

间规聚苯乙烯合金

王进^{1,2}, 林尚安²

(1 株洲时代新材料科技股份有限公司技术中心, 湖南 株洲 412007)

(2 中山大学高分子化学研究所, 广州 510275)

摘要: 间规聚苯乙烯(sPS)是一种新型的结晶性工程塑料,与通用聚苯乙烯相比,具有结晶性能好,耐化学腐蚀性能优良等特点,因而具有较大的开发价值。本文总结了近十年来所报道的各种类型的sPS合金,包括sPS/弹性体合金、sPS/尼龙合金和sPS/聚酯合金,并对各种合金的力学性能和耐热性进行了详细论述。

关键词: 间规聚苯乙烯; 合金; 弹性体

引言

聚合物的合金化也称聚合物的共混改性,不仅可以综合均衡聚合物各组分的性能,获得综合性能优良的聚合物材料,而且可以改善聚合物的加工性能和在不降低使用要求条件下降低原材料成本,因此成为改进聚合物性能和开发新型聚合物材料的一种卓有成效的途径。尤其在70年代开发了相容剂技术和80年代后期双螺杆制造技术的进步与反应性挤出技术的出现,简化了加工过程后,这一技术得到了迅速发展,现已广泛应用于制备功能性塑料合金、通用塑料合金高性能材料、聚合物/无机物复合材料及多组分塑料合金等新材料。

sPS具有强度高、硬度大、结晶速度快、结晶性好、耐化学腐蚀性等优点,尤其是具有高的维卡软化温度(254℃),可在较高温度下保持原有性能不变,因此,渴望代替其它工程塑料使用。但是与通用聚苯乙烯(GPPS)类似,由于sPS的分子链上含有空间位阻较大的苯环,并且苯环在分子链两侧有规排列,使得结构规整,因而单纯的sPS脆性也较大,使它很难单独用作工程塑料,限制了其应用领域,因而进一步改善sPS的综合力学性能,尤其提高其抗冲击性,成为sPS研究领域中的极待解决的课题,而合金化是解决上述问题的最佳方法之一。

1 增容剂

由于各种聚合物的结构、形态、极性等不同,共混时各组分间缺乏热力学相容性,从而不能充分发挥各组分的优点,得到性能满意的共混物,增容剂的开发和利用解决了聚合物相容性问题,使得一系列性能优异的聚合物合金成为可能。

增容剂按增容方式可分为反应性和非反应性两类,但由于非反应性的增容效果不理想,因而反应性增容剂成为开发的重点。反应性增容剂的增容机理与非反应性有着显著不同,特别适用于相容性差且带有易反应的官能团的聚合物之间的增容,现常用的为高分子型。

作者简介: 王进(1972—),女,山东青岛人,工程师,2001年毕业于广州中山大学高分子研究所,获博士学位,主要从事塑料改性和高分子复合减振材料的现代仪器分析等方面的研究。

sPS 为非极性的结晶聚合物,与弹性体、强极性聚合物等的热力学相容性差,与它们直接共混的材料力学性能差,故为获得满意的共混效果,必须加入增容剂。目前报道的 sPS 增容剂有:(1)与 sPS 和极性聚合物都有较好相容性的接枝或嵌段聚合物,如 sPS-*g*-SEBS(SEBS 为氢化丁二烯和苯乙烯热塑性弹性体)、sPS/MA-*g*-SEBS、sPS/MA-*g*-SBS(MA 为马来酸酐、SBS 为丁二烯和苯乙烯热塑性弹性体)、PPO-*g*-SEBS(PP⁰ 为聚苯醚);(2)分子链末端或侧链具有极性官能团的聚合物,如马来酸酐化聚合物(MA-*g*-sPS、MA-*g*-SBS、MA-*g*-SEBS、MA-*g*-PPO)、甲基丙烯酸缩水甘油酯化聚合物(GMA-*g*-sPS)、磺化间规聚苯乙烯(SsPS-H)及其离聚体(SsPS-M)等。

