

新型 *s*PS/PET/*Ss*PS-Zn 工程塑料合金的研究*

王进^{1,2} 祝方明² 黎华明² 林尚安^{2**}

(¹株洲时代橡塑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 熔融共混法制备了新型综合性能较好的间规聚苯乙烯(*s*PS)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/磺化间规聚苯乙烯锌盐(*Ss*PS-Zn)工程塑料合金,研究了合金结构与性能之间的关系.加入 *Ss*PS-Zn 后,合金的力学性能先提高而后下降,当 *s*PS/PET/*Ss*PS-Zn 为 85/15/2(质量比)时,合金的综合力学性能较好,冲击强度达到 10.6 kJ/m²,为纯 *s*PS 的 2.5 倍;加入 *Ss*PS-Zn 后,合金的耐热性提高;合金中 *s*PS 的熔点与纯 *s*PS 相同,而初始结晶温度和达到最大结晶速度时的温度均高于纯 *s*PS,且基本不受 *Ss*PS-Zn 用量的影响.PET 的熔点、初始结晶温度、达到最大结晶速率时的温度和结晶度均随 *Ss*PS-Zn 用量的增加而逐渐降低;DMA 结果中所有合金均只呈现一个 T_g ,并且加入 *Ss*PS-Zn 后, T_g 和半峰宽都逐渐提高,常温下的储能模量在其用量为 2 份时达到最大值;SEM 观察到加入 2 份 *Ss*PS-Zn 后, PET 分散相的尺寸明显减小,继续增加其用量, PET 分散相的尺寸反而有所增大和不均匀,并且合金的冲击断面由显著的层状结构转为相对平整.

关键词 间规聚苯乙烯(*s*PS), 磺化间规聚苯乙烯锌盐(*Ss*PS-Zn), 增容, 初始结晶温度

间规聚苯乙烯(*s*PS)是一种采用新型茂金属催化剂合成的结晶型工程塑料,具有结晶速度快、结晶性能好、耐溶剂性好等优点,尤其是在高温下仍具有较高的强度(熔点高达 270 ℃,维卡软化点高达 254 ℃),可望代替现行的工程塑料,应用前景极为广阔^[1-4].但其综合力学性能,尤其是冲击强度还需进一步提高.

在聚合物合金的制备中,各组元间的相容性是决定聚合物合金性能的关键,为此经常需要在共混体系中加入相容剂,以使不相容的聚合物体系增强界面亲和力,降低界面张力,获得相容或部分相容和结构形态稳定的聚合物合金.由于离聚体中离子基团的存在可使异种高分子间产生特殊相互作用,尤其是过渡金属离子具有较高的阳离子极化能力和络合作用,从而可改善组元间的相容性,故近年来引起广泛的重视^[5]. Eisenberg 等^[6]研究了磺化无规聚苯乙烯(*Sa*PS)离聚体和 PA6 合金的性能及相容性,发现磺酸基中的金属离子和酰胺基中的氮原子之间存在配位络合作用,并且锌离子的配位络合作用最强. *s*PS 与 *a*PS 具有相同的化学结构,因此磺化间规聚苯乙烯离聚体和一些极性聚合物之间也可能存在一定的相互作用,从而有利于相容性的提高.

结晶型聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种通

用的工程塑料,具有高的热变形温度和良好的力学性能,但由于与 *s*PS 的相容性较差,故 *s*PS/PET 合金的冲击强度仍很低.本文拟采用磺化间规聚苯乙烯锌盐离聚体(*Ss*PS-Zn)为界面相容剂,研究了 *s*PS/PET/*Ss*PS-Zn 合金的力学性能、耐热性和形态结构等.

1 实验部分

1.1 原料

*s*PS 由本实验室采用新型茂金属催化剂进行苯乙烯的本体聚合法合成^[7],间规度为 95.2 mol%,分子量为 32×10^4 ,熔点为 270 ℃干燥后进行共混;*Ss*PS-Zn 由本实验室先乙酰磺酸为磺化剂合成出酸型的间规聚苯乙烯^[8],再加入醋酸锌反应 72 h 后得到^[9,10].其磺化度(*n* 值)经酸碱滴定法和元素分析法得到相同确定,本文采用的 *Ss*PS-Zn-*n* 的磺化度为 $n = 5.45 \text{ mol}\%$;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET):汕头海洋(集团)公司聚酯切片厂,牌号 8065,水(%):0.4,黄色指数:3,特性粘度:0.65 dL·g⁻¹.

