

文章编号:1671-6833(2013)03-0042-04

PS/K 树脂合金的制备及表征

蒋登高¹, 彭冲¹, 彭闯², 吴建³, 张艳³

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001; 3. 浙大宁波理工学院 生物与化学工程分院, 浙江 宁波 315000)

摘要: 利用熔融共混的方法, 考察了 K 树脂的质量分数在 10% ~ 50% 时对聚苯乙烯 (PS)/K 树脂合金材料光学和力学性能的影响, 并且用扫描电镜分析了冲击样条断面的表面形貌. 结果表明, 在 K 树脂的质量分数从 10% 变化到 50% 过程中, PS/K 树脂合金的雾度可由 24.6% 降低为 11%, 而透光率与纯 PS 相差无几, 仅仅从 86.5% 变化为 85.6%, 说明 PS 与 K 树脂的光学匹配性较好. 力学性能测试结果和扫描电镜分析均表明, 随着 K 树脂在合金中所占的质量分数增加, 合金材料的冲击韧性和拉伸时所产生的断裂伸长率均有所增大, 冲击韧性从 1.93 kJ/m² 增大到 4.65 kJ/m², 断裂伸长率从 1.5% 增大到 14.5%, 表现出明显的塑性变形形貌.

关键词: K 树脂; PS; 光学性能; 力学性能; 扫描电镜

中图分类号: TQ325.2

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.03.011

0 引言

作为传统的高分子材料, 聚苯乙烯 (PS) 由于具有良好的稳定性、电绝缘性和透明性等优点, 得到相当广泛的利用, 但其脆性大、冲击强度差, 因此很少作为单独材料来使用, 往往与其它材料机械共混制备成合金来进行增韧改性^[1-4]. 其中以苯乙烯与橡胶进行接枝共聚来制备高抗冲聚苯乙烯树脂 (HIPS) 应用最为广泛, 但这种增韧方法却丧失了 PS 的透明性. 因此, 如何获得透明高抗冲聚苯乙烯树脂已日益成为新型 PS 树脂种类的研究开发热点. K 树脂是苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物, 作为新兴的高分子材料, 具有高透明性和良好的抗冲击性、密度小、着色力强、加工性能优异、无毒性等优点^[5-8]. 而且, K 树脂的折射率一般为 1.56, 与聚苯乙烯的折射率 (1.590 ~ 1.592) 非常相近. 因此将其与 PS 共混有可能在不降低其光学性能的前提下, 使其冲击韧性得以改善. 但目前已有的文献中, 利用 K 树脂来改性 PS 的研究较少^[9-10], 尤其是对其光学性能和力学性能的影响. 笔者用 K 树脂来改性聚苯乙烯材料, K 树脂质量分数在 10% ~ 50% 之间, 利用熔融共混改性

的方法来研究加入不同质量分数 K 树脂之后对聚苯乙烯材料的光学性能、力学性能等的影响, 并利用扫描电镜进行冲击断面的形貌分析.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚苯乙烯 (PS) 666D, 中石化燕山石化公司; K 树脂 KR03, 韩国菲利普斯石油公司

1.2 主要设备仪器

BS323S 型电子天平, 北京赛多利斯仪器系统有限公司; Polydrive r600 Hakee 转矩流变仪, 德国 HAAKE 公司; R-3202 型热压机, 武汉启恩科技发展有限公司; ZBC1400-2 液晶控制塑料摆锤冲击试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司; WDW-10 型微机控制电子万能试验机, 济南试金集团有限公司济南试验机厂制造; WGW 光电雾度仪, 上海精密科学仪器有限公司; JSM-5900LU 型扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司.

1.3 实验过程

(1) 原料共混. K 树脂和聚苯乙烯在一定比例下于 Hakee 转矩流变仪中进行机械共混均匀. 转矩流变仪条件为: 温度设置为 180 ℃, 转速为

收稿日期: 2012-11-01; 修订日期: 2013-01-09

基金项目: 河南省科技攻关计划资助项目 (092102210177)

作者简介: 蒋登高 (1947-), 男, 河南濮阳人, 郑州大学教授, 博士生导师, 主要从事精细有机化工与制药研究, E-mail: jdg@zzu.edu.cn.

60 r/min,混料 8 min. K 树脂改性 PS 组分情况见表 1.

