

聚苯硫醚填充改性的研究进展^{*}

戈明亮

(华南理工大学工业装备与控制工程学院, 广州 510640)

摘要 针对聚苯硫醚(PPS)韧性较差、价格高等缺点, 介绍几种常用填料如玻璃纤维、碳纤维、氧化锌、芳纶、纳米材料等对 PPS 改性的研究进展, 讨论了填料对 PPS 微观结构、力学性能及加工性能的影响。并指出国内在此研究领域中存在的一些不足。

关键词 聚苯硫醚 填充 改性 填料

聚苯硫醚 (PPS) 又称聚苯撑硫或聚次苯基硫醚, 是美国菲利浦石油公司于 1968 年以 Ryton 商标投放市场, 并于 1973 年开始工业化生产的一种综合性能优异的热塑性结晶树脂, 其熔点高达 280 ~290℃, 分解温度大于 400℃, 与无机填料、增强纤维或其它高分子材料复合, 即可制成各种 PPS 工程塑料及合金^[1~4]。

PPS 的突出特点为耐高温、耐腐蚀、耐辐射、不燃、无毒、力学性能和电性能十分优异, 制品的尺寸稳定性好, 可用多种方法成型加工, 并可对制品进行二次加工, 用途十分广泛。其作为代替金属的材料引人注目, 近几年用量以每年 10% 左右的速度增长。但 PPS 也存在不足之处, 例如纯 PPS 制品的脆性大、韧性较差、易断裂; PPS 的结晶温度较高, 成型加工时要求模具温度保持在 130 ~150℃; PPS 非晶部分的玻璃化转变温度 (T_g) 较低 (85℃), 在温度超过 90℃ 时力学性能降低; 此外, PPS 的价格较高, 所以一般单独使用 PPS 的情况较少, 多以玻璃纤维 (GF) 或无机填料的混配物注塑制品。此外, 薄膜、纤维、挤出与吹塑制品、涂覆制品、聚合物合金等市场也很广泛^[5]。

采用物理填充对 PPS 进行改性是一种常用方法, 根据制品的使用要求在 PPS 基体中添加一种或几种填料, 使不同的填料发生协同作用, 可改善 PPS 的性能或降低材料的成本。

1 GF 填充改性

由于 PPS 主链上含有大量的苯环, 增加了其分子链的刚性, 致使其性脆、冲击韧性不高, 因而在应用中受到了一定的限制, 很多学者利用 GF 增强 PPS^[6,7]。陈晓媛等^[8]研究了 GF 增强 PPS 的双螺杆挤出及注塑工艺, 探讨了螺杆剪切元件、注塑机料筒温度、试样热处理等加工工艺参数对 PPS 复合材料性能的影响, 以及 GF 用量对 PPS 复合材料力学性能的影响。结果表明, 挤出机螺杆剪切元件的数目决定了 GF 在 PPS 中的尺寸和分散程度, 注射温度为 310℃ 时 PPS 复合材料的综合力学性能更为优越, 成型后进行热处理反而使材料的力学性能略有下降; 随 GF 用量的增加, 材料的力学性能先升后降, 在 GF 质量分数为 40% 时达到最佳。从 PPS 复合材料冲击断裂面的 SEM 照片可看出, 未处理的 GF 很少被 PPS 包覆, 表明其界面间是弱粘附。这是因为 GF 具有亲水性, 而 PPS 为疏水性, 且 PPS 基体表现为尖锐的脆性断层, 从