1.2 样品制备

合金均通过上海轻机模具厂生产的 XSS-300 转矩流变仪熔融混合,控制共混温度 290 ℃,转速 32 r/min,共混时间 5 min,为防止氧化加入抗氧剂

* 2001-06-14 收稿,2001-07-28 修稿;国家高等学校博士点资助项目; ** 通讯联系人

1010,文中 sPS/PET 的质量比均为 85/15,并加入不同质量份数的增容剂 SsPS-Zn 进行共混.

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能 无缺口冲击强度采用德国 VEB Werkstoffprufmaschinen Leipzig 悬臂式冲击、弯曲实验机,三点弯曲强度采用日本岛金生产的 LX-M 型电子拉力机,作用速度为 50 mm/min,跨度为 15 mm,拉伸强度采用广州材料试验机厂生产的 LJ-500 型拉力试验机,拉伸速度为 50 mm/min.

1.3.2 温度-形变曲线(TMA 分析) 采用日本 RHEOVIBRON DDVII-EA 型动态粘弹谱仪,测试压力 9.8 N,升温速率 5 K/min,温度范围 30 ~ 280℃.

1.3.3 DSC 分析 采用 Perkin-Elmer DSC7 型 DSC 仪,试样经室温下退火后以 10 K/min 速率升温至 290℃,保温 10 min,然后以 10 K/min 的速率降温至 30℃.

1.3.4 动态力学分析(DMA) 采用日本 RHEOVIBRON DDVII-EA 型动态粘弹谱仪,测试频率 3 Hz,振幅 3 μA,升温速率 5 K/min,温度范围 0 ~ 200℃.

1.3.5 亚微观相态观察(SEM) 采用日本 HITACHI S-570 型扫描电子显微镜,材料室温下冲

击断面喷金处理后观察材料的脆韧转变.

2 结果与讨论

2.1 sPS/PET/SsPS-Zn 合金的力学性能

表 1 为 sPS(85)/PET(15)/SsPS-Zn 合金的力学性能结果.由表可见,加入 SsPS-Zn 后,合金的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度均先提高后下降,在用量为 2 份时,同时达到峰值,分别为 10.6 kJ/m²、39.1 MPa 和 41.7 MPa,其冲击强度为纯 sPS 的 2.5 倍.

刚性聚合物增韧刚性聚合物的充分条件是刚性粒子与基体有良好的界面粘结,刚性粒子的大小和浓度适当,这样外界冲击能在刚性粒子发生屈服形变之前,通过刚性粒子传递给基体引起形变而耗散^[11].由于 SsPS-Zn 离聚体与 PET 极性基团之间的特殊相互作用,改善了各组分的相容性,抑制了能够导致断裂的有害裂缝的形成,从而达到刚性增韧.随离聚体用量的增加,可能由于其自身分子链间离子基团的作用力较大而开始集聚成多重离子对或离聚体自聚体,导致增容作用下降,使合金的冲击强度急剧劣化.

Table 1 Mechanical properties of sPS (85) /PET (15) /SsPS-Zn polymer alloys

sPS/PET/SsPS-Zn (wt)	Unnotched izod impact strength (kJ/m ²)	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Storage modulus (GPa) *
85/15/0	5.1	29.2	37.8	10.6
85/15/2	10.6	39.1	41.7	21.2
85/15/4	9.2	37.4	41.9	16.3
85/15/6	5.4	30.5	37.1	12.9
85/15/8	4.4	28.5	34.2	10.6
100/0/0	4.0	33.6	42.8	18.9

