

间规聚苯乙烯/高抗冲聚苯乙烯共混物相容性研究^{*}

官习鹏¹ 周魏华² 诸 泉¹ 蒋文真¹ 麦堪成²

(1. 广州市合诚化学有限公司, 广州 510530; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 通过熔融共混挤出制备了间规聚苯乙烯/高抗冲聚苯乙烯(PS-*s*/PS-HI)共混物,通过差示扫描量热(DSC)仪、动态热机械分析(DMA)仪、扫描电子显微镜(SEM)考察了PS-*s*/PS-HI共混物的相容性。结果表明,PS-*s*/PS-HI共混物中PS-*s*与PS-HI中的PS相是相容的;DMA结果表明,PS-HI可提高PS-*s*的韧性,结晶PS-*s*使PS-HI橡胶相玻璃化转变温度提高,降低增韧效果。

关键词 间规聚苯乙烯 高抗冲聚苯乙烯 相容性

间规聚苯乙烯(PS-*s*)熔点高,密度低,耐水性和耐化学药品性良好,是具有广泛应用前景的新型工程塑料。由于其脆性大,冲击强度较低,限制了其应用。共混改性是提高其韧性的主要方法,共混物的相容性是决定共混物性能的主要因素之一。目前有关PS-*s*共混物已有较多研究^[1-3],然而有关PS-*s*与高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)共混物的研究报道较少。

PS-HI含有PS相和呈“海岛状”分布的橡胶相,具有比无规聚苯乙烯(PS-*a*)高的韧性和冲击强度。PS-HI中的无规苯乙烯相能与PS-*s*相容,橡胶相具有增韧作用,因而在不需要增容剂的条件下,可利用PS-HI对PS-*s*进行增韧改性,提高PS-*s*的冲击强度,扩大PS-*s*应用范围。笔者用熔融挤出方法制备了PS-*s*/PS-HI共混物,通过差示扫描量热(DSC)仪、动态热机械分析(DMA)仪及扫描电子显微镜(SEM)等研究了PS-*s*/PS-HI共混物的相容性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS-*s*: 分子量 $M_w = 2.3 \times 10^5$ g/mol, $M_w/M_n = 2.56$, 美国Dow公司;

PS-HI: MS 500, 日本Idemitsu公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: SJSH-Z-30型, 南京橡塑机械厂;

微型注塑机: WZM-1型, 吉林大学科教仪器厂;

DSC仪: TAMDC2910型, 美国TA公司;

DMA仪: TA/DMA2980型, 美国TA公司;

SEM: Hitachi-S-520型, 日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

将PS-*s*和PS-HI按一定比例共混,然后通过双螺杆挤出机进行熔融挤出,挤出温度为280℃,主机

转速100 r/min,喂料速度20 r/min。将挤出的共混物在294℃下熔融5 min,并在冰水中淬火得到无定型试样,再将无定型试样在真空烘箱中于80℃恒温退火不同时间(2 h和13 h),制得DSC测试用试样。

利用注塑机制得DMA测试用试样,熔融温度280℃,模具温度为200℃。然后再用0.13 μm砂纸打磨,试样尺寸为40 mm×10 mm×2 mm。

1.4 性能测试

(1) DSC表征

取4~6 mg试样,在N₂气氛下以10℃/min速率从50℃升温至300℃,得到相应的升温曲线。调制式DSC升温速率为3℃/min,振幅为0.5℃,周期为40 s,从40℃升温至150℃,得到 dC_p/dT 对 T 的曲线。

(2) DMA分析

试样采用单悬臂梁夹具,频率为1 Hz,振幅5 μm,从-120℃以3℃/min速率升温至150℃,得到储能模量、损耗模量、损耗角与温度的曲线。

(3) 结构形态观察

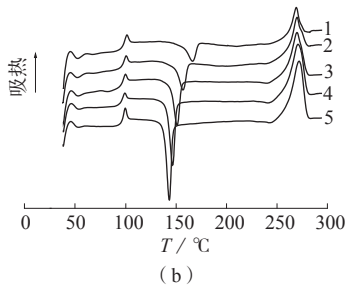
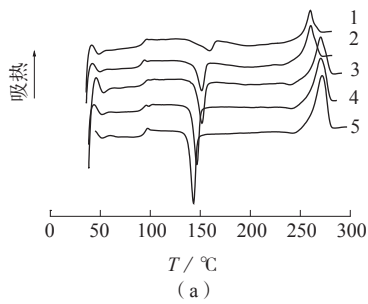
冲击试样断面喷金后用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PS-*s*/PS-HI共混物的物理老化行为

