

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.020

E-MA-GMA 增容剂对 PPS/PA66 共混体系性能的影响

邓程方^{1,2}, 邓如生², 张志军²

(1. 湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南株洲 412008; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412008)

摘要: 研究了增容剂乙烯(E)-丙烯酸酯(MA)-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)共聚物(E-MA-GMA)对聚苯硫醚(PPS)/聚酰胺(PA)66共混体系的相容性、力学性能、热性能、流变性能的影响。结果表明,增容剂的加入,增加了共混体系的相容性,提高了共混物的力学性能;DSC结果表明,E-MA-GMA影响共混体系的结晶和熔融行为;流变性能测试结果表明,增容PPS/PA66共混体系是假塑性流体,E-MA-GMA用量增加,使共混体系的表现黏度增大。

关键词: 聚苯硫醚; 尼龙66; 乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物; 增容剂

中图分类号: TQ326.56, TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0081-05

Effect of compatibilizer E-MA-GMA on the Properties of PPS / PA66 Blends

Deng Chengfang^{1,2}, Deng Rusheng², Zhang Zhijun²

(1. College of Packaging and Materials, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China;

2. Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412008, China)

Abstract: The effects of ethylene-methacrylate-glycidyl methacrylate (E-MA-GMA) as compatibilizer on compatibility, mechanical properties, thermal performance and rheological property of polyphenylene sulfide (PPS) / polyamide 66 (PA66) blends were investigated. The results showed that the addition of E-MA-GMA improved the compatibility and the mechanical properties of PPS / PA66 blends. DSC results showed that E-MA-GMA influenced crystallization and melting behavior of PPS / PA66 blends. Rheological tests results showed that compatibilized PPS / PA66 blends was pseudoplastic fluid, and the apparent viscosity of the blends increased with the increasing of E-MA-GMA content.

Keywords: polyphenylene sulfide; polyamide 66; E-MA-GMA; compatibilizer

聚苯硫醚(PPS)是一种性能优异的工程塑料,其分子链由苯环与对位的硫原子交替排列而成,分子结构比较简单规整。PPS组成的特殊性和结构的刚性使得其具有优良的热性能、电性能、阻燃性能和耐化学药品性能,被广泛应用于电子电器、石油化工、汽车、机器部件、电子元件封装、绝缘薄膜、耐蚀织物等领域。但PPS也有一些缺点:综合力学性能虽然优异,但韧性较差;在熔融过程中极易与空气中的氧气发生热氧化交联反应而使黏度不稳定;与通用工程塑料相比,价格较高。这些缺点限制了PPS的应用范围。

为了克服其缺点,通常采用的方法是对PPS进行共混改性。PPS/聚酰胺(PA)是一个比较成熟的共混体系,也是一个研究热点。这主要是由于PA6、PA66等聚酰胺类聚合物的溶解度参数(12.7~13.6)和PPS的溶解度参数(12.5)非常接近,两者之间具有一定的热力学相容性。但实际上,在不

加增容剂的情况下将两者直接共混,其共混物的性能较差,因此,研究人员选用各种不同的增容剂^[1-7]来改善PPS/PA的相容性,提升其性能。笔者尝试使用一种新型的三嵌段共聚物乙烯(E)-丙烯酸酯(MA)-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)共聚物(E-MA-GMA)作为增容剂,研究了其对PPS/PA66共混体系性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS: PPS-hb, 四川得阳化学股份有限公司;

PA66: EPR-27, 河南神马实业股份有限公司;

E-MA-GMA: lotader AX8900, 法国阿科玛公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: SHR-10A型, 张家港轻工机械厂;

联系人: 邓程方, 硕士研究生, 从事工程塑料改性研究

收稿日期: 2012-03-23

双螺杆挤出机: TDS-35C 型, 南京诺达机械有限公司;

注射成型机: T80 型, 无锡格兰塑机制造有限公司;

电子万能试验机: CMT-4104 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤式冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

动态力学热分析(DMA)仪: DMTA-IV 型, 美国流变科仪公司;