* Measured by DMA at room temperature

2.2 TMA 分析

图 1 为各组分纯料和不同 SsPS-Zn 用量的 sPS/PET/SsPS-Zn 合金的 TMA 曲线,其结果列于表 2 中.由图可见,随温度的升高,在 T₁ 和 T₂ 之间,合金出现了一个微小的形变,其形变量低于 2%.由于纯 sPS、PET 开始发生玻璃化转变的温度分别为 T_{g,sPS} = 102.3℃,T_{g,PET} = 96.8℃,所以此温度区间为 sPS 和 PET 的玻璃化转变温度,T₁ 为合金起始玻璃化转变温度,相应的形变是由 sPS 和 PET 非晶区中分子链段的开始轻微运动引起的.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而较小.随温度的进一步升高,合金在 T₂ 和 T₃ 间出现了约 10% ~ 20% 的形变,加

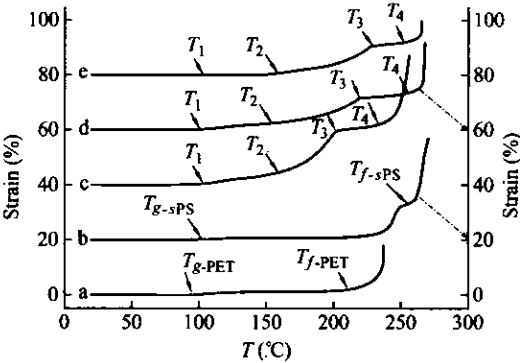


Fig. 1 TMA curves of sPS(85)/PET(15)/SsPS-Zn polymer alloys
a) PET; b) sPS; c), d), e) sPS/PET/SsPS-Zn:85/15/0(2,6)

入 SsPS-Zn 后,合金的 T_2 有所降低,而 T_3 提高,形变减小.由图可知, T_2 和 T_3 分别为合金发生较大形变的起始和终止温度,由于纯 PET 开始粘流的温度 ($T_{f,PET}$) 约为 211.5℃,所以合金在该温度区间的形变主要是由于 PET 组分的结晶区开始熔融造成.由于体系中含有 sPS 和 SsPS-Zn 组分,使得温度 T_2 低于纯 PET 的起始粘流温度 $T_{f,PET}$,并且合金没有进入粘流态.另外,随 SsPS-Zn 用量

的增加, T_2 和 T_3 逐渐提高,形变逐渐减小,并且合金的 T_2 都高于 155℃,所以合金具有较好的耐热性.当温度高于 255℃ 达到起始粘流温度 T_4 后,sPS 的结晶区开始破坏(纯 sPS 的起始粘流温度 $T_{f,sPS}$ 约 255.4℃),从而合金进入了粘流态,该温度基本不受 SsPS-Zn 用量的影响,接近于纯 sPS 的 $T_{f,sPS}$.

Table 2 TMA results of sPS(85)/PET(15)/SsPS-Zn polymer alloys

sPS/PET/SsPS-Zn(wt)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	Strain between T_2 and T_3 (%)
100/0/0	102.3($T_{g,sPS}$)	--	--	255.4 ($T_{f,sPS}$)	--
0/100/0	96.8($T_{g,PET}$)	--	--	211.5 ($T_{f,PET}$)	--
85/15/0	100.5	159.8	202.2	239.6	17.6
85/15/2	99.2	155.3	219.3	255.4	10.3
85/15/6	103.9	156.8	227.8	255.4	9.8

2.3 DSC 分析

图 2 和图 3 分别为 sPS/PET/SsPS-Zn 合金的熔融和结晶 DSC 曲线,图中较低的熔点和结晶温度归属于 PET,较高的归属于 sPS.由图可见,合金中两组分都各自存在明显的熔点及结晶温度,sPS/PET 合金中各组分的熔点、初始结晶温度及

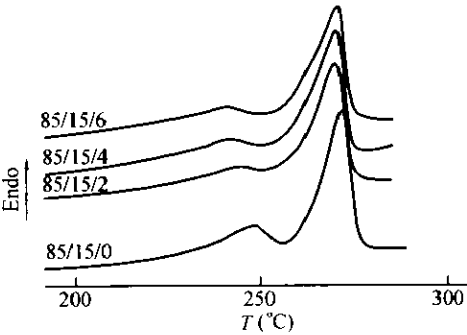


Fig. 2 DSC heating curves of sPS (85) /PET (15) /SsPS-Zn polymer alloys

达到最大结晶速度时的温度,分别与各自的纯料接近,表明 sPS 与 PET 是热力学不相容的两种聚合物.

