

相容剂对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料性能的影响*

张道海¹ 何 敏^{1,2} 郭建兵^{1**} 张凯舟¹

(¹ 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550002) (² 贵州大学材料与冶金学院 贵阳 550014)

摘 要 采用熔体浸渍工艺制备一系列不同含量的长玻纤增强聚苯乙烯复合材料,以聚苯乙烯作为基体,苯乙烯接枝马来酸酐作为相容剂,热塑性弹性体聚氨酯作为增韧剂. 研究了不同相容剂用量对长玻璃纤维增强聚苯乙烯复合材料性能的影响. 结果表明,随着相容剂含量的增加,长玻璃纤维增强聚苯乙烯复合材料的储能模量呈现先增大后降低的趋势,这预言复合材料的力学性能变化趋势为先增加后减小,长玻璃纤维增强聚苯乙烯复合材料的损耗因子呈先减小后增加,这表明复合材料的相容性是先增加后减小;对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的形态分析得出,添加相容剂后的玻璃纤维表面包覆了一层树脂,并且分析了相容性机理;另外对长玻纤增强复合材料的力学性能进行了测试.

关键词 相容剂, 聚苯乙烯, 长玻纤, 增韧剂, 复合材料

长玻璃纤维增强热塑性复合材料与其短切玻璃纤维同类物相比,具有更好的综合物性,机械强度和高温性能,更低的磨损性和更好的表面光泽,高刚度、高强度,耐热性、抗蠕变性、尺寸稳定性和使用寿命长等等^[1~6]. 但是现在生产的长玻纤增强热塑性复合材料主要是长玻纤增强聚丙烯^[7~10]和长玻纤增强尼龙^[11~14]复合材料,以别的树脂作为基体制备长玻纤增强热塑性复合材料涉及较少. 在制备长玻纤增强热塑性复合材料时,基体树脂的流动性应较好,并且热稳定性高;聚苯乙烯最重要的特点是熔融时的热稳定性和流动性非常好,所以易成型加工,特别是注射成型容易,适合大量生产,成型收缩率小,成型品尺寸稳定性也好^[15,16]. 但是普通聚苯乙烯较脆,故本实验选择热塑性弹性体聚氨酯作为其增韧剂. 有研究^[17~21]表明,长玻纤增强热塑性复合材料要获得优异的机械力学性能,玻璃纤维与基体树脂之间的界面结合强度是其影响因素,因此,研究相容剂对长玻纤增强热塑性复合材料相容性的影响显得尤为重要.

本文采用聚苯乙烯作为基体树脂,热塑性聚氨酯弹性体作为增韧剂,苯乙烯接枝马来酸酐作为相容剂,利用自行开发研制的拉挤浸渍设备制备了长玻璃纤维增强聚苯乙烯复合材料,同时研

究不同用量的相容剂对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料及仪器设备

聚苯乙烯 PS(668D),中石化北京燕化石油化工股份有限公司;热塑性聚氨酯弹性体(TPU)(牌号 2103-80AE-E),诺誉化工亚太有限公司;玻璃纤维(988),巨石集团;苯乙烯接枝马来酸酐(SMA),上海日之升新材料发展有限公司;抗氧化剂(Finox245),东莞市凯越化工科技有限公司.

双螺杆挤出机(CTE.35),南京瑞亚高聚物装备有限公司;塑料注射成型机(CJ-80型),无锡海天机械有限公司;微机控制电子万能试验机(WDW-10C),上海华龙测试仪器公司;液晶式摆锤冲击试验机(ZBC-4B),深圳市新三思技术有限公司;缺口制样机(机动)(QYJ1251),美斯特工业系统有限公司;长颗粒切粒机(PQS-150),南京强瑞机械厂;动态热机械分析仪(DMA)(Q800),美国TA仪器公司;扫描电子显微镜(KYKY-2800B),北京中科科仪公司.