高级毛细管流变仪: Rosand RH-7D 型, 英国 Malvern 公司。

1.3 试样制备

将 PPS, PA66 分别在 110℃ 和 80℃ 热风干燥 4 h, 然后将 0, 3, 6, 9, 12, 15 份(质量份, 下同)的 E-MA-GMA 分别与 70 份的 PPS, 30 份的 PA66 混合均匀, 然后经双螺杆挤出机进行熔融共混挤出造粒。共混挤出温度 275~295℃, 螺杆转速 300 r/min, 所得粒料再经 110℃ 鼓风干燥 8 h, 在注塑机上注塑成标准试样, 注塑温度为 280~300℃。

1.4 性能测试

力学性能: 拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

DSC 分析: N₂ 气氛, 升温至 330℃, 保温 3 min 后以 10℃/min 的降温速率降至室温, 再以 10℃/min 的升温速率升温至 330℃, 记录第二次升温 and 第一次降温曲线;

DMA: 采用单悬臂模式, 振动频率为 1 Hz, 升温速率为 5℃/min, 测试温度变化范围为 20~200℃;

流变性能: 采用双筒模式, 毛细管直径为 1 mm、长径比为 16:1, 温度为 285℃, 剪切速率范围为 100~2500 s⁻¹。由于双筒毛细管流变仪同时测量长口模和短口模的入口压力降, 无需进行 Bagley 校正, 仅进行 Rabinowitch 校正。

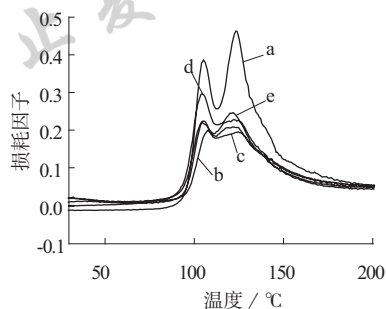
2 结果与讨论

2.1 E-MA-GMA 对 PPS/PA66 共混体系相容性的影响

利用热力学方法测玻璃化转变温度(T_g)来分析判断体系的相容性是一种简单可靠的方法。根据热力学理论, 如共混物完全相容, 则体系只有一个

T_g , 并且处于两组分的 T_g 之间; 如共混物完全不相容, 则表现出多个与纯组分对应的 T_g ; 如共混物部分相容, 各组分的 T_g 相互靠近, 相容性越好, 靠近的程度越大。

损耗因子($\tan\delta$)为储存模量和损耗模量的比值, 是衡量高分子链段运动的重要参数, T_g 可由损耗因子曲线的峰值得到。纯 PPS 和不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的损耗因子曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出, 纯 PPS 在 105.2℃ 和 123.2℃ 各出现一个峰, 105.2℃ 对应的应该是 PPS 的 T_g 峰, 123.2℃ 的峰可能与 PPS 的冷结晶部分运动有关。在未加 E-MA-GMA 的情况下, PPS 的 T_g 峰向高温方向移动, 说明 PPS 和 PA66 的相容性不好, 同时在 50℃ 左右, 没有看到明显的 PA66 的 T_g 峰。随着 E-MA-GMA 的加入, 共混物中 PPS 的 T_g 峰都向低温方向偏移, 且 T_g 都低于纯 PPS, 说明 E-MA-GMA 的加入提高了 PPS 和 PA66 的相容性。



a—PPS; b—PPS/PA66; c—E-MA-GMA 增容 PPS/PA66, E-MA-GMA 的用量分别为 3, 9, 15 份

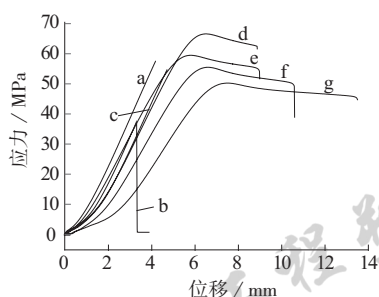
图 1 纯 PPS 和不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的损耗因子曲线

