

含有纳米蒙脱土的 HIPS 的制备与性能研究

徐 锐 李 炎 张永水 吴云骥

(河南科技大学, 洛阳 471003)

摘要 研究含纳米蒙脱土的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的制备工艺,测试了试样的冲击强度和拉伸强度等力学性能,观察了试样冲击断面的结构形态。结果表明,在 PS 中加入少量蒙脱土和橡胶弹性体制备的 HIPS 冲击强度为 16.2 kJ/m^2 , 拉伸强度为 46.6 MPa , 断裂伸长率为 1.62% , 已接近或达到工程塑料的使用要求。原因是纳米蒙脱土粒子在橡胶微粒界面上富集,使两者产生了协同改性效应。

关键词 高抗冲聚苯乙烯 纳米蒙脱土 协同改性效应 制备 性能

将苯乙烯与橡胶弹性体[如顺式-1,4-丁二烯橡胶(BR)、丁苯橡胶等]进行接枝共聚,制备高抗冲聚苯乙烯(HIPS),可显著改善聚苯乙烯(PS)的脆性。但增韧的同时,常使 PS 的拉伸强度和拉伸弹性模量等下降。通过单体插层聚合方法^[1],将层状硅酸盐(如蒙脱土)刚性粒子引入 PS/橡胶体系中,使其分散至纳米级粒度。纳米粒子巨大的比表面积使其与 PS 基体间产生较强的相互作用,并且苯乙烯已在蒙脱土片层间发生原位聚合,使 PS 与蒙脱土层间的物理与化学交联点进一步增加。微观观察还发现,纳米蒙脱土在橡胶微粒(微米级)界面上发生富集,起到促使橡胶相均匀分散和受力时保持微粒稳定的作用。这种无机纳米粒子与橡胶相间的协同改性效应,使所制备的三组分 HIPS 的冲击强度、拉伸强度等力学性能同时得到提高。

笔者系统研究了含纳米蒙脱土的 HIPS 的制备工艺,并对试样的力学性能和微观状态进行了观察。结果表明,在蒙脱土和橡胶弹性体的含量较低时,三组分 HIPS 的力学性能已接近或达到工程塑料的使用要求。这不仅为进一步提高 HIPS 的性能、降低成本提供了可能,也为纳米粒子在通用塑料工程化改性中的应用提供了一条途径。

1 实验部分

1.1 原材料

蒙脱土:工业级,河南信阳申光膨润土厂;

苯乙烯:化学纯,天津化学试剂厂;

BR:工业品,上海高桥石化公司;

过氧化苯甲酰:分析纯,天津化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

冲击试验机: XJU-22 型,承德试验机有限责任公司;

机械式拉力试验机: LJ-5000N 型,承德试验机

有限责任公司;

超声波清洗仪: TP300 型,上海医疗仪器器械总厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5610LV 型,日本电子公司。

1.3 含纳米蒙脱土的 HIPS 试样的制备

将离子交换容量为 $0.70 \sim 0.80 \text{ mmol/g}$ 的钠基蒙脱土用十六烷基三甲基溴化铵进行有机化改性,制成有机蒙脱土(OMMT)^[2]。将 3 g 的 OMMT 粉碎至 $40 \sim 70 \mu\text{m}$, 与 5 g 剪切至一定粒度的 BR 一起放入提纯后的 100 g 苯乙烯单体中,于 70°C 搅拌溶胀,使 BR 完全溶解。再用超声波清洗仪继续超声分散 0.5 h , 形成 OMMT 的苯乙烯溶胶。将溶胶升温至 80°C , 加入 0.1 g 过氧化苯甲酰,氮气保护下反应 $4 \sim 5 \text{ h}$, 待经历过相反转且转化率达到一定值时,将反应液倒入模具中,于 60°C 下恒温放置 48 h 以上,使其完全固化成型,制成 PS/BR/OMMT 试样,即 HIPS 试样。

用同样的工艺分别制备纯 PS 试样、PS/OMMT 试样、PS/BR 试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