1.2 长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的制备

将干燥后的聚苯乙烯、增韧剂、相容剂和抗氧化剂按一定配比(见表1所示)在高速混合机中混

* 2013-07-25 收稿,2013-09-01 修稿;贵阳市工业攻关项目(项目号 2012(1-7))和贵州省科技计划(项目号 黔科合GY字[2013]3026)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: guojianbing_1015@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13270

和均匀,然后在 TE-40 型同向双螺杆挤出机上挤出(主机螺杆转速为 200 r/min,温度分别为 190, 195, 215, 215, 225 和 225 ℃),长玻纤进入特殊的浸渍口模,浸渍温度为 250 ℃,在口模内完成树脂对玻纤束的浸渍,料条经冷却、切粒制得长玻纤增强聚苯乙烯复合材料.其制备工艺如图 1 所示.

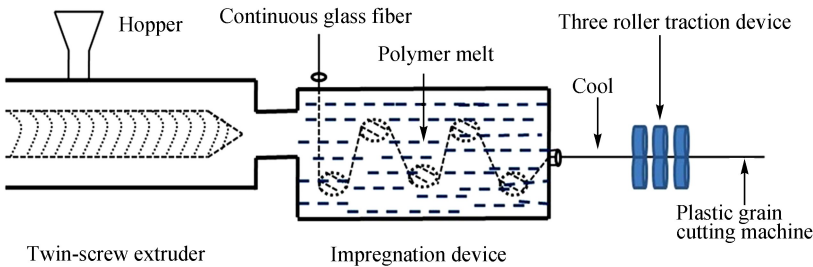


Fig. 1 The impregnating process of long glass fiber-reinforced PS composites

1.3 长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的性能表征

拉伸强度和弯曲强度采用 WDW-10C 型微机控制电子万能试验机,按 GB/T1040-92、GB/T9341-2000 进行测试;Izod 缺口冲击强度采用 ZBC-4B 型 Izod 悬臂梁冲击试验机,按 GB1043-80 进行测试;每组测试样条 5 根.

动态力学性能(DMA)是在 Q800DMA 仪上(长 60 mm、宽 10 mm、厚 4 mm)进行测定,振动频率 1 Hz,以 2 K/min 的升温速率从 -50 ℃ 升至 150 ℃.

SEM 分析的样品经真空镀金后,采用 KYKY-2800B 型扫描电镜观察复合材料的冲击断裂形貌.

2 结果与讨论

2.1 相容剂对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的动态力学性能

相容剂用量对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的储能模量见图 2 所示,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的储能随着温度的变化而变化,从图 2 中可以看出,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料根据温度的变化可分为三个不同的状态,即玻璃态、玻璃化转变区、橡胶态.当温度在 -50 ~ 75 ℃ 时,由于主链被冻结而不能运动,从而呈现较高的模量,因此该区域为玻璃态;当温度在 75 ~ 125 ℃ 时,此时温度接近玻璃化转变温度,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的储能模量明显降低,这是由于部分分

Table 1 Ingredient and dosage of the resin of long glass fiber-reinforced PS composites

	PS (g)	TPU (g)	compatilizer (g)	antioxidants (g)
1#	70	30	0	0.5
2#	70	30	2	0.5
3#	70	30	4	0.5
4#	70	30	6	0.5
5#	70	30	8	0.5

子链在自由体积内运动,该区域为玻璃化转变区;当温度在 125 ~ 150 ℃ 时,从玻璃化转变到橡胶态,是通过分子链运动的玻璃-橡胶松弛而实现的,这一区域的储能模量相对较低,因此,该区域为橡胶态.另外,从图 2 中可以看出,随着聚苯乙烯接枝马来酸酐相容剂含量的增加,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的储能模量呈现先增大后减小的趋势,并且当苯乙烯接枝马来酸酐的用量为 6% 时,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的储能模量最大,这可预测长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的力学性能变化趋势将为先增加后减小,苯乙烯接枝马来酸酐用量在 6% 时,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的力学性能最优.

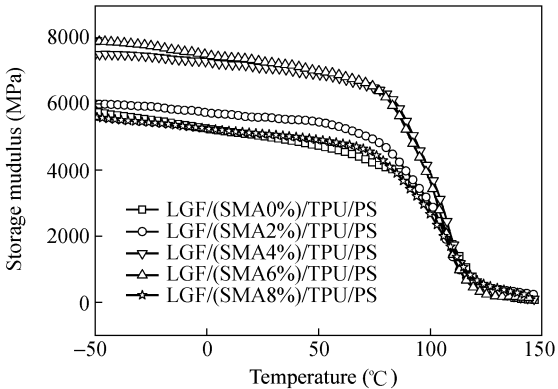


Fig. 2 Effects of compatilizer content on storage modulus of the long glass fiber reinforced PS (LGF30%) composites
Scanning frequency is 1 Hz.

