

SIS 及其 MAH 接枝物改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能^{*}

李 谷, 麦堪成, 王玉海, 冯开才

(中山大学 化学与化学工程学院 // 教育部聚合物复合材料及功能材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 将苯乙烯与异戊二烯嵌段共聚物 (SIS) 改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料, 材料冲击强度随着 SIS 用量的增加而提高。PS 纳米 CaCO_3 /SIS (质量百分比为 100/5/8) 复合材料的缺口和无缺口冲击强度分别由 PS 的 1.61 和 6.35 kJ/m^2 提高到 2.21 和 7.59 kJ/m^2 。熔融接枝马来酸酐 MAH 后, 材料冲击强度进一步提高。MAH 接枝率为 3.08% 的 PS 纳米 CaCO_3 /SIS/MAH (100/5/6) 复合材料的无缺口冲击强度由 SIS 改性材料的 7.69 kJ/m^2 提高到 11.69 kJ/m^2 。随着 SIS 及 SIS/MAH 的用量的增加, 复合材料的拉伸强度下降, 断裂伸长率明显提高。动态力学性能表明纳米 CaCO_3 对 PS/SIS 具有一定的增强作用。

关键词: SIS; PS; 纳米 CaCO_3 ; 冲击强度; 拉伸强度

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 01-0058-03

近年纳米碳酸钙填充改性高分子材料受到关注, PP/ CaCO_3 ^[1]、PE/ CaCO_3 ^[2]、ABS/ CaCO_3 ^[3-5] 等复合材料的制备、力学性能、结晶性能、流变性能及热性能都有大量研究报道。苯乙烯 (PS) 本身较大的脆性限制了其无机微米级粒子复合材料的制备。无机粒子的纳米化为 PS 无机粒子纳米复合材料的制备带来了契机。近年来, 围绕纳米 CaCO_3 填充改性 PS 的报道并不多^[6,7], 影响其复合材料力学性能的诸多因素都有待深入研究。SIS 具有可溶性、热塑性及橡胶一样的弹性和韧性, 其中 PI 链段有较大的缠绕空间与无机添加剂相互作用, 同时, 其 PS 链段又具有与 PS 塑料良好的相容性。本文通过熔融接枝法合成 SIS 接枝 MAH (SIS/MAH), 并将其作为改性剂, 探讨其改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

SIS: 1209 号 (S/I 的质量百分比为 30/70), 岳阳巴陵石油化工有限公司; MAH: AR, 上海试剂三厂; 过氧化二异丙苯 (DCP): 上海试剂三厂; PS: 硬质, PG-79 号, 奇美; 纳米 CaCO_3 : CG-R, 50~60 nm, 日本。

1.2 SIS 熔融接枝 MAH 的制备与表征

1.2.1 样品制备

将干燥的 SIS 于 50℃ 预热后,

与 MAH 及 DCP 混合均匀并经 SJ 30 (南京橡塑机械厂, 长径比 30) 单螺杆挤出机熔融挤出接枝, 挤出机各区温度控制为 170 190 210 210 210℃, 螺杆转速控制为 40 r/min。

1.2.2 红外光谱分析 美国 Nicolet 205 红外光谱仪, 在分辨率 4 cm^{-1} , 空气为参比下进行测试。样品于 70℃, 15 MPa 熔融压膜制备。

1.2.3 差动热分析 (DSC) 德国 NETZSCH 204 DSC 分析仪, 氮气气氛, 升温速率 10 K/min。

1.3 PS 纳米 CaCO_3 及系列 SIS 改性复合材料的制备与表征

1.3.1 挤出造粒 经单螺杆挤出机将设定配比的 PS 纳米 CaCO_3 、PS 纳米 CaCO_3 /SIS 及 PS 纳米 CaCO_3 /SIS/MAH 分别熔融共混挤出, 挤出机各区温度设定为 175 195 210 210 200℃, 螺杆转速 60 r/min。

