materials and Design, 2013, 44:493-499.

沙特塑料产业将在未来5年实现年增速3.2%

根据海湾石化及化学品协会(GPCA)发布的最新研究报告,2020年前,沙特塑料产业每年将以3.2%的速度增长,略低于过去10年4.9%的增长速度。

报告认为,尽管国际油价持续低迷,但是伴随经济多元化战略的逐步推进,海湾国家的塑料产业在未来5年仍保持增长的态势,预计阿曼将是海合会国家中塑料产业增长最快的国家,年增速达17.7%。

有关统计数据显示:过去10年,海湾地区塑料行业产量以每年11.7%的速度增长,2015年产量达到2620万t,实现

收入320亿美元。其中,海湾地区主要的大型塑料工业项目都聚集在沙特。(中国聚合物网)

色母粒生产商Gabriel-Chemie GmbH创立子公司

色母粒生产商Gabriel-Chemie GmbH创立了新公司Gabriel-Chemie Ibérica,这是其第七家子公司。总经理Elisabeth Sommer表示,他们在这个经济区域的增长潜力已经被他们现有的格局所限制。有了自己的销售渠道和生产子公司,就能比以前更快、更好地对伊比利亚工业的市场需求做出反应。他还表示,有了产品高质量的声誉,相信公司能在庞大的塑料市场占一席之地。(工程塑料网)