2 sPS 合金

2.1 sPS/PPO 合金

PPO 是一种耐热、刚性好、强度高的工程塑料,可以和 sPS 中的非晶态无定形相完全相容,使得共混物只出现 1 个 *T_g*。研究表明,*T_g* 大小与共混物的组成有关,且随 PP⁰ 用量的增加而增大^[1]。由于未马来酸酐化的 PPO 对 sPS 性能改进不是很大,目前开发的 sPS/PPO 合金主要是 sPS/MA-*g*-PPO 合金,日本出光公司对此进行了比较深入的研究^[2,3]。从表 1 看出,sPS/MA-*g*-PP⁰ 合金随 MA-*g*-PPO 用量的增加,冲击强度由纯 sPS 的 4.6 kg·cm/cm 提高到加入 30g MA-*g*-PPO 的 8.7kg·cm/cm,并且弯曲强度和抗冲强度都显著增加,而热变形温度基本上保持不变。

表 1 sPS/MA-*g*-PPO 合金的力学性能^[3]

sPS/g	MA- <i>g</i> -PPO/g	弯曲强度/(kg·cm ⁻²)	缺口冲击强度 ^a /(kg·cm·cm ⁻¹)	热变形温度/℃
97	3	1650	7.6	252
95	5	1750	8.2	252
90	10	1830	8.5	250
70	30	1860	8.7	220
70	30 ^b	1480	5.0	215
100	0	1200	4.6	250

a:简支梁缺口冲击强度;b:加入 30g 没有马来酸酐化的 PPO。

此类合金耐热性、抗冲性和耐环境应力开裂性优良,可用作耐热、耐冲击材料、导电性能优良的电器元件、汽车零部件、微波炉具等。

2.2 sPS/弹性体合金

加入橡胶弹性体可提高聚合物的冲击强度,其原因主要有 3 个:(1)共混过程中橡胶和基质的粘度变化;(2)橡胶相和基质间的表面强度;(3)聚合物熔体的松弛。前两个因素由橡胶和基质的性质决定,后一个因素由共混或加工过程中的条件决定。因此,橡胶弹性体要求具有高熔融粘度,一般熔融指数为 0~0.5g/10min(315℃,0.5MPa 压力),重均分子量为 1.5×10⁵~3×10⁵,*T_g* 要低于 25℃,最好低于 0℃,即要求橡胶相与基质间的粘合强度要大,相容性要好。

热塑性弹性体是一种在 *T_g* 以上具有热塑性不需硫化的橡胶类聚合物,包括未改性和改性两类。目前最重要的未改性弹性体是 SBS、SEBS;改性弹性体是 MA-*g*-SBS、MA-*g*-SEBS、PPO-*g*-SBS、PPO-*g*-SEBS。SBS 与 SEBS 都为三嵌段聚合物,两端的 PS 链段为分散相,起交联固定分子链的作用,中间的 PB 为软段,具有三维网络结构,赋予聚合物柔韧性,目前已经工业化生产。

2.2.1 sPS/SEBS 合金 sPS 直接与 SEBS 共混也可改善 sPS 的冲击性,但由于二者的相容性较差,使合金的力学性能不够理想,采用改性的 SEBS 可有效的改善二者的相容性,获得良好的力学性能^[4,5]。从表 2 可以看出,加入改性 SEBS 可显著提高合金的冲击强度,并且随 SEBS 用量的增加而增大,但是合金的弯曲模量和热变形温度却逐渐降低。

表 2 sPS/SEBS 合金的力学性能

sPS /g	SEBS /g	MA-g-SEBS /g	EPO-g-SEBS /g	缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	断裂伸长率 /%	弯曲模量 /MPa	热变形温度 /℃
100	—	—	—	2.0	—	—	96
100	25	—	—	5.2	11.1	2470	125
100	11	—	—	2.8	2.0	3580	140
100	—	25	—	6.0	11.0	2520	131
100	—	—	25	5.8	13.8	2540	126
100	—	—	11	3.0	5.3	3700	141