2.2 E-MA-GMA 对 PPS/PA66 共混体系力学性能的影响

图 2 为纯 PPS 和不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的位移-应力曲线。从图 2 可以看出, 当 E-MA-GMA 的用量为 3 份时, 共混物的拉伸行为发生明显的变化, 但仍然表现为脆性断裂, 从 E-MA-GMA 用量为 6 份开始, 试样在拉伸过程中发生屈服成颈现象, 并在屈服后出现了有较大应变的剪切变形带, 表现出明显的韧性断裂。随着 E-MA-GMA 用量的继续增加, 断裂试样的细颈部分增加, 断裂伸长率显著增大。

图 3 示出 E-MA-GMA 用量对 PPS/PA66 共混体系拉伸强度和弯曲强度的影响。从图 3 可见, 随着 E-MA-GMA 用量的增加, PPS/PA66 共混体系

的拉伸强度和弯曲强度都呈现出先增大后减小的趋势。再结合图 2 可以看出,与纯 PPS 相比, E-MA-GMA 增容 PPS/PA66 共混体系的拉伸强度下降不大。PPS/PA66 共混体系的拉伸强度接近纯 PPS。这主要是因为 E-MA-GMA 中含有较多的环氧基团,其既可以与 PPS 中的一SH 基团反应^[8],又可以与 PA66 中的一NH₂、—COOH 反应,形成类似 PPS-g-PA66 的接枝物,产生良好的界面粘接力,使两相的相容性得到明显的改善,当材料受到外力作用时,可以有效地传递和分散应力,从而提高 PPS/PA66 共混体系的强度。另一方面,由于增容剂 E-MA-GMA 本身的强度和模量远低于 PPS 和 PA66,其加入量过多时必然会引起 PPS/PA66 共混体系强度的降低。



a—PPS; b—PPS/PA66; c~g—E-MA-GMA 增容 PPS/PA66,
E-MA-GMA 的用量分别为 3, 6, 9, 12, 15 份

图 2 纯 PPS 和不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的
位移-应力曲线

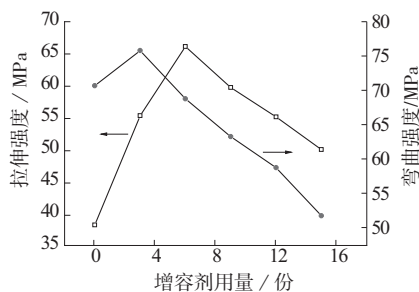


图 3 E-MA-GMA 用量对 PPS/PA66 共混体系拉伸强度和
弯曲强度的影响

图 4 示出 E-MA-GMA 用量对 PPS/PA66 共混体系冲击强度的影响。从图 4 可以看出,随着 E-MA-GMA 用量的增加,PPS/PA66 共混体系的缺口冲击强度也随之提高,特别是当 E-MA-GMA 的用量超过 3 份时,材料的缺口冲击强度显著提高。当 E-MA-GMA 用量为 15 份时,材料的缺口冲击强度达到 14.1 kJ/m²,约为未加增容剂时(2.0 kJ/m²)的 7 倍。由此可见, E-MA-GMA 起到增容和增韧的双重作用:一方面, E-MA-GMA 可与两相

相互作用,使应力可以有效传递和分散;另一方面, E-MA-GMA 作为一种弹性体,在外力的作用下可以充当应力集中点,诱发银纹或剪切带,银纹或剪切带的产生和发展需要耗散大量的能量。因此, E-MA-GMA 的加入可以大幅度提高冲击强度,使材料的韧性增加。

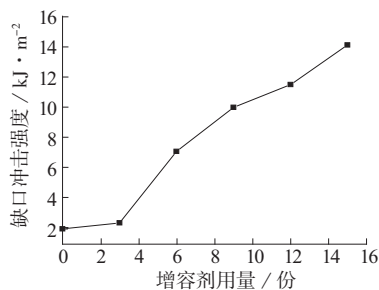
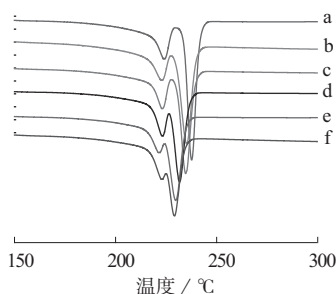


