

·研究简报·

HIPS-*g*-GMA 相容剂对 PC/HIPS 共混物相容性的影响*

刘万军¹ 王茁² 杨慧丽¹ 陈广新¹ 刘景江^{1**}

(¹ 高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(² 吉林工业大学理学院应用化学系 长春 130025)

关键词 PC, HIPS-*g*-GMA, 相容性

将两种或两种以上聚合物进行共混是获得性能优异合金材料的简单而有效的途径^[1,2].但是大多数聚合物共混时,由于混合焓 $\Delta H > 0$ 且混合熵 ΔS 非常小,导致混合自由能大于零,故大多数共混体系是不相容的.而对于不相容的共混,由于两相间的界面张力大,两相间形成锐形界面,两相之间的界面粘结力低,导致材料性能很差.为了改善两相间的相容性,需要加入相容剂^[3,4].绝大多数增容剂是嵌段或接枝共聚物.这类增容剂分子量较大,在加工条件下,由于其粘度较大往往难于迁移到两相的界面处,起不到应有的增容作用.聚合物反应加工技术是近20年来制备高聚合物合金的新技术^[5,6].它是利用双螺杆挤出机将化学反应“共混”加工造粒一次完成.相容剂是在反应过程中原位生成的,又称之为“机上反应”,显著地提高了高聚合物合金的性能.这类方法往往采用将小分子极性基团接枝到聚合物链上,它与另一聚合物之间存在特殊相互作用^[7].这样,在共混过程中,原位生成位于两相界面处的增容剂,能够起到很好的增容效果,达到改善性能的目的^[8,9].有关 PC 同 HIPS 共混相容性的研究工作却很少见. HIPS 中的双键反应活性远高于饱和键,为其官能化反应提供了有利的条件.本文考察了 PC/HIPS 共混的相容性以及 PC/HIPS-*g*-GMA 之间的相互作用,发现官能化 HIPS 与 PC 之间有较强的相互作用,这为研究 HIPS-*g*-GMA 增容 PC/HIPS 研究奠定了理论基础.

1 主要原料

聚碳酸酯(PC)是美国通用电器公司的产品,

牌号 141R, MFR = 10.5 g/10 min,使用前经 120℃ 真空干燥 12 h; HIPS 为燕山石化公司产品, 492J 型, MFR = 3.1 g/10 min; 在高抗冲聚苯乙烯中,聚丁二烯的含量为 4.7%; 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为分析纯; 引发剂过氧化二异丙苯(DCP)为化学纯,在 190℃ 时其半衰期为 15 s.

2 HIPS 与 GMA 的熔融接枝反应

接枝反应在 Brabender 密炼机中进行,先将 HIPS 加入预热好的密炼池中,成为融体后加入 GMA 与 DCP,反应温度为 180℃,混合器转速 50 r/min,反应 5 min 后制得 HIPS-*g*-GMA 共聚物.

3 接枝率的测定

将接枝物溶于四氢呋喃,缓缓倒入乙醇中使之沉淀,以除去游离的 GMA.所得提纯物于 70℃ 下置于真空干燥箱干燥 24 h,取出放入干燥器备用.称取 0.50 ~ 0.60 g 干燥产物并溶于 75 mL 甲苯中,加入 10 mL 0.06113 mol/L 的盐酸,反应 90 min,然后用 0.05362 mol/L 的氢氧化钾/乙醇溶液滴定至酚酞终点,经扣除空白值后,计算接枝物中的 GMA 的重量百分数(接枝率):

$$\text{接枝率} = (c_{\text{HCL}} V_{\text{HCL}} - c_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}}) \times 142.2 / (1000 W) \times 100\%$$

式中 W 为试样重量, V 和 c 分别为体积和浓度.

4 接枝产物的鉴定

将提纯的 HIPS-*g*-GMA 溶于四氢呋喃配成稀溶液,在 KBr 盐片上成膜,用 BIO-RAD FTS-7 型红外光谱仪进行测试.

5 共混样品制备

干燥后的 PC 与 HIPS 按不同的质量比以及

* 2001-01-15 收稿, 2001-02-26 修稿; 国家重点基础研究发展规划——通用高分子材料高性能化的基础研究(G1999064800)和聚烯烃加工过程中的化学反应及其与性能间的关系(G1999064806); ** 通讯联系人

PC (65)/HIPS-*g*-GMA (35) (接枝率为 1.9%) 在 Brabender 密炼机上共混, 共混温度为 225℃, 转速为 50 r/min, 时间为 6 min.

