

# 聚苯乙烯/纳米二氧化铈复合材料的制备与表征<sup>\*</sup>

席宝信<sup>1</sup> 王 梅<sup>2</sup> 邢 强<sup>1</sup> 王益亨<sup>1</sup> 吴文华<sup>1</sup> 陈彦模<sup>1</sup> 朱美芳<sup>1</sup> 张 瑜<sup>1</sup>

(1. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海 200051; 2. 同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)

**摘要** 通过原位悬浮聚合法制备聚苯乙烯(PS)/纳米二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )复合材料。红外光谱分析表明,复合材料中 $\text{CeO}_2$ 粒子的红外吸收存在蓝移现象。采用凝胶渗透色谱仪、差示扫描量热仪、热失重仪和毛细管流变仪等对PS/纳米 $\text{CeO}_2$ 复合材料的分子量、玻璃化转变温度、热稳定性及流动性能进行了表征。研究发现,随着纳米 $\text{CeO}_2$ 用量的增加,复合材料的分子量呈先升高后降低的趋势,玻璃化转变温度及熔体表观粘度有所升高,热稳定性得到很大提高。

**关键词** 原位悬浮聚合 聚苯乙烯 纳米二氧化铈 复合材料 制备 表征

近年来,聚合物/无机纳米粒子复合材料的研究已引起了人们的重视。这种新型的复合材料既保留了高分子材料的优点,又发挥了无机纳米粒子的独特性能,是具有良好力学性能及独特光、电、磁性能的复合材料,从而拓宽了高分子材料的应用领域<sup>[1~3]</sup>。无机纳米粒子由于颗粒尺寸小、比表面积大、表面电荷富集,处于极不稳定的状态,易引起团聚。因此,减少无机纳米粒子之间的团聚,使之在聚合物中均匀分散,是制备聚合物/无机纳米粒子复合材料的关键。

实现纳米粒子在聚合物中的纳米级分散一直是制备纳米复合材料的瓶颈。而原位聚合法可以实现无机纳米粒子在聚合物中的纳米级分散。所谓原位聚合是在聚合物的聚合阶段就将无机纳米填料引入聚合物的单体中,在液相状态和比较均匀的介质中“自然”地、原位参与聚合物的生成<sup>[4]</sup>。通过原位聚合法制备的纳米复合材料有别于通常的聚合物/无机填料体系,并不是无机相与有机相的简单加合,而是由无机相与有机相在纳米至亚微米范围内结合形成,两相界面间存在化学键,从而可以大大改善无机纳米粒子在聚合物基体中的分散性。因此,原位聚合是实现聚合物与无机纳米粒子有效复合,进一步体现复合材料性能的一个重要途径。笔者通过原位悬浮聚合法制备了聚苯乙烯(PS)/纳米二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )复合材料,并对其分子量、玻璃化转变温度、热稳定性及流动性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

苯乙烯:化学纯,用前经减压蒸馏,上海凌峰化学试剂有限公司;

过氧化二苯甲酰:分析纯,上海中利化工厂助剂

分厂;

聚乙烯醇:分子量为 $1750 \pm 50$ ,中国医药集团上海化学试剂公司;

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;

纳米 $\text{CeO}_2$ :经硬脂酸表面修饰,自制。

### 1.2 仪器与设备

傅立叶红外-拉曼光谱仪:NEXUS-670型,美国Nicolet公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Perkin-Elmer DSC 7型,美国PE公司;

凝胶渗透色谱仪:PL-GPC210型,英国PL公司;

热失重(TG)仪:Perkin-Elmer TGA 7型,美国PE公司;

毛细管流变仪:Instron 3211型,英国Instron公司。

### 1.3 PS/纳米 $\text{CeO}_2$ 复合材料的制备

将聚乙烯醇溶于去离子水后加入反应容器中,升温至 $70 \sim 75^\circ\text{C}$ ,加入少量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,再将分散好的纳米 $\text{CeO}_2$ 、过氧化二苯甲酰及苯乙烯的混合悬浮液加入反应容器中开始聚合,并逐步升温至 $95^\circ\text{C}$ ,待混合粒子完全熟化后结束反应。反应结束后产物用热去离子水清洗,烘干。