图 4 E-MA-GMA 用量对 PPS/PA66 共混体系缺口冲击强度的影响

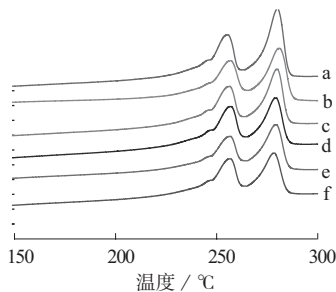
2.3 E-MA-GMA 对 PPS/PA66 共混体系热性能的影响

图 5、图 6 分别示出不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的降、升温曲线,表 1 列出相关的 DSC 数据。



a—PPS/PA66; b~f—E-MA-GMA 增容 PPS/PA66,
E-MA-GMA 的用量分别为 3, 6, 9, 12, 15 份

图 5 不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的降温结晶曲线



a—PPS/PA66; b~f—E-MA-GMA 增容 PPS/PA66,
E-MA-GMA 的用量分别为 3, 6, 9, 12, 15 份

图 6 不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的熔融曲线

从图 5 可以看出,随着 E-MA-GMA 用量的增加,PPS 的结晶温度逐渐降低,且结晶峰明显变宽,说明 E-MA-GMA 的加入对 PPS 的结晶有阻碍

作用,使 PPS 晶体晶粒分布加宽;另一方面, E-MA-GMA 的加入也影响 PA66 的结晶, PA66 的结晶温度小幅下降,原本较对称的结晶峰变成了不对称。从图 6 可以看出,随着 E-MA-GMA 用量的增加, PPS 的熔融温度先上升,后一直降低,熔融峰变宽。从表 1 也可以看出,随着 E-MA-GMA 用量的增加, PPS 的结晶度出现了较大的下降。说明 E-MA-GMA 和 PPS 有较强的相互作用,使 PPS 的结晶完善程度降低。而对于 PA66,随着 E-MA-GMA 的加入,熔融温度略有升高,这是由于 PA66 的降温结晶是在结晶了的 PPS 以及 E-MA-GMA 与两相反应生成的 PPS-g-PA66 接枝物存在下进行的,产生了异相成核作用,有助于提高其结晶完善程度。从以上分析可以看出, E-MA-GMA 对 PPS/PA66 共混体系起到的反应性增容作用,显著影响了 PPS 和 PA66 的结晶和熔融行为; PPS 的结晶温度和熔融温度降低,其对应的结晶峰与熔融峰都明显加宽,说明 PPS 晶体的规整性降低,晶体结构缺陷增多,因此材料的韧性增加,这和前面力学性能的分析结果是一致的。

表 1 不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系的 DSC 数据

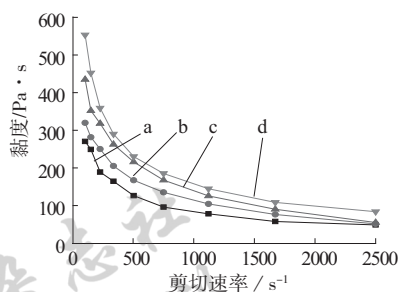
试样	PPS				PA66			
	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$X_c/\%$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$X_c/\%$
PPS/PA66	280.4	238.0	24.5	43.7	255.4	224.3	18.3	32.1
E-MA-GMA 增容 PPS/PA66 ¹⁾	281.5	235.6	19.7	36.2	256.9	223.1	16.1	29.1
E-MA-GMA 增容 PPS/PA66 ²⁾	280.2	235.0	19.4	36.7	256.2	223.4	15.8	29.4
E-MA-GMA 增容 PPS/PA66 ³⁾	280.0	232.2	16.7	32.5	257.0	223.1	15.9	30.4
E-MA-GMA 增容 PPS/PA66 ⁴⁾	279.8	230.4	16.4	32.7	256.4	221.2	12.6	24.7
E-MA-GMA 增容 PPS/PA66 ⁵⁾	278.9	230.0	14.5	29.7	256.5	222.6	14.1	28.4