相容剂含量对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料 $\tan\delta$ 的影响如图 3 所示,在研究温度范围内,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料出现了 α 松弛峰。 α 松弛对应于主链的玻璃化转变,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的玻璃化转变在其储能模量急剧下降的区域,材料的玻璃化转变温度在 $\tan\delta$ 与温度的曲线中为 $\tan\delta$ 峰处。损耗因子 $\tan\delta$ 峰值越大,说明基体树脂与纤维之间的界面强度越弱,复合材料的相容性越差,导致复合材料的力学性能差^[22]。从图 3 中可以看出,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的 $\tan\delta$ 峰值随着相容剂含量的增加呈先减小后增大,这是由于相容剂用量的增加,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的相容性增加,界面强度增加,因此,损耗因子 $\tan\delta$ 减小,当相容剂用量达到 6% 时,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的相容性最好,界面强度最强,因此,对应的长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的损耗因子 $\tan\delta$ 最小。

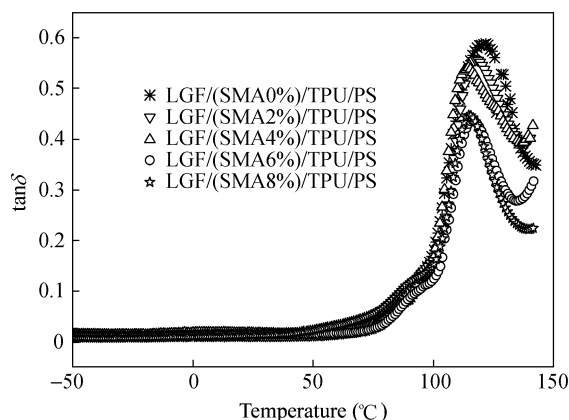


Fig. 3 Effects of compatibilizer content on $\tan\delta$ of the long glass fiber reinforced PS (LGF30%) composites
Scanning frequency is 1 Hz.

2.2 长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的形态

研究了相容剂含量对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料形态的影响,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的 SEM 图片如图 4 所示,从图 4(a)中可以看

出没有加入苯乙烯接枝马来酸酐相容剂的长玻纤增强聚苯乙烯复合材料断面上有大量的玻璃纤维被拔出,且玻璃纤维表面比较光滑,这说明玻璃纤维与基体树脂的结合不好,从图 3 中没有加入相容剂苯乙烯接枝马来酸酐的损耗因子 $\tan\delta$ 峰值可得到佐证,未添加相容剂时,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的损耗因子峰最大,表明基体树脂与玻璃纤维之间的界面结合能力差,导致其相容性差;从图 4(b,c)中可以看出添加苯乙烯接枝马来酸酐作为长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的相容剂时,复合材料断面上没有玻璃纤维被拔出,玻璃纤维表面被一层树脂包覆,而且基体树脂间成网络状,这是由于加入相容剂后,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料中的聚苯乙烯与增韧剂 TPU 发生反应(见图 5 所示),然后与玻璃纤维表面的亲水基团产生发生反应,增强基体树脂与玻璃纤维间的界面结合,从而提高长玻纤增强聚苯乙烯复合材料基体之间以及基体与玻璃纤维之间的相容性。从图 4(b,c)中,加入苯乙烯接枝马来酸酐 4% 与 6% 时,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料都出现了网状结构,而没有添加的苯乙烯接枝马来酸酐作为相容剂的长玻纤增强聚苯乙烯复合材料没有出现网状结构,这表明,复合材料出现的网状结构是由于相容剂苯乙烯接枝马来酸酐作用产生的;另外,加入苯乙烯接枝马来酸酐 4% 与加入苯乙烯接枝马来酸酐 6% 相比,加入苯乙烯接枝马来酸酐 6% 时的长玻纤增强聚苯乙烯复合材料网状结构比加入苯乙烯接枝马来酸酐 4% 的长玻纤增强聚苯乙烯复合材料网状结构均匀。

