

聚苯硫醚/高密度聚乙烯/玻纤复合材料增韧研究^{*}

孙海青 谭洪生^{**} 王延刚 李丽平

(山东理工大学材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘要 以马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)作为界面增容剂,将聚苯硫醚(PPS)、高密度聚乙烯(PE-HD)和玻璃纤维(GF)在转矩流变仪中混炼制得复合材料,并对其冲击性能、断面形貌及增韧机理进行了分析。结果表明,PPS基体中添加PE-HD与GF可有效提高复合材料的缺口冲击强度,且随PE-HD含量的增加显著提高。随着PE-g-MAH含量的增加,复合材料的缺口冲击强度显著提高。但当PE-g-MAH质量分数达到8%时,缺口冲击强度反而下降。扫描电子显微镜(SEM)分析表明,PE-g-MAH明显地改善了复合材料界面粘结性。PPS/PE-HD/GF复合材料中,韧性良好的PE-HD贯穿于复合材料,PE-g-MAH作为增容剂对界面的改进起到了明显的增韧效果。

关键词 聚苯硫醚 高密度聚乙烯 玻璃纤维 增韧

聚苯硫醚(PPS)作为用量最大的特种工程塑料之一,因具有优异的高温稳定性、阻燃性、耐化学腐蚀性良好的力学和电学性能受到广泛关注^[1]。目前,PPS主要应用于汽车、电子电器、机械仪表、化工设备、国防军工、航空航天及家用电器等领域,应用前景十分广阔^[2-3]。

虽然PPS具有诸多优良特性,但因具有韧性差、成本高、不易加工等缺点,从而使其在应用范围上受到一定的限制^[4]。因此,为了更好地发挥PPS的优异性能,围绕其本身的不足必须进行改性从而进一步扩大其应用领域。为此,近年来国内外在PPS增韧方面做了大量的研究^[5-8],出现了PPS/聚砜(PSU)、PPS/聚酰胺(PA)、PPS/聚苯乙烯(PS)、PPS/聚醚砜(PES)等诸多共混体系。聚乙烯(PE)是一种价格低廉、应用广泛、韧性良好的通用高分子材料,将PE与PPS共混可大幅度降低材料成本,但PPS与PE的相容性很差,为此需找到合适的增容剂来改善两者的界面粘结性。马来酸酐(MAH)基团可以与PPS的-SH官能团反应,改善共混物的相容性^[9]。因此,马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)可作为PPS/PE共混物的增容剂。为了更好地达到增韧的效果,在PPS/PE共混体系中引入玻璃纤维(GF)可有效地提高材料的冲击韧性^[10]。PE-g-MAH的MAH基团可以分别与PS、高密度聚乙烯(PE-HD)和GF上的官能团反应,从而实现三相界面的紧密结合。

笔者以PE-HD、GF为增韧单元,PE-g-MAH为增容剂,研究了PPS/PE-HD/GF复合材料各组分对复合材料韧性的影响,同时考察PPS/PE-HD/

GF复合材料的显微形貌与冲击韧性之间的关系,并讨论其增韧机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PPS: $M_n=20\,000$, 南京岳子化工有限公司;

PE-HD: DGDB2480, 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

GF: HYBON 6000, 中材金晶玻纤有限公司;

PE-g-MAH: 接枝率 0.85%, 南京德巴化工有限公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪: RM-200A 型, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

电动加硫成型机: XH-406 型, 广东省锡华精密检测仪器厂;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德试验机有限责任公司;

悬臂梁冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Sirion200 型, 荷兰FEI公司。

1.3 试样制备

将连续GF短切成12 mm, 干燥。将原料按表1配比在转矩流变仪的混炼器中混炼得PPS/PE-HD/GF复合材料。混4炼器的转速设定为40 r/min, 一区、二区、三区的温度分别为275、275、

^{*} 山东省自然科学基金项目(ZR2011EMM012)

^{**} 通讯作者

收稿日期: 2011-09-27

280℃,混炼时间为480 s。复合材料经电动加硫成型机模压成型后,再用万能制样机制得标准试样。

表1 复合材料中各组分的质量分数 %

材料	编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PPS	100	62	55.8	49.6	43.4	37.2	31	39.6	34.8	32.4
PE-HD	0	0	6.2	12.4	18.6	24.8	31	26.4	23.2	21.6
PE-g-MAH	0	8	8	8	8	8	8	4	12	16
GF	0	30	30	30	30	30	30	30	30	30

1.4 测试与表征

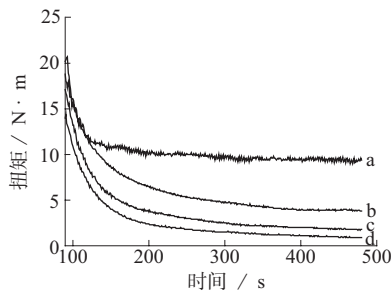
悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试,试样缺口深度为 2 mm,每种试样使用 5 个样条,结果为其平均值。

