

纳米 CaCO_3 对物理老化前后 PC/PS 性能的影响*

李 谷^{1,2}, 王庆国¹, 丁 茜¹, 江 娟^{1,2}, 麦堪成^{1,2}

(1. 中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料
教育部重点实验室, 广东广州 510275;

2. 中山大学化学与化学工程学院//新型聚合物材料设计合成与
应用广东省高校重点实验室, 广东广州 510275)

摘 要: 通过差示扫描量热法和动态力学分析对 PC/PS/纳米 CaCO_3 和 PC/PS/包覆纳米 CaCO_3 复合材料物理老化前后 PS 相的玻璃化转变、 β 松弛及动态力学性能进行了研究。结果表明: 纳米 CaCO_3 有利于 PS 相的分子链段松弛运动, PC/PS/纳米 CaCO_3 复合材料 PS 相的 T_g 、损耗模量峰温和 β 松弛温度下降; 包覆纳米 CaCO_3 增加相界面间相互作用, PC/PS/包覆纳米 CaCO_3 复合材料 PS 相的 T_g 、 β 松弛温度、储存模量和损耗模量峰温均较 PC/PS/纳米 CaCO_3 提高。随着物理老化时间的延长, PC/PS 及复合材料 PS 相的 T_g 和 β 松弛温度提高, 松弛热焓 ΔH 增加, 其中, PC/PS/包覆纳米 CaCO_3 的提高幅度较小。物理老化使得 PC/PS/纳米 CaCO_3 的存储模量提高。

关键词: 纳米 CaCO_3 ; PS; 物理老化; T_g ; β 松弛

中图分类号: O631.2 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2011) 01-0075-04

The Effect of Nano- CaCO_3 on PC/PS Properties before and after Physical Aging

LI Gu^{1,2}, WANG Qingguo¹, DING Qian¹, JIANG Juan^{1,2}, MAI Kancheng^{1,2}

(1. School of Chemistry and Engineering//Key Laboratory Chemical for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering//Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The glass transition (T_g), β relaxation and dynamic mechanical properties of PC/PS/ nano- CaCO_3 and PC/PS/encapsulated nano- CaCO_3 composites before and after physical aging were characterized by DSC and DMA analysis, in order to study the effect of nano-fillers on the segment relaxation movement of PS. The results showed that the nano- CaCO_3 accelerated the segment relaxation of PS due to the weak interaction between the matrix and the nano-particles, the T_g , loss modulus peak temperature and β relaxation temperature of PS phase decrease. On the contrary, encapsulated nano- CaCO_3 preferred to improve the interface interaction and thus increased the T_g temperature, the loss modulus peak temperature, β relaxation temperature and storage modulus of PC/PS/encapsulated nano- CaCO_3 composites compared with PC/PS/nano- CaCO_3 composites. The T_g and enthalpy loss of PC/PS, PC/PS/nano- CaCO_3 and PC/PS/encapsulated nano- CaCO_3 composites all increased with the time of physical aging, but the increment was fewer for PC/PS/encapsulated nano- CaCO_3 composites. Physical aging induced different enhancement in the storage modulus of PC/PS/nano- CaCO_3 composite.

Key words: nano- CaCO_3 ; polystyrene; physical aging; glass transition temperature; β relaxation

* 收稿日期: 2010-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50573094)

作者简介: 李谷 (1968 年生), 女, 博士, 讲师; E-mail: ceslg@mail.sysu.edu.cn

无机纳米粒子凭借其小尺寸效应,热稳定性等独特性能而广泛应用于聚合物改性,以获得兼具无机粒子和聚合物优点的高性能复合材料。纳米粒子在基体中的分散性及界面相互作用对复合材料性能的提高起到关键作用^[1-2]。许多学者的研究表明,聚合物在特定的受限环境中其玻璃化转变和 β 次级松弛转变发生变化,纳米粒子的分散程度及表面性质在对纳米复合材料的 T_g 的影响方面扮演了重要角色。Vyazovkin 以及 Nutt 等^[3-5]研究 PS 以及环氧树脂的黏土复合材料发现,黏土纳米粒子可以使聚合物的链段运动活化能以及协同运动的链段体积提高, T_g 向高温方向移动。Sun 等^[6]研究则认为纳米粒子与聚合物界面间的额外自由体积增进了聚合物分子链段的松弛,使其 T_g 下降。本文通过向 PC/PS 共混物中加入纳米 CaCO₃ 和包覆纳米 CaCO₃,以改变纳米粒子与聚合物界面间相互作用,借助物理老化过程以及 PC/PS 共混物物理老化前后物理及热力学性能的变化,研究纳米粒子存在下聚合物分子链段运动及次级松弛行为。