2.3 反应机理

苯乙烯接枝马来酸酐与基体树脂聚苯乙烯本身具有很好的相容性;苯乙烯接枝马来酸酐作为相容剂,不仅使聚苯乙烯与玻璃纤维之间界面强度增加,而且使基体树脂与增韧剂热塑性弹性体聚氨酯具有很好的相容性。从长玻纤增强聚乙

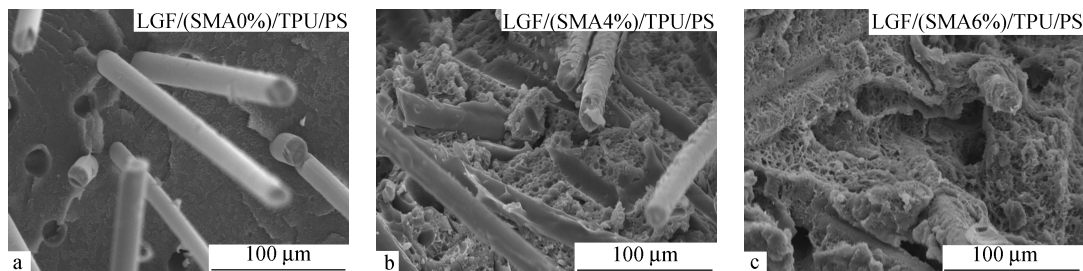


Fig. 4 SEM micrographs of the long glass fiber reinforced PS (LGF30%) composites

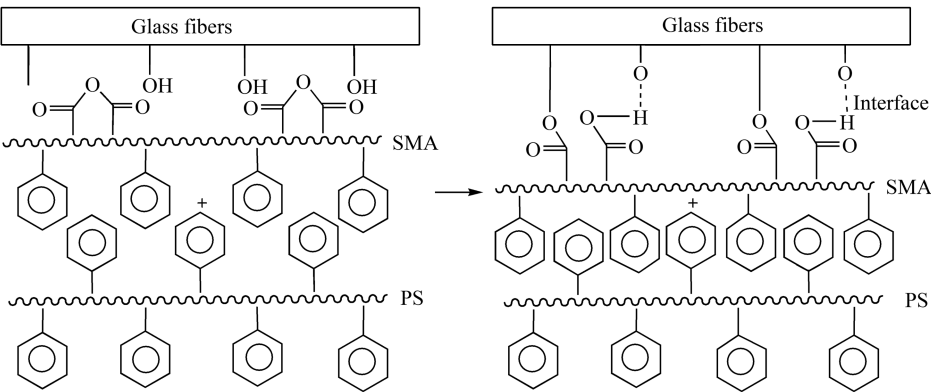


Fig. 5 Reaction mechanism of PS, compatibilizer and glass fibers

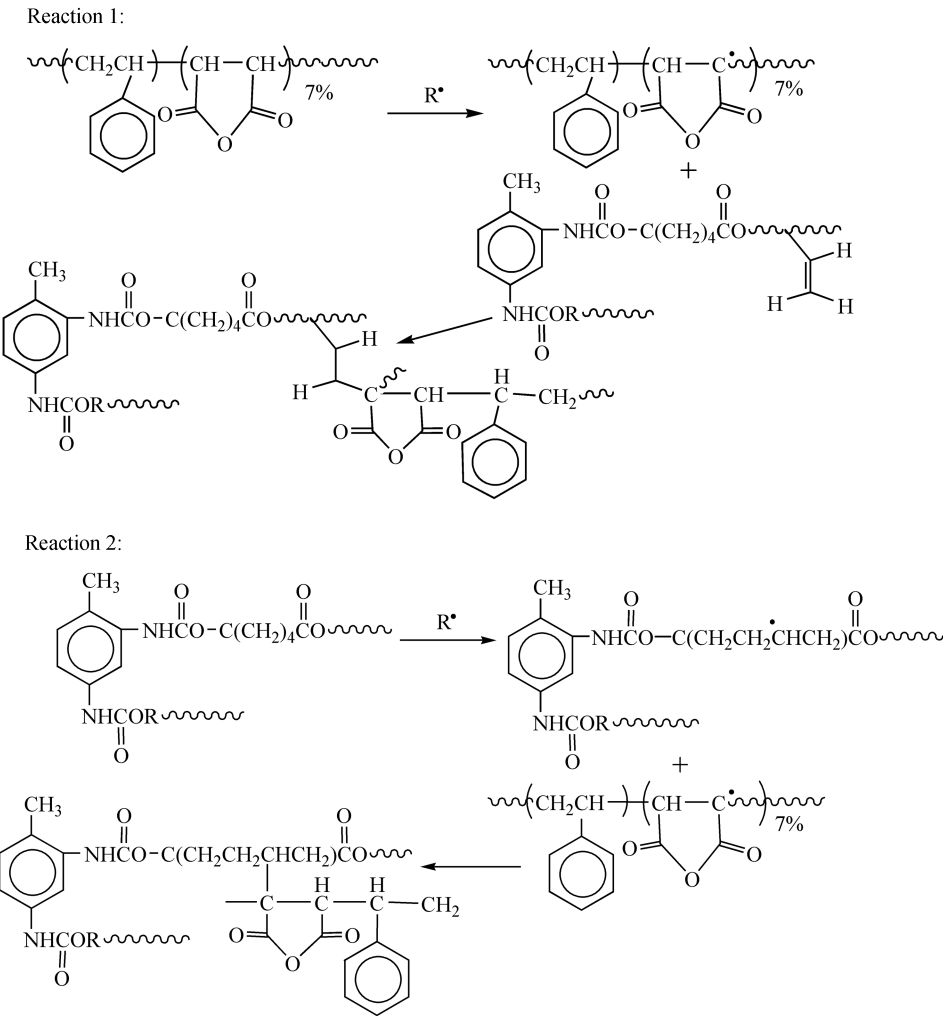


Fig. 6 Possible reactions (1 and 2) between the anhydride groups and the TPU groups with the presence of a free radical

烯复合材料的动态力学性能来看,苯乙烯接枝马来酸酐明显地改善了聚苯乙烯与玻璃纤维之间的相容性,提高了聚苯乙烯与玻璃纤维之间的界面结合力.苯乙烯接枝马来酸酐、基体树脂聚苯乙烯和玻璃纤维之间的反应如图 5 所示.

苯乙烯接枝马来酸酐、基体树脂聚苯乙烯和增韧剂热塑性弹性体聚氨酯之间的反应见图 6 所示. 热塑性弹性体聚氨酯可能出现 2 种自由基,一种是热塑性弹性体聚氨酯的不饱和基团(反应(1)),另一种为热塑性弹性体聚氨酯的柔性段

CH_2 基团的抽氢反应(反应(2)). Yang 等^[23]以聚偏氟乙烯(PVDF)、丙烯酸酯(AAc)和热塑性聚氨酯弹性体(TPU)为原料,以氨酯键与羧基反应生成具有胺基基团的共聚物,并在此基础上引入羧基进行原位反应生成了 PVDF-*g*-AAc-*g*-TPU 三元接枝共聚物,该共聚物能很好地增容 PVDF/TPU 合金,解决了极性高分子和热塑性弹性体难以共混的问题.