表 1 K 树脂改性聚苯乙烯配方
Tab. 1 The recipe of K-Resin modified polystyrene

编号	聚苯乙烯的 质量分数/%	K 树脂的 质量分数/%
PS	100	0
PS + 10% K-Resin	90	10
PS + 20% K-Resin	80	20
PS + 25% K-Resin	75	25
PS + 30% K-Resin	70	30
PS + 35% K-Resin	65	35
PS + 40% K-Resin	60	40
PS + 45% K-Resin	55	45
PS + 50% K-Resin	50	50

(2)样条制备. 将混合好的样品于热压机上按照 GB 1843—1996 和 GB/T 1040—1992 拉伸样条标准制备成测试样条,光学性能测试样条尺寸为 50 mm × 50 mm × 1 mm. 热压条件为:先预热排气后,热压温度 190 ℃,压力 25 ~ 30 MPa,模压时间为 8 min,然后取出再进行冷压,冷压温度 20 ℃,压力 5 ~ 10 MPa.

(3)光学性能测试. 将制备好的测试片于光电雾度仪中进行测试,记录透光率和雾度值.

(4)冲击性能测试. 将冲击样条于冲击试验机上进行测试,测试条件:室温 25 ℃,摆锤冲击能量 2.75 J,缺口 2 mm ± 0.2 mm.

(5)拉伸性能测试. 将拉伸样条于万能试验机上进行测试,测试条件:室温 25 ℃,拉伸速率 50 mm/min.

(6)扫描电镜分析. 将冲击式样的断裂样条进行喷金后进行断面扫描.

2 结果分析与讨论

2.1 光学性能

透光率是表征树脂透明程度的重要性能指标之一. 一般为透光率越高,材料的透明性就越好. K 树脂改性 PS 光学性能测试结果图 1 所示. 从图 1 可以看出,纯的 PS 透光率为 86.5%. 当加入 K 树脂的质量分数为 10% 之后透光率先略微下降为 83.8%,然后随着 K 树脂质量分数的增加,透光率稳步上升,当质量分数达到 50% 时,透光率基本与纯 PS 相近. 根据 Conaghan 等人的理论^[11-12]可知,只要匹配聚苯乙烯类树脂基体与分散在其中的橡胶相粒子的折射率或减少橡胶粒子

的尺寸即可制备透明聚苯乙烯复合材料. 根据文献可知,聚苯乙烯的折射率为 1.590 ~ 1.592,而 KR03 型 K 树脂的折射率为 1.56,二者的折射率比较接近,因此,二者进行共混后,光学性能方面具有较好的匹配性,PS 的透明性并未受到较大的影响. 雾度是衡量透明性的另一重要指标,用来衡量透明材料不清晰的程度大小. 图 1 中雾度的变化趋势表明,K 树脂与聚苯乙烯的光学性能匹配性较好. K 树脂的加入可以明显改善聚苯乙烯材料雾度,产品的云雾状浑浊外观逐渐变得清澈,PS 透明性得以改善.

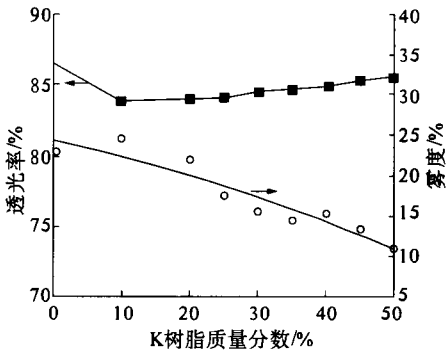


图 1 不同 K 树脂含量对合金的光学性能的影响
Fig. 1 Effect of different K-Resin's content on optical performance of the alloy

2.2 冲击性能

不同含量 K 树脂的冲击实验结果如图 2 所示.

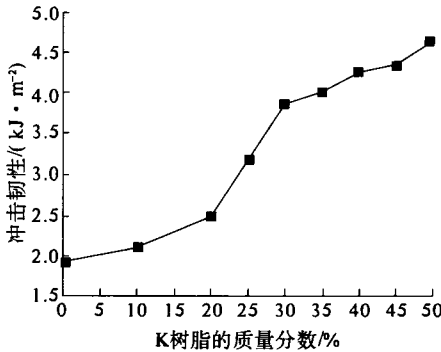


图 2 不同 K 树脂含量对合金韧性的影响
Fig. 2 Effect of different K-Resin's content on toughness of the alloy

从图 2 可以看出,纯的 PS 冲击韧性很低,只有 1.93 kJ/m². 当加入 K 树脂之后冲击韧性有明显提高,K 树脂的质量分数达到 30% 可以使合金冲击韧性提高到 3.873 kJ/m²,当 K 树脂质量分数为 50% 时,冲击韧性达到了 4.65 kJ/m². K 树脂之所以具有较好的冲击韧性,是因为在分子链中存在橡胶相 PB 链段. 当 K 树脂在合金中的质

量分数达到 10% ~ 20% 时,由于橡胶相 PB 链段含量相对较少,冲击时合金冲击韧性未发生较大变化.当 K 树脂质量分数超过 30%,橡胶相所占比例进一步增大,因此可以在冲击过程中增加材料的屈服变形区域,吸收部分冲击能量,从而较明

显地提升合金的冲击韧性.