EPO 为环氧化合物。

目前单纯的 sPS 改性聚合物还未见报道,用来改性的都是含高间规度 sPS 单元的苯乙烯/甲基苯乙烯(St/MS)或苯乙烯/二乙烯基苯(St/DVB)共聚物,日本出光公司的 Okada 等对此进行了详细考察。从表 3 可以看出,此类合金的缺口冲击强度和弯曲模量都很高,缺口冲击强度都超过了 13kJ/m²,比纯 sPS(2.0kJ/m²)提高了 5 倍,是 sPS/SEBS 合金的 2.5 倍(5.2 kJ/m²),弯曲模量也都在 8700 MPa 以上,且热变形温度高达 230℃,保持了良好的耐热性。

表 3 改性 sPS/SEBS 合金的力学性能^[6-8]

sPS /g	MA-g-(St/MS) ^a /g	EPO-g-SEBS /g	SEBS /g	缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	断裂伸长率 /%	弯曲模量 /MPa	热变形温度 /℃
—	100	25	—	16.0	21.0	2510	135
95	5	25	—	14.1	18.5	2570	131
—	100	20	—	17.1	25.1	2560	133
84	16	4	7	15.0	2.9	8700	229
98	2	2	9	13.8	2.9	8750	232

a: 马来酸酐化含高间规度 sPS 单元的苯乙烯/甲基苯乙烯共聚物。

在 sPS/SEBS 体系中加入 MA-g-PPO,可显著提高合金的冲击强度,如在 sPS/EP0-g-SEBS 中(质量比为 100/11)加入 1.2g MA-g-PPO,可使合金的冲击强度由 5.8 kJ/m² 上升到 75 kJ/m²^[9,10]。

在 sPS/SEBS 体系中加入石蜡油(PFO)作软化剂,可制得热塑性材料。Matsuse^[11]等按共混比为 sPS/SEBS/PFO=5/13/20 的情况进行共混,得到抗弯强度高、耐热性好的合金,其在 100℃ 下加压 22h,压缩形变为 68%;若在上述体系中加入 10g PP,则此共混物的综合性能优良,可用作减震材料、吸音材料和汽车内装饰材料等。

2.2.2 sPS/丁苯胶(SBR)合金 由表 4^[6]sPS/SBR 合金的力学性能发现,尽管加入增容剂的合金的力学性能同样要高于二元合金,但合金的热变形温度和弯曲模量却基本不变。

表 4 sPS/SBR 合金的力学性能

sPS/g	MA-g-PP0/g	PP0/g	SBR/g	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	断裂伸长率/%	弯曲模量/MPa	热变形温度/℃
100	—	—	25	8.5	15.0	2500	130
100	2.5	—	2.5	16.3	22.0	2380	125
100	3	—	25	17.1	25.8	2400	125
100	—	3	25	15.9	24.5	2350	126

2.2.3 sPS/乙丙胶(EPR)合金 目前用 EPR 与 sPS 共混的报道只有日本出光公司发表过^[6], 其研究结果如表 5, 发现当 sPS:GMA-g-(St/DVB):EPR:MA-g-EPR=98:2:9:2 时, 合金的弯曲模量和热变形温度都相当高, 远远高于其它体系, 并且冲击强度也极大提高, 缺点是伸长率有所下降。

表 5 sPS/EPR 合金的力学性能

sPS /g	GMA-g-(St/DVB) ^a /g	EPR /g	MA-g-EPR /g	缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	断裂伸长率 /%	弯曲模量 /MPa	热变形温度 /℃
100	—	25	—	3.9	6.9	2100	118
100	—	11	—	1.8	1.8	3150	133
100	—	—	25	4.0	5.8	2150	120
98	2	9	2	9.7	2.0	8010	213
97	3	—	25	8.7	9.8	2100	117

a: 甲基丙烯酸缩水甘油酯化含高间规度 sPS 单元的苯乙烯/二乙烯基苯共聚物。

2.2.4 其它 sPS/弹性体合金 Funayama^[12]等以苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物与 sPS 共混, 并加入一定量玻纤, 得到了耐燃性材料, 可用于印刷线路板。Matsuse^[13]等将 PFO(石蜡油)、苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物作热塑性聚合物, 与 sPS 共混, 得到了硬度高、耐热性好的热塑性材料。Iwamoto^[14]用丙烯酸化的硅烷橡胶与 sPS 共混, 得到的共混物的耐持久性能优良, 且冲击强度不下降, 缺口冲击强度达到 16.8 kJ/m²。