2.4 长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的力学性能

相容剂用量对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的力学性能如图 7 所示,从图 7 中可以看出,随着相容剂用量的增加,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度呈现先增加后减小;而长玻纤增强聚苯乙烯复合材料在加入 2% 的苯乙烯接枝马来酸酐后,其对应的弯曲强度和弯曲模量迅速增大,然后随着苯乙烯接枝马来酸酐的用量增加,其弯曲强度和弯曲模量增加缓慢,当苯乙烯接枝马来酸酐的用量为 6% 时,长玻纤

增强聚苯乙烯复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲模量出现最大值;这可以从长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的 SEM 结果得到证明. 有研究表明,加入相容剂对共混物性能有良好的改善, Lee 等^[24]以聚丙烯-马来酸酐-苯乙烯接枝共聚物(PP-*g*-MAH-St)和聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物(PP-*g*-MAH)作为相容剂增容聚丙烯/黏土纳米复合材料,发现相容剂能有效地减少材料中 PP 的 β 断裂,提高了硬度和屈服强度. 周媛等^[25]采用熔融接枝法制备了 MAH-*g*-HDPE,并研究相容剂对 HDPE/PC 合金的性能的影响,结果表明,合金的柔顺性变好,抗缺口冲击能力增强. 梁惠霞等^[26]以 POE-*g*-MAH 和乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(PTW)为复合相容剂,制备了玻璃纤维增强 PA6/PBT 共混物,降低了合金的吸湿性,克服了 PA6 易吸水的缺点.

