

耐高温聚苯硫醚复合涂层性能的研究

张爱波 黄英 林起浪

(西安西北工业大学化工系 西安 710072)

摘 要 主要讨论增韧材料对 PPS 性能的影响和各种填料用量对 PPS 复合涂层的附着力、抗冲击强度等性能的影响以及 PPS 复合涂层的耐高温性能。结果表明:增韧树脂 PEK—C 的加入可提高 PPS 共混树脂的力学性能;共混树脂中加入 5% 的石墨、10% TiO_2 时,可获得综合性能良好的复合涂层。

关键词 耐高温,聚苯硫醚,涂料,PEK—C

Properties of High Temperature Resistant PPS Composite Coating

Zhang Aibo Huang Ying Lin Qilang

(Chemical Engineering Department ,Northwestern Polytechnic University Xi'an 710072)

Abstract Effects of toughening agents on properties of PPS , effects of different filler contents on adhesive force and impact resistance and the high temperature resistant properties of the PPS composite coating are studied. Test results show that toughening resin PEK-C can improve mechanical properties of the PPS composite coatings. PPS composite coating with good comprehensive properties can be obtained by introducing 5% of graphite and 10% of titanium oxide to the composite system.

Key words High temperature resistant ,PPS , Coating , PEK-C

1 引言

聚苯硫醚(PPS)复合材料是一种热塑性耐高温工程塑料,具有良好的机械性能、电性能、耐化学性能和耐热性能,长期的使用温度达 200 ~ 240 短时间可达 260 ,是目前使用温度最高的热塑性工程塑料之一。因 PPS 树脂的热稳定性高,对金属的附着力强,因而在国防军工、电子电器、汽车、精密机械、家用电器、石油化工等行业有广泛的应用前景^[1];耐辐射性很好,可用于宇航和航空工业。

PPS 复合涂层是以 PPS 树脂为基材,与填料的复合^[2]。通过涂敷和烧结在物体表面形成特殊性能的保护层,改变金属表面的理化性能,使被涂材料具有良好的耐化学腐蚀性及较好的机械性能,同时涂层表面光滑,可提高被涂材料的耐磨、耐摩性。

本文主要讨论增韧材料对 PPS 性能的影响和各种填料用量对 PPS 复合涂层的附着力、抗冲击强度等性能的影响以及 PPS 复合涂层的耐高温性能。

2 实验部分

2.1 主要材料和仪器

主要实验材料有:PPS,熔融指数为 30,四川联合大学生产;石墨、钛白粉,工业品,过 200 目筛;酚酞侧基聚醚酮(PEK—C),工业品,徐州工程塑料厂;乙醇,化学品,西安化学试剂厂。主要实验仪器包括:RM—28 茂福电阻炉;QFH 型附着力测试仪,天津实验材料厂;漆 53—3 型漆膜冲击仪;QHQ—A 型涂膜铅笔划痕硬度仪;CHARPY 式冲击试验仪;DCJ—10 拉伸试验机。

2.2 共混树脂制备

收稿日期:2000-01-13;修回日期:2000-05-16

张爱波,1965 年出生,副教授,主要从事丙烯酸树脂合成、丙烯酸乳液、聚苯硫醚复合材料性能的研究工作

(1) 将 PPS 与 PEK—C 按比例机械混合,用单螺杆挤出机挤出,机头温度为 320 ,再将挤出后的 PPS/P 碾碎,再球磨 48 h 后过 120 目筛得树脂粉。

(2) 将树脂粉于 320 压制 1 h,后加压 80 MPa 保温 0.5 h,然后冷却成型。

2.3 涂层试件制备

(1) 标准试件:马口铁片,50 mm ×120 mm ×0.3 mm,经表面处理,干燥待用。

(2) 将 PPS/PEK—C 粉末通过搅拌均匀分散于乙醇中,然后将适量无机填料 TiO₂、石墨等加入其中制成适当粘度的悬浮液。

(3) 将涂料悬浮液喷涂于试件上,待溶液挥发后,放于马沸炉中逐渐升温,采用底层低温短时间(320 、10 min,膜厚约 30.2 μm)、中间层高温短时间(350 、10 min,膜厚 36.4 μm)、面层高温长时间(360 、20 min,膜厚 36.8 μm)的多次涂覆工艺,以得到致密、耐高温、耐弯曲的涂层。

