

新型 sPS/PA6/SsPS-H 塑料合金的性能和形态结构*

黎华明^{1,2} 沈志刚¹ 王 进¹ 祝方明¹ 林尚安^{1**}

(¹ 中山大学高分子研究所 广州 510275)

(² 湘潭大学化学学院高分子研究所 湘潭 41105)

摘 要 研究新型 sPS/PA6/SsPS-H 塑料合金的力学性能和微观形态结构. 间规聚苯乙烯 (sPS) 的磺化产物磺化间规聚苯乙烯 (SsPS-H) 的加入明显地改善了 sPS/PA6 (聚酰胺-6) 二组分合金的力学性能, 在 sPS/PA6/SsPS-H 重量组成为 80/20/5 时, 三组分合金的冲击强度最大, 为 15.6 kJ/m², 约为纯 sPS 冲击强度的 3 倍. DMA 和 SEM 结果表明, SsPS-H 对 sPS 和 PA6 共混有良好的增容作用, 它起到了降低合金的微相尺寸和加强相间界面粘结的作用. 此外, FTIR 结果还表明 SsPS-H 和 PA6 之间存在特殊相互作用, 其作用方式是通过 SsPS-H 的磺酸基将其质子转移给 PA6 酰胺基的氮.

关键词 聚合物合金, 间规聚苯乙烯, 磺化间规聚苯乙烯, 聚酰胺 6

sPS 具有强度高、熔点高 (约为 270℃)、密度低、耐溶剂和尺寸稳定性好等许多优异的性能. 在汽车业、工业薄膜及食品包装业等许多领域具有非常广泛的用途, 发展前景广阔. 如能进一步提高 sPS 的抗冲击性能, 则对拓宽其应用范围有重要意义. 目前, 国外这方面研究主要集中在增强和共混两方面, 而且多为专利报道^[1~3]. 前者通常是用玻璃纤维增强, 但纯粹采用玻璃纤维填充的方法对 sPS 冲击性能的提高并不明显^[1]. 后者是将 sPS 分别和 SEBS (氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物) 或 PPO (聚苯醚) 共混^[2,3]. 其中 sPS/PPO 聚合物合金综合性能较好, 但由于 PPO 的价格较高而使合金的推广和应用受到限制. sPS/SEBS 合金虽然抗冲性能优良, 但强度和耐热性不好. 此外还需要使用马来酸酐化的苯乙烯/ α -甲基苯乙烯间规共聚物作为增容剂. 苯乙烯/ α -甲基苯乙烯间规共聚合工艺复杂, 同时还会使聚合产物的间规度下降, 产生不良影响.

为了克服上述缺点, 本文使用磺化度较低的 SsPS-H 作为增容剂, 将 sPS 和少量 PA6 共混, 期望借此提高 sPS 的抗冲击强度并获得耐热性和力学性能均较好的塑料合金, 以进一步拓宽 sPS 的应用领域. 有关 sPS/PA6/SsPS-H 塑料合金的研究鲜见报道. PA6 本身即是一种应用广泛的工程塑料, 来源丰富, 同时具有较突出的冲击韧性. 此外, PA6 和 sPS 共混还可望改善 PA6 吸湿性大和尺寸

稳定性差的缺点.

本文报道了以 sPS 为主体的塑料合金 sPS/PA6/SsPS-H 的研制及合金的力学性能和微观形态结构的研究结果, 其中 sPS/PA6 固定在最佳重量比 80/20^[4].

1 实验部分

1.1 主要原料

sPS ($M_n = 328,000$; 间规度 > 97%; $T_m = 270.4^\circ\text{C}$; $T_g = 96.0^\circ\text{C}$, 其中 T_m 和 T_g 为 DSC 测定结果) 和 SsPS-H (磺化度为 8.65 mol%) 分别按文献^[5,6~8]制备. PA6 为岳阳化工总厂尼龙 6 厂产品 ($M_n = 18,000$; $T_m = 220.8^\circ\text{C}$; $T_g = 51.7^\circ\text{C}$, 其中 T_m 和 T_g 为 DSC 测定结果). 各种原料使用前均在 80℃ 真空干燥 96 h.

1.2 样品制备

合金制备在 XSS-300 型转矩流变仪中进行, 将合金各组分 (加入适量抗氧剂 1010) 按比例干混好后, 在流变仪中混炼, 控制混炼温度为 285℃; 转速为 32 r/min; 混炼时间为 8 min. 将混炼好的物料用注模机制成片状样条后进行力学性能测试. 本文所讨论的合金组成均为质量比.

