

蒙脱土对 sPS/PET 复合材料性能的影响

王进^{1,2} 祝方明² 黎华明² 林尚安²

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司技术中心, 株洲 412007; 2. 中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 以蒙脱土(MMT)为增强剂、磺化间规聚苯乙烯锌盐(SsPS-Zn)为增容剂来改性间规聚苯乙烯(sPS)/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)复合材料,复合材料的综合力学性能和耐热性较未填充 MMT 时显著提高。当 MMT 用量为 2 份时,复合材料的冲击强度达到最大值 14.7 kJ/m^2 ,约是纯 sPS 的 3.5 倍,约是未加入 MMT 时的 1.5 倍,而拉伸强度和弯曲强度同时也相应提高了约 30 MPa。材料发生较大形变的终止温度比未加入 MMT 时提高了 20°C 以上,形变量减小,起始粘流温度提高了 10°C 以上。动态热机械分析结果表明,加入 MMT 后复合材料的玻璃化转变温度提高。

关键词 间规聚苯乙烯 聚对苯二甲酸乙二酯 磺化间规聚苯乙烯锌盐 蒙脱土 复合材料

蒙脱土(MMT)是一种层状结构的硅酸盐,在聚合物/MMT 复合材料中,MMT 片层都是以扁平形态分散。因此,与普通玻纤一维增强剂相比,MMT 增强剂具有多维性,增强效果更显著,且 MMT 用量较少,材料的质量轻,价格低廉,成为最常用的增强填料之一。另外,由于层状 MMT 的夹层是一种受限体系,聚合物分子被限制束缚在其中,分子链的转动、平动及链段的运动受到了极大的阻滞,所以往往聚合物/MMT 复合材料的玻璃化转变温度及热分解温度得到大大提高。这些性能的提高将使这类材料在汽车、飞机、电子、建材、化工及其它新技术领域中获得广泛的应用。

间规聚苯乙烯(sPS)是一种新型的结晶性塑料,具有强度高、耐热性好、耐化学药品性优良等特点,因而进一步提高其综合力学性能,尤其是抗冲击性,对于拓展其应用领域具有重要意义。目前报道的 sPS 复合材料多为玻纤填充材料,但由于玻纤的分散性差,导致加工困难。

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种结晶性通用工程塑料,具有优良的抗蠕变、耐疲劳、耐磨损等性能,强度和熔点较高。但极性的 PET 与非极性的 sPS 的晶相相容性较差,故笔者以经改性处理的 MMT 为增强剂、磺化间规聚苯乙烯锌盐(SsPS-Zn)为增容剂来改性 sPS/PET 复合材料。在前期研究的基础上,固定 sPS/PET/SsPS-Zn 的质量比为 85/15/2,考察 MMT 对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

sPS:采用新型茂钛催化剂通过本体聚合法合成^[1],分子量 32×10^4 ,间规度超过 95%,熔点约 270°C ,使用前需在 70°C 下真空干燥,由中山大学和

上海石油化工研究院合作提供;

SsPS-Zn:用乙酰磺酸为磺化剂合成^[2~4],磺化度 5.45%,自制;

PET:8065,含水分 0.4%,黄色指数 3,特性粘度 0.65 dL/g ,汕头海洋(集团)公司聚酯切片厂;

MMT:化学纯,pH(25°C) 8~10.5,粒径小于 $75 \mu\text{m}$,100 g 阳离子交换容量为 96 mmol,上海试剂四厂;

11-氨基酸:重均分子量 201.31,美国 Acrosorganics 公司;

抗氧剂:1010,天津市晨光化工有限公司。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪:XSS-300 型,上海轻机模具厂;

注模机:WZM-1 型,吉林大学科教仪器厂;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,承德市试验机总厂;

电子拉力试验机:LD-M 型,日本岛津制作所;

拉力试验机:LJ-500 型,广州材料试验机厂;

动态粘弹谱仪:DDV II-EA 型,日本 Rheovibron 公司。

1.3 试样制备

将 PET、抗氧剂及 11-氨基酸插层处理的 MMT 加入转矩流变仪,在 230°C 共混 5 min,控制转速 32 r/min ,然后迅速升温至 250°C ,再加入 sPS 和 SsPS-Zn 共混 5 min。用注模机压制成试样。

1.4 测试与表征

冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

三点弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试,作用速率 50 mm/min ,跨度 30 mm ;

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率 50 mm/min;

静态热机械分析(TMA) 测试压力 9.8 N, 升温速率 5℃/min, 温度范围 20 ~280℃;

动态热机械分析(DMA) 测试频率 3 Hz, 振幅 3 μm, 升温速率 5℃/min, 温度范围 0 ~200℃。

2 结果与讨论

2.1 MMT 对复合材料力学性能的影响

表 1 列出不同 MMT 用量时复合材料的力学性能。

表 1 复合材料的力学性能			
MMT 用量 /份	冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa
0	10.6	39.1	41.7
2	14.7	66.7	77.9
4	12.6	72.0	63.6
6	10.8	62.7	64.7
8	9.6	63.3	62.9
10	9.2	56.2	64.1