PS/K 树脂合金材料冲击样条的断面扫描电镜图片如图 3 和图 4 所示,分别为 2 000 倍和 100 倍下纯 PS 和不同 K 树脂含量时的断面形貌.

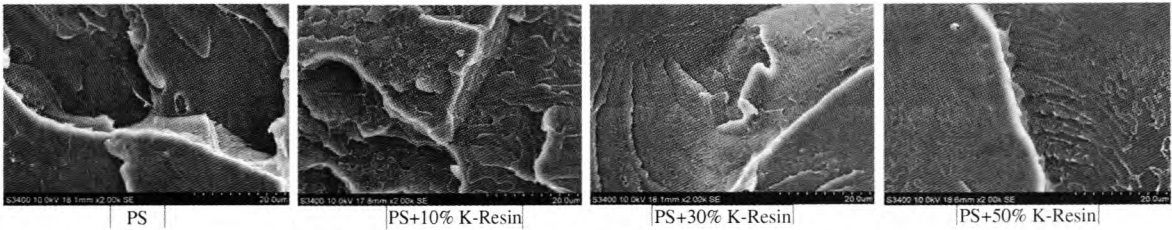


图 3 2 000 倍下不同 K 树脂含量合金断面粗糙面的 SEM 图

Fig.3 2 000 times SEM images of the rough surface of alloy sectional of different K-Resin content

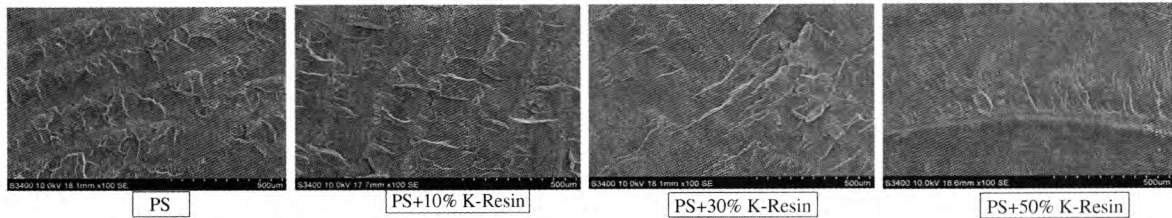


图 4 100 倍下不同 K 树脂含量合金断面粗糙面的 SEM 图

Fig.4 100 times SEM images of the rough surface of alloy sectional of different K-Resin content

从图 3 可以看出,纯的 PS 冲击断面比较光滑,诱发的银纹较厚,表明样品断裂时几乎没有经历大的塑性变形,这是一种典型的脆性断面图,这也就说明了纯 PS 冲击韧性比较低的原因.当加入一定含量的 K 树脂之后,可以发现诱发的银纹逐渐变薄,而且伴随有明显的塑性变形痕迹.说明材料在受到冲击时产生了较大的应力传递,使得加入 K 树脂之后合金的冲击韧性有所提高.图 4 中不同含量的 K 树脂样条在 100 倍放大比例下的图片对比亦可以看出,冲击后断面所产生的银纹半径和镜面区域尺寸明显随着 K 树脂含量的增大而增大,这说明合金材料断裂韧性会随着 K 树脂在合金中比例的增大而产生明显改善.以上分析与冲击测试的结果是一致的.

2.3 拉伸性能

图 5 显示了不同 K 树脂的含量对 PS/K 树脂合金拉伸性能的影响.从图 5 可以看出,随着 K 树脂在合金中所占的质量分数的增加,PS/K 树脂合金的断裂伸长率总体是增加的.由于 K 树脂良好的力学性能,加入 K 树脂之后改变了基体的力学性能,从而使合金拉伸性能得到提高,断裂伸长率逐步提高. PS/K 树脂合金的抗拉强度随着 K 树脂质量分数不同而变化.纯 PS 中加入 K 树脂

之后,当 K 树脂在合金中的质量分数为 20% 时抗拉强度达到最大,当超过 30% 时,抗拉强度稍微降低.原因可能是纯 PS 和加了 10% (质量分数) K 树脂的合金拉伸断裂样条仍显示脆性断裂;当 K 树脂质量分数超过 20% 之后,拉伸样条断裂处明显出现了银纹,在拉伸时出现的银纹区吸收了大部分外来的能量,从而造成合金拉伸性能的提高,断裂伸长率增大;当含量超过 30% 时,由于 K 树脂质量分数的增高,银纹区增大,从而造成合金吸收外来能量增加,断裂伸长率明显增加.由于合金的韧性增加,拉伸强度会稍有下降,但是下降幅度不大.