耐化学药品性参照 GB/T 11547-1989 进行,将相同质量和形状的 4 种试样于 25°C 下分别放入甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯溶剂中静置,观察试样溶解过程。

1.5 微观形态结构观察

用 SEM 观察 4 种试样的冲击断面形貌以及改性微粒的分布状况。

2 结果与讨论

2.1 纳米蒙脱土对接枝聚合反应的影响

将 PS/BR/OMMT 体系制备工艺与 PS/BR 体系制备工艺进行平行比较,发现纳米蒙脱土的加入对苯乙烯和 BR 的接枝反应条件基本不产生影响,只观察到改性组分总用量相同时三组分体系的粘度略有增加,以及纳米蒙脱土的存在使反应速率稍有加快。后一种现象与传统观点认为杂质(蒙脱土)会阻碍自由基聚合速率相矛盾,其原因有待进一步深入研究。

2.2 性能对比

表 1 为 4 种试样的力学性能比较。从表 1 可以看到,PS/BR/OMMT 体系的冲击强度和拉伸强度、断裂伸长率等均优于其它 3 种体系。原因之一是橡胶弹性体对 PS 的增韧效果,增韧机理可用 C. B. Bucknall 等提出的银纹化理论和剪切屈服理论说明。此外,还可以从纳米蒙脱土刚性粒子与橡胶弹性体微粒之间存在协同改性效应加以解释。

表 1 力学性能比较			
试样	冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %
纯 PS	5.5	32.8	1.20
PS/OMMT	8.2	34.0	1.25
PS/BR	9.6	20.0	1.37
PS/BR/OMMT	16.2	46.6	1.62

表 2 列出 4 种体系耐化学药品性能比较。从表 2 可以看出,PS/BR/OMMT 体系的耐化学药品性大大提高。原因可能是纳米蒙脱土的存在诱导了聚合物有序结构的发生^[3],增强了分子间的范德华力,从而降低了其溶解性。这种有序结构形态可从试样的 SEM 照片上观察到。

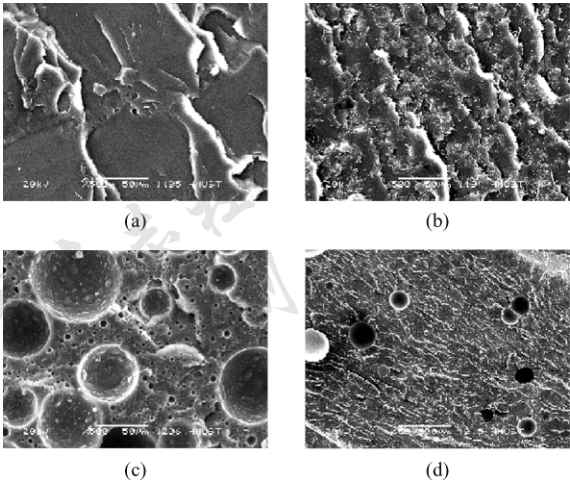
表 2 耐化学药品性能比较			
试 样	溶解状况		
	24 h	3 d	7 d
纯 PS	已完全溶解成溶液状态		
PS/OMMT	部分溶解	基本溶解	
PS/BR	已完全溶解成溶液状态		
PS/BR/OMMT	轻微溶胀	少量溶解	部分溶解

注:溶剂为甲苯。

2.3 微观形态分析

图 1 为 4 种试样冲击断面的 SEM 照片。从图 1a 可看出,纯 PS 的断面平坦且少皱折,是典型的脆性断裂形貌。从图 1b 可看出,PS/OMMT 的断面出现了大量凹凸不平的撕裂带,基体产生了大量银纹,具有明显的韧性断裂形貌。进一步仔细观察还可以