表 3 更加详细的总结了各组分的熔融和结晶参数. sPS/PET/SsPS-Zn 合金中 sPS 的熔点 ($T_{m,sPS}$)与纯 sPS 的熔点(270.3℃)接近,并且不受 SsPS-Zn 用量的影响,表明 SsPS-Zn 不能进入和破坏 sPS 的晶区,故熔点不变.熔融焓($\Delta H_{m,sPS}$)随 SsPS-Zn 用量的增加而稍有下降.初始结晶温

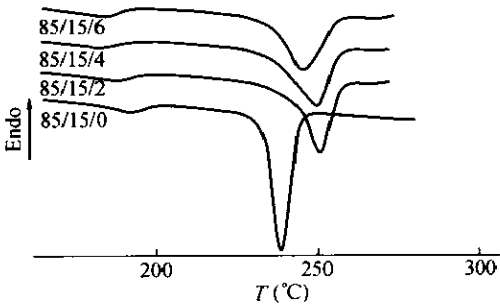


Fig. 3 DSC cooling curves of sPS (85) /PET (15) /SsPS-Zn polymer alloys

度 ($T_{o,sPS}$)和达到最大结晶速率时的温度 ($T_{p,sPS}$)却显著不同于纯 sPS,提高了 10℃ 以上,当加入 2 份 SsPS-Zn 时,分别由纯 sPS 的 242.3℃、238.6℃ 上升到 255.3℃、249.8℃,而后随其用量的进一步增加变化很小.离聚体由于离子聚集区域的有序性,可成为某些聚合物的结晶成核剂^[12].该体系中 SsPS-Zn 的加入足以降低 sPS 的结晶成核能,可使其在较高温度下结晶,故 $T_{o,sPS}$ 显著提高.由于结晶度受增容作用和成核作用同时控制,所以当增容作用占主导地位时,结晶度降低,反之提高.随 SsPS-Zn 用量的增加,增容作用逐渐降低,并且多重离子对或离聚体自聚的形成,不再使结晶成核点的浓度增加,也使结晶成核作用下降,故结晶度减小.

合金中 PET 的 $T_{m,PET}$ 、 $\Delta H_{m,PET}$ 、 $T_{o,PET}$ 和 $T_{p,PET}$ 随 SsPS-Zn 用量的增加而逐渐降低,表明 SsPS-Zn

Table 3 DSC values of sPS (85) /PET (15) /SsPS-Zn polymer alloys

sPS/PET/SsPS-Zn (wt)	T_g ($^{\circ}\text{C}$) [*]	T_{m-sPS} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{m-sPS} (J/g)	T_{p-sPS} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{o-sPS} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m-PET} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{m-PET} (J/g)	T_{p-PET} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{o-PET} ($^{\circ}\text{C}$)
85/15/0	120.6	271.2	24.2	238.3	242.9	247.7	28.3	191.3	198.6
85/15/2	102.9	269.4	21.8	249.8	255.4	243.4	13.6	185.9	195.0
85/15/4	104.4	269.8	23.4	248.7	254.9	240.2	9.6	178.3	190.8
85/15/6	109.0	270.0	23.1	243.9	254.1	240.2	8.0	181.1	191.0

^{*} Measured by DMA

的加入可破坏PET结晶的完善程度,并且随 SsPS-Zn 用量的增加破坏作用逐渐显著,结晶度减小,成核能力降低.这都与 SsPS-Zn 的自聚有关.由于体积较大的多重离子对或离子簇的形成,使分子链段的运动困难,更不易于有规堆积和排列,从而破坏了结晶能力.

2.4 sPS/PET/SsPS-Zn 合金中各组分之间相容性的研究

2.4.1 DMA 分析 图 4 为不同 SsPS-Zn 用量的 sPS (85) /PET (15) /SsPS-Zn 合金的动态粘弹谱,其结果列于表 3 中.由图可见,合金都只出现一个 T_g ,并且加入 2 份 SsPS-Zn 时, T_g 和半峰宽最小.