在其它条件不变的情况下,改变纳米 $\text{CeO}_2$ 的用量,制得纳米 $\text{CeO}_2$ 用量(质量份,下同)分别为0、3、8、13份的复合材料(PS均为100份),分别记为1<sup>#</sup>、

<sup>\*</sup> 国家“863”计划项目(2002A A302616)、上海市纳米科技研究开发与产业化专项(0219 nm039)

2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>样品。

1.4 分析与测试

(1) 红外光谱测定 样品与 KBr 压片后用傅立叶红外-拉曼光谱仪测定。

(2) 分子量测定 标样为 PS, 色谱柱为 2 ×PI-gel MIXEDB-10 μm, 淋洗剂为四氢呋喃, 示差(RI)检测器, 温度 25℃, 流速 1.0 mL/min。

(3) DSC 分析 温度范围 25 ~150℃, 升温速率 10℃/min, 氮气气氛。

(4) TG 分析 温度范围 50 ~450℃, 升温速率 10℃/min, 氮气气氛。

(5) 流变性能测定 采用毛细管流变仪测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 PS(1<sup>#</sup>) 和 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料(2<sup>#</sup>) 的红外光谱图。

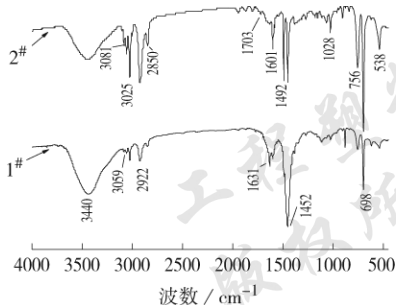


图 1 PS 和 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的红外光谱图

由图 1 的 2<sup>#</sup>样品谱图可知, 3441 ~3440 cm<sup>-1</sup> 的谱带对应于 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料中存在的吸附水的一OH 特征吸收; 在 3081 ~2850 cm<sup>-1</sup> 区域的谱带分别对应于芳环 C—H 伸缩振动及—CH 伸缩和扭曲振动; 1492、1452、1061、756、698 cm<sup>-1</sup> 的谱带对应于苯环的共价伸缩振动。与 1<sup>#</sup>样品相比, 2<sup>#</sup>样品在 3025、2922、1601、756、698 cm<sup>-1</sup> 处的振动大大加强, 可能是表面活性剂和 PS 中的苯环共同作用的结果。此外, 2<sup>#</sup>样品在 1703 cm<sup>-1</sup> 处有强的谱带出现, 这是样品中硬脂酸的羧基吸收峰。由文献 [5] 可知, CeO<sub>2</sub> 的红外光谱一般情况下只能观察到 700 cm<sup>-1</sup> 附近的红外弱峰和 400 cm<sup>-1</sup> 附近的强红外吸收宽峰。因此认为 2<sup>#</sup>样品在 538 cm<sup>-1</sup> 的谱带主要是 CeO<sub>2</sub> 的红外吸收峰。此吸收峰较 400 cm<sup>-1</sup> 附近的强红外吸收宽峰发生明显蓝移。可能是表面活性剂及 PS 的包覆作用使 CeO<sub>2</sub> 粒子晶格内部发生畸变, Ce—O 键键长变短, 振动频率升高, 导致了吸收峰发生蓝移现象<sup>[6]</sup>。从红外光谱分析中可以确认

2<sup>#</sup>样品中存在 PS、羧基基团及 CeO<sub>2</sub> 粒子。

2.2 分子量分析

表 1 列出纳米 CeO<sub>2</sub> 用量对 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料分子量的影响。