(4) 将经过热烧结固化的涂层,迅速地放入冷水中淬火处理,以降低 PPS 复合涂层的结晶度,提高韧性。

2.4 性能测试

2.4.1 共混树脂性能测试

冲击强度:按 GB1043 用 CHARPY 式冲击试验机测定。

拉伸强度:按 GB1040 用 DCJ—10 摆锤式拉伸试验机测定。

2.4.2 涂层性能测试

附着力:按 GB1720—79 在 QFH 型附着力试验仪上测定。

耐冲击性:按 GB1732—79 在落球式冲击试验机上测定;

韧性:在 0.3 mm 厚的马口铁片上涂层后,以耐 180 反复对折不产生裂纹的次数来量度,韧性好的耐折次数大于 10 次。

硬度:按照 GB6739—86 用 QHQ—A 型硬度仪测定。

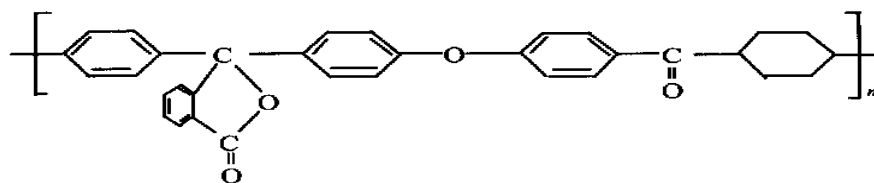
涂层的氧化交联分析:用 SPECORD 型红外光谱仪测试涂层的氧化交联情况。

厚度:按照 GB1728—79 用 QUC—200 数显磁性测厚仪测定。

3 结果与讨论

3.1 增韧树脂 PEK—C 对 PPS 复合材料性能的影响

PPS 的结构为 $\text{—} \left[\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—} \right]_n$, 由于分子结构中含有较高比例的苯环,它可与硫原子上的孤对电子形成 P— 共轭体系,增加了分子链的刚性,从而导致了 PPS 树脂性脆、冲击强度低和伸长率低等结果^[3];采用共混改性 PPS 树脂是改善其性能较有效、简单的方法。PEK—C 是一种韧性很高的耐高温热塑性树脂,是中国科学院长春应用化学所研究的一种新型芳香族聚合物,其结构为



它是一种无定形聚合物,其玻璃化转变温度为 231 。将 PEK—C 树脂粉和 PPS 熔融共混后,PPS 的拉伸强度和冲击强度有了很大的提高(见表 1)。

表 1 PPS/PEK—C 共混体系树脂的性能

Tab.1 Properties of PPS/PEK—C mixed resin system

树脂	拉伸强度/MPa	冲击强度/kJ·m ⁻²
PPS/PEK—C(3:1)	69.4	10.46
PPS	56	7.3

将 PEK—C 增韧树脂加入后,共混体系的力学性能得到提高,这是由于 PEK—C 树脂以颗粒状分散于 PPS 连续相中;由图 1 共混树脂冲击断口电镜照片可见共混树脂呈两相结构。

当材料受到冲击外力时,分散相颗粒可引发银纹吸收冲击能量,当银纹扩展到分散相时,分散相颗粒可以阻碍裂纹扩展,使裂纹尖端钝化或终止。另外,当分散相颗粒本身从连续相中拔出或变形、破坏都吸收能量,图 2 为共混树脂冲击断口上树脂区