1.3 分析测试仪器

国产 LKW-5 型微控拉伸试验机, 拉伸速率 50 mm/min; 悬臂梁式摆锤冲击试验机; Hitachi S-

* 2002-03-01 收稿, 2002-05-16 修稿; 国家高等学校博士点基金资助项目 (基金号 20010558008); ** 通讯联系人

570 扫描电镜; TA Instruments DSC-2910 型差示扫描量热仪, 升温速率 20 K/min; TA Instruments DMA-2980 型动态力学试验仪, 频率 3 Hz, 升温速率 5 K/min.

2 结果与讨论

2.1 sPS/PA6/SsPS-H 塑料合金的力学性能

表 1 列举了 sPS/PA6 二组分塑料合金和 sPS/PA6/SsPS-H 三组分塑料合金的力学性能. 其中 sPS/PA6 合金由于二组分之间高度不相容, 故力学性能差.

Table 1 Mechanical properties of sPS/PA6/SsPS-H polymer alloys					
sPS/PA6/ SsPS-H (wt)	Unnotched izod impact strength (kJ/m ²)	Flexural strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Storage modulus ^a (GPa)
80/20/0	5.9	40.7	30.1	2.1	20.8
80/20/2.5	12.3	47.3	32.2	6.5	17.7
80/20/5.0	15.6	51.0	34.7	8.3	17.0
80/20/7.5	13.3	51.5	34.8	5.7	20.5
100/0/0	5.5	49.5	33.6	1.1	22.3

^aData (25℃) measured by DMA experiment at a heating rate of 5 K/min (3 Hz)

采用 SsPS-H 作为增容剂, 可明显改善 sPS 和 PA6 之间的相容性, 提高合金的力学性能. 由表中结果可看出, sPS/PA6/SsPS-H 三组分塑料合金的力学性能明显优于 sPS/PA6 二组分合金. 并且三组分合金的冲击强度随 SsPS-H 用量增大出现峰值, 在其组成为 sPS/PA6/SsPS-H = 80/20/5 时, 其冲击强度最大, 为 15.6 kJ/m², 约纯 sPS 的 3 倍. 这一结果表明合金各组分之间相容性的好坏对合金抗冲击性能的影响较大, 只有在部分相容的体系中, 同时在两相界面接合得很好的情况下, 通过界面分散相可以把受到的应力转移到基体中, 使合金冲击强度提高^[9]. Li 等^[10] 在研究 aPS/PA1010/SaPS-Zn 三组分共混物的力学性能时, 也发现共混物的冲击强度随增容剂 (SaPS-Zn) 用量的变化出现最大值.

此外, sPS/PA6/SsPS-H 合金的拉伸强度、弯曲强度和纯 sPS 相比, 均有增加. 表明在 SsPS-H 的增容作用下, 用少量的 PA6 和 sPS 共混, 可以有效提高 sPS 的冲击强度, 而不影响 sPS 其它优良性能.

2.2 sPS/PA6/SsPS-H 合金的 DSC 分析

sPS/PA6/SsPS-H 三组分合金的 DSC 升温曲

线及其分析结果分别见图 1 和表 2. 磺化度为 8.65 mol% 的 SsPS-H 已不能结晶^[6], 因此从图中观察不到 SsPS-H 的 T_m .

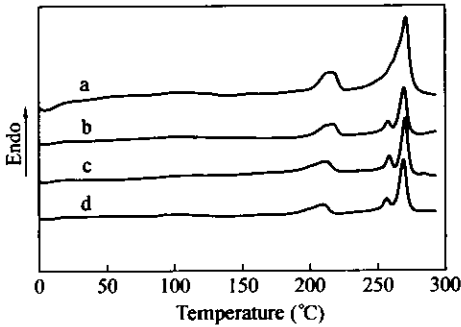


Fig. 1 DSC heating scans of sPS/PA6/SsPS-H polymer alloys with weight ratio of (a) 80/20/0; (b) 80/20/2.5; (c) 80/20/5 and (d) 80/20/7.5 at a heating rate of 20 K/min