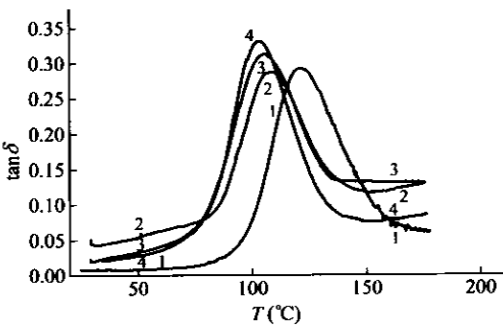
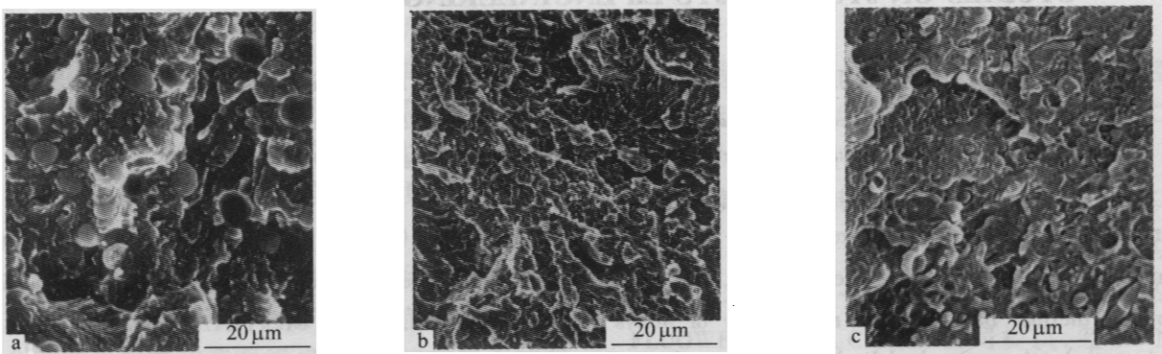


Fig. 4 DMA plot of sPS (85) /PET (15) /SsPS-Zn polymer alloys
1,2,3,4: sPS/PET/SsPS-Zn:85/15/0 (6, 4, 2)



sPS/PET:85/15 sPS/PET/SsPS-Zn:85/15/2 sPS/PET/SsPS-Zn:85/15/6
Fig. 5 SEM of impact fractured surfaces of sPS (85) /PET (15) /SsPS-Zn polymer alloys

峰宽的大小可反映合金中各组分间的相容性,峰宽越窄,各组分间的相容性越好. SsPS-Zn 由于其部分主链含有与 sPS 相同的重复单元,可与之相容;另外分子链上含有一定量极性的磺酸基团,其与 PET 的极性基团之间产生特殊的相互作用,而与 PET 相容,从而改善了 sPS 与 PET 的相容性.可能由于 SsPS-Zn 离聚体中 Zn^{2+} 的络合作用,自身离子聚集能力很强,远远高于碱金属离聚体和 SsPS-H,在用量较低的情况下便可过早的形成多重离子对或离子自聚体,而降低了增容作用.另外,多重离子对或离子自聚体相当于物理交联点,限制了分子链段的运动,而导致 T_g 升高.所

以 SsPS-Zn 离聚体只在较低用量下,本实验为 2 份时,才有较好的增容作用,用量过高反而不利于增容.

合金常温下的储能模量值列于表 1 中.加入 SsPS-Zn 后,合金常温下的储能模量先增大而后减小,也在加入 2 份时达到最大值,表明合金常温下的刚性先增大而后减小.

2.4.2 SEM 分析 图 5 为不同 SsPS-Zn 用量的合金室温下冲击断面 SEM 照片.由于 sPS/PET 的质量比为 85/15,所以照片中黑色的连续相为 sPS,白色较少的为 PET.不加入 SsPS-Zn 时,断面平整,PET 分散相呈尺寸较大的并且粒径分布不

均匀的球状,表面光洁,与基体之间存在一定的间隙,由于界面粘结力低,有的粒子脱落留下空洞,为明显的脆性断裂.当加入 2 份 S_sPS-Zn 时,试样断面呈现凹凸不平的鱼鳞状结构,并且 PET 分散相的表面模糊,有的不再为规整的球状,合金的韧

性明显增大,另外,分散相尺寸显著减小并且均匀,进一步表明加入 S_sPS-Zn 后可提高各组分之间的相容性.而当加入 6 份 S_sPS-Zn 时,试样断面的层状结构转变为相对平整,表明韧性明显降低.