将试样冲击断面经表面喷金处理后,用 SEM 观察其断面形貌并分析其增韧机理,扫描加速电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 PPS/PE-HD 共混体系的流变行为分析

图1为 PPS/PE-HD 共混体系的转矩流变曲线。从图1可以看出,纯 PE-HD 的扭矩最大,纯 PPS 的扭矩最小,两种共混体系的扭矩介于两种纯树脂之间。因为 PPS 与 PE-HD 相容性差,在混炼过程中两相之间容易发生滑移和分层,共混物的扭矩偏小。然而,当加入 MAH 增容剂之后,聚合物共混体系的扭矩得到了明显的提高。主要是因为 MAH 可以与聚合物上的官能团发生作用,提高了两相之间的相容性,从而使扭矩明显高于不加增容剂的共混物。另外,PPS 由于在熔融状态下流动性好,黏度很小,不利于挤出加工,PE-HD 及 MAH 增容剂的加入可提高其黏度,使其更便于挤出加工。



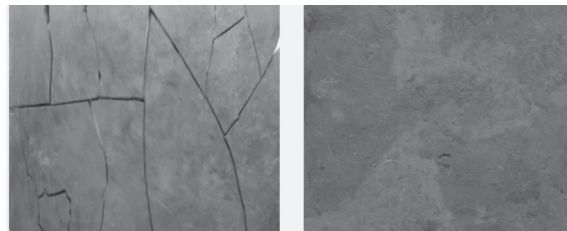
a—PE-HD；b—PPS/PE-HD/MAH 增容剂(6/4/0.8)；
c—PPS/PE-HD(6/4)；d—PPS

图1 PPS/PE-HD 复合材料的转矩流变曲线

2.2 PPS 增强增韧体系的确定

图2为纯 PPS 与 PPS/GF 复合材料试样的 SEM 照片。由图2a 可看出,纯 PPS 已完全破裂。主要因为 PPS 分子量小,脆性大,难以成型。由图

2b 可以看出,加入 GF 后明显改善了开裂现象。因为 GF 在复合材料中形成一种网络结构,对 PPS 基体起到很好的连接和支撑作用,避免了开裂现象的产生。



(a) (b)
a—1# 试样；b—2# 试样

图2 纯 PPS 与 PPS/GF 复合材料试样的 SEM 照片

图3为 PPS/GF 和 PPS/PE-HD/PE-g-MAH/GF 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度。由图3可以看出,PPS/PE-HD/GF 复合材料的缺口冲击强度较 PPS/GF 复合材料有明显提高。这是因为成型加工过程中 PPS 和 PE-HD 相继结晶,伴随着结晶在材料中产生了一些空隙,由于 PPS 极性分子链之间的相互作用强,不能产生空隙,而 PE-HD 分子链为柔性且链与链之间的相互作用弱,被迫填充这些空隙,从而使得 PE-HD 在复合材料中以连续相的形式存在,并形成网络将 PPS 包裹起来。因此,当材料受到冲击时可有效地吸收更多的能量^[11]。另外,在 PE-g-MAH 增容剂的作用下,PPS、PE-HD 和 GF 之间的界面粘结性得到很好的改善,GF 与聚合物之间的界面粘附作用增强,能够很好地传递冲击时的应力,从而提高了复合材料的悬臂梁缺口冲击强度。

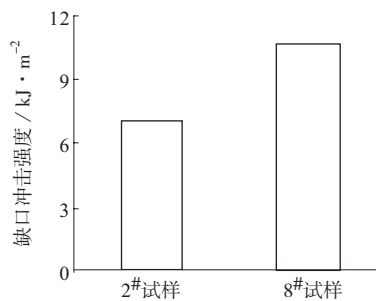


图3 PPS/GF 和 PPS/PE-HD/GF 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度

研究表明,长纤维增强复合材料的缺口冲击强度较短纤维增强复合材料有大幅度提高,特别是当纤维长度在 10 mm 以上时,复合材料的模量、缺口冲击强度、耐热性、耐蠕变性能及成型收缩率均明显优于短纤维增强的复合材料^[12-13]。纤维的长度越

长,材料受到冲击断裂时,纤维拔出所需要消耗的能量就越多,这有利于缺口冲击强度的提高。另外,纤维末端是引发银纹并最终导致裂纹的应力集中点,在同样的纤维含量下,纤维越长,其末端数量越少,应力集中点也就越少,从而使复合材料的缺口冲击强度提高。根据以上分析及实验结果,选用质量分数为30%、长度为12 mm的GF作为PPS/PE-HD共混物的增强纤维,PE-HD为增韧剂。