看到,图中一些局部位置存在不同于无定形 PS 的结构形态。正是这类有序结构的存在,使试样耐化学药品性提高。从图 1c 可看出,顺丁橡胶微粒断面多为圆形,且粒径大小呈多级分布,粒径在 3 μm 左右居多,同时相界面内侧有许多大小不等的球形突起(类似“鸡蛋壳”内壁长出许多突起,其成分和存在的作用尚不清楚)。图 1d 为 PS/BR/OMMT 体系,其断面显示出既有橡胶微粒也有 OMMT 的韧性断裂形貌。



a—纯 PS; b—PS/OMMT; c—PS/BR; d—PS/BR/OMMT

图 1 4 种试样断面的 SEM 照片

图 2 为 PS/BR/OMMT 体系中橡胶相界面的 SEM 照片。从图 2 可看出,基体中蒙脱土粒子的含量明显少于橡胶相壳层上的蒙脱土粒子数,即蒙脱土粒子在橡胶微粒界面上发生了富集。图 2 中形状不规则的白色斑点是蒙脱土粒子。发生这种富集现象的原因是,当 PS/BR/OMMT 体系反应至发生了相反转后,即形成了以 PS 为连续相、BR 为分散相的乳状液系统。蒙脱土粒子因带有阳离子表面活性剂而在分散相界面上富集^[4],并于固化成型后得以保持。此种富集不仅会促使橡胶相均匀分散,而且当材料受到外力作用时能够保持分散相微粒的稳定,使体系在 OMMT 和 BR 含量较低时,就能够起到同时增强和增韧的作用。可以认为,这就是无机纳

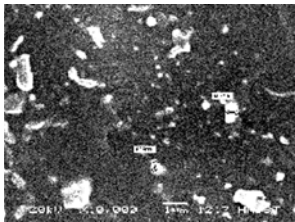


图 2 PS/BR/OMMT 橡胶相界面的 SEM 照片

米粒子与橡胶弹性体微粒之间存在协同改性效应的一种表现。

3 结论

(1) 纳米蒙脱土的加入对苯乙烯和顺丁橡胶的接枝聚合反应基本不产生影响, 但能起到加速自由基聚合反应的作用。

(2) 制备 HIPS 时, 加入第二分散相纳米蒙脱土不仅使材料的冲击强度和拉伸强度等力学性能同时得到提高, 其它性能(如耐化学药品性等) 也得到改善。

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTY OF HIPS INSERTED NANO-MMT

Xu Rui, Li Yan, Zhang Yongshui, Wu Yunji
(Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT The synthetic method of HIPS inserted nano-MMT was studied, the impact strength and the tensile strength of the sample were measured, the structure appearance of the sample's impact cross section was observed. The results showed that the impact strength of the triad HIPS was 16. 2 kJ/m², its tensile strength was 46. 6 MPa and its elongation at break was 1. 62% with low content's MMT and rubber elastomer, so it approached or reached the operating requirement of the engineering plastics. The reason was probably that nano-MMT were converged in the intersect of rubber and thus producing the synergist improving activity.

KEYWORDS HIPS, nano-MMT, synergist improving activity, preparation, property

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续, 请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》, 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届国家期刊奖等 19 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2004 年定价 7 元/期, 全年 84 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0. 825	13. 2	23
1990 ~1992	12	1. 4	16. 8	27
1993、1994	10	2. 4	24	34
1995	6	2. 8	16. 8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3. 5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5. 5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6. 5	78	94
2004	12	7	84	100
合计	140		574. 8	729

(3) 纳米蒙脱土在橡胶相界面上发生富集, 起到促使橡胶相均匀分散和受力时保持微粒稳定的作用, 表明二者确实存在协同改性效应。

参考文献

1 戈明亮, 徐卫兵. 插层法制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究进展. 工程塑料应用, 2002, 30(5): 58

2 漆宗能, 马永梅, 王佛松. 一种聚苯乙烯/粘土纳米复合材料及其制备方法. CN 1242392A. 2000-01-26

3 陈光明, 沈德言. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料中的剪切诱导有序结构. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 657

4 王正烈. 物理化学. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2002.

邮局汇款:
收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:
户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

《化学分析计量》, 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获多項部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2004 年定价 7 元/期, 全年 42 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3. 5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	
合计	41		202	190