注: 1)~5) ——E-MA-GMA 用量分别为 3, 6, 9, 12, 15 份

2.4 E-MA-GMA 对 PPS/PA66 共混体系流变性能的影响

聚合物熔体的流变性能由各组分的结构特性、组分配比、组分间的相互作用等因素决定,不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系在 285 $^\circ\text{C}$ 时的剪切速率与黏度的关系曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出,所有共混体系的曲线,其总的趋势都是随着剪切速率的增加,熔体黏度下降,表现为“剪切变稀”,是典型的假塑性流体的特性。E-MA-GMA 的加入没有改变共混体系的假塑性特征,但随着 E-MA-GMA 用量的增加,共混体系的黏度逐渐增大,这是因为, E-MA-GMA 可与 PPS 和 PA66 发生

相互作用,相容性提高,产生了较强的界面粘结力,在剪切力作用下分子链相互牵制而难以解缠,从而使共混物熔体在流动过程中的运动阻力增加,所以宏观上表现为黏度增大。同时,可看出在低剪切速率区,共混体系黏度随 E-MA-GMA 用量的增加而明显增大,而在高剪切速率区,体系黏度增大的幅度较小,这可能与 E-MA-GMA 熔体黏度的剪切敏感性有关。另外在高剪切速率下,共混体系大分子的解缠效应变得更加显著。



a—PPS/PA66; b~d—E-MA-GMA 增容 PPS/PA66, E-MA-GMA 的用量分别为 3, 9, 15 份

图 7 不同 E-MA-GMA 用量的 PPS/PA66 共混体系剪切速率与黏度的关系(285 $^\circ\text{C}$)

3 结论

(1) E-MA-GMA 的加入,使 PPS/PA66 共混体系中 PPS 的 T_g 峰向低温方向偏移,提高了 PPS 和 PA66 的相容性; E-MA-GMA 影响了 PPS 和 PA66 的结晶和熔融行为,特别是使 PPS 的结晶温度和熔融温度降低,晶体结构缺陷增多,因此材料的韧性增加。

(2) E-MA-GMA 可提高 PPS/PA66 共混体系的综合力学性能,当加入量为 3~5 份时,综合力学性能最好;用量继续增加,可使材料韧性显著提高,但会引起拉伸和弯曲强度的下降;增容 PPS/PA66 共混体系为典型的假塑性流体,增容剂用量的增多,使共混体系的表现黏度增大。

参考文献

- [1] Chen Chen-Ming, Hsieh Tsung-Eong, Liu Mark O. Preparation of epoxy-modified polyethylene by graft extrusion and its applications to polyphenylene sulfide alloys as a compatibilizer [J]. Reactive and Functional Polymers, 2008, 68: 1307-1313.
- [2] 温延娜,赵清香,刘民英,等. PPS/PA1010 合金的制备及其力学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11): 6-9.
- [3] 卫晓明,陈建野,王孝军,等. 环氧树脂对 PPS/PA6 合金形貌及性能影响的研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(2): 33-36.
- [4] Tang Weihua, Hu Xiaoyi, Tang Jian, et al. Toughening and

compatibilization of polyphenylene sulfide /nylon 66 blends with SEBS and maleic anhydride grafted SEBS triblock copolymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106 : 2 648-2 655.

[5] 赵清香,温延娜,刘民英,等.CPPS/PA1010/EMG 合金的制备与性能表征[J].工程塑料应用,2006,34(12):4-7.

[6] 赵清香,温延娜,王玉东,等.EMG 作增容剂的 PPS/PA1010 合金的力学性能及增容机理[J].高分子材料科学与工程,2007,

23(1):141-144.

[7] 吴波,陈弦,何波兵,等.EMG 增容制备 PPS/PA66 合金的研究[J].塑料工业,2011(3):71-72,75.

[8] Kimihiro Kubo, Junzo Masamoto. Microdispersion of polyphenylene ether in polyphenylene sulfide /polyphenylene ether alloy compatibilized by styrene-co-glycidyl methacrylate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86 : 3 030-3 034.