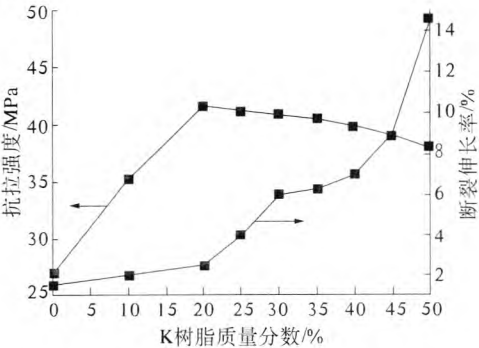


图 5 不同 K 树脂含量对合金拉伸性能的影响
Fig.5 Effect of different K-Resin's content on tensile properties of the alloy

3 结论

利用熔融共混改性的方法,采用K树脂改性脆性材料PS,其中PS为连续相作为基体,K树脂作为分散相添加到PS中,分别考察了不同K树脂质量分数时PS/K树脂合金的光学性能和力学性能的变化.结果表明,在K树脂的含量从10%变化到50%的过程中,PS/K树脂合金的雾度一直下降,雾度值从24.6%降低到11.1%,而透光率与纯PS透光率相比,仅仅从86.5%变化为85.6%,基本相差不大,二者表现出良好的光学匹配性.冲击实验和拉伸测试结果显示,随着K树脂在合金中的质量分数增加,冲击韧性和断裂伸长率也随之提高,冲击韧性从 1.93 kJ/m^2 增大到 4.65 kJ/m^2 ,断裂伸长率从1.5%增大到14.5%.扫描电镜分析结果说明K树脂的加入可以使诱发的银纹逐渐变薄,冲击后断面所产生的银纹半径和镜面区域尺寸明显增大,而且伴随有明显的塑性变形痕迹,使得合金的冲击韧性有所改善.

参考文献:

- [1] 董兰国,常娜,宗成中.国内外聚苯乙烯共混改性研究进展[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):71-74.
- [2] BAKER W E,SALEEM M. In Situ reactive compatibilization in polymer blends: Effects of functional group concentrations[J]. J Appl Polym Sci,1990(39):655.
- [3] 魏无际. PS/PP反应性共混研究[J]. 中国塑料,1995,9(3):23.
- [4] 贾志永,强颖怀,王沛培. 纳米莫来石在聚苯乙烯改性中的应用研究[J]. 硅酸盐通报,2008,27(1):174-178.
- [5] 钟丽. 丁苯透明抗冲树脂(K-树脂)[J]. 化工科技市场,2004(9):38-40.
- [6] 唐伟家. 透明收缩包装标签专用K树脂[J]. 合成材料老化与应用,2005,34(4):49.
- [7] 郭卫红,汪济奎. K-树脂的性能、加工及应用[J]. 化工时刊,1994(2):14-17.
- [8] 罗成明. K-树脂的开发及应用[J]. 现代塑料加工运用,1992(5):61-64.
- [9] 钟燕艳. K树脂增容的聚丙烯和聚苯乙烯共混体系结构和性能研究[D]. 湘潭大学高分子化学与物理学院,2008.
- [10] 戴文利,钟燕艳. K树脂对聚丙烯/聚苯乙烯体系非等温结晶行为的影响[J]. 湘潭大学学报:自然科学版,2009,31(2):104-109.
- [11] 孙载坚. 塑料增韧[M]. 北京:化学工业出版社,1982.
- [12] 黄源,罗英武,李宝芳,等. 透明高抗冲聚苯乙烯树脂的制备及研究进展[J]. 化工进展,2000(6):24-27.

Preparation and Characterization of the K-Resin/PS Alloy

JIANG Deng-gao¹, PENG Chong¹, PENG Chuang², WU Jian³, ZHANG Yan³

(1. School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. School of Biological and Chemical Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

Abstract: In this paper, the effect of mass fraction of K-Resin with the range from 10% to 50% on the optical and mechanical properties of polystyrene (PS)/K-Resin was studied by melting mixing method, and the surface morphology of the cross-section of impact samples were analyzed with SEM. The results show that with the increase of K-Resin's mass fraction from 10% to 50%, the haze of PS/K-Resin alloy can be decreased to 11% from 24.6% while the transmittance is almost the same as pure PS, only change from 86.5% to 85.6%, indicating that the optical match of PS and K-Resin is good. The results of mechanical properties and SEM analysis show that with the increase of K-Resin's mass fraction in the alloy, the impact toughness of the alloy material and the elongation at break generated by tension both increase, the impact toughness can be increased to 4.65 kJ/m^2 from 1.93 kJ/m^2 and the elongation at break generated by tension can be increased to 14.5% from 1.5%, showing an obvious plastic deformation morphology.

Key words: K-Resin; PS; optical property; mechanical property; SEM