

HIPS / 纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料性能与结构研究

周 健 秦锐利

徐开杰

(江苏技术师范学院化学化工学院, 常州 213001)

(山东省塑料研究开发中心, 济南 250002)

**摘要** 通过混合、熔融挤出, 将纳米 CaCO<sub>3</sub> 填充到高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 中, 制得高强度、低成本的 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料。对该复合材料进行了力学性能测试和微观结构观察, 并讨论了纳米 CaCO<sub>3</sub> 增韧 HIPS 的机理。结果表明, 纳米 CaCO<sub>3</sub> 用量为 12 份时, 对 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料有明显的增韧增强作用, 而且可使原料成本降低 12% 左右。

**关键词** 高抗冲聚苯乙烯 纳米碳酸钙 改性 力学性能

高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 属于改性聚苯乙烯 (PS) 材料, 具有刚性高、韧性好、无毒、易加工、吸水性等小优点而被广泛用于汽车、电器、建筑、办公用品等领域。其某些性能已赶上或接近 ABS 及其它工程塑料, 但随着目前国际市场石油价格的不断上升, HIPS 的价格也随之上扬了 30% ~40%; 加之其力学性能尤其是冲击韧性对某些应用来说达不到使用要求, 因此仍需要对 HIPS 进行改性。纳米 CaCO<sub>3</sub> 粒子属于增强型纳米材料, 纳米粒子的表面效应使其具有高的表面活性、很强的表面能和表面结合能, 用于增强聚合物能获得明显的增强效果<sup>[1]</sup>。采用纳米 CaCO<sub>3</sub> 改性 HIPS 是获得高性能、低成本 HIPS 复合材料的一种行之有效的办法。

笔者研究了 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的力学性能和微观结构, 并进行了经济分析, 从而为这种新材料工艺技术的开发和应用奠定了良好的基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

纳米 CaCO<sub>3</sub>: P400, 安徽巢东纳米材料科技有限公司;

HIPS: EA6025, 扬子巴斯夫苯乙烯系列有限公司;

分散剂: TS-2A, 苏州兴泰国光化学助剂有限公司。

1.2 设备及仪器

高速捏合机: SHG-10 型, 辽宁阜新轻工机械厂;

单螺杆塑料挤出机: ST-15K 型, 上海挤出机械厂;

熔体流动速率 (MFR) 仪: Mpxrz-400A 型, 吉林大学科教仪器厂;

简支梁冲击试验机: MZ-2054 型, 江都市明珠

试验机械厂;

注塑机: BOLE125/80A-I 型, 宁波双马机械厂;

电子万能试验机: WDT-20D 型, 长春第二试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM6360LA 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

按表 1 配方分别称取 HIPS、纳米 CaCO<sub>3</sub> 和分散剂 TS-2A, 将它们加入高速捏合机中进行混炼, 直到纳米 CaCO<sub>3</sub> 均匀附着在 HIPS 表面方可出料。需要严格控制好搅拌时间, 不宜过长, 否则会引起纳米 CaCO<sub>3</sub> 团聚, 影响纳米 CaCO<sub>3</sub> 在 HIPS 中的均匀分散。

表 1 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料试验配方

| 组 分                  | 配 方            |                |                |                |                |                |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                      | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| HIPS                 | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            |
| 纳米 CaCO <sub>3</sub> | 0              | 3              | 6              | 9              | 12             | 15             |
| TS-2A                | 0              | 1              | 1              | 1              |                | 1              |

在单螺杆挤出机 I ~IV 区温度分别为 150、170、180、200℃ 下将上述混炼好的物料挤出, 挤出条料经空气冷却后, 引入切粒机造粒, 制得粒料。

在注塑机加料段、压缩段、均化段温度均为 200℃、注塑压力 6 ~7 MPa 下将粒料注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

将试样冲击断面喷金处理,用 SEM 观察断面形貌并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{CaCO}_3$ 含量对复合材料拉伸强度的影响