表 1 纳米 CeO<sub>2</sub> 用量对 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料分子量的影响

| 样品             | 数均分子量                 | 重均分子量                 | Z 均分子量                |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 <sup>#</sup> | 8.46 ×10 <sup>4</sup> | 1.68 ×10 <sup>5</sup> | 3.17 ×10 <sup>5</sup> |
| 2 <sup>#</sup> | 8.62 ×10 <sup>4</sup> | 1.70 ×10 <sup>5</sup> | 3.19 ×10 <sup>5</sup> |
| 3 <sup>#</sup> | 8.91 ×10 <sup>4</sup> | 1.74 ×10 <sup>5</sup> | 3.23 ×10 <sup>5</sup> |
| 4 <sup>#</sup> | 7.90 ×10 <sup>4</sup> | 1.57 ×10 <sup>5</sup> | 2.95 ×10 <sup>5</sup> |

由表 1 可知, 随着纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加, PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的分子量先升高后下降。这是因为 CeO<sub>2</sub> 在 PS 中已经达到纳米级分散, 纳米 CeO<sub>2</sub> 与 PS 界面粘结好, 并形成了很多交联点, PS 分子链之间的相互作用力增大而自由运动空间减小, 从而使分子量升高。同时, 纳米 CeO<sub>2</sub> 表面存在着少量过剩电荷, 这些电荷与引发剂分解所产生的自由基及聚合物自由基反应, 不仅降低了引发剂的效率而且阻滞了聚合物链的增长; 纳米 CeO<sub>2</sub> 表面吸附的单体有些只形成分子量较低的聚合物, 有些甚至最终不能参加反应<sup>[7]</sup>。因此, 随着纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加, 其交联作用不再明显增加, 低聚物增多, 使得复合材料的分子量先升高后降低。

2.3 DSC 分析

试验测定了纳米 CeO<sub>2</sub> 用量对 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>) 的影响, 结果见表 2。

表 2 纳米 CeO<sub>2</sub> 用量对 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料 T<sub>g</sub> 的影响

| 样品                | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| T <sub>g</sub> /℃ | 95.11          | 102.48         | 104.56         | 106.35         |

由表 2 可以看出, 随着纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加, 复合材料的 T<sub>g</sub> 升高。这是由于纳米 CeO<sub>2</sub> 在 PS 中形成了交联点, 随着纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加, 交联点的密度增加, PS 的自由体积减少, 分子链的活动受到约束的程度也增加, 相邻交联点的平均链长变小, 使得 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的 T<sub>g</sub> 升高。纳米 CeO<sub>2</sub> 用量较高时, 其交联作用不再明显增加, 从而 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的 T<sub>g</sub> 上升趋于平缓。

2.4 热稳定性分析

图 2 为 PS 和 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的 TG 曲线。

由图 2 可以看出, 随着纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加, 复合材料的热分解温度升高。这是因为纳米 CeO<sub>2</sub> 在 PS 基体中起了交联点的作用, 分子链的柔性降低, 抑制了分子的运动及能量的传递, 进而使热分解

温度提高。当温度低于 170℃ 时, PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料几乎无质量损失。达到 170℃ 后, PS 开始发生分解;随着温度的升高, PS 的分解逐步转化为无规断链反应,在 270℃ 左右时, PS 的无规断链反应达到最大速率。高于 270℃ 后,有机组分分解趋于完全,残余物为纳米 CeO<sub>2</sub>。复合材料(4<sup>#</sup>)的热分解温度比 PS(1<sup>#</sup>)提高了 20℃ 左右。