Table 2 DSC data for the sPS/PA6/SsPS-H polymer alloys				
sPS/PA6/ SsPS-H (wt)	80/20/0	80/20/2.5	80/20/5.0	80/20/7.5
$T_{m,sPS}$ (°C)	271.0	269.7/257.6	270.4/258.5	269.2/256.6
$T_{m,PA6}$ (°C)	217.9	217.3	212.2	210.4
$\Delta H_{m,sPS}$ (J/g)	19.43	16.29	15.50	14.11
$\Delta H_{m,PA6}$ (J/g)	10.02	6.81	6.02	5.64
$X_{c,sPS}$ (%)	45.8	39.4	38.4	35.7
$X_{c,PA6}$ (%)	31.3	21.8	19.4	18.9

表 2 中各组分的相对结晶度 (X_c) 值按下式计算:

$$X_c = [(\Delta H_m / \Delta H_m^0) / w_i] \times 100\%$$

式中 ΔH_m 为各组分的熔融热焓值, ΔH_m^0 为组分 100% 结晶时的熔融热焓值, 其中, sPS 的 $\Delta H_m^0 = 53 \text{ J/g}$ ^[11]; PA6 的 $\Delta H_m^0 = 18.1 \text{ kJ/mol}$ ^[12]; w_i 为组分的质量分数.

从表 2 中的结果可看出, 三组分合金中 PA6 组分的 T_m 和 X_c 值均随 SsPS-H 用量增加而降低. 表明 PA6 和 sPS 两组分之间相容性提高, 同时也说明 SsPS-H 和 PA6 之间存在相互作用. 这种相互作用使 PA6 分子链段运动在结晶过程中受阻, 形成了不完善晶体, 因而使其 T_m 和 X_c 值降低. 由表中结果可见, sPS/PA6 二组分合金中 PA6 组分的 T_m 和 X_c 值分别为 217.9℃ 和 31.3%; 加入 SsPS-H 后, 在合金组成为 80/20/7.5 时, 其 T_m 和 X_c 值分别降为 210.4℃ 和 18.9%; 降低幅度大. 表明 SsPS-H 和 PA6 之间存在强烈相互作用.

此外,从图中还可看出,sPS/PA6/SsPS-H 三组分合金中,随着 SsPS-H 用量增加,sPS 组分的 X_c 值有所降低.同时 sPS 组分的结晶形态也发生了改变,变为 α 晶型和 β 晶型共存^[13,14],在 DSC 曲线上出现熔融双峰.其中 α 晶型的 $T_m = 269 \sim 270^\circ\text{C}$; β 晶型的 $T_m = 256 \sim 258^\circ\text{C}$.而 sPS/PA6 二组分合金中,sPS 组分主要为 α 晶型,其 $T_m = 271^\circ\text{C}$.

2.3 sPS/PA6/SsPS-H 合金的 DMA 分析

图 2 是 sPS/PA6/SsPS-H 三组分塑料合金的 $\tan\delta-T$ (温度)图,其分析结果见表 3.

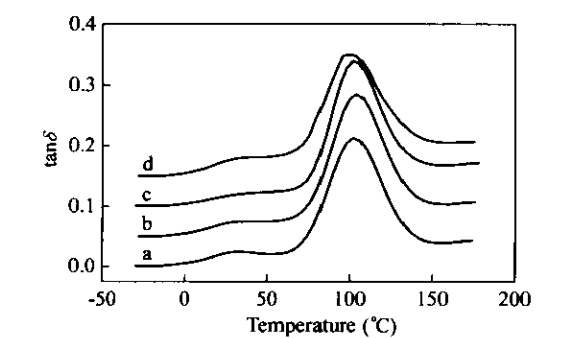


Fig. 2 Tan delta for sPS/PA6/SsPS-H polymer alloys with weight ratio of (a) 80/20/0; (b) 80/20/2.5; (c) 80/20/5 and (d) 80/20/7.5 recorded during the 5 K/min heating run of the DMA experiment (3 Hz)

The vertical axis refers to the bottom curve only, subsequent curves are separated by 0.05 $\tan\delta$ unit for clarity.