6 DSC 表征

将共混物快速升温至 230℃, 保持 10 min, 以 20 K/min 的降温速率降至室温, 再以相同的升温速率升温到 200℃, 所用仪器为 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热计, 气氛为 N₂.

7 形态观察

将共混物经液氮冷冻、脆断, 断面经喷金处理后用 JXA-840 型扫描电镜观测形态.

8 HIPS/PC 共混体系的相容性

测定共混物的玻璃化转变温度 (T_g) 是判定聚合物间相容性的常用方法. 不同组成比的 HIPS/PC 的共混物的 DSC 曲线如图 1 所示. 可见, 除纯组分外, 所有共混物都显现为两个玻璃化转变温度, 其中, 100℃左右的转变为 HIPS 中 PS 的 T_g , 146℃左右的转变为 PC 的 T_g . 共混物中 PS 的玻

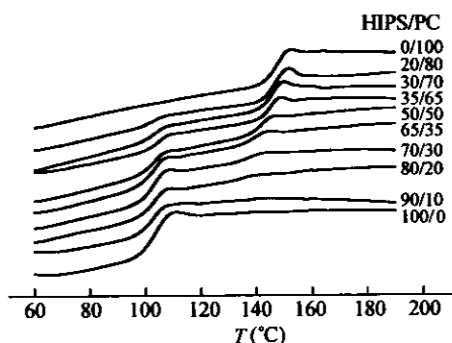


Fig. 1 DSC curves of the HIPS/PC blend with different composition

璃化转变温度不随组成而发生变化, 对应于纯组分的玻璃化转变温度, 而共混物中 PC 的玻璃化转变温度随组成而变化. PC 的玻璃化转变温度随 HIPS 重量分数变化如图 2 所示. 可见当 HIPS 的重量分数 0.5 以前时, PC 的 T_g 降低较小, 超过 0.6 以后, 降低较大, 在 HIPS 的重量分数为 0.8 时, PC 的 T_g 降低最多. PC 的玻璃化温度随 HIPS 的组成而变化, 可能是由于 HIPS 中 PS 渗透到 PC 相中成为 PC 的一部分, 从而降低了 PC 的分子链运动温度, 而 PS 的 T_g 不变, 说明 PC 不能渗透到 PS 中.

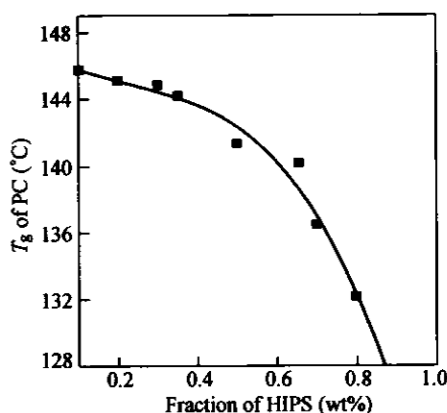


Fig. 2 Plot T_g of PC against the fraction of HIPS (wt%)

9 共混物的形态

高分子共混体系的相分布可通过 SEM 进行表征. 图 3 为不同组成比的 HIPS/PC 共混电镜照片, 不同组成条件下的两组均有明显的界面, 相间粘结性较差. 许多不同形状的暗色凹状分布是冷冻制样过程中分散相由样品表面拔出而形成的. 这些分散相的尺寸与组成有很大关系, 当 HIPS 为

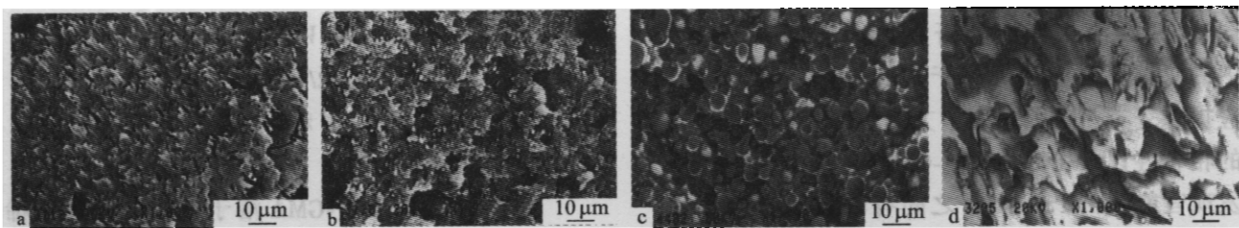


Fig. 3 The morphology of HIPS/PC blend with different composition for (a) 80/20, (b) 50/50, (c) 35/65 and (d) 20/80