CHINAPLAS 2012 国际橡塑展于上海开幕

2012 年 4 月 18 日,第二十六届中国国际塑料橡胶工业展览会(下称「CHINAPLAS 2012 国际橡塑展」)在上海新国际博览中心开幕(见图 1),向全世界制造业展示一个融合橡塑应用及创新科技的高效平台,并为实现节能、减排等环保理念架桥铺路。为期 4 天的展会预计会吸引逾 10 万名中外专业买家到场、观摩、采购最新化工原材料及橡塑机械。



图 1 开幕式

受惠于中国橡塑行业上下游产业链的蓬勃发展,加上中国政府积极推进绿色经济的举措,令「CHINAPLAS 国际橡塑展」的规模在经济不明朗之时期仍能有所突破,展会面积及展商数目均达双位数字的增长。本届展会面积首次突破 20 万 m², 达到 21 万 m², 比上届于广州举办的展会增长 17%, 更比 2010 年的上海展会增加了 40%, 展商数目分别增加 13% 及 28%。本届展会有来自 35 个国家超过 2700 家公司参展,展示 2500 多台机械及最新橡塑化工原材料。此外,展会获得包括来自奥地利、加拿大、法国、德国、英国、美国、泰国和韩国等 13 个展团的支持,反映了全球对中国市场的乐观态度及「CHINAPLAS 国际橡塑展」的国际化地位。

随着全球环保意识的不断提升,几乎所有行业都面临如何平衡高技术发展与环境保护的问题。「CHINAPLAS 国际橡塑展」每年的主题内容均与全球工业发展息息相关,展会主办方雅式展览服务有限公司董事长朱裕伦先生表示:“今年展会的主题为「橡塑科技·成就未来」,我们希望能让中外业界人士一起认识橡塑作为新型材料的广泛应用领域,唤起各界关注橡塑科技对节能环保的贡献及其对于改善未来承担的重要任务,我们也希望橡塑业的创新技术能推动其他行业的持续发展。”

为能更立体地贴合展会主题,展会首创「未来概念展示区」来展现橡塑材料超乎想象的应用空间。「未来概念展示区」有两项主题活动。其中一项名为「孕育未来」计划,结

合工商界的前沿技术及学界的澎湃创意,为未来设计一部「未来汽车」。去年年底华东理工大学举办了「未来汽车」设计大赛,评审团最终从 15 个参赛组中选出 Batshark/蝙蝠鲨为冠军作品,本次展会以 1:1 的汽车模型展示这部获奖作品(见图 2)。该汽车主体利用功能高分子材料,同时使用 PLA 合金显示平台等以突显“以塑代钢”的未来理念;通过具有吸光、传能、储电功能的三文治式太阳能吸收材料,令蝙蝠鲨能 100% 以太阳能驱动;汽车内置人性化的触屏式智能操作系统,在车内可控制家居电器及进行文书处理等。



图 2 Batshark / 蝙蝠鲨汽车模型

「未来概念展示区」的另一项主题为「优越设计廊」。现场展示多项创意产品,其中包括巴斯夫(中国)有限公司展示的 THE MYTO, THE VEGETAL 座椅以及拼图餐具,拜耳材料科技(中国)有限公司展示的阳光动力号太阳能动力飞机模型、生命之树薄膜等。

另外,本届展会还将举办“第四届中国国际生物塑料应用研讨会”、“中国车用塑料 2012 峰会”等高端研讨会及 70 多场技术交流会,以激发行业互动及交流。

本届展会有不少展商展出新产品,如海天推出以节能高效为技术亮点的二代新机型;赛思展出全套最新换刀装置;赢创展示轻量电动跑车“Elise-E”;Meusburger 推出一款创造性的快速换模产品;英国阿特拉斯公司正式推出适用于薄膜及柔性材料的分切设备的全新 CW 技术平台;巴斯夫除展示全球首款全塑轮毂外,其新型紫外线吸收剂亦是首次亮相中国;新泻机械科技首次在中国展示并正式推出 MDS-6000 系列的最新机型的注射成形机等。

「CHINAPLAS 2012 国际橡塑展」致力为全球买家提供高效、便捷、一站式的平台。本届展会的海外观众将来自 140 多个国家及地区,约占总观众的 20%,并迎来 100 多个中外参观团,阵容鼎盛。此外,展会主办方邀请了多家龙头企业参观,提升了专业观众的质量。

(立)