1.3.2 注射制样 广州丰铁机械有限公司 F-120 型立式注塑机, 在注射温度 220~230℃, 注射压力 600 MPa 下制备系列测试样条。

1.3.3 冲击强度测试 用承德机械厂生产的 XCJ 4 冲击试验机进行 Charpy 缺口样条 (80 mm×8 mm×4 mm) 及无缺口样条 (80 mm×10 mm×4 mm) 的冲击强度测试。测试前, 样条于室温下存放不小于 16 h。

* 收稿日期: 2005-05-17

基金项目: 广东省自然科学基金重点资助项目 (021731); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目; 广东省科技攻关计划资助项目 (2003B10503)

作者简介: 李谷 (1968 年生), 女, 讲师, 博士研究生; 通讯联系人: 麦堪成, E-mail: cedcgw@zsu.edu.cn

1.3.4 拉伸强度测试 英国 Housefield H10K-S 电子拉力机, 5 mm in 拉伸速度下进行测试。

1.3.5 动态力学性能测试 (TMA) 美国 TA DMA2980 动态力学分析仪, 温度为 $-110 \sim 130\text{ }^\circ\text{C}$, 单悬臂方式, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C in}$, 振幅为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 频率分别为 100 10 1 Hz

2 结果与讨论

2.1 接枝产物玻璃化转变温度

变化引发剂配方得到接枝率分别为 2.11% 和 3.08% 的 SISMAH-1 和 SISMAH-2。图 1 是 SIS 及其接枝产物的 DSC 谱图, 接枝改性后, 由于极性 MAH 基团的引入, SISMAH-1 的玻璃化转变温度稍有提高, 由 SIS 的 $-56.3\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $-55.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。

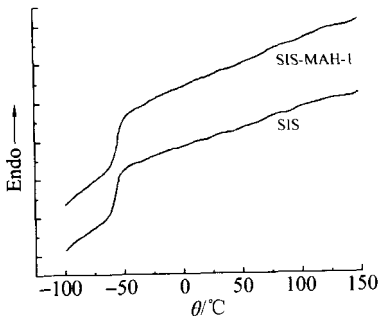


图 1 SIS 及 SISMAH-1 的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of SIS and SISMAH-1

2.2 红外光谱分析

FTIR 谱见图 2 图 2 中, $1\,664$ 及 $1\,644\text{ cm}^{-1}$ 处出现 SIS 的双键伸缩振动吸收峰; 541 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰为嵌段 PS 链段的特征峰, $1\,458$ 及 $1\,491\text{ cm}^{-1}$ 为 PS 芳核振动吸收峰; 熔融共混反应挤出后的产物于 $1\,710$ 及 $1\,779\text{ cm}^{-1}$ 处出现 MAH 的羰基特征吸收峰, 表明 SIS 成功接枝了 MAH。

2.3 SIS 及 SIS-MAH 改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料冲击强度

表 1 是 SIS 改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的冲击强度。在脆性 PS 材料中加入少量纳米 CaCO_3 , 复合材料在缺口与无缺口情况下冲击强度均下降。在 5 份 (phr) 纳米 CaCO_3 填充 PS 复合材料中加入热塑性弹性体 SIS 后, 随 SIS 用量增加, 复合材料冲击强度不断增加。归结于 SIS 的 PI 嵌段部分具有很好的柔顺性及较大的链缠绕空间, 具有比 PS 更好的与 CaCO_3 的相容性, 可在 PS 与纳米 CaCO_3 之间形成较为韧性的界面层, 从而提高复合材料的冲击强度。

SIS 熔融接枝 MAH 后, 极性较大的 MAH 与极

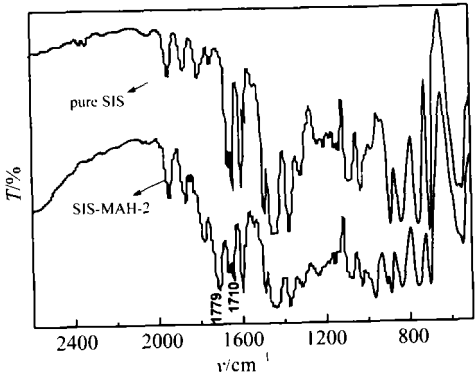


图 2 SIS 及 SISMAH-2 的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of SISMAH-2