由于PS-*s*与PS-HI中的PS-*a*的玻璃化转变温度(T_g)较为接近,共混物出现单一的 T_g 不足以证明二者相容,因此对共混物试样进行老化处理,观察其热焓松弛行为。图1为80℃下,退火2 h和13 h的PS-*s*/PS-HI共混物的DSC升温曲线。由图1可以看出,退火时间为2 h时,玻璃化转变区出现了较小

^{*} 广东省教育部科技部产学研结合项目-基地建设专项(2009B090200025)、广东省中国科学院全面战略合作计划项目(2009B091300067)、广州市天河区科技计划项目(09G105)



PS-s与PS-HI的比例:
1—3 : 7; 2—5 : 5; 3—7 : 3; 4—9 : 1; 5—10 : 0
a—2 h; b—13 h

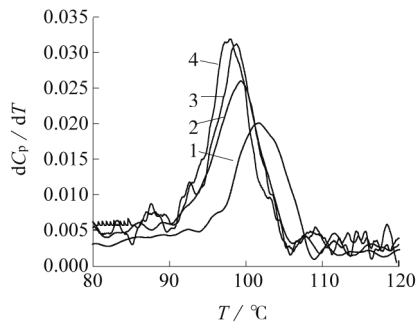
图1 PS-s/PS-HI 共混物的 DSC 升温曲线

的吸热峰;随着退火时间延长到 13 h, 吸热峰强度增强, 但只出现一个吸热峰。表明 PS-s 和 PS-HI 中的 PS 相相容。

在 PS-s/PS-a^[4] 和 PS-s/等规 PS (PS-i)^[5] 共混物中, 物理老化方法研究结果也表明不同组成 PS-s/PS-a 共混物均出现一个热焓松弛峰, 而 PS-s/PS-i 共混物出现两个热焓松弛峰。前者相容, 后者存在相分离。主要原因在于前者为无定形 PS, 后者为等规 PS。PS-s/PS-a 和 PS-s/PS-i 共混物的相容性应与分子链中苯环的排列位置有关。对于 PS-s/PS-HI 共混物, PS-HI 主要由 PS-a 和橡胶相组成, PS-s 与 PS-a 相容, 且橡胶相不影响 PS-a 与 PS-s 间相容性。因此, 认为 PS-s 与 PS-HI 相容。

然而, PS-HI 的存在对 PS-s 结晶有影响。从共混物中的 PS-s 冷结晶峰可见, 随着 PS-HI 含量增多, PS-s 冷结晶峰移向高温, 表明 PS-HI 阻碍了 PS-s 结晶。且 PS-s 形成结晶完善性低, 导致 PS-s 熔融峰温随 PS-HI 含量增多而降低。但在 80℃ 下退火 2 h 和 13 h。如 PS-s 和 PS-s : PS-HI = 3 : 7 共混物的冷结晶峰温差分别为 22.1、23.1℃, 表明退火时间对共混物的冷结晶行为无大影响^[6]。

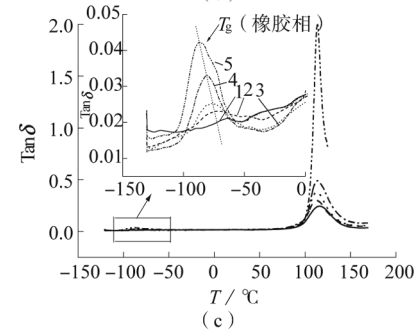
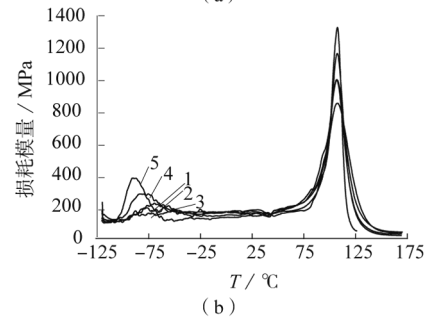
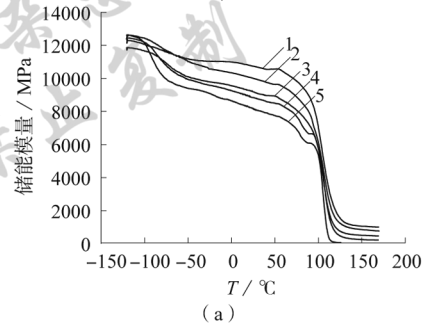
图 2 为 PS-s/PS-HI 共混物的 dC_p/dT 对 T 的关系曲线。由图 2 可以看出, 不同组分的 PS-s/PS-HI 共混物均出现一个对称性较好的玻璃化转变峰, 也证实了 PS-s 与 PS-HI 中的 PS 相相容。