1 实验部分

1.1 原料

纳米 CaCO₃, CC-R 级,日本 Shiraishi Kogyo Kaisha 公司;包覆纳米 CaCO₃ (BGC 和 BGE) 自制;聚苯乙烯 (PS),硬质,镇江奇美,PG-33-02, MFR 为 5.2 g/10 min (190 °C, 5 kg);聚碳酸酯 (PC),台湾旭美化成,PC-110, MFR 为 10 g/10 min (300 °C, 1.2 kg)。

1.2 样品制备及老化

PC 和 PS 分别于 120 °C 和 80 °C 干燥 48 h。采用母料法熔融挤出制备设定配比的 PC/PS, PC/PS/纳米 CaCO₃ 及 PC/PS/包覆纳米 CaCO₃ 粒料,经注塑机制备力学性能测试样条。样条在 160 °C 烘箱内恒温 30 min 消除热历史,然后迅速冷却至 -20 °C,将样品在 80 °C 环境下分别老化 100 和 300 h。

1.3 差示扫描量热法 (DSC) 表征

使用美国 TA 公司 Q20 型 DSC 分析仪,在氮气气氛下,去除热历史后,以 10 K/min 的升温速度,测试样品 T_g 和热焓。

1.4 动态力学分析 (DMA)

截取部分样条 (60 mm × 10 mm × 4 mm),采用美国 TA 公司 DMA2980 动态力学分析仪,多频双悬臂梁模式, -100 ~ 150 °C,氮气气氛,升温速度 3 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 物理老化前后 PC/PS/纳米 CaCO₃ 及 PC/PS/包覆纳米 CaCO₃ 复合材料的玻璃化转变

表 1 为物理老化前后 PC/PS/纳米 CaCO₃ 及 PC/PS/包覆纳米 CaCO₃ 复合材料的 T_g 及松弛热焓。包覆纳米 CaCO₃ 改性的 PC/PS 共混物中,与 PS 相对应的 T_g 升高,而纳米 CaCO₃ 改性复合材料却稍下降。说明包覆纳米 CaCO₃ 与基体之间存在更好的相互作用,阻碍了聚合物链段运动^[7]。

表 1 80 °C 老化前后 PC/PS/纳米 CaCO₃ 玻璃化转变温度和松弛热焓¹⁾

Table 1 Glass transition temperature and enthalpy loss of PC/PS/nano-CaCO₃

样品	老化时间/h	T_g (onset) /°C	T_g (peak) /°C	ΔH / (J · g ⁻¹)
PCPS-2	0	87.77	—	—
	100	94.82	99.09	3.251
	300	97.25	100.97	4.434
PCPS-BGC	0	88.57	—	—
	100	94.47	98.30	3.172
	300	96.21	99.54	3.477
PCPS-BGE	0	88.44	—	—
	100	94.10	98.59	3.010
	300	95.47	99.77	3.305
PCPS-CaCO ₃	0	87.60	—	—
	100	95.35	99.21	3.872
	300	95.88	99.86	4.143

1) 复合材料中 PC/PS 的质量比均为 2/100。BGC 和 BGE 表示经丙烯酸和苯乙烯共聚物包覆改性的纳米 CaCO₃, 其中,丙烯酸和苯乙烯单体摩尔比分别为 50/50 和 80/20, 包覆率分别为 89.04% 和 40.56%。复合材料中纳米 CaCO₃、BGC 和 BGE 的含量均为 2 份 (PS 为 100 份)。

物理老化后的复合材料中 PS 相的 T_g 均向高温方向移动,并且随着老化时间的延长,移动幅度增大,玻璃化转变过程伴随的松弛热焓 ΔH 提高。老化 100 h 时,PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料的 ΔH 明显高于其它材料,表明物理老化过程中纳米 CaCO₃ 能够促进 PS 相的链段局部松弛运动,形成更多局部有序缠结。在升温过程中这些缠结被破坏,DSC 曲线出现明显的热焓峰。但是,随着老化时间延长到 300 h, ΔH 的增幅明显低于 PC/PS。我们认为由于 PC 和 PS 是部分相容体系,老化过程中纳米 CaCO₃ 可能起到增容作用,增容后的 PC 将阻碍 PS 链段的局部松弛运动,从而使老化 300 h 后 PC/