表 1 SIS 及 SISMAH 改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的冲击强度

Tab. 1 Impact strength of SIS and SISMAH modified PS / nano CaCO_3 composites

复合材料	组成质量比	冲击强度 (kJ m^{-2})	
		有缺口	无缺口
PS		1.61 $\pm$ 0.15	6.35 $\pm$ 0.50
PS 纳米 CaCO_3	100 / 5	1.53 $\pm$ 0.10	5.72 $\pm$ 0.38
PS 纳米 CaCO_3 / SIS	100 / 5 / 2	1.60 $\pm$ 0.06	6.02 $\pm$ 0.23
	100 / 5 / 4	1.72 $\pm$ 0.18	6.42 $\pm$ 0.28
	100 / 5 / 6	2.02 $\pm$ 0.06	7.69 $\pm$ 0.60
	100 / 5 / 8	2.21 $\pm$ 0.04	7.59 $\pm$ 0.33
PS 纳米 CaCO_3 / SISMAH-1	100 / 5 / 2	1.66 $\pm$ 0.31	8.83 $\pm$ 0.51
	100 / 5 / 4	1.66 $\pm$ 0.20	7.66 $\pm$ 0.59
PS 纳米 CaCO_3 / SISMAH-2	100 / 5 / 2	1.87 $\pm$ 0.30	7.21 $\pm$ 0.54
	100 / 5 / 4	1.66 $\pm$ 0.29	9.70 $\pm$ 0.90
	100 / 5 / 6	1.72 $\pm$ 0.17	11.69 $\pm$ 1.39

性的纳米 CaCO_3 粉体的偶极 - 离子作用, 促使 PS 与 CaCO_3 之间的 SIS 韧性界面层进一步稳定化, 使材料的冲击性能改善。表 1 可见, SISMAH 比 SIS 更有助于复合材料冲击强度的提高, 其中 MAH 接枝率较高的 SISMAH-2 增韧效果较明显。组成质量比为 100 / 5 / 4 体系, SISMAH-2 改性材料的无缺口冲击强度从 SIS 改性材料的 6.42 kJ m^{-2} 提高到 9.70 kJ m^{-2} ; 组成质量比为 100 / 5 / 6 体系, 无缺口冲击强度从 7.69 kJ m^{-2} 提高到 11.69 kJ m^{-2} 。

2.3 SIS 及 SISMAH 改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

表 2 是 SIS 及其 MAH 接枝物改性 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。随着 SIS 及 SISMAH 用量的增加, 改性后的 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的拉伸强度均有不同程度的下降。但是, 复合材料的拉伸断裂伸长率却明显增加, 显示柔性 SIS 对 PS 纳米 CaCO_3 复合材料的增韧效

应。由于 SIS 熔融接枝 MAH 的过程中，挤出机 200℃左右的高温对 SIS 的相对分子质量组成影响，致使 SIS-MAH 改性复合材料的断裂伸长率进一步增加。

表 2 SIS 及 SIS-MAH 改性 PS 纳米 CaCO₃ 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Tab. 2 Tensile strength and elongation at break of SIS and SIS-MAH modified PS /nano CaCO₃ composites

复合材料	质量百分比	拉伸强度 M Pa	断裂伸长率 %
PS	100 /0	42.39±0.45	3.11±0.17
PS 纳米 CaCO ₃	100 /5	36.02±2.14	2.26±0.03
PS 纳米 CaCO ₃ /SIS	100 /5 /2	35.95±0.64	3.68±0.01
	100 /5 /4	34.68±1.74	3.81±0.45
	100 /5 /6	32.20±0.36	3.78±0.22
	100 /5 /8	26.67±1.03	3.73±0.29
	100 /5 /2	30.60±0.94	3.53±0.22
SIS-MAH-2	100 /5 /4	29.48±1.08	3.53±0.42
	100 /5 /6	29.56±0.63	4.08±0.41
	100 /5 /2	32.28±0.42	3.96±0.05
SIS-MAH-1	100 /5 /2	31.72±0.36	4.40±0.17