PS-s与PS-HI的比例:1—3 : 7; 2—5 : 5; 3—7 : 3; 4—9 : 1
图2 PS-s/PS-HI 共混物的 dC_p/dT 对 T 的曲线

2.2 PS-s/PS-HI 共混物的动态力学行为

图 3 为 PS-s/PS-HI 共混物经 280℃ 熔融注射试样的 DMA 曲线。从图 3a 可以看出, 随着温度升高, PS-s 与共混物的储能模量下降, 在 -90℃ 和 100℃ 附近下降的幅度较大, 这与共混物发生玻璃化转变有关。温度低于 -90℃ 时, PS-s 和共混物的储能模



PS-s与PS-HI的比例:
1—10 : 0; 2—7 : 3; 3—5 : 5; 4—3 : 7; 5—0 : 10
a—储能模量 - 温度; b—损耗模量 - 温度; c—损耗角 - 温度

图3 PS-s/PS-HI 共混物 DMA 曲线

量较为接近;温度高于-90℃,共混物的储能模量明显下降,而且PS-HI含量越高,共混物的储能模量越低。-90℃时储能模量下降是由于PS-HI中橡胶相的玻璃化转变。当温度提高至100℃左右时,PS-s及其共混物的储能模量又发生急剧下降,这是由于PS相发生了玻璃化转变。在更高的温度区域,PS-s试样的储能模量随PS-HI含量增加而逐渐下降,其与橡胶相增多和PS-s完善性较低有关。

由图3b可以看出,在整个温度范围内存在两个损耗模量峰,低温损耗峰对应PS-HI中橡胶相的玻璃化转变,高温损耗峰对应PS的玻璃化转变。低温损耗峰温随PS-HI含量减少而提高,且强度也减弱,高温损耗峰温变化不大,强度也随着PS-HI含量减少而降低。聚合物共混物中各相之间的相互作用是通过损耗峰的位置以及面积变化来确定。由图3c可以看出,共混物出现两个损耗峰。高温损耗峰位于100~140℃,归结为PS的玻璃化转变。虽然PS-s和PS-HI中的PS-a都在此温度范围内出现损耗峰,但PS-a损耗峰强度明显高于PS-s。低温损耗峰位于-100~-60℃,这归因于PS-HI中橡胶相的玻璃化转变。损耗峰强度和面积随PS-HI含量增加而增加,与橡胶含量增加有关。

表1为不同共混物(结晶及无定型PS-s/PS-HI)中PS-HI的橡胶相 T_g 及共混物在25℃时的储能模量。

表1 不同共混物(结晶及无定型PS-s/PS-HI)中PS-HI的橡胶相 T_g 及共混物的储能模量(25℃)

项 目	PS-s : PS-HI				
	10 : 0	7 : 3	5 : 5	3 : 7	0 : 10
$T_g / ^\circ\text{C}$ (结晶)		-70.5	-71.4	-83.7	-88.4
$T_g / ^\circ\text{C}$ (无定型)		-89.5	-91.2	-88.8	-91.5
$E_c^{1)} / \text{GPa}$	10.74	10.01	9.20	8.84	8.16
$E_a^{2)} / \text{GPa}$	2.91	2.65	2.23	1.91	1.81

注:1) 结晶共混物储能模量;2) 无定型共混物储能模量。

从图3和表1可见,PS-HI中橡胶相损耗峰的峰温受PS-s影响,PS-HI中橡胶相的 T_g 约为-87℃,而PS-s:PS-HI=3:7,5:5,7:3共混物中橡胶相的 T_g 分别为-83.7、-71.4、-70.5℃。PS-s:PS-HI=7:3共混物中橡胶相的 T_g 比PS-HI的提高了16.5℃,表明结晶PS-s可以限制PS-HI中橡胶相链段的运动。