而导致当 GF 质量分数超过 40% 后因 GF 分散不均且与基体的粘接变弱, 致使应力不能被 PPS 有效地传递, 容易产生应力集中, 使材料的冲击强度降低。因此为进一步提高 PPS 复合材料的力学性能, 有必要选用适当的偶联剂或增韧剂来改善 GF 与 PPS 的界面粘接状况及 PPS 基体的脆性, 从而进一步提高材料的力学性能。邱军^[9]利用玻璃布增强 PPS 并利用类似于无机粉末成型的“冷压烧结”法制备了 PPS/GF 复合材料, 研究了玻璃布的含量、表面处理方法及刚性粒子填充等对 PPS 复合材料力学性能的影响。结果表明, 随着 GF 含量的增加, PPS/GF 复合材料的拉伸强度与冲击强度提高, 但达到一定程度后开始降低; 用 KH-550 偶联剂处理高岭土提高了高岭土在 PPS 中的分散性和相容性; 高岭土的含量影响 PPS/GF 体系的冲击韧性。随着高岭土含量的增加, 材料的冲击强度增大, 高岭土含量为 20% 时, PPS/GF 体系的冲击强度最高; 随着 GF 含量的增加, T_g 变化不太明显, 但总体呈上升趋势。

2 氧化锌 (ZnO) 晶须填充改性

用晶须这种超高强度的短纤维改性树脂基体, 可以大幅度提高材料的强度, 但由于加工剪切作用导致晶须定向排列, 各向异性十分明显。若用四针状 ZnO 晶须增强, 则可以起到各向同性增强的效果。这是该晶须四针状空间结构所带来的独特效应, 它不仅保证了材料和制品具有各向同性的强度, 而且保证了制品在热收缩、热变形、耐挠曲和使用性能等方面的均匀和稳定性。周祚万等^[10]研究了 ZnO 晶须对 PPS 的增强效果。他们将用偶联剂表面处理的 ZnO 晶须加入到 PPS 基体中, 明显提高了材料的力学性能。杨杰等^[11]将偶联剂制成溶液, 以浸泡或喷雾的方式与 ZnO 晶须均匀混合, 待挥发掉溶剂后将表面处理的 ZnO 晶须与 PPS 混合, 通过双螺杆挤出造粒。力学性能测试表明, 硅烷偶联剂可有效地改善 ZnO 晶须与 PPS 的结合状况, 提高材料的性能。在双螺杆挤出过程中, 低的螺杆转速和剪切作用可减少 ZnO 晶须结构的破坏, 从而有利于材料的力学性能。SEM 观察表明, ZnO 断裂晶脚的存在一方面产生应力集中, 引发树

^{*} 华南理工大学自然科学基金项目 (110 - E5040280)

收稿日期: 2005-07-26

脂产生微裂纹而吸收一定的变形功,另一方面使裂纹的扩展受阻或钝化,阻止微裂纹发展成破坏性开裂,从而提高材料的韧性。如果在 PPS/ZnO 晶须体系中加入 GF,可进一步提高材料的拉伸强度。