的裂纹扩展,由图可见裂纹扩展区内作为分散相的 PEK—C 粒子沿裂纹方向被拉长变形,因而使复合体系的力学性能提高。

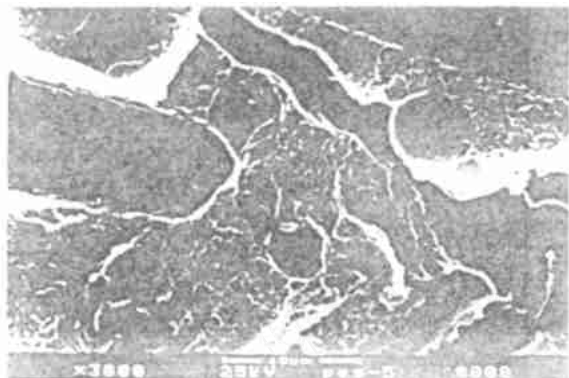


图1 共混树脂冲击断口的 SEM 3 000 ×

Fig.1 SEM photograph of impact section of the resin



图2 冲击断面上树脂区的裂纹扩展 3 000 ×

Fig.2 Crack expanding on the impact section of the resin

3.2 无机填料种类和用量对 PPS 复合涂层性能的影响

用 PPS/ PEK—C 树脂粉进行喷涂,涂层表面易出现针眼和空穴,容易出现流坠现象。PPS/ PEK—C 涂料中加入无机填料,不仅能够消除涂层表面针眼、空穴,涂膜平整、光滑,而且还可提高使用温度,增加附着力,同时降低成本。常用的无机填料有二氧化钛、三氧化铬、三氧化二钴、二硫化钼、石墨、云母等。本文研究了石墨和二氧化钛填料对涂层(涂层的制备如 2.3 所述)性能的影响,结果如表 2。由表 2 可看出,PPS/ PEK—C 复合涂层中加入石墨后,大大地改善了涂层的柔韧性,但是若石墨的含量太高,则会

使涂层变软,附着力降低,石墨含量为 5 % 时性能最佳。在 PPS/ PEK—C 共混树脂、5 % 石墨的涂料中随无机填料 TiO₂ 加入,不仅能够消除涂层表面的针孔,使涂膜变光滑,还使涂层的力学性能得到改善;但若 TiO₂ 含量太多,涂层的附着力、柔韧性将下降,当 TiO₂ 含量为 10 % 时,PPS 复合涂层的综合性能较佳。

表 2 不同填料用量对涂层性能的影响

Tab.2 Effects of different filler contents on properties of the coating

填料	含量/ %	附着力 / 级	耐冲击性 / kg·cm	韧性 / 次	备注
石墨	0	6		4	
	5	0	20	14	涂层
	10	0	19	12	硬度
	15	1	17	12	2H
	20	2	16	10	
TiO ₂	0	0	20	14	光亮,有针眼
	4	0	50	>10	亮,有针眼
	6	0	50	>10	亮,有针眼
	8	0	50	>10	亮,平整
	10	0	50	>10	亮,平滑
	12.5	1	50	>10	略暗,平滑
	15	2	50	9	暗,平滑

3.3 PPS/ PEK—C 复合涂层的耐温性

PPS 是一种自身耐高温的热塑性树脂,熔点为 280 ~ 290 °C,将复合涂层在高温下经加热处理后将发生氧化交联。图 3 为涂层在空气中氧化交联的红外光谱图。