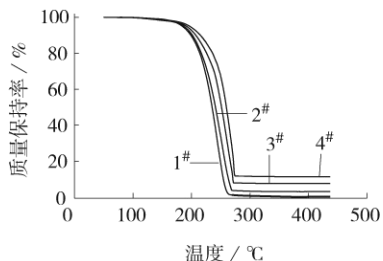


图2 PS 和 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的 TG 曲线

## 2.5 流动性能分析

图3为230℃时PS和PS/纳米 CeO<sub>2</sub>复合材料的流变曲线。

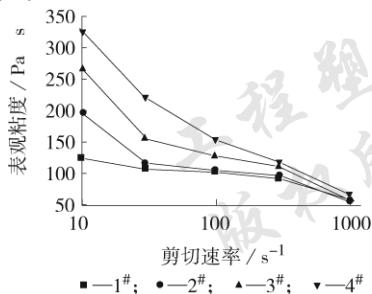


图3 PS 和 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的流变曲线

由图3可以看出,粘度随着剪切速率的增加有逐渐减小的趋势。大多数聚合物熔体属于假塑性流体,其粘度随着剪切速率的增加而减小,即所谓切力变稀。这是因为聚合物在流动时各液层间总存在一定的速度梯度,细而长的大分子若同时穿过几个流速不等的液层时,同一个大分子的各个部分就要以不同速度前进,这种情况显然不能持久。因此,在流动时,每个长链分子总是力图使自己全部进入同一流速的液层。不同流速液层的平行分布就导致了大分子在流动方向上的取向。聚合物在流动过程中随着剪切速率或剪切应力的增加,由于分子的取向使粘度下降。然而复合材料随纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加,粘度随剪切速率的变化曲线越陡。这说明随纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加,复合材料的表观粘度对剪切速率的敏感性增加。

此外,在相同的温度及剪切速率下,复合材料的表观粘度随纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加而提高。按照高

分子流动的链段移动机理,分子链柔顺性好,链内旋转的位垒低,流动单元链段就短,柔性分子链流动所需要的孔穴就小,流动活化能也较低,因而在较低的温度下即可发生流动;反之,分子链柔顺性较差,需要较高的温度才能流动,因而只有在较高的温度下,聚合物中的孔穴增大到足以容纳刚性分子的较大链段,分子链的热运动能量才大到足以克服刚性分子的较大的内旋转位垒。根据门尼(Mooney)公式<sup>[8]</sup>:

$$\ln(\eta/\eta_0) = K_e \psi_2 / (1 - \psi_2/\psi_m) \quad (1)$$

式中:  $\eta$ ——复合材料的粘度, Pa·s;

$\eta_0$ ——分散介质的粘度, Pa·s;

$K_e$ ——爱因斯坦系数;

$\psi_2$ ——分散粒子的体积分数, %;

$\psi_m$ ——填充剂由于粒子与粒子接触的困难所具有的最大体积分数, %。

从式(1)可以看出,复合材料的粘度随无机粒子含量的增加而增大,与实验结果相符。

另一方面,由于在聚合过程中,纳米 CeO<sub>2</sub> 表面通过表面修饰剂与 PS 分子间发生化学作用,使得 CeO<sub>2</sub> 粒子在复合材料中形成 PS 分子间的网络缠结点,阻碍了 PS 分子的流动,因此只有提高温度或剪切速率才能有助于 PS 分子解缠、流动。且随着纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的提高,这种作用不断增加,这与复合材料的  $T_g$  及热稳定性的变化是一致的。

## 3 结论

通过原位悬浮聚合法制备了 PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料。红外光谱分析表明,复合材料中 CeO<sub>2</sub> 的 Ce—O 键的红外吸收存在蓝移现象。随着纳米 CeO<sub>2</sub> 用量的增加, PS/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料的分子量呈先升高后降低的趋势,玻璃化转变温度及熔体表观粘度有所升高,热稳定性较 PS 有很大提高。

## 参考文献

- 1 Zaiter V S, Filimonov D S, Presnyakov I A, et al. Physical and chemical properties of magnetite and magnetite-polymer nanoparticles and their colloidal dispersions. *Colloid Interface Sci*, 1999, 212: 49
- 2 Gan L M, Zhang L H, Chan H S O, et al. Preparation of conducting polyaniline-coated barium sulfate nanoparticles in inverse microemulsions. *Mater Chem Phys*, 1995, 40: 94
- 3 贺鹏, 赵安赤. 聚合物改性中纳米复合新技术. *高分子通报*, 1999 (12): 74
- 4 叶露, 陈丹青, 刘继忠, 等. 表面处理对原位悬浮聚合 PVC/纳米碳酸钙复合材料的影响. *中国塑料*, 2002, 16(6): 39
- 5 McDewitt N T, Baun W L. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700 - 240 cm<sup>-1</sup>). *Spectrochim Acta*, 1964, 20(5): 799