3 碳纤维(CF)填充改性

PPS 在 200℃无溶剂条件下,熔融温度和熔体粘度均较高,在 300℃时粘度大于 100 Pa·s,因而 PPS 复合材料的预浸工艺比热固性树脂基复合材料复杂。国外工业发达国家一般采用熔融法、薄膜叠层法和粉末法来制备 PPS/CF 预浸料,而这些预浸技术所需的设备投资巨大,工艺复杂。饶军等^[12]采用悬浮法预浸工艺在设备较简单的条件下生产出浸渍效果较好的 PPS/CF 预浸料和性能良好的 PPS 复合材料。张佐光等^[13]研究了国产 PPS/GF 复合材料的断裂韧性,他们利用悬浮法由排布机把粘有 PPS 的 CF 排成无经纬布,采用层压法制成试样,通过双悬臂梁实验测试临界应变释放率(G_I),利用末端缺口三点弯曲实验测试应变能释放率(G_{II}),观察破坏形貌,并分析 G_I 和 G_{II} 随热处理温度改变而改变的规律。在同样条件下 PPS/CF 复合材料的 G_{II} 均高于 G_I ,并且受热处理条件的影响较大。邱军^[14]等采用冷压烧结法制备了 PPS/CF 复合材料,研究了 CF 含量、表面处理等方法对 PPS 复合材料性能的影响,发现随 CF 含量的增加,复合材料的力学性能先提高后降低;CF 用 EP 处理后,与 PPS 的粘结性能得到改善,复合材料力学性能明显高于未处理 CF 制成的复合材料;在 PPS/CF 复合材料中添加约 20% 的经过钛酸酯偶联剂处理的硅灰石可提高复合材料的韧性和耐热性。C. A. Mahieux 等^[15]研究了单向 CF AS4 含量为 7% 填充 PPS 复合材料的拉伸性能与温度的关系,发现随温度的升高,材料的拉伸弹性模量先降后升,而拉伸强度在 200℃时降低了 20%,并建立了模型以解释和计算拉伸性能与温度的关系。随后又研究了此复合材料的断裂性能和耐疲劳性能。Chen Chi M. Ma 等^[16]研究了环境中水对 PPS/CF 复合材料力学性能的影响。在潮湿的环境下,复合材料的拉伸、弯曲、冲击等力学性能仍保持良好,因此可在高温潮湿的热带区域使用。美国新泽西州的 Phoenixx golf 公司以 Fortron PPS 为基体,66%~68% 普通或中等弹性模量的 CF 为增强材料,先制成预浸料,然后在钢制设备上滚轧来制造 3 种高尔夫球杆。该公司称,选用这种增强 PPS 是因为它与其它纤维增强塑料相比能提高球杆的性能。据介绍, Fortron PPS 为线性 PPS,它比支链的 PPS 更适于制造高尔夫球杆,因为线性 PPS 具有更高的强度与硬度,易于用铺层工艺加工,并且持久耐用。张晓鸥等^[17]将 PPS、聚醚醚(PSU)以 3:1 的比例用搅拌机混合均匀,在挤出机中熔融混合、挤出、造粒。将连续的 CF 剪成 3 mm 和 6 mm 两种长度,用丙酮清洗掉其表面的浸润剂,然后进行干燥,再在室温下用浓度约 10% 的次氯酸钠溶液浸泡数十小时,将其取出后用蒸馏水漂洗 45 min,用自来水冲洗 30 min 后干燥,然后将处理后的 CF 按比例加入一定量的共混树脂,用搅拌机混合均匀。将上述混合物料置于

模具中,经 340℃熔融塑化 0.5 h 后模压成型。液相氧化的 CF 可适当提高 PPS 复合材料的拉伸强度、冲击强度及耐湿热性;采用快速冷却处理工艺,PPS 的相对结晶度低,力学性能较好。P. J. Berinau 等^[18]先制成 PPS/CF(AS4)层状复合材料,然后在材料的两边与丙烯酸树脂层压成型,形成三明治结构,以增强材料的性能。

4 其它材料填充改性

张爱波等^[19]研究了短芳纶纤维增强 PPS/酚酞型聚醚酮(PEK-C)复合材料的力学性能,研究表明,纤维的长度和含量对力学性能有显著影响,在相同纤维含量下,纤维长度增加可使纤维末端数目减少,减少了应力集中点,有利于拉伸强度和冲击强度的提高。芳纶纤维不需经过表面化学处理即与 PPS 有良好的界面特性。随加工温度升高,复合材料冲击强度降低,拉伸强度提高。另外他们利用表面接枝的方法在芳纶纤维表面引入环氧基团,以改善纤维与 PPS 间的界面性能,纤维表面接枝环氧基团后,复合材料界面性能提高,水难以沿界面渗入,从而使得在同一条件下复合材料的耐高温热水性能得到提高^[20]。