2.4 SIS及 SIS-MAH改性 PS 纳米 CaCO₃ 复合材料的动态力学性能

图 3 是 SIS 及 SIS-MAH 改性 PS 纳米 CaCO₃ 复合材料的动态储能模量，5 phr 纳米 CaCO₃ 使得 PS /SIS 材料的储能模量明显提高。SIS 接枝 MAH 后，由于极性基团的引入，分子链刚性提高，分子链间相互作用增强，-50℃附近 SIS 及 SIS-MAH 分子链段开始运动而损失的模量值由于 MAH 的接枝而不同。SIS-MAH-1 改性复合材料的第二模量平台的模量值明显低于 SIS 改性 PS 纳米 CaCO₃ 复合材料相应的模量值。

参考文献:

[1] CHAN C M, WU J S, LI J X, et al. Polypropylene

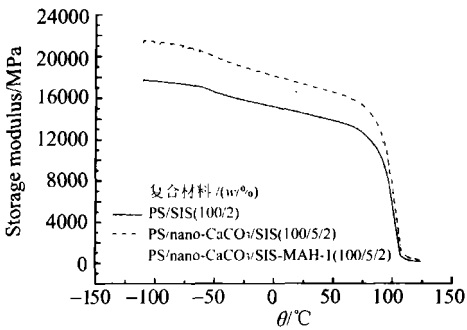


图 3 SIS 及 SIS-MAH 改性 PS 纳米 CaCO₃ 复合材料的动态储能模量

Fig. 3 Dynamic storage modulus of SIS and SIS-MAH modified PS /nano CaCO₃ composites

/calcium carbonate nanocomposites[J]. Polymer 2002 43(10): 2981-2992

[2] LIU Z H, KWOK K W, LI R K Y, et al. Effects of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene /CaCO₃ composites [J]. Polymer 2002 43 2501-2506

[3] TANG C Y, LIANG J Z. A study of the melt flow behaviour of ABS /CaCO₃ composites [J]. J Mater Process Technol 2003 138 408-410

[4] LIANG J Z. Melt rheology of nanometre calcium carbonate filled acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer composites during capillary extrusion [J]. Polym Inter 2002 51(12): 1473-1478

[5] TANG C Y, CHAN L G, LIANG J Z, et al. Mechanical and thermal properties of ABS - CaCO₃ composites [J]. J Reinforced Plas Compos 2002 21(15): 1337-1345

[6] YANG Y, KONG X Z, SUN C G. Encapsulation of calcium carbonate by styrene polymerization [J]. Polym Adv Tech 1999 10(1-2): 54-59

[7] GODARD P, BOMAL Y, BIEBUYCK J J. Influence of interactions on the tensile behaviour of polystyrene filled with calcium carbonate [J]. J Mater Sci 1993 28 6605-6610

The Mechanical Performance of PS Nano-CaCO₃ Composites Modified by Maleic Anhydride Grafted Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer

LIGu MAIKan-cheng WANG Yu-hai FENG Kai-ai
(School of Chemistry and Chemical Engineering//Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of the Ministry of Education, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Styrene-isoprene-styrene triblock copolymer (SIS) and its maleic anhydride (MAH)-grafted polymer were used to modify PS/nano-CaCO₃ composites. The impact strength of the composites had a great improvement due to the flexible interface of SIS between PS and CaCO₃. PS/nano-CaCO₃/SIS-MAH (100/5/6) with 3.08% MAH exhibited higher notched impact strength, namely 11.69 kJ/m², compared to 7.69 kJ/m² of the pure SIS modified composites. The tensile strength of SIS and SIS-MAH modified PS/nano-CaCO₃ decreased with the increase of SIS or SIS-MAH content, but elongation at break improved apparently. The results of dynamic mechanical measurement showed that nano-CaCO₃ had some stiffen effect on PS/SIS blend.

Key words styrene-isoprene-styrene triblock copolymer; polystyrene; nano-CaCO₃; impact strength; tensile strength

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net