Table 3 DMA results of sPS/PA6/SsPS-H polymer alloys				
sPS/PA6/ SsPS-H (wt)	PA6 $\tan\delta$ peak		sPS $\tan\delta$ peak	
	Temp ($^\circ\text{C}$)	Maximum	Temp ($^\circ\text{C}$)	Maximum
80/20/0	31.3	0.018	102.5	0.22
80/20/2.5	27.0 ~ 57.2	0.020	103.8	0.23
80/20/5.0	27.2 ~ 68.6	0.023	104.7	0.25
80/20/7.5	32.3 ~ 57.5	0.022	102.6	0.24

从图 2 中可看出,sPS/PA6 二组分合金的 $\tan\delta-T$ 图中出现两个清晰的 $\tan\delta$ 峰,其中较宽的峰为 PA6 相的 α 转变,对应于合金中 PA6 组分的 T_g (PA6- T_g),另一尖锐的峰则为 sPS 相的 α 转变峰,对应于 sPS 组分的 T_g (sPS- T_g).而在 sPS/PA6/SsPS-H 三组分合金中,随 SsPS-H 含量增加,发现 PA6- T_g 逐渐向 sPS- T_g 靠拢(表 3),并且图中 PA6 相的 α 转变峰变宽,形成一个较宽的“平台”.这表明 sPS 和 PA6 两相之间的界面增大,相容性增加.PA6 相的 α 转变峰变宽的原因可由 PA6 链段在界面上的复杂的松弛行为得到解释,一方面

是界面上的 PA6 链段的松弛行为由于受到向其渗透的 sPS 链段的阻碍,而使部分 PA6 的 T_g 升高;另一方面,由于 SsPS-H 和 PA6 之间存在强烈相互作用,使 PA6 分子间氢键作用减弱,因此,相对而言,部分 PA6 链段变得比较“自由”而使这部分 PA6 的 T_g 降低,总的影响结果使 PA6 相的 α 转变峰变宽.此外,在图 2 中还可看出,SsPS-H 加入后,合金中 sPS- T_g 变化较小.

图 3 为 sPS/PA6/SsPS-H 塑料合金的储能模量 (E')- T (温度)图.由图中可见,加入 SsPS-H 后,合金的 E' 降低.由于 $\tan\delta = E''/E'$, E'' 为损耗模量,而 E'' 在所研究的合金组成范围内变化很小.因此,合金的 E' 降低会使其 $\tan\delta$ 峰高增加.表 3 中的结果正好说明了这点,在合金组成为 80/20/5 时,合金的 $\tan\delta$ 峰高增加幅度较大.这与合金冲击强度相对应.

2.4 sPS/PA6/SsPS-H 合金的 SEM 分析

sPS/PA6(80/20)二组分合金在液氮冷冻下冲击断面形态表现为明显的两相结构(图 4a),两相界面清晰,分散相 PA6 相的粒径较大,粒径分布较宽,约在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间.说明 sPS 和 PA6 不相容,相与相之间粘附性差,因而力学性能差(表 1).

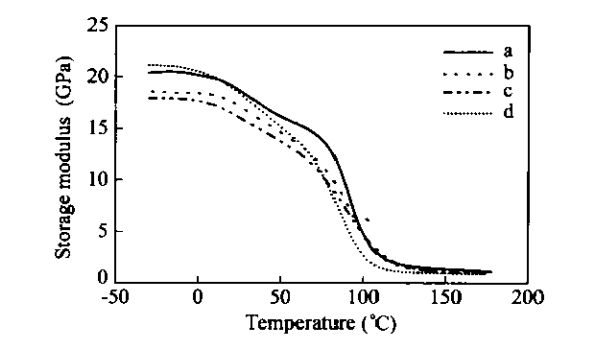


Fig. 3 Storage modulus for sPS/PA6/SsPS-H polymer alloys with weight ratio of (a) 80/20/0, (b) 80/20/2.5, (c) 80/20/5 and (d) 80/20/7.5 recorded during the 5 K/min heating run of the DMA experiment (3 Hz)

加入少量 SsPS-H(2.5 份)后,合金 sPS/PA6/SsPS-H 的断面形态结构发生了很大变化,分散相的粒径变小,粒径分布变窄,约在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间,同时两相界面变得模糊(图 4b),这说明在 SsPS-H 作用下,sPS 和 PA6 的相容性得到了明显改善.进一步增大 SsPS-H 的用量,在合金组成为 80/20/5 时,分散相 PA6 相的粒径尺寸继续变小,两相之

界面变宽,变模糊,而且分散相呈现一种网络状态,这种形态结构使得改性效果较好(图 4c).当

合金组成为 80/20/7.5 时, *s*PS 和 PA6 之间的相容性进一步增加,两相界面变得难以分辨.