REFERENCES

- 1 Vittoria N. Syndiotactic polystyrene. *Plast Eng A1 (Handbook of Thermopolymer)*. New York: Academic Press, 1997: 81 ~ 106
- 2 Tomotsu N, Ishihara N, Newman T H. *J Mol Catal A: Chem*, 1998, 128(1 ~ 3): 167 ~ 190
- 3 Bank D, Brentin R, Hus M. *Automot Eng Science*, 1998, 1224: 71 ~ 78
- 4 Xu G X. *Macromolecules*, 1998, 31(3): 586 ~ 591
- 5 Agarwal P K, Makowski H S, Lundberg R D. *Macromolecules*, 1980, (13): 1679 ~ 1681
- 6 Gao Z, Molnar A, Morin F G, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1992, 25: 6460 ~ 6465
- 7 Zhu F M(祝方明), Lin S A(林尚安). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1997, 18(12): 2065 ~ 2069
- 8 Wang J(王进), Zhu F M(祝方明), Li H M(黎华明), Lin S A(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (2): 250 ~ 253
- 9 Wang J(王进), Zhu F M(祝方明), Li H M(黎华明), Lin S A(林尚安). *Chinese Journal of Polymer Science*, 2001, (3): 269 ~ 276
- 10 Li H M(黎华明), Liu J C(刘金诚), Zhu F M(祝方明), Lin S A(林尚安). *Polymer International*, 2001, 50: 1 ~ 8
- 11 Wu P X(吴培熙), Zhang L C(张留城). *Polymer Modification for Blending(聚合物共混改性)*. Beijing(北京): Chinese Light Industry Publisher(中国轻工业出版社), 1996. 3
- 12 Liu Y X(刘右习), Huang Z D(黄政道), Zhang Y Y(张有勇), Li W(李伟). *Polymer Material Science and Technology(高分子材料科学与工程)*, 1998, 14(2): 67 ~ 70

STUDIES ON sPS/PET/S_sPS-Zn ENGINEERING POLYMER ALLOYS

WANG Jin^{1,2}, ZHU Fangming², LI Huaming², LIN Shang'an²

(¹ Center of Technology, Zhuzhou Times Rubber and Plastics Co LMD, Zhuzhou 412007)

(² Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The engineering polymer alloys of syndiotactic polystyrene (sPS)/ polyester (PET)/ zinc salt of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomer (S_sPS-Zn) have been prepared and the mechanical properties, miscibility, thermal behavior and morphology of alloys were investigated. When sPS/PET/S_sPS-Zn = 85/15/2 (weight ratio), the unnotched Izod impact strength of alloy reached maximum value of 10.6 kJ/m², which was about 2.5 times of the pure sPS, while tensile strength and flexural strength were still higher than that of pure sPS. TMA showed that addition of S_sPS-Zn, the alloys had better thermal resistance. Results of DSC showed that the melting temperature of sPS was the same compared with pure sPS. The initial crystallization temperature and the temperature at maximum crystal velocity of sPS were all higher than that of pure sPS and did not change with increasing content of S_sPS-Zn. Crystallinity changed downward slightly and crystallizing velocity decreased with increasing content of S_sPS-Zn. The melting temperature, the initial crystallization temperature and the temperature at maximum crystallizing velocity of PET decreased with increasing content of S_sPS-Zn. DMA showed that all alloys have one glass transition temperature (T_g). T_g and the half peak width was lowest on addition of 2 parts of S_sPS-Zn. The storage modulus at room temperature was highest on addition of 2 parts of S_sPS-Zn, too. SEM displayed on addition of 2 parts S_sPS-Zn, the dispersion dimension of PET was decreased and more evenly, while on addition of 6 parts S_sPS-Zn, it increased.

Key words Syndiotactic polystyrene (sPS), Zinc salt of sulfonated syndiotactic polystyrene (S_sPS-Zn), Compatibilization, Initial crystallization temperature