余来贵等^[21]以粒径 1~3 μm 的 SiC、Si₃N₄、Al₂O₃ 和 Cr₃C₂ 粉末为填料,以美国产 PPS 粉末为基体,充分机械混合后以升温速率 5℃/min 加热至 310℃,保温 1 h 后冷却至室温,热压制成尺寸为 5 mm × 27 mm × 36 mm 的试块。模压初始压力为 56 MPa,随着温度升高,压力持续降低并在温度达到 310℃时稳定于 12 MPa。在冷却过程中当温度降至 260℃时再次将压力升至 56 MPa 以便制得致密性良好的复合材料试块。用 SEM 和 X 射线光电子能谱研究了 PPS/陶瓷复合材料与工具钢摩擦副的摩擦化学作用机理。Si₃N₄、SiC 和 Cr₃C₂ 填料使得 PPS 磨损的体积损失降低,Al₂O₃ 填料使其磨损的体积损失有所增加;XPS 分析结果显示,复合材料中的 PPS 在摩擦过程中发生了分解,分解产物与对偶件铁及大气中氧作用生成 FeS 和 FeSO₄ 等化合物,这些化合物的生成有利于提高转移膜在底材表面的结合强度,因而使得耐磨性能提高。T. Sugama 等^[22]也在 PPS 中加入 SiC、钙铝酸盐(ACA)等填料,以提高材料的耐热性、耐磨性和力学性能等。

王新朋等^[23]在 PPS 中加入石墨,研究不同含量和不同粒度的石墨对 PPS 摩擦性能的影响。当石墨含量增加时,材料的硬度和压缩强度逐渐降低,材料的摩擦因数先降后升;石墨粒度不断细化时,材料硬度增加,压缩强度和摩擦因数降低;随石墨含量的增加,磨损机制从粘着磨损和磨粒磨损为主过渡到磨粒磨损和疲劳磨损为主。

5 纳米材料填充改性

纳米材料是 20 世纪 80 年代发展起来的新型材料,也是 21 世纪最具前途的材料。由于纳米粒子的小尺寸效应,使得纳米复合材料的性能优于常规的复合材料。

Lu Dan 等^[24]把用环氧基团接枝处理的纳米 SiO₂ 粒子(x 的值为 1.2~1.6)添加到 PPS 基体中,以增加 SiO₂ 与 PPS

的相容性,使纳米粒子能够分散均匀。TEM 照片显示,这种经表面处理的纳米粒子均匀分散在 PPS 中,PPS 复合材料的冲击强度比纯 PPS 提高了 90%。张文栓等^[25]首先将纳米 SiO₂ 粒子与硅烷偶联剂 KH-550 的乙醇溶液混合,以进行表面处理,在 40℃ 以下用超声波振荡 60min 后,脱去溶剂,烘干后与 PPS 在高速搅拌机中混合均匀,用双螺杆挤出机造粒,再注塑成试样。经 TEM 测试其微观结构表明,纳米 SiO₂ 粒子均匀分布在 PPS 基体中,形态为颗粒状,尺寸在 10 ~40 nm 范围内。当纳米 SiO₂ 含量为 3% 时,PPS 复合材料的力学性能最佳,拉伸强度提高了 13.4%,弯曲弹性模量提高了 7.4%,缺口冲击强度提高了 27.3%。周洪庆等^[26]采用化学沉淀法制备了平均粒径约 30 nm 的 TiO₂,以 PPS 为基体,采用螺杆挤出与模压等工艺制备了复合介质基板,借助 SEM、X-射线能量色散光谱(EDS)、DTA-TGA 分别对该 PPS 基复合材料进行了微观结构表征与分析,用带状线方法对 PPS 基无机复合介质基板微波复介电常数进行了测量。获得了相对介电常数为 6.0 ~13.0,且损耗低的高性能新型微波复合介质材料。张而耕等^[27]用乳化剂、分散剂和稳定剂制备了 PPS/纳米 SiO₂ 超细粉体的水基涂料,成功地解决了纳米 SiO₂ 粉体的团聚问题。通过烧结法在试样表面制备了 PPS/SiO₂ 纳米复合涂层,涂层中 SiO₂ 的粒度在 200 nm 以下。当 PPS/SiO₂ 涂层中 SiO₂ 的颗粒尺寸在纳米量级时,涂层在硬度、附着力、耐冲击性和耐磨性等方面高于含有较大颗粒的涂层;经试验测试纳米复合涂层的耐冲蚀磨损比比普通涂层提高了约 50 倍,能够用于零部件的防冲蚀磨损。