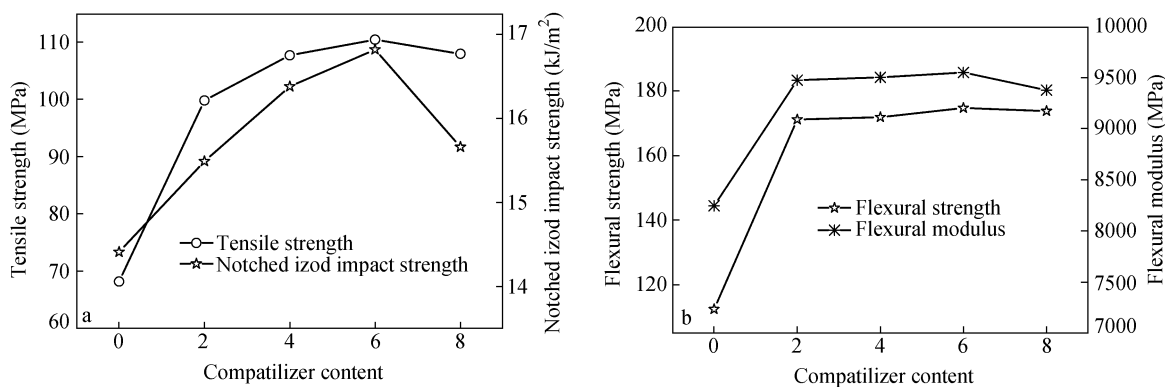


Fig. 7 Effects of compatilizer content on mechanical properties of the long glass fiber reinforced PS (LGF30%) composites
a) Tensile strength and notched izod impact strength of the composites; b) Flexural strength and modulus of the composites

3 结论

(1) 聚苯乙烯接枝马来酸酐做为长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的相容剂,不仅使聚苯乙烯树脂和玻璃纤维之间的相容性提高,而且聚苯乙烯与增韧剂热塑性弹性体聚氨酯之间也有很好的相容性.

(2) 通过动态力学性能表征,当相容剂用量

为 6% 时,长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的综合性能最优.

(3) 长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的形态分析表明,加入相容剂聚苯乙烯接枝马来酸酐后,玻璃纤维表面被基体树脂包覆,说明加入相容剂后具有良好的相容性.

(4) 长玻纤增强聚苯乙烯复合材料的力学性能随着相容剂含量的增加呈现先增加后降低的趋势.

REFERENCES

1 Thomason J L. Composites,Part A:Appl Sci Manufact,2005,36(7):995~1003

2 Thomason J L. Composites,Part A:Appl Sci Manufact,2009,40(2):114~124

3 Yang Jun(杨俊),Cai Lifeng(蔡力锋),Lin Zhiyong(林志勇). Plastic(塑料),2004,33(1):5~8

4 Zhang Ning(张宁),Li Zhongheng(李忠恒),Tao Yu(陶宇),Lai Ming(赖铭),Tao Guoliang(陶国良). Plastics Industry(塑料工业),2006,34(12):29~32

5 Yang S W,Chin W K. Polym Compos,1999,20:200~206

6 Hassan A,Yahya R,Yahaya A H,Tahir A R M,Hornsby P R. J Reinf Plast Compos,2004,23(9):969~986

7 Thomason J L T. Compos;Part A:Appl Sci Manufact,2002,33:1641~1652

8 Reis P N B,Ferreira J M. Richardson M O W. J Therm Compos Mat,2012,25:3~13

9 Duan Zhaohua(段召华),Fu Xiang(付祥),Chen Xian(陈弦),He Bobing(何波兵). Polymer Materials Science &Engineering(高分子材料科学与工程),2010,26(4):124~130