高聚物的 T_g 反映高分子链的柔顺性, T_g 提高表明分子链柔顺性降低。PS-HI中橡胶相主要成分为聚丁二烯,含有双键的聚丁二烯在热作用下可能发

生交联,降低链的柔顺性,提高 T_g 。但共混物中橡胶相的 T_g 随着PS-s增加而提高。因此,认为结晶PS-s限制了橡胶相链段运动是提高橡胶相 T_g 的主要原因。

2.3 PS-s及其共混物的断裂形貌

图4为PS-s及其共混物冲击试样断面放大300倍后的SEM照片。由图4可以看出,纯PS-s断口呈现很规整的“鱼鳞”状(放射状)条纹,为典型脆性断裂。由图4b可见,尽管断口裂纹清晰可见,但断口放射状条纹较少,且高低相差较大,拔丝现象明显,裂纹分布没有PS-s的规整。PS-s:PS-HI=5:5共混物的断口表面的拔丝现象更为明显。表明随着PS-HI含量增加,共混物具有韧性断裂的特征。从共混物的断口形态看不到第二相的粒子存在,也表明PS-s与PS-HI具有较好的相容性。

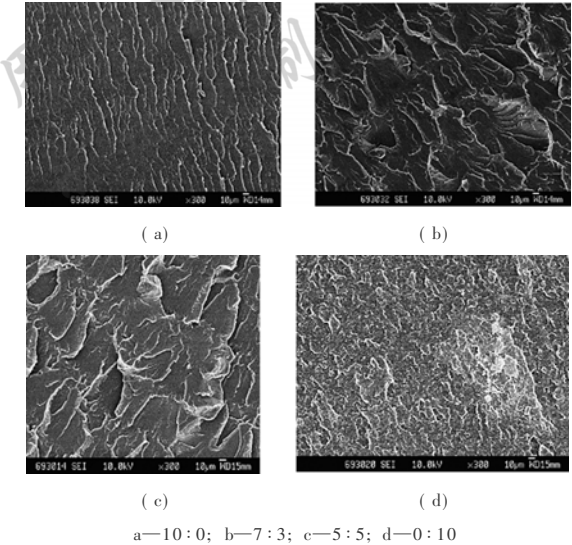


图4 PS-s/PS-HI共混物冲击试样断面放大300倍时的SEM照片

3 结论

(1) DSC、DMA和SEM实验结果表明PS-s与PS-HI中的PS相容;共混物储能模量随着PS-HI含量增加而降低;

(2) PS-HI的存在阻碍PS-s冷结晶和较低结晶完善性,结晶PS-s限制PS-HI橡胶相的链段运动,提高其 T_g ;

(3) 随着PS-HI含量的增加,共混物出现韧性断裂特征,但观察不到第二相粒子。

参考文献

[1] Choi W M, Park O O, Lim J G. Effect of diblock copolymers on morphology and mechanical properties for syndiotactic polystyrene/ethylene-propylene copolymer blends [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 91 (6) : 3 618 - 3 626.

- [2] Chen Bin, Tang Tao, Li Xiliang, et al. Morphology tensile strength and thermal behavior of isotactic polypropylene/syndiotactic polystyrene blends compatibilized by SEBS copolymers[J]. Polymer J, 2004, 36(4): 284-293.
- [3] Zhang Xuequan, Son Younggon. Effect of maleated syndiotactic polystyrene on the morphology, mechanical properties and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene/polyamide 6 blends [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(9): 2502-2506.
- [4] Woo E M, Lee M L, Sun Y S. Interactions between polystyrenes of different tacticities and thermal evidence for miscibility[J]. Polymer, 2000, 41(3): 883-890.
- [5] Wang Chi, Lin Changchun, Tseng L C. Miscibility, crystallization and morphologies of syndiotactic polystyrene blends with isotactic polystyrene and with atactic polystyrene[J]. Polymer, 2006, 47(1): 390-402.
- [6] 麦堪成, 曾汉民, 章明秋. 物理老化对 PEK-C、PES-C 及其复合材料的玻璃化转变热焓松弛特征的影响[J]. 高分子学报, 1993(1): 53-59.