纳米  $\text{CaCO}_3$  的粒径很小,比表面积大,与 HIPS 复合时会产生很大的界面相互作用,使无机粒子的刚性、热稳定性、尺寸稳定性与 HIPS 的韧性、加工性等有机结合起来。但由于纳米  $\text{CaCO}_3$  的表面能大,极易团聚,因此必须对纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子进行表面处理。本研究采用的纳米  $\text{CaCO}_3$  已用硬脂酸处理,硬脂酸在纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子表面形成了一层包覆层,以降低纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子之间的表面张力,提高纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子与 HIPS 的亲水性,这有利于纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子在 HIPS 中的均匀分散。

图 1 示出纳米  $\text{CaCO}_3$  含量对 HIPS/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料拉伸强度的影响。

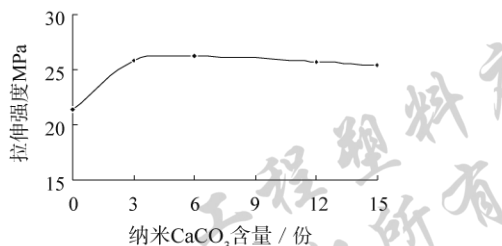


图 1 纳米  $\text{CaCO}_3$  含量对材料拉伸强度的影响

由图 1 可以看出, HIPS/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的拉伸强度随纳米  $\text{CaCO}_3$  含量的增加而提高,但是增幅逐渐减小。当纳米  $\text{CaCO}_3$  含量为 6 份时,拉伸强度达到最大值;而继续增加其含量时,拉伸强度略有下降。这是由于纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子含量达到某一临界值时,因纳米粒子过多而使 HIPS/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料受到冲击所产生的微裂纹和塑性变形太大,几乎发展成宏观应力开裂而使拉伸性能略有下降。

### 2.2 纳米 $\text{CaCO}_3$ 含量对复合材料冲击性能的影响

图 2 示出纳米  $\text{CaCO}_3$  含量对 HIPS/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料缺口冲击强度的影响。

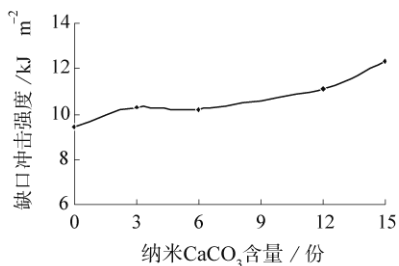


图 2 纳米  $\text{CaCO}_3$  含量对材料缺口冲击强度的影响

由图 2 可知, HIPS/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的缺口

冲击强度随着纳米  $\text{CaCO}_3$  含量的增加而显著提高,当纳米  $\text{CaCO}_3$  的含量达到 15 份时,其缺口冲击强度达到  $12.25 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,比纯 HIPS 提高了 30%。这是因为纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子表面活性中心多,可以与 HIPS 基体紧密结合,相容性较好,当受到外力时,纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子不易与基体脱离;且因为应力场的相互作用,在基体内产生大量的微裂纹即银纹,因而吸收大量的能量,这就决定了其能较好地传递所承受的外应力,又能引发基体屈服,消耗大量的冲击能,从而达到同时增韧、增强的作用<sup>[2]</sup>。

### 2.3 纳米 $\text{CaCO}_3$ 含量对复合材料弯曲弹性模量的影响

图 3 示出纳米  $\text{CaCO}_3$  含量对 HIPS/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料弯曲弹性模量的影响。

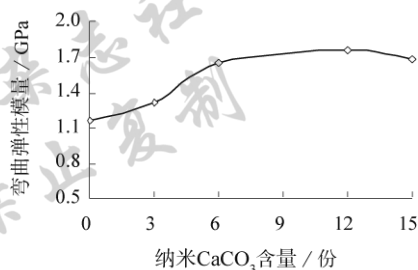


图 3 纳米  $\text{CaCO}_3$  含量对材料弯曲弹性模量的影响

由图 3 可知,随着纳米  $\text{CaCO}_3$  含量的增加, HIPS/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的弯曲弹性模量明显提高,但是当纳米  $\text{CaCO}_3$  含量约在 13 份以上时,其弯曲弹性模量有所回落。通常用弹性体增韧聚合物时,虽能显著提高材料的冲击强度,但往往会使其弯曲弹性模量显著下降,而纳米  $\text{CaCO}_3$  的加入不仅可以显著提高复合材料的缺口冲击强度,而且还可以大幅提高复合材料的弯曲弹性模量,充分体现了无机刚性粒子增韧、增强聚合物的特点和优势。