2.3 sPS/尼龙(PA)合金

PA 是一种具有强极性、分子间可形成氢键并且有一定反应活性的结晶性聚合物, 具有优良的力学性能、耐磨性、耐腐蚀性、自润滑性和成型加工性, 成为目前应用最广泛的工程塑料之一。但 PA 也存在着吸水率大、尺寸稳定性和电性能差的缺点, 与 sPS 共混不仅可改善其吸湿性、耐热性, 而且可提高 sPS 的抗冲击性, 因而使共混物具有优良的综合性能和加工性能。

sPS/PA 合金中性能最好的是以 PP0 或富马酸接枝聚苯醚(PPE)为增容剂的合金, Akikazu^[15]等的研究结果(表 6)表明 sPS/PA 合金的吸水性明显改善, 且力学性能基本不变, 加入增容剂后效果更好。

表 6 sPS/PA 合金的性能研究

sPS/g	PA66/g	PP0/g	PPE/g	吸水率/%	拉伸弹性模量/MPa
—	100	—	—	1.3	45000
90	10	—	—	0.15	36000
85	10	5	—	0.15	49000
50	50	—	—	0.23	41000
45	45	—	10	0.2	48000

另外, Wuensch^[16]等将 45g sPS 和 45g PA 直接共混, 得到共混物的冲击强度只有 4.0 kJ/m^2 。但若在该体系中加入 10% PPE 作增容剂, 合金的冲击强度提高 3 倍多, 达到 14.2 kJ/m^2 。

为了进一步改善合金的冲击性能, 可同时在共混体系中加入弹性体, SBR、SEBS 或改性 SEBS, 采用 MA-g-SEBS 代替 SEBS, 可使合金的性能更加优良。例如按 sPS/PA66/MA-g-SEBS=60/60/5 进行熔融共混, 同时加入 2% 的 MA-g-PPO, 则材料的初始拉伸强度为 59 MPa, 在 150℃ 加速老化 1000h 后, 其拉伸强度仍有 57 MPa。同时其热性能、耐水性能非常优良, 冲击强度也很突出^[17]。

此外, 也有报道直接用 MA-g-sPS^[18] 以及 乙烯-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸锌盐 (50% 成盐) 共聚物^[19] 作为增容剂与苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物进行三元共混, 提高了合金的冲击性能。

2.4 sPS/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)合金

中山大学的林尚安等将磺化间规聚苯乙烯(SsPS-H)及其一、二价金属离子的离聚体(SsPS-M)作为增容剂应用于 sPS 与 PA、聚碳酸酯(PC)、PET 等极性聚合物的共混体系中, 发现其可有效的改善合金的相容性, 提高材料的综合力学性能^[20, 21]。当 sPS/PET 的质量比为 85/15 时, 随 SsPS 用量的增加, 材料的冲击强度和弯曲强度均先增大而后减小, 在用量为 2~4 份时, 达到最大值, 最高冲击强度可达 11.4 kJ/m^2 , 为纯 sPS 的 3 倍, 并且弯曲强度基本不下降, 达到 39.1 MPa。

Furuta^[22]等以 7g sPS 与 93g 聚酯液晶共混, 得到耐热性、机械性能和挤出、注射成型性优良的合金; Chou^[23]报道了 sPS 和聚碳酸酯的共混合金; Ubara^[24]等用 sPS 与聚酯共混, 得到耐溶剂、高温下耐压、粘结性好的材料, 可用于食品包装膜、农用薄膜。