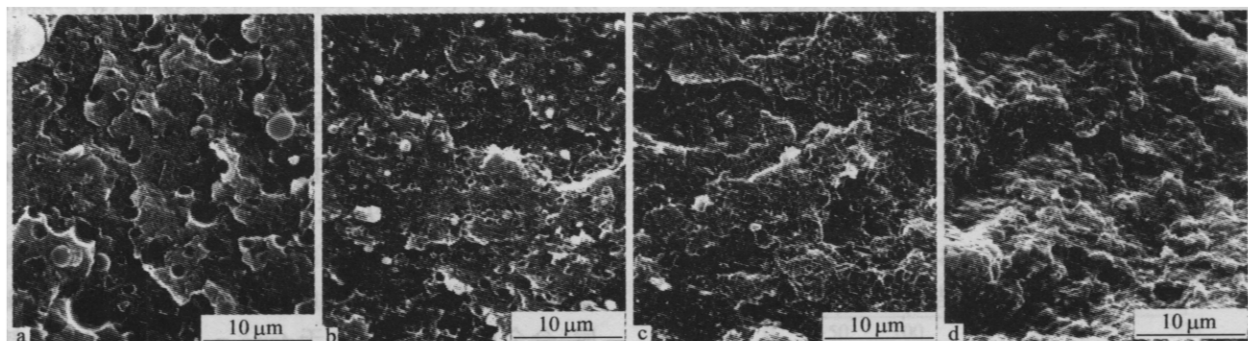


Fig. 4 SEM micrographs showing cryofracture surfaces of *s*PS/PA6/*Ss*PS-H polymer alloys with weight ratio of (a) 80/20/0, (b) 80/20/2.5, (c) 80/20/5.0 and (d) 80/20/7.5

上述结果表明, *Ss*PS-H 可有效地改善 *s*PS 和 PA6 之间的相容性, 由于 *Ss*PS-H 和 PA6 之间存在特殊相互作用(见下面 FTIR 分析), 使得 *Ss*PS-H 和 PA6 之间的相容性好; 同时 *Ss*PS-H 和 *s*PS 的相容性也好. 因此, *Ss*PS-H 在 *s*PS 相和 PA6 相之间起到了连接作用, 一方面降低了两相间界面张力, 使界面上分子之间的相互缠结作用和粘结作用大为增强; 另一方面使分散相的尺寸减小并且分散均匀, 有利于合金力学性能提高.

2.5 PA6 和 *Ss*PS-H 之间相互作用

前面分析结果表明, PA6 和 *Ss*PS-H 之间存在特殊相互作用. 为了进一步弄清楚这种相互作用的本质, 本文采用 FTIR 进行研究. 如图 5 中所示. 对于 *Ss*PS-H 的特征红外吸收谱带可归属如下: 1176 cm^{-1} 可归属为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的两个 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动; 1127 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 分别为带有一 $-\text{SO}_3^-$ 和一 $-\text{SO}_3\text{H}$ 取代基的二取代苯环的面内骨架振动, 1006 cm^{-1} 应为苯环伸缩振动和其 CH 面内弯曲振动以及带有磺酸基苯环 CH 面内弯曲振动的混合振动, 差谱证明带有磺酸基苯环 CH 面内弯曲振动的贡献大于前者. *Ss*PS-H 中和以后(处于干燥状态下)和中和以前的 FTIR 谱图相比, 明显变化是表征 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团存在的 1176 和 1100 cm^{-1} 处吸收峰消失, 并且在图中出现表征 SO_3^- 阴离子存在的 1033 cm^{-1} 吸收峰(SO_3^- 阴离子的对称伸缩振动)以及 1211 和 1234 cm^{-1} 吸收峰(SO_3^- 阴离子的不对称伸缩振动分裂的双谱带)^[6].