PS/纳米 CaCO₃ 复合材料 ΔH 的增幅下降。PC/PS/包覆纳米 CaCO₃ 复合材料的 ΔH 较小, 表明包覆后的纳米 CaCO₃ 阻碍 PS 链段局部松弛运动, 造成一定老化时间内参与松弛运动的链段受限。

2.2 物理老化前后纳米 CaCO₃ 对复合材料中 PS 相 β 松弛转变的影响

图 1 为复合材料的动态力学损耗模量与温度的关系, 在温度 40 ~ 60 °C 区间出现 PS 的 β 松弛峰, 通常认为其起源于 PS 分子链局部苯环的扭转振动。PC/PS 共混物中 PS 相的 β 松弛转变温度较纯 PS 明显提高, 这可能与 PS 相部分相容的 PC 有关。而 PC/PS/纳米 CaCO₃ 及 PC/PS/包覆纳米 CaCO₃ 复合材料中 PS 相的 β 松弛转变温度与 PC/PS 相比均有所下降, 从 PC/PS 的 54.96 °C 分别下降到 49.91 °C 和 52.67 °C。说明纳米 CaCO₃ 对 PC/PS 相中 PS 相的 β 松弛转变有促进作用, 使其在较低温下发生。包覆纳米 CaCO₃ 的增容作用使其复合材料中 PS 相的 β 松弛转变温度高于 PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料。物理老化后, PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料 PS 相的 β 松弛温度升高, 如图 2。老化过程中纳米 CaCO₃ 的增容作用以及 PS 分子链段局部松弛形成的有序缠结都可能促使这一现象的出现。

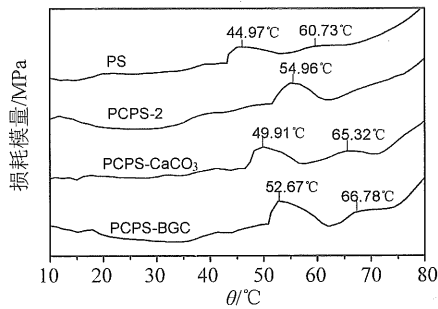


图 1 PS, PC/PS 及复合材料的动态力学损耗模量与温度的关系

Fig. 1 Temperature dependence on loss modulus for PS, PC/PS and its composites

2.3 物理老化前后 PC/PS/纳米 CaCO₃ 及 PC/PS/包覆纳米 CaCO₃ 复合材料的动态力学性能

图 3 和图 4 分别为 PC/PS 以及复合材料的储存模量和损耗模量与温度的关系。纳米 CaCO₃ 和包覆纳米 CaCO₃ 使复合材料的储存模量较 PC/PS 共混物显著提高, 增刚作用明显。PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料的损耗模量峰温为 100.27 °C, 较 PC/PS 共混物的 101.33 °C 下降, 而包覆纳米 CaCO₃ 改性的复合材料其 PS 相的损耗模量峰值提

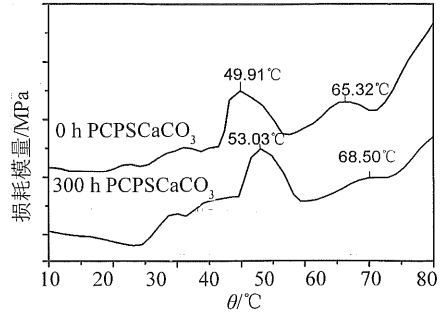


图 2 80 °C 物理老化前后 PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料的动态力学损耗模量与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence on loss modulus for PC/PS/nano-CaCO₃ composites before and after physical aging at 80 °C

高到 102.40 °C。这进一步表明当纳米粒子与基体相互作用较弱时, 其在复合材料中更趋于促进 PS 分子链段运动, 使 PS 相的玻璃化转变温度下降; 当纳米粒子与基体存在较好的相互作用时, 其对基体分子链段松弛运动产生牵制作用, PS 相的玻璃化转变温度上升。图 5 和图 6 分别为 PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料物理老化前后存储模量以及损耗模量与温度的关系。老化后 PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料的存储模量均高于未老化材料, 老化过程热焓松弛造成基体的自由体积下降, 形成的局部有序缠结结构有助于提高材料模量。随老化时间的延长, 损耗模量的峰值温度略有增加, 表明材料老化后玻璃化转变温度提高。