6 结语

PPS 的改性方法较多,而且也取得了一定的成效,一些改性的 PPS 已经被成功地用于军事、航空航天、家电、化工等领域,创造出巨大的经济效益。但应该看到随着科技的不断发展,对 PPS 的性能要求在不断提高,需求量也在不断增加,因此一方面要求 PPS 的高性能化和功能化,另一方面也要求能够降低 PPS 制品的价格,以满足不断增长的市场需要。而目前国内在这一方面同国外相比还存在很大的差距。研究技术相对落后,许多工作还处于研究阶段,已经商品化的品

种不多,拥有自主知识产权的产品较少,而且改性后的性能与世界先进水平还有一段距离。由此可见,加快发展高性能、功能化、低廉化的 PPS,使其既有工程塑料的优异性能又有通用塑料的价格优势,将是一个艰巨而重要的任务。

参考文献

- 1 Witold Brostow, et al. Polymer Engineering and Science, 1995, 35 (12): 1016
- 2 Shonaike G O, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54 (7): 881
- 3 黄棋尤. 国外塑料, 2003, 21(4): 22
- 4 Nathan A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 57(2): 187
- 5 范广宇. 化学世界, 1994(7): 337
- 6 梁基照, 等. 现代塑料加工与应用, 2004, 16(5): 46
- 7 Lhymin C, et al. Advances in Polymer Technology, 1987, 7(4): 451
- 8 陈晓媛, 等. 塑料工业, 2004, 32(11): 19
- 9 邱军. 中国塑料, 2002, 16(9): 46
- 10 周祚万, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 202
- 11 杨杰, 等. 工程塑料应用, 2003, 31(5): 5
- 12 饶军, 等. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(4): 59
- 13 张佐光, 等. 中国塑料, 1995, 9(6): 34
- 14 邱军, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(9): 1
- 15 Mahieux C A, et al. Applied Composite Materials, 2001, 8(4): 217
- 16 Chen Chi M Ma, et al. Polymer Engineering and Science, 1991, 31 (1): 34
- 17 张晓鸥, 等. 玻璃钢/复合材料, 2000(4): 30
- 18 Berinau P J, et al. Journal of Materials Science, 2000, 35(3): 643
- 19 张爱波, 等. 塑料工业, 1999, 27(4): 32
- 20 张爱波, 等. 宇航材料工艺, 1999(4): 33
- 21 余来贵, 等. 摩擦学学报, 2000, 20(3): 179
- 22 Sugama T, et al. Journal of Materials Science, 2002, 37: 4 871
- 23 王新朋, 等. 汽车技术, 2002(9): 25
- 24 Lu Dan, et al. Mater Eng, 2003, 288(9): 693
- 25 张文栓, 等. 工程塑料应用, 2003, 31(8): 4
- 26 周洪庆, 等. 电子元件与材料, 2003, 22(8): 7
- 27 张而耕, 等. 机械工程材料, 2003, 27(5): 36

THE DEVELOPMENT OF FILLED MODIFICATION OF POLYPHENYLENE SULFIDE

Ge Mingliang

(College of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT Aiming at the disadvantage of polyphenylene sulfide (PPS) such as low toughness, high price, the developments of PPS modified with glass fiber, carbon fiber, zinc oxide, aramid fiber and nano-particle were introduced. The influences of fillers on the melting and crystallization behavior, morphologies, and mechanical properties were discussed, and the shortcoming in the reseach of modifying PPS was pointed out.

KEYWORDS polyphenylene sulfide, filling, modification, filler

科隆开始生产标准聚酰亚胺薄膜

韩国纺织品生产商科隆工业公司从 2005 年 7 月 19 日开始生产标准聚酰亚胺薄膜。该公司是全球第四家成功商

业化生产聚酰亚胺薄膜的企业。该聚酰亚胺薄膜从 -269 ~ 400℃ 都可保持分子结构完好如初,广泛用于挠性印刷板电路、变压器、电容器绝缘和条形码标签的底面。(金生)