分析其机理,可以认为刚性纳米  $\text{CaCO}_3$  加入 HIPS 后便形成了不溶的断续的粒子相态,从而引起 HIPS 基体的应力集中和界面脱粘后基体的应力集中,导致 HIPS 基体产生较大的塑性形变和局部区域微观塑性牵引,使得 HIPS 基体在产生屈服的同时能够吸收较多的能量。

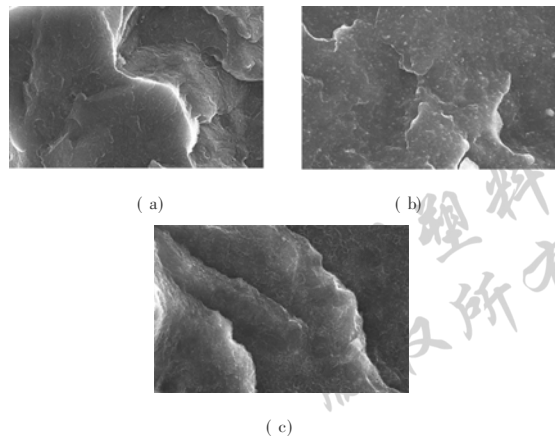
### 2.4 分散剂对 HIPS/纳米 $\text{CaCO}_3$ 复合体系的影响

为了使纳米  $\text{CaCO}_3$  能均匀地分散到 HIPS 基体中,使复合材料的性能均一,特选用了一种新型分散剂 TS-2A 作为复合体系中的分散和润滑助剂。TS-2A 是在原国产  $N,N$ -亚乙基双硬脂酰胺(又称为 EBA)的基础上发展起来的一种新型塑料润滑剂。

从 TS - 2A 的分子结构可以看出, 由于酯基 (RCOO—) 的引入, 酯基中的烷基为非极性基团, 使得 TS - 2A 的分子极性相对适中, 具有一定的表面活性, 既可用于 ABS、PVC 等极性聚合物, 又可用于 PE、PP 等非极性材料, 且其熔点低于 70℃。因此, 它在聚合物加工过程中既可用作润滑剂又能用作分散剂<sup>[3]</sup>。在 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合体系中加入 TS - 2A 是为了适当降低体系的熔体粘度。这是因为纳米 CaCO<sub>3</sub> 与 HIPS 在熔融混合时相互间有很大的界面作用力, 导致 HIPS 的熔体粘度变大, 影响了加工流动性。

2.5 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的微观结构

图 4 为纯 HIPS 及 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料试样微观结构的 SEM 照片。



a—纯 HIPS; b—纳米 CaCO<sub>3</sub> 6 份; c—纳米 CaCO<sub>3</sub> 15 份  
图 4 纯 HIPS 及 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料试样  
冲击断面的 SEM 照片

由图 4 可知, HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料试样冲击断面凹凸错落, 显示断面互相粘连, 纳米粒子分散于基体中, 当受到冲击应力时, 与纳米粒子相连的基体会产生局部变形, 吸收冲击能。随着纳米 CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 其断面粗糙, 呈现出典型的韧性断裂特征。而纯 HIPS 试样的断面比较光洁, 呈现出脆性断裂特征。经力学性能测试, HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的缺口冲击强度由纯 HIPS 的 9.5 kJ/m<sup>2</sup> 提高到 12.2 kJ/m<sup>2</sup> 就是很好的佐证。

纳米粒子的比表面积大, 在聚合物基体中分散时需要吸收很大的表面能, 而且能剪切细化、均化基体材料。在一定含量范围内, 随着纳米材料含量的

增加, 其分散过程所需的表面能增多, 复合体系的基体层厚度变小, 从而有利于相邻平面应力球间发生关联, 使粒子间剪切应力的叠加效果更加明显, 基体层更易发生剪切屈服, 故增韧效果更为明显。