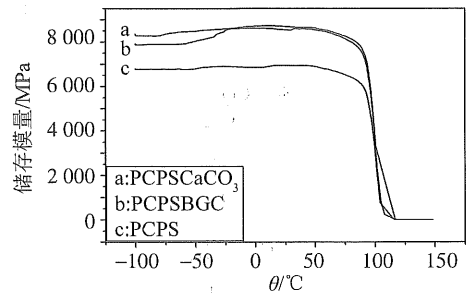


图 3 PC/PS 及其复合材料的储存模量与温度的关系
Fig. 3 Temperature dependence on storage modulus for PC/PS and its composites

3 结 论

1) 纳米 CaCO₃ 对 PS 链的松弛转变有促进作用, 使 PC/PS/纳米 CaCO₃ 复合材料中 PS 相的 T_g 和 β 松弛转变温度较 PC/PS 的下降。而包覆纳米 CaCO₃ 则阻碍 PS 链段运动, PC/PS/包覆纳米 CaCO₃ 复合材料 PS 相的 T_g 和 β 松弛转变温度较 PC/

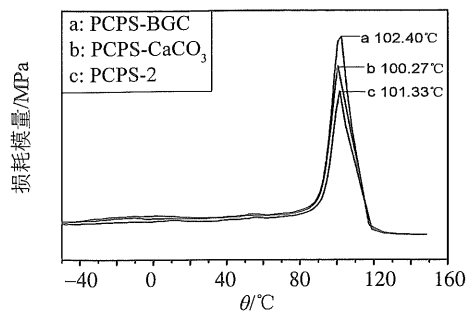


图4 PC/PS及其复合材料的损耗模量与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence on loss modulus for PC/PS and its composites

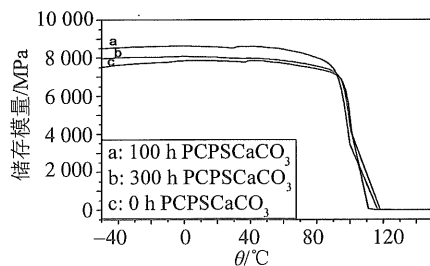


图5 80 °C物理老化前后PC/PS/纳米CaCO₃复合材料的存储模量与温度的关系曲线

Fig. 5 Temperature dependence on storage modulus for PC/PS/nano-CaCO₃ composites before and after physical aging at 80 °C

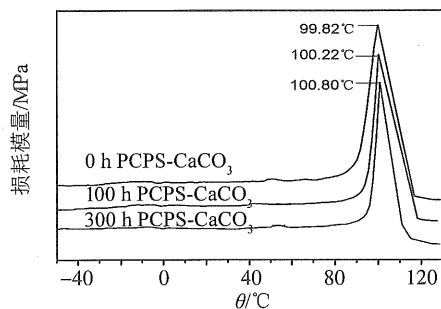


图6 80 °C老化前后PC/PS/纳米CaCO₃复合材料的损耗模量与温度的关系曲线

Fig. 6 Temperature dependence on loss modulus for PC/PS/nano-CaCO₃ composites before and after physical aging at 80 °C

PS/纳米CaCO₃提高。复合材料的储存模量较PC/PS提高。

2) 随着物理老化时间的延长, PC/PS、PC/PS/纳米CaCO₃复合材料及PC/PS/包覆纳米CaCO₃复合材料PS相的 T_g 、损耗模量峰温和 ΔH 提高, 其中, PC/PS/包覆纳米CaCO₃的提高幅度较小。物理老化后PC/PS/纳米CaCO₃复合材料的储存模量增大。

参考文献:

- [1] 赵磊, 王倩, 李新法, 等. SA型透明尼龙/纳米SiO₂复合材料力学性能及热性能研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 11-14.
- [2] ZLATA H M, ZELIMIR J, VERA K. Molecular and morphological characterization of immiscible SAN/EPDM blends filled by nano filler [J]. Macromol Mater, 2002, 287: 684-692.
- [3] VYAZOVKIN S, DRANCA I, FAN X W, et al. Degradation and relaxation kinetics of polystyrene-clay nanocomposite prepared by surface initiated polymerization [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 11672-11679.
- [4] VYAZOVKIN S, DRANCA I. A DSC study of α and β relaxations in a PS-clay system [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 11981-11987.
- [5] LU H B, NUTT S. Enthalpy relaxation of layered silicate-epoxy nanocomposites [J]. Macromol Chem and Phys, 2003, 204(15): 1832-1841.
- [6] SUN Y Y, ZHANG Z Q, MOON K S, et al. Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2004, 42(21): 3849-3858.
- [7] 李谷, 麦堪成. PS/纳米CaCO₃复合材料玻璃化转变及物理老化研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2008, 47(5): 57-62.