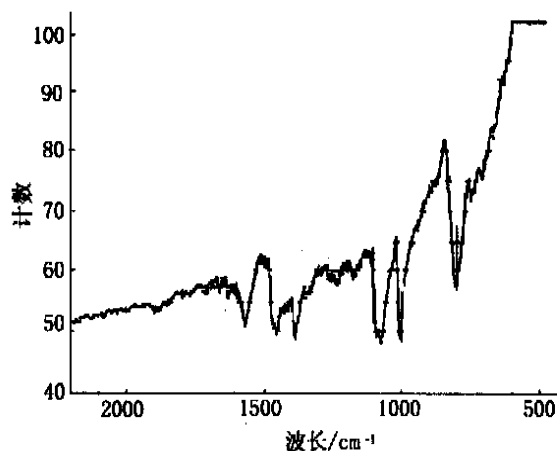
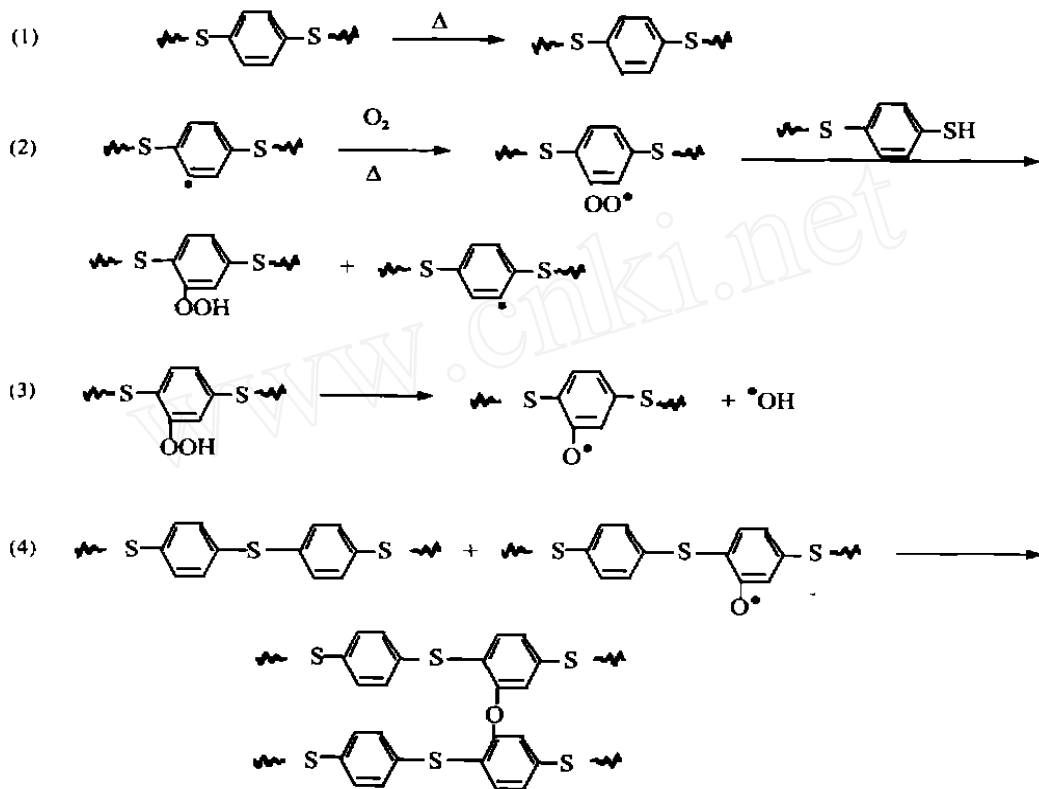


图3 涂层在空气中氧化交联的红外光谱图

Fig.3 IR spectrum of oxidation crosslink of the coating in the air

由图可发现 PPS/PEK—C 复合材料在空气中氧化交联后在 1242 cm^{-1} 出现芳香醚的特征吸收峰,

这说明空气中的 O_2 起了交联作用,其作用机理为:



PPS 复合涂层高温烧结后,树脂的交联程度增大,结晶度下降,耐温性提高。共混树脂中加入无机填料,涂层的耐温性也将有所提高。将烧结涂敷成型的试件,放入高温炉中于 300°C 下烘 4 h、8 h、16 h、20 h,以检测涂层成型后的耐温性能,实验结果均为外观光滑平整,附着为 1 级,耐冲击性能为 $50\text{ kg}\cdot\text{cm}$ 。以上结果表明,复合涂层在 300°C 条件下加热 20 h 性能无明显变化,说明涂层具有良好的耐温性能。据文献[4]报道,PPS 涂层在 260°C 下使用长达一周后方产生裂缝。

4 结论

(1) PPS 中加入增韧树脂 PEK—C 可提高复合涂层的拉伸强度和冲击强度。

(2) PPS/PEK—C 中加入无机填料可消除表面针孔、空穴,使涂膜平整、光滑,同时还可降低成本。

PPS/PEK—C 中加入 5% 的石墨、10% 的 TiO_2 时,涂层的综合性能较好。

(3) PPS 复合涂层经高温烧结处理后,由于 O_2 的存在发生了氧化交联,使分子量增大,结晶度下降,耐温性也提高。涂层经高温 300°C 、20 h 性能无明显变化。

参考文献

- 1 岑君石. 聚苯硫醚复合材料的性能研究. 塑料工业, 1989; (2): 29~33
- 2 马海华,李志章,袁训. 耐磨复合材料涂料研究与发展. 材料科学与工程, 1995; (2): 34~37
- 3 伍齐贤,严广刚,陈永荣. 聚苯硫醚共混改性. 高分子材料科学与工程, 1992(6): 1~7
- 4 川大 PPS 科研组. 聚苯硫醚—耐热防腐新材料. 国外化工, 1975; (5): 17~28

(编辑 任涛)