连续相时, 分散相 PC 呈棒状分布, 当 HIPS 为分散相时, 其呈球状分布, 这种不同形状分布应归因于两聚物流变行为的差异. 在组成为 50/50 时, 表现为 PC 为分散相, HIPS 为连续相. 因为在

225℃条件下, PC 熔体粘度要高于 HIPS. 组成为 30/70 和 20/80 时, 可明显看出, 分散相的 PS 粒子渗透到 PC 中, 形成一种连续相中包藏着分散相的结构, 这同 DSC 的结果相一致.

10 HIPS-*g*-GMA 接枝物的表征

HIPS 的红外谱图 4(a)和 HIPS-*g*-GMA 的红外谱图 4(b),可见在 HIPS-*g*-GMA 的谱图上出现了一个位于 1732 cm⁻¹新的吸收峰,即 C=O 键的伸缩振动吸收峰,它为接枝的 GMA 所含的环氧集

团的特征峰,因此可以确定 GMA 已接枝在 HIPS 上.当 HIPS/GMA/DCP 的质量比为 100/10/1 的时候,用化学滴定法测定 HIPS-*g*-GMA 接枝共聚物中 GMA 的含量为 1.9%.

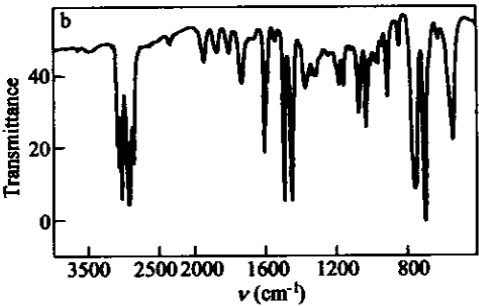
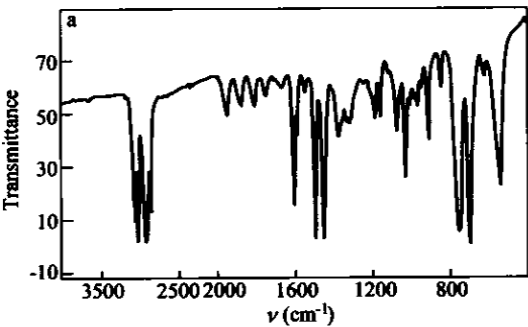
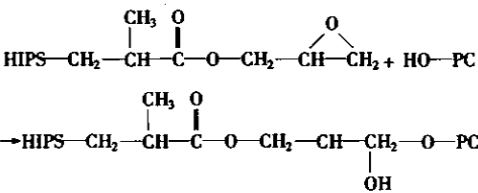


Fig. 4 IR spectra of (a) pure HIPS and (b) HIPS-*g*-GMA

11 HIPS-*g*-GMA/PC 的相容性及形态

HIPS(35)/PC(65)及 HIPS-*g*-GMA(35)/PC(65)共混物的 DSC 曲线如图 5 所示,可见 HIPS-*g*-GMA/PC 中 PC 的玻璃化转变温度较 HIPS/PC 中 PC 的玻璃化转变温度降低了 14℃,说明 HIPS-*g*-GMA 确实起到了改善两相之间相容性的作用,降低了两相间的界面张力,增加了 HIPS 和 PC 之间的相互作用.可能由于 HIPS-*g*-GMA 与 PC 的端羟基发生了如下的化学反应:



在界面处原位形成反应接枝共聚物,起到了界面剂的作用.这在两相形态上表现得更加明显,如图 6 所示. PC/HIPS 共混物的界面非常明显且光滑,观察不到两相间良好粘结的证据.增容体系中 HIPS-*g*-GMA 分散相尺寸明显低于相应 PC/HIPS 共混体系中 HIPS 的值. PC/HIPS-*g*-GMA 共混物形态分布更为均匀,结构细密.正是在 PC 与 HIPS-*g*-GMA 共混过程中,环氧基团与 PC 端羟基发生化学反应形成 PC-*g*-HIPS 共聚物,增强了两相间界面结合力,才使得相容性和相形态产生上述差异.