10 Duan Zhaohua(段召华),Chen Xian(陈弦). Plastics industry(塑料工业),2008,6(36):221~224

11 She Along(余阿龙),Yang Haiyang(杨海洋),Xiao Peng(肖鹏). Engineering Plastics Application(工程塑料应用),2006,34(8):46~49

12 Sun Hongling(孙红玲),Niu Jingxin(牛景新),Liu Wentao(刘文涛),He Suqin(何素芹),Zhu Chengshen(朱诚身). Plastics Industry(塑料工业),2012,40(5):81~84

13 Duan Zhaohua(段召华),Zhou Le(周乐),Chen Xian(陈弦),He Bobing(何波兵). Plastics industry(塑料工业),2009,37(4):32~34

14 Zuo Xiaoling(左晓玲),Zhang Daohai(张道海),Luo Xing(罗兴),Wu Bin(吴斌),Hao Zhi(郝智),Guo Jianbing(郭建兵). Plastics Industry(塑料工业),2013,41(1):18~24

15 Li Wanhai(李万海),Guo Jinghai(郭景海),Wang Hong(王红),Qi Aijiu(齐爱玖). Environmental Pollution Control Technology and Equipment(环境污染治理技术与设备),2003,4(9):81~84

16 Xu Demin(徐德民),Ke Yucai(柯毓才),Hu Youliang(胡友良). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(5):594~598

17 Zhang Yu(张宇),Liu En(刘恩),Duan Zhaohua(段召华),Chen Xian(陈弦),He Baobing(何波兵). Plastics Industry(塑料工业),2011,39(1):93~96

18 Stanford J L,Lovell P A,Thongpin C,Young R J. Compos Sci Techno,2000,60(3):361~365

19 Fu S Y,Mai Y M,Chuiyee C E,Robert K Y L. Composites Part A:Appl Sci Manufact,2002,33(11):1549~1555

20 Fu X,He B B,Chen X. J Rein Pla and Compos,2010,29(6):936~949

21 Yang B,Leng J H,He B B,Liu H,Zhang Y,Duan Z H. J Rein Pla Compos,2012,31(16) 1103~1112

22 Hameed N,Sreekumar P A,Francis B,Yang W,Thomas S. Compos Part A:Appl Sci Manufact,2007,38,2422~2432

23 Ma H Y,Xiong Z R,Lu F X,Li C,Yang Y M. Macromol Mater Eng,2012,297(2):136~144

24 Lee J,Kim J K,Son Y. Polym Bull,2012,68(2):541~551

25 Zhou Yuan(周媛),Liu Xinmin(刘新民),Shi Xiaoxin(石晓欣). Plastic Science and Technology(塑料科技),2005,3(167):25~28

26 Liang Huixia(梁惠霞),Miao Zhenwei(苗振巍),Yuan Huilin(苑会林). Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料),2010,27(6):61~64

Effects of Compatibilizer on Performance of Long Glass Fiber Reinforced Polystyrene Composites

Dao-hai Zhang¹, Min He^{1,2}, Jian-bing Guo^{1*}, Kai-zhou Zhang¹

(¹National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550002)

(²College of Materials Science and Metallurgical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550014)

Abstract A series of long glass fiber reinforced polystyrene composites with different contents of compatibilizer were prepared by using a self-designed impregnation device. The matrix resin is polystyrene, the compatibilizer is polystyrene grafted maleic anhydride, and the toughening agent is a thermoplastic polyurethane elastomer. Effects of compatibilizer content on performance of long glass fiber reinforced polystyrene composites were studied. The results demonstrates that the storage modulus of long glass fiber reinforced polystyrene composites first increases and then decreases with increasing compatibilizer content, which predicts that the mechanical properties of long glass fiber reinforced polystyrene composites first increase and then decrease with increasing compatibilizer content; the $\tan\delta$ values of long glass fiber reinforced polystyrene composites first decrease and then increase with increasing compatibilizer content, which demonstrates that the compatibility of the composites first increases and then decreases with increasing compatibilizer content; SEM results demonstrated that glass fibers were coated by the matrix resins, when the compatibilizer was added into the composites, and the compatibility mechanism was analyzed.

Keywords Compatibilizer, Polystyrene, Long glass fibers, Toughening agent, Composites

* Corresponding author; Jian-bing Guo, E-mail: guojianbing_1015@126.com