2.3 PE-HD含量对PPS/PE-HD/GF复合材料韧性的影响

图4为PE-HD/PPS质量比对PPS/PE-HD/GF复合材料缺口冲击强度的影响。由图4可以看出,PE-HD的加入明显地提高了复合材料的缺口冲击强度,并且随着PE-HD含量的增加,复合材料的缺口冲击强度逐渐增大。当PE-HD/PPS质量比为50/50时,其缺口冲击强度达到 13.56 kJ/m^2 ,比不加PE-HD的复合材料提高了90.72%,表明PE-HD可有效地提高复合材料的韧性,达到了增韧的效果。

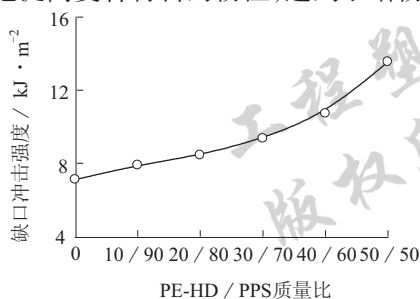


图4 PE-HD/PPS质量比对PPS/PE-HD/GF复合材料缺口冲击强度的影响

2.4 PPS/PE-HD/GF界面改进对复合材料缺口冲击强度及界面的影响

复合材料在冲击过程中,各相界面结合紧密程度将决定其缺口冲击强度的大小。通过在PPS/PE-HD/GF中加入PE-g-MAH增容剂来提高复合材料的冲击韧性,并观察其断面的微观形貌来确定界面结合情况。

(1) 增容剂含量对复合材料缺口冲击强度的影响

图5为增容剂含量对PPS/PE-HD/GF复合材料缺口冲击强度的影响。由图5可以看出,加入PE-g-MAH后试样的缺口冲击强度得到了显著的提高。增容剂的加入增强了复合材料的界面粘结性。在PE-g-MAH含量较低或为零时,因各相界面不能很好地结合,所以缺口冲击强度不高。当PE-g-MAH的质量分数超过8%时,其缺口冲击强度又有

所下降。其原因是随PE-g-MAH含量的增加,各相间的界面结合强度提高,特别是纤维不易脱粘和拔出而发生脆断,导致试样在断裂过程中吸收能量下降。

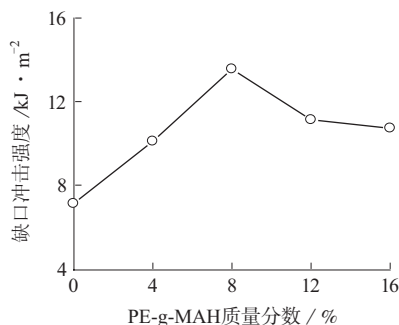
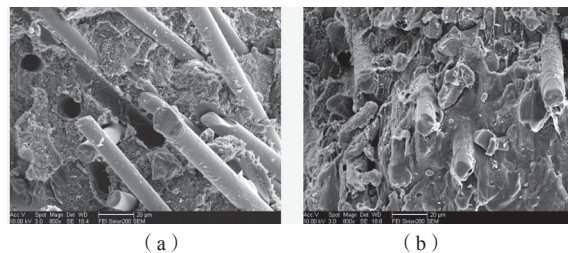


图5 增容剂含量对PPS/PE-HD/GF复合材料缺口冲击强度的影响

(2) 增容剂对复合材料界面的影响

图6为两种PPS/PE-HD/GF复合材料缺口冲击断面的SEM照片。由图6a可看出,不加增容剂的复合材料只有极少量的树脂粘附于纤维表面,树脂与纤维之间的连接有明显的缝隙,纤维拔出后产生的孔洞光滑规整,界面表现为明显的脱粘现象,且复合材料的断裂面呈典型的脆性断裂特征;由图6b可清楚地看到,纤维表面被树脂基体紧密包覆,纤维拔出后产生的孔洞表面粗糙,且有大量的树脂粘附于纤维表面。另外,复合材料的断裂面粗糙并有明显的塑性变形,呈明显的韧性断裂特征。可见,增容剂有效地改善了复合材料各相间的界面粘结性,对复合材料的界面改性作用十分明显。



a—不加增容剂; b—加增容剂

图6 两种PPS/PE-HD/GF复合材料冲击断面的SEM照片

2.5 PPS复合材料增韧机理探讨

以上实验证明PE-HD的加入有效地提高了PPS/PE-HD复合材料的韧性。由于PE-HD韧性好,且主链结构主要为 $-\text{CH}_2-$,分子链为柔性,随着PE-HD含量的增加,复合材料中的连续相成分增加,并均匀连续地分布于其中。加入PE-g-MAH增容剂后,MAH基团与GF表面的硅羟基作用发生化学反应^[14],同时,MAH基团又可以与PPS的 $-\text{SH}$