COMPATIBILIZATION OF SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE/HIGHLY-IMPACT POLYSTYRENE BLENDS

Guan Xipeng¹, Zhou Weihua², Zhu Quan¹, Jiang Wenzhen¹, Mai Kancheng²

(1. Guangzhou Honsea Chemistry Co. Ltd., Guangzhou 510530, China

2. Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT Syndiotactic polystyrene/highly-impact polystyrene (PS-s/PS-HI) blends were prepared by a twin-screw extruder. The compatibilization between syndiotactic polystyrene and highly-impact polystyrene was studied by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic thermomechanical analysis (DMA), and scanning electron microscope (SEM). Results of DSC and SEM analysis showed that PS-s was compatible with polystyrene phase in PS-HI. The DMA analysis indicated that the incorporation of PS-HI facilitated the improvement of the toughness of PS-s. However, the crystallization of PS-s restricted the segment movement of rubber phase of PS-HI, leading to the increase of glass transition temperature of rubber phase of PS-HI, as well as the decrease of the toughening effect of PS-HI.

KEYWORDS syndiotactic polystyrene, highly-impact polystyrene, compatibilization

独石化高 MFR 聚丙烯专用料抢手

由独山子石化公司开发并在百万吨乙烯工程聚丙烯 (PP) 装置实现工业化生产的新产品——高熔体流动速率 (MFR) 抗冲共聚 PP 专用料 K9928 产品, 自 2010 年 9 月投产以来所生产的 4 万余吨产品进入市场后十分抢手。该产品具有优异的综合性能, 其突出的冲击强度可满足洗衣机内桶、涡轮、外壳、底座等所有塑料部件的性能要求。(色网)

复合材料烟囱减少维护费用

两个安装在美国新泽西州坎登县废水处理厂的复合材料烟囱显著减少了成本, 且在未来很多年省去维护费用。

这两个直径 2.4 m、高度 22 m 的烟囱由气味控制专业厂商 Bay 产品公司设计、制造和安装。该公司使用耐腐蚀和阻燃的 Vipel K022 型双酚 A 环氧乙烯基酯树脂 (AOC 公司出品) 和玻璃纤维无捻粗纱, 采用缠绕法成型。

这些烟囱设计排风量为 3400 m³/min。该系统的 2.51 m 直径复合材料风管 (缠绕成型) 和复合材料盖和闸板 (敞模成型) 都用 Vipel K022 乙烯基酯树脂制成。

Vipel K022 树脂可耐受 pH 值低至 2 的高酸性作业环境。另外, 加上极少量的协同添加剂, 该树脂还达到了 ASTM E84 标准 1 级防火焰蔓延和防烟要求。

为达到烟囱独自直立 (无拉索) 的要求, 烟囱的筒壁厚度要超过 25.4 cm。制造这样厚的复合材料时可能会因为树脂固化时的过度放热而影响制品的整体性, 因此控制放热量是使用 AOC 公司树脂的另一好处。AOC 与 Bay 产品公司

合作研究一种树脂配方, 使其放热量下降, 直至树脂完全固化。(中聚网)

美奎宣布推出一台具有创新设计的中等容量重力计量式混料机

美奎产品有限公司于 2011 年 1 月 3 日宣布推出一台具有创新设计的中等容量重力计量式混料机, 该混料机可减少低产能塑料生产厂的停产时间并且更加简单易用, 从而满足许多注塑成型与挤出厂商的需求。

美奎产品有限公司销售经理介绍, WSB 260R4 非常适用于经常更换产品或颜色的加工商, 因为他们可快速清空与填装可拆卸料斗, 甚至备用预先装载的同类料, 从而将换色时间减少至更换料时所需的几秒钟。(中聚网)

祝贺中国塑协会员单位负责起草的两项国家标准的制订计划获得国标委批准

国家标准委员会于近日发布了《关于下达 2010 年国家标准制修订计划的通知》(以下简称通知)。通知指出 2010 年国家标准制定计划为 1195 项。其中, 《吹塑薄膜用改性聚酯类生物分解塑料》与《塑料 聚苯乙烯再生改性专用料》两项为金发科技负责起草。据全国塑料标准化技术委员会改性塑料分技术委员会秘书长介绍, 在大幅缩减国家标准制定计划数量的大背景下, 两项国家标准制定计划落户金发科技, 实属来之不易。他欢迎中国塑协广大会员参与这两项国家标准的制订工作。(袁绍彦)