2.6 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的成本核算与经济价值分析

表 2 列出不同实验配方的成本单价。

表 2 不同实验配方的成本单价

| 项 目                   | 配 方            |                |                |                |                |                |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                       | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 成本/元·kg <sup>-1</sup> | 17.0           | 16.6           | 16.2           | 15.8           | 15.5           | 15.2           |

纳米 CaCO<sub>3</sub> 作为工业级原料其售价为 2000 元/t, 成本远比其他无机纳米填料便宜。HIPS 的价格为 17 元/kg, 分散剂 TS - 2A 为 23 元/kg。按照 6<sup>#</sup> 配方来计算, HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的价格为 15.2 元/kg; 可节约原料成本 12% 左右, 而且 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料具有良好的力学性能, 比如, 其拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲弹性模量都较纯 HIPS 有较大的提高。因此该改性材料具有工业化生产意义和实际应用价值。

3 结论

(1) HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲弹性模量都比纯 HIPS 有较大的提高, 当纳米 CaCO<sub>3</sub> 含量为 12 ~ 15 份时, 上述力学性能达到最大值, 克服了普通无机填料填充 HIPS 体系韧性下降的现象, 能达到同时增韧、增强的效果。

(2) 最佳的纳米 CaCO<sub>3</sub> 含量为 12 份。此种 HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的原料成本为 15.2 元/kg, 比纯 HIPS( 单价为 17 元/kg) 可降低 12% 左右, 经济价值明显。

(3) HIPS/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的制造工艺简单, 用途比较广泛, 且有良好的成本优势, 具有工业化生产意义和实际应用价值。

参考文献

[1] 孟翠省. 纳米技术在高分子材料改性中的应用[J]. 化工新型材料, 2001(2): 5 - 7.  
[2] 潭能超, 杨超. 碳酸钙填充改性聚苯乙烯[J]. 辽宁化工, 2005, 34(1): 9 - 13.  
[3] 周健. 改性 EBS 类润滑剂在塑料母粒制造中的应用研究[J]. 现代塑料加工应用, 1999, 11(6): 35 - 38.

Xu Kaijie

(Shandong Provincial Plastics R &amp; D Centre, Jinan 250002, China)

**ABSTRACT** The nano- $\text{CaCO}_3$  was filled in HIPS by means of blending and melting extrusion, thus the high strength and low cost HIPS/nano- $\text{CaCO}_3$  composite was manufactured. The mechanical property and microstructure of material were observed, and the mechanism of nano- $\text{CaCO}_3$  toughing HIPS was discussed. The test results showed that nano- $\text{CaCO}_3$  had obvious toughing and reinforcing effects on HIPS when nano- $\text{CaCO}_3$  contents were 12 shares, and the raw material cost could be reduced about 12%.

**KEYWORDS** high impact polystyrene, nano- $\text{CaCO}_3$ , modification, mechanical property

### 环保型纳米抗菌 PP-R 管材生产线通过鉴定

最近由青岛德尔玛塑料机械有限公司自主开发研制的环保型纳米抗菌无规共聚聚丙烯(PP-R)管材生产线顺利通过了专家鉴定。专家称,该纳米抗菌 PP-R 管材生产线符合国家产业政策,具有良好的社会、经济和环境效益,必将在新型管材市场占有重要的一席。

青岛德尔玛公司研制的这种环保型纳米抗菌 PP-R 管材生产线,配置特殊设计的三台共挤模头,具有高速挤出、高效速化等特点,可连续生产直径 20~160 mm 的纳米抗菌 PP-R 管材。所产纳米抗菌 PP-R 管材内外壁光滑,内应力小,具有耐腐蚀、抗菌除垢、抗冲击、耐老化、无渗漏、质量轻、投资省、施工方便等诸多优点,经国家化学建材测试中心检测,主要性能指标均达到国家标准要求,而与国外同类产品相当,综合技术达到了国际先进水平,是替代镀锌管等传统管材的首选产品,而且在正确设计和施工下,纳米抗菌管材比普通管材的成本只提高 5%~10%,可广泛应用于输送冷热水、暖气、地板采暖等领域,具有广阔的市场发展前景。该设备还可一机多用,可用来生产 HDPE 硅芯管、普通 PP-R 管、PE 管及 PE-X 管等。