官能团发生反应^[9],这使得 PE-HD、PPS 和 GF 各相间的界面作用力增强。当材料受到冲击时,以连续相形式存在的 PE-HD 及经 PE-g-MAH 增容剂改性后的各相界面能够有效地吸收冲击能量,从而提高了复合材料的缺口冲击强度,达到增韧的效果。

3 结论

(1)随着 PE-HD 含量增加,PPS/PE-HD/GF 复合材料的缺口冲击强度逐渐增大。当 PE-HD/PPS 质量比为 50/50 时,其缺口冲击强度达 13.56 kJ/m²,比不加 PE-HD 的复合材料提高 90.72%。同时,在复合材料中加入 PE-g-MAH 后,随其含量的增加,试样的缺口冲击强度显著提高。但当 PE-g-MAH 质量分数超过 8% 时,缺口冲击强度反而下降。

(2)PPS/PE-HD/GF 复合材料中,韧性良好的 PE-HD 贯穿于复合材料中,提高了复合材料的韧性;另外, PE-g-MAH 可与复合材料中各相的官能团发生反应,增强了复合材料各相间的界面作用,对复合材料增韧起到重要的作用。

参考文献

- [1] 高西萍,张辉,易俊霞,等. SEBS-g-MAH 增韧聚苯硫醚性能研究[J]. 塑料工业,2009,37(3): 71-74.
- [2] 万涛. 聚苯硫醚的合成与应用[J]. 弹性体,2003,13(1): 38-43.
- [3] 黄棋尤. 聚苯硫醚的改性及应用[J]. 国外塑料,2003,21(4): 22-33.
- [4] 何志敏,张大伦,张文栓,等. PPS/PA6 合金的研究[J]. 工程塑料应用,2005,33(1): 4-6.
- [5] 陈晓媛,芦艾,王港,等. 聚苯硫醚/聚砜反应性共混物的增韧机理研究[J]. 工程塑料应用,2007,35(10): 9-12.
- [6] Chen Zhaobin, Li Tongsheng, Yang Yuliang. Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends [J]. Wear, 2004, 257: 696-707.
- [7] Hwang S H, Kim Y S, Jung J C. Mechanical and thermal properties of syndiotactic polystyrene blends with poly (p-phenylene sulfide) [J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 1881-1885.
- [8] Lai M, Liu J. Thermal and dynamic mechanical properties of PES/PPS blends [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 77: 935-945.
- [9] Hisamatsu T, Nakano S, Adachi T. The effect of compatibility on toughness of PPS/SEBS polymer alloy [J]. Polymer, 2000, 41: 4803-4809.
- [10] 王港,芦艾,陈晓媛. 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.
- [11] Lee B S, Chun B C, Chung Y C. Effect of metallocene-catalyzed polyethylene on the rheological and mechanical properties of poly (phenylene sulfide) / polyethylene blends [J]. Fibers and Polymers, 2004, 5(2): 145-150.
- [12] 贾明印,薛平,于建,等. 长纤维增强热塑性复合材料技术与设备的研究[J]. 工程塑料应用,2010,38(10): 83-86.
- [13] Thomason J L, Vlugg M A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties [J]. Composites, 1997, 28: 277-288.
- [14] Gullua O. Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics [J]. Materials and Design, 2006, 27: 32-36.

RESEARCH ON TOUGHENING OF POLY(PHENYLENE SULFIDE)/HIGH DENSITY POLYETHYLENE/GLASS FIBER COMPOSITES

Sun Haiqing, Tan Hongsheng, Wang Yan' gang, Li Liping

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

ABSTRACT The maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MAH) was used as the interfacial compatibilizer, poly (phenylene sulfide) (PPS), high density polyethylene (PE-HD) and glass fiber (GF) were blended by a mixer, and the composites were gained. The impact toughness, morphology of impact fracture surfaces of the specimens were investigated, and toughening mechanism was discussed. The results showed that the notch impact strength of the composite was improved efficiently by the blending of PE-HD and GF, and increased obviously with increase of PE-HD content. The impact toughness increased with increase of PE-g-MAH content at first, but it decreased slowly when the mass fraction of PE-g-MAH exceeded 8%. The analysis of SEM showed that the interfacial bond of the composite was improved obviously by PE-g-MAH. In the composite of PPS/PE-HD/GF, flexible PE-HD could run through the composite system and PE-g-MAH could enhance the interfacial bond, which increased the toughness of the composites obviously.

KEYWORDS poly(phenylene sulfide), high density polyethylene, glass fiber, toughening

欢迎订阅杂志 欢迎刊登广告