注: 纯 sPS 冲击强度为 4.1 kJ/m², 拉伸强度为 33.6 MPa, 弯曲强度为 42.8 MPa。

由表 1 可见, 加入 MMT 后, 复合材料的综合力学性能均提高, 并且随 MMT 用量的增加, 各力学性能均是先升后降。加入 2 份 MMT 时, 复合材料的综合力学性能较好, 冲击强度达到最大值 14.7 kJ/m², 约是未加入 MMT 时的 1.5 倍, 约是纯 sPS 的 3.5 倍; 拉伸强度也相应提高, 为 66.7 MPa, 弯曲强度也达到最大值 77.9 MPa。这表明 MMT 用量较低时即可显著改善复合材料的力学性能。当 MMT 的用量为 4 份时, 复合材料的拉伸强度达到最大值 72.0 MPa, 此时的冲击强度和弯曲强度也较高。MMT 用量超过 4 份后, 综合力学性能下降。

复合材料中无机粒子的尺寸大小及分布、两相的界面粘结强度和粒子自身的形态结构都会影响其力学性能。在一定的粒子尺寸范围内, 小粒子易于引发银纹, 而较大粒子由于体积大而更易于终止银纹, 但粒子尺寸进一步增大时, 不易引发银纹而成为应力集中点。由于通常的无机粒子与聚合物之间的相容性较差, 并且无机粒子尺寸较大, 所以复合材料的抗冲击性能较差^[5, 6]。而 MMT 可以片层形式分散, 其比表面积非常大, 单靠表面的物理化学吸附作用就可使其与聚合物间产生较大的结合力, 从而显著地改善材料的力学性能。另外由于 PET 与 MMT 之间存在很强的相互作用, 以及 MMT 片层在基体中纳米尺寸的分散, 都能提高复合材料的界面性能,

形成良好的界面粘结, 从而有利于复合材料力学性能的提高。但随用量的增加, MMT 的分散能力变差而易于聚集成为应力集中点, 导致冲击强度降低。

2.2 MMT 对复合材料耐热性的影响

图 1 为不同 MMT 用量时复合材料的 TMA 曲线, 图中 T₁、T₂、T₃ 和 T₄ 分别代表复合材料的第一个形变的起始温度、第二个形变的起始温度、发生较大形变的终止温度和起始粘流温度。表 2 列出图 1 的部分结果。

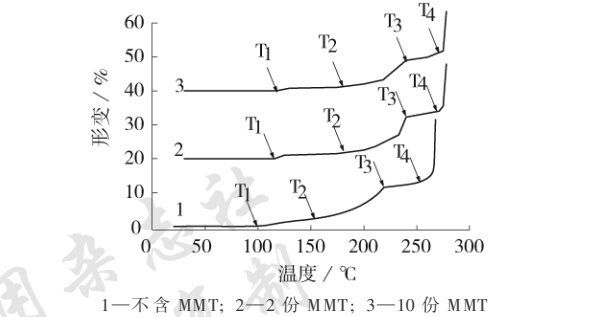


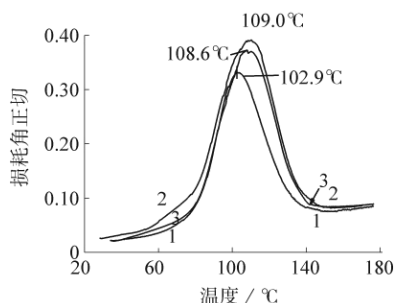
图 1 复合材料的 TMA 曲线

表 2 TMA 试验结果					
MMT 用量 /份	T ₁ /℃	T ₂ /℃	T ₃ /℃	T ₄ /℃	T ₂ ~T ₃ 间的形变 /%
0	99.2	155.3	219.3	255.4	10.3
2	115.7	180.0	240.4	268.8	10.1
10	117.2	182.5	242.4	270.3	8.6

由图 1 和表 2 可看出, 随温度升高, T₁ 和 T₂ 间出现低于 2% 的微小形变, 且 T₁ 随 MMT 用量的增加而升高。纯 sPS、PET 开始发生玻璃化转变的温度分别为 102.3℃、96.8℃, 故此温度区间为 sPS 和 PET 的玻璃化转变温度区, 相应的形变是由 sPS 和 PET 非晶区中分子链段的轻微运动引起的。另外由于二者都为结晶聚合物, 所以形变受结晶结构的限制较小。升高温度后, T₂ 和 T₃ 间出现约 10% 的形变, 且加入 MMT 后 T₂ 和 T₃ 显著高于未加入 MMT 的体系, 分别达到 180℃ 和 240℃, 体系耐热性提高。纯 PET 起始粘流温度 (T_{i-PET}) 约为 211.5℃, 所以 T₂ 和 T₃ 间的形变主要是由 PET 的结晶区开始熔融造成。由于体系中其它组分的存在, 使得 T₂ 低于 T_{i-PET}, 并且 211.5℃ 时体系没有进入粘流态。当温度高于 268℃ 达到起始粘流温度 T₄ 后, 体系进入粘流态, 纯 sPS 的起始粘流温度约 255.4℃, 可见 MMT 的加入提高了体系的加工温度。