2.5 其它种类 sPS 合金

sPS 与 aPS 共混目前也有报道, 但主要集中在共混物的物理性能、结晶性及二者的相容性方面^[25], 研究结果表明, 由于 sPS 不能 100% 结晶, 故无定形部分可与 aPS 相容。

sPS 与其衍生物共混的研究也多集中在相态和结晶性方面, 对其合金力学性能研究的报道很少, 常用于共混的聚合物只有二乙烯基苯、二苯基乙烯和甲基苯乙烯。Schneider^[26]等以正丁基锂为引发剂, 采用阴离子聚合法得到的二苯基乙烯与 sPS 共混物, 耐热性好, T_g 达到 115℃。

sPS 与少量二乙烯基苯共混得到支化共聚物, 20g 该共聚物与 100g sPS 共混, 同时加入少量硬脂酸钙, 则弯曲模量为 2850 MPa, 拉伸强度为 60 MPa, 缺口冲击强度达到 15 kJ/m^2 ^[27]。

Iwamoto^[28]用 MA-g-sPS 与 sPS 共混, 得到的共混物的拉伸强度为 117 MPa, 而冲击强度不下降, 缺口冲击强度达到 10 kJ/m^2 。

Okada^[29]等采用 MA-g-(St/MS) (马来酸酐接枝含高间规度 sPS 单元的苯乙烯/甲基苯乙烯共聚物) 5g 与 95g sPS 共混, 并加入 43g 玻纤, 得到的合金耐热性相当好, 热变形温度达到 255℃, 且冲击强度和拉伸强度高。

丙烯酸酯类聚合物与 sPS 的合金具有良好的耐热性和抗冲击性^[30], 文献报道 75g sPS 与 25g 由甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸酯与 sPS 的共聚物共混, 得到的产物维卡软温度达 195℃, 且缺口冲击强度保持在 11.9 kg cm/cm , 该合金表面光泽度高, 耐热, 耐冲击, 适用于作汽车部件、各种电器外壳等。

3 结束语

近年来的研究表明, 在 sPS 与极性聚合物合金中加入马来酸酐、环氧基团或磺化接枝或嵌段聚合物可显著改善二组分的相容性, 提高材料的综合性能, 尤其是抗冲击性能。如果在上述体系

入玻纤等填料,可使材料的热变形温度、拉伸强度等性能极大提高。 sPS /弹性体合金的抗冲击性能和断裂伸长率通常较高,但热变形温度、拉伸强度等性能相对较低,尤其在弹性体用量较高的条件下,更使耐热性下降。 sPS /PPO 合金的综合性能较好,但由于 PPO 价格较昂贵,其发展也受到限制。所以, sPS /通用工程塑料合金的研究成为了重点之一,例如 sPS /聚酯合金、 sPS /尼龙合金,不仅可以相互平衡各自的性能,得到性能更加优良的材料,而且加工工艺简单,成本较低,目前对此类合金的研究主要是寻找增容效果优异、制备过程便于控制、成本低的相容剂。

总之,通过对 sPS 的合金化,改善它的冲击性能而不破坏其它性能,得到性能优良的 sPS 合金,成为推动 sPS 的研究进展、开发 sPS 的应用潜力。为此,要拓宽改性材料的品种,开发多种填料及价廉易得、增容效果良好的增容剂,从而得到价格、综合性能优良的 sPS ,推动塑料工业的发展。

参考文献:

- [1] Hong B K, Jo W H, Lee S C, et al. Polymer, 1998, 39(10), 1793.
- [2] Scoponi M, Ghiglione C. Makromol Chem, 1997, 252, 237.
- [3] Akikau N. US, 5777021, 1998.
- [4] Van D J H, Hendriks P A. Eur Pat, Appl EP 810263, 1997.
- [5] Havriliak S Jr, Memon N A, Lai C H. US, 5654365, 1997.
- [6] Okada A. US, 5352727 A4, 1994.
- [7] Okada A, Fukui H. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 06345923, 1994.
- [8] Okada A, Fukui H. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 07048487, 1995.
- [9] Okada A, Sato N. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 07053815, 1995.
- [10] Fujibayashi F. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 09052959, 1997.
- [11] Matsure A, Wang S, Toyosawa S. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 10166960, 1998.
- [12] Funayama M, Masuyama A. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 07142830, 1995.
- [13] Matsuse A, Wang S, Toyosawa S. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 10168275, 1998.
- [14] Iwamoto T. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 08295770, 1996.
- [15] Akikazu N. US, 5777021, 1998.
- [16] Wuensch J, Gottschalk A, Weber M, Altstaedt V, et al. Ger Offen GE, 19535417, 1997.
- [17] Masugama A, Fukui H, Okada A. PCT Int Appl WO, 9637552, 1996.
- [18] Okada A, Fukui H. US, 5760105, 1998.
- [19] Flexman E A, Kirchner O N, Subramanian P M. PCT Int Appl WO, 9820070, 1998.
- [20] 王进, 祝方明, 林尚安. 功能高分子学报, 2001(2), 204.
- [21] 王进, 祝方明, 林尚安. 高分子学报, 2002(2), 230.
- [22] Furuta M, Yamaguchi T. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 07292362, 1995.
- [23] Chou C J. US 5241015, 1993.
- [24] Ubara K, Mitsumura T. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 10077355, 1998.
- [25] Hong B K, Jo W H, Lee S C, Kim J. Polymer, 1998, 39(10), 1793.
- [26] Schneider M, Wuensch J, Gausepolhl H. Ger Offen DE, 19700306, 1998.
- [27] Sugimoto R, Fujikage I. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 10147677, 1998.
- [28] Iwamoto T. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 10017739, 1998.
- [29] Okada A, Masuyama A. Eur Pat Appl EP, 591823 A1, 1993.
- [30] Matsumoto Y, Ito H. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 05262939, 1993.

(下转第 58 页)

- [30] Gadri R B, et al. IEEE Trans. on Plasma Science, 1999, 27(1);36.
[31] Kanazawa S, Kogoma M, et al. Nucl. Instruments & Methods in Physics Research 1989, B37(38);842.
[32] Wakida T, Tokino S C, et al. Textiles Res J. 1993, 63(8);433.
[33] Tsai P P, Roth J R, et al. Textiles Res J. 1997, 67(5);359.

Surface Modification of Polypropylene Fiber by Glow Discharge Plasma

GU Biao¹, CHEN Ru²

(1. State Key Laboratory of Material Modification by 3—Beams, Dalian 116024, China;
2. Department of Electrical Engineering and Applied Electronic Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: After briefly description to the characteristics of chemical fibers modification by corona, dielectric barrier discharge, γ -ray radiation graft, the modification for polypropylene fibers by glow discharge plasma was mainly reviewed in this paper. Along with the development of plasma technique, we concisely summarized the characteristics, principle and the prospects of modification for polypropylene fibers by low pressure and atmospheric pressure glow discharge plasma (APGDP), then point out that APGDP is a most potential surface modification technique.

Key words: Glow discharge plasma; Polypropylene fiber, Surface modification

(上接第 28 页)

Syndiotactic Polystyrene Alloy

WANG Jin^{1,2}, LIN Shang-an²

(1. Zhuzhou Times New Material Technology CO. LMD, Hunan Zhuzhou 412007, China;
2. Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Syndiotactic polystyrene (sPS) is a newly crystal engineer plastics. Compared with atactic polystyrene, it has perfect properties, such as high thermal resistance temperature, high crystallization velocity and chemical resistance. So the research on sPS has carried out recently. In this paper, almost all kinds of sPS alloys for recent ten years were concluded, including sPS/elastomer alloys, sPS/polyester alloys and sPS/nylon alloys. The mechanical and heat resistance properties were also introduced in detail and the compatible agents were introduced.

Key words: Syndiotactic polystyrene; Alloy; Elastomer