(周茂林)

### 新型 POM 和 PA 工程塑料

美国 Ticona 工程聚合物公司提供了商品名为 Aartel 1000 的新品 POM 共聚物,它具有好的韧性、耐化学药品性、耐磨性和低的透湿气量。而由 BASF 聚合物公司提供的商品名为 Aarlion 1000 的 PA6 含有热稳定剂。该品级具有好的强度和刚度,能耐油脂、油和其它烃类;具有好的润滑性和耐摩擦刮性,可应用于油箱、化学溶剂储藏器和液压槽等,也可用于在极端温度下既能保持其热稳定性又能保持良好力学和物理性能的领域。

(中工塑网)

### 国产复合材料有望助大飞机腾飞

根据《国家“十一五”规划纲要》和《国家中长期科学和技术发展规划纲要》的规划,在“十一五”期间,国家将围绕信息、生物、航空航天、重大装备、新能源等产业发展的需求,重点发展特种功能材料、高性能结构材料、纳米材料、复合材料、环保节能材料等产业群,建立和完善新材料创新体系。规划所提到的这些材料绝大部分属于化工新材料。研究开发的重点是,开发满足国民经济基础产业发展需求的高性能复合材料及大型、超大型复合结构部件的制备技术,高性能工程塑料,轻质高强金属和无机非金属材料,高纯材料,稀土材料,石油化工、精细化工的催化、分离材料,轻纺材料

及应用技术,具有环保和健康功能的绿色材料。

通过原始创新和集成创新,在高性能陶瓷材料、高分子材料、复合材料、建筑材料等方面,研究出具有自主知识产权并达到国际先进水平的 10~20 种新材料、新技术。研制出满足大型飞机、高速轨道交通、清洁节能汽车、百万千瓦级核电站装置、超临界发电装置、大型水利发电装置、海洋及海岸工程装备、新一代流程工业成套装备所需的结构材料,以及相关制造、连接、监测、防护技术,为重大工程建设和重大装备制造提供相关技术保障,形成材料工业新的经济增长点。结合项目实施,培养一批高水平的新材料研发人才和工程技术骨干人才,稳定和建立一批综合实力强的新材料研发与产业化基地。

从有关专家获悉,国内用于大型飞机的复合材料研究正在紧锣密鼓地进行,其中主要骨架材料——碳纤维的研制已接近发达国家水平。可以预期,“十一五”期间国产复合材料将有望助大飞机腾飞。

(卓讯)

### 英国研制成功两种新材料

据报道,英国科学家已经研制出世界上最薄的材料,其厚度只有 1 根头发的 20 万分之一。这种新材料的问世有望在电子计算机和医学等领域掀起一场新的革命。这种膜片由碳原子六边形连接而成,状如蜂巢,但只有一个原子那么厚。如果层层叠加,需要 20 万层才能达到一根头发丝的厚度。这种新型材料由英国曼彻斯特大学与德国马克斯-普朗克研究所联合研制而成。英国曼彻斯特大学教授安德烈-海姆说:“这是完全新型的技术,我们相信这种技术应该能够直接转入其他领域。”

开发的第二种新材料能“捕捉”工业废气,比如可以“捕捉”二氧化碳等工业废气,有助于减少工业产品生产和使用过程中造成的空气污染。

英国巴斯大学科研人员开发的这种新材料由纳米级多孔纤维构成。这种纤维上有许多小孔,孔眼大小不及 1 根头发丝直径的千分之一。这样的结构和纤维中所含的物质均有助于从气流中“捕捉”二氧化碳气体、挥发性碳氢化合物和其他工业废气。巴斯大学的专家指出,与目前工业生产中废气清理技术的能耗相比,制作并使用上述新材料的能耗只有前者的 5%。这种新材料最初将应用于饮料制造业,此外加油站等设施也可用该材料清除汽油挥发时所含的苯。

据悉,这种新材料的研制技术已获得英国皇家学会管理的一个创新奖,奖金额为 18.5 万英镑。

(中信网)