2.3 MMT 对复合材料动态力学性能的影响

图 2 为不同 MMT 用量时复合材料的 DMA 谱图。



1—不含 MMT; 2—2 份 MMT; 3—10 份 MMT

图2 复合材料的 DMA 谱图

由图2可见,随 MMT 用量增加,体系的玻璃化转变温度提高,由未加 MMT 时的 102.9℃上升到加入 10 份 MMT 时的 109.0℃,半峰宽却较未加入 MMT 时增大,但基本不受用量的影响,表明 sPS 与 PET 之间的相容性降低。这是由于 MMT 的加入使体系中的分子链段运动困难,导致玻璃化转变温度升高。并且阻碍了各组分之间的相互作用,而使组分间的相容性降低。

3 结论

以 MMT 为增韧剂、SsPS-Zn 为增容剂来改性 sPS/PET 复合材料,复合材料的综合力学性能和耐热性较未加入 MMT 时显著提高。当 MMT 用量为 2

份时,复合材料的冲击强度达到最大值 14.7 kJ/m²,约是纯 sPS 的 3.5 倍,约是未加入 MMT 时的 1.5 倍,而拉伸强度和弯曲强度同时也相应提高了约 30 MPa。加入 MMT 后,复合材料发生较大形变的终止温度比未填充体系提高了 20℃ 以上,形变量减小,起始粘流温度提高了 10℃ 以上,玻璃化转变温度也有所提高。

参考文献

- 1 祝方明,林尚安.茂金属催化剂合成间规聚苯乙烯.高等学校化学学报,1997,18(12):2 065
- 2 王进,祝方明,黎华明,等.磺化聚苯乙烯的表征.高分子学报,2001(2):250
- 3 Wang Jin, Zhu Fangming, Li Huaming, et al. Study on lightly sulfonated syndiotactic polystyrene ionomers. Chinese Journal of Polymer Science, 2001(3):269
- 4 Li Huaming, Liu Jincheng, Zhu Fangming, et al. Synthesis and physical properties of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomers. Polymer International, 2001,50:1
- 5 Wang Yizhong, Wu Baohua, Yu Dingsheng. Study on PS/MMT intercalated composite. China Synthetic Resin and Plastics, 2000,17(2):22
- 6 Zhang Guoyao, Yi Guozhen, Wu Liheng, et al. Synthesis and properties of PET-clay nano-composite. Acta Polymerica Sinica, 1999,3:309

EFFECT OF MMT ON PROPERTIES OF sPS/PET COMPOSITE

Wang Jin^{1,2}, Zhu Fangming², Li Huaming², Lin Shang'an²

(1. Center of Technology, Zhuzhou Times New Material Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China;

2. Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT The syndiotactic polystyrene (sPS) / polyethylene terephthalate (PET) composite was modified with montmorillonite (MMT) as reinforcing agent and zinc salt of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomer as compatibilizer. The results showed that the mechanical properties and thermal resistance of the new composite was better than those of composite without MMT. When the content of MMT was 2 phr, the impact strength reached the maximum of 14.7 kJ/m², which was about 3.5 times of that of pure sPS and was 1.5 times of that of alloy without MMT. The tensile strength and flexural strength increased about 30 MPa accordingly. TMA results showed that the terminated large deformation temperature of the composite increased over 20℃ compared with that of alloy without MMT and the deformation degree decreased. The initial flowing temperature increased over 10℃. DMA results showed that the glass transition temperature of the composite increased by adding MMT.

KEYWORDS syndiotactic polystyrene, polyethylene terephthalate, zinc salt of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomer, montmorillonite, composite

荷兰 DSM 公司研发 PBT 汽车灯框

Lighting and Coco Werk 公司与荷兰 DSM 工程塑料公司近日密切合作开发出奥迪 A3 型轿车头灯框,材料采用了 DSM 公司为此专门开发的牌号为 Arnite TV4 220 的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。

奥迪车一般采用塑料车前灯框,但要求表面质量必须达到 A 级,颜色则要与周围部件匹配。DSM 公司开发的 Arnite

TV4 220 PBT 是金属灰色粒料,含 10% 玻纤,可耐温 160℃。DSM 公司的先进配方和配色技术使其加工的部件达到了制品要求的综合性能,包括具有耐高温、高强度、高刚性、尺寸稳定和抗蠕变等特性。这种专用料加工性良好,制品表面质量好,可见熔合纹少,良好的流动性使其适于制造复杂形状的车前灯框,成型时间短,并可与大部分塑料着色剂、其它助剂和填料配混,使用方便。(毅佳)