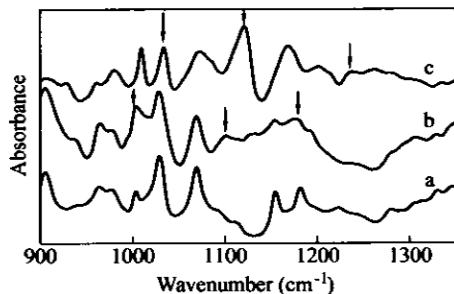
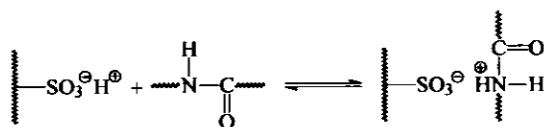


Fig. 5 FTIR spectra of (a) *s*PS, (b) *Ss*PS-H and (c) PA6/*Ss*PS-H (50/50 wt) blend



Scheme 1 Transfer of the sulfonic proton to and from the amide nitrogen

和纯 *Ss*PS-H 相比, 在 PA6/*Ss*PS-H (50/50) 共混物的 FTIR 图中, 发现 1176 和 1100 cm^{-1} 处吸收峰消失, 并且在 1036 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} 和 1235 cm^{-1} 处出现新吸收峰. 这说明 *Ss*PS-H 和 PA6 共混以后, 其磺酸基团主要以 SO_3^- 阴离子的形式存在. 由此可推测, 未中和 *Ss*PS-H 的磺酸基团和 PA6 分子的酰胺基之间的特殊相互作用方式可能是通过磺酸基团将其质子转移给酰胺基的氮(反应式 1), 并引起正、负极性基团相吸引的增强作用.

REFERENCES

- 1 Okada A, Masuyama A. European patent, EP 591823. 1994-10-05
- 2 Wessel T E, Thill B P, Huang Y. US patent 5391603. 1995-02-21
- 3 Okada A. US patent 5352727. 1994-10-04
- 4 Li Huaming(黎华明), Shen Zhigang(沈志刚), Wang Jin(王进), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2002, 15(3): 255 ~ 260
- 5 Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安), Zhou Wenle(周文乐), Tu Jianjun(涂建军), Chen Dequan(陈德铨). Chem J Chin Uni (高等学校化学学报), 1998, 19(11): 1844 ~ 1847
- 6 Li H M, Liu J C, Zhu F M, Lin S A. Polymer International, 2001, 50: 421 ~ 428
- 7 Wang Jin(王进), Zhu Fangming(祝方明), Li Huaming(黎华明), Lin Shang'an(林尚安). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 2001, (2): 250 ~ 253
- 8 Wang Jin, Zhu Fangming, Li Huaming, Lin Shang'an. Chinese Journal of Polymer Science, 2001, 20(3): 269 ~ 276
- 9 Kunori T, Geil P H. J Macromol Sci, Phys Ed, 1980, B18: 93 ~ 135
- 10 Li H, Li Z. J Appl Polym Sci, 1998, 67: 61 ~ 69
- 11 Candia F D, Filho A R, Vittoria V. Colloid Polym Sci, 1991, 269: 650 ~ 655
- 12 Ermandes A C, Barlow J W, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1971 ~ 1977
- 13 Hong B K, Jo W H, Lee S C, Kim J. Polymer, 1998, 39: 1793 ~ 1797
- 14 Woo E M, Wu F S. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 2041 ~ 2047

PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF sPS/PA6/SsPS-H POLYMER ALLOY

LI Huaming^{1,2}, SHEN Zhigang¹, WANG Jin¹, ZHU Fangming¹, LIN Shang'an¹

(¹ Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(² Institute of Polymer Science, Chemistry College, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Syndiotactic polystyrene (sPS) and polyamide-6 (PA6) are recognized as immiscible and incompatible polymers. In this study, sulfonated syndiotactic polystyrene (SsPS-H) was used as compatibilizer in the blend of sPS/PA6. During melt blending, SsPS-H and PA6 can be well mixed because of the strong interpolymer interactions between the sulfonate groups and the amide groups including the interaction due to the transfer of the sulfonic acid protons to the nitrogens of the amides. In addition, SsPS-H is miscible with sPS when the degree of sulfonation is low. Therefore, the addition of SsPS-H to sPS/PA6 blends reduces the size of the dispersed phase and improves the adhesion between the phases. The glass transition temperatures of the PA6 component in the compatibilized blends shift progressively towards higher temperature with increasing the content of SsPS-H, indicating enhanced compatibility. On the other hand, the progressive lowering of the melting point and crystallization temperatures of PA6 in the blends with increasing SsPS-H contents provides some insight into the level of interaction between PA6 and SsPS-H. The compatibilized blends have significantly higher impact strength than the blends without SsPS-H. The best improvement in the impact strength of the blends was achieved at an SsPS-H (8.65 mol%) content of about 5 wt%.

Key words Polymer alloy, Syndiotactic polystyrene, Sulfonated syndiotactic polystyrene, Polyamide-6