综上所述,PC/HIPS 为部分相容体系且相容性同组成有关.通过反应接枝,GMA 能够接枝到

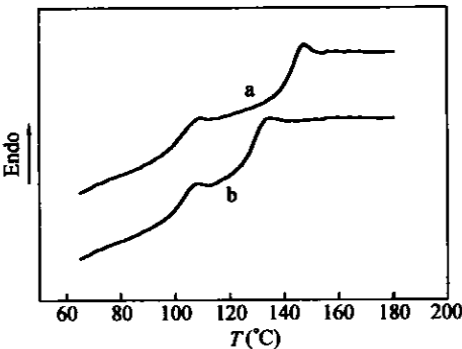


Fig. 5 DSC curve of (a) for HIPS35/PC65 and (b) for HIPS-*g*-GMA35/PC65

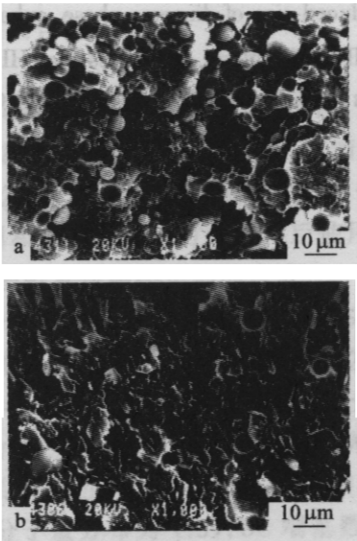


Fig. 6 The SEM micrograph of (a) HIPS/PC and (b) HIPS-*g*-GMA/PC

HIPS 分子链上. HIPS-*g*-GMA 与 PC 之间的相互作用增加,改善了界面性质,增加了界面粘结,降低

了 HIPS 相的粒子尺寸.

REFERENCES

- 1 Robeson L M. Polym Eng Sci, 1984, 24: 587 ~ 597
- 2 Xanthos M. Polym Eng Sci, 1988, 28: 1392 ~ 1400
- 3 Paul D R, Newman S. Polymer Blends. New York: Academic Press, 1978. 124 ~ 169
- 4 Markham R L. Advances in Polymer Technology, 1990, 10: 231 ~ 236
- 5 Gaylord N G. J Macromol Sci-Chem, 1989, A26: 1211 ~ 1229
- 6 Tzoganakis C. Advances in Polymer Technology, 1989, 9: 321 ~ 330
- 7 Moad G. Progress in Polymer Science, 1999, 24: 81 ~ 142
- 8 Park I, Barlow J W, Paul D R. J Polymer Sci, Part B: Polym Phys, 1992, 30: 1021 ~ 1033
- 9 Chan D P, Won H J, Lmoo S. Polymer, 1996, 37: 3055 ~ 3063

THE COMPATIBILITY AND MORPHOLOGY OF HIPS/PC AND HIPS-*g*-GMA/PC BLENDS

LIU Wanjun¹, WANG Zhuo², YANG Huili¹, CHEN Guangxin¹, LIU Jingjiang¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Department of Applied Chemistry, Jilin Industrial University, Changchun 130025)

Abstract The compatibility and morphology of HIPS/PC and HIPS-*g*-GMA/PC blends were studied. The compatibility and morphology of HIPS/PC blends were characterized by DSC and SEM, respectively. The result of DSC shows that T_g of PS doesn't change with the blend composition, and T_g of PC decreases with the increase in weight fraction of HIPS, which indicates that the PC/HIPS blend is a partially miscible system. Results of SEM indicate that the decrease in T_g of PC results from PS interpenetrating into the phase of PC, and no change in T_g of PS results from PC not interpenetrating into the phase of PS. The copolymer of HIPS-*g*-GMA was prepared by reactive grafting method. The IR spectrum shows that GMA is grafted on the chain of HIPS. The compatibility and morphology of HIPS-*g*-GMA (35)/PC (65) were studied by DSC and SEM. PC (65)/HIPS-*g*-GMA (35) blend exhibits reduced size of disperse phase, enhanced interface adhesion and lower T_g of PC phase as compared with the PC(65)/HIPS(35) blend. It implies that HIPS-*g*-GMA is an effective compatibilizer of the HIPS/PC blend.

Key words Graft copolymer of HIPS and GMA, Compatibility, Polycarbonate