- 6 刘桂霞,孙多先,洪广言. 纳米  $\text{CeO}_2$ /阴离子聚氨酯复合材料. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 192
- 7 鲁德平,熊传溪,闻获江,等. 以超微细  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作种子乙酸乙酯

- 的乳液聚合的研究. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(6): 49
- 8 Mooney M. Rheology in polymer processing. J Colloid Sci, 1951, 6: 162

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE/NANO- $\text{CeO}_2$ COMPOSITES

Xi Baoxin<sup>1</sup>, Wang Mei<sup>2</sup>, Xing Qiang<sup>1</sup>, Wang Yiheng<sup>1</sup>, Wu Wenhua<sup>1</sup>, Chen Yanmo<sup>1</sup>, Zhu Meifang<sup>1</sup>, Zhang Yu<sup>1</sup>

(1. State Key Lab for Modification of Fibers and Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**ABSTRACT** Polystyrene/nano- $\text{CeO}_2$  composites are produced by in situ suspension polymerization. FT-IR results show that the absorption band of  $\text{CeO}_2$  becomes blue shift. The molecular weight, glass transition temperature ( $T_g$ ), thermal stability and rheology properties of polystyrene/nano- $\text{CeO}_2$  composites are also characterized by means of GPC, DSC, TGA and capillary rheometer respectively. Testing results show that increasing the content of nano- $\text{CeO}_2$  in the composites results in the raising of  $T_g$  and melt apparent viscosity, while the molecular weight increases at first and then decreases. In addition, the thermal stability of the composites is greatly improved.

**KEYWORDS** in situ suspension polymerization, polystyrene, nano- $\text{CeO}_2$ , composites, preparation, characterization

### 车用塑料开发应用亟待加速

随着汽车工业的发展,节能与环保成为汽车行业的两大课题。以塑料替代金属,不仅能减轻车重,降低燃油消耗和碳氢化合物排放,提高动力性,适应恶劣环境,增加安全性,而且由于塑料可回收,从而节省了制造过程中的资源消耗,最终使汽车在安全和成本两方面获得更多的突破。同时也为汽车外观设计更加人性化、多样化及内饰的手感舒适性、美观性提供了便利条件。

近年来塑料在汽车中的应用十分普遍,用量也不断上升,2000 年每辆汽车平均用塑料已达 105 kg,占车重的 8%~12%。车用塑料在发达国家已占塑料总消耗的 7%~11%,而我国只占 1%~2%。即使这样,大部分材料仍需依靠进口,国内配套的也只是较早引进的桑塔纳、捷达、富康、夏利等少数车型。造成这种局面一是由于国产汽车专用塑料牌号少,标准混乱,生产企业规模小且分散,材料性能不能满足要求;二是零部件生产企业自主研发产品和模具的能力差,只能跟着国外走,质量也难以保证;三是引进车型从整车及零部件设计、材料选型到配套都有自己的体系,国内企业在配件及材料配套上要想进入其固有体系存在较大困难。因此,如何处理这三方面的矛盾,将是解决国产车用塑料应用与发展的关键。

目前,中石油公司和中石化公司已介入聚烯烃汽车专用材料的生产与研发,其标准和产品质量也开始与国际接轨,相信很快会有一定的市场份额。但一些高档材料,如尼龙(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚酯(PBT、PET)、聚甲醛(POM)、耐热 ABS、耐高温 PA、长碳链 PA、PC/ABS 合金、PA/聚苯醚合金、PA/ABS 合金、聚苯硫醚(PPS)、聚醚醚酮(PEEK)等的热成型片材、长玻纤增强材料等在短期内还很难与国外抗衡,需做大量的市场与技术开发工作,目前的低价策略绝对不是市场竞争的有效手段。

目前从事车用塑料开发的企业并不少,销量在逐年增

长,收益也在不断增加,但真正成气候的不多,关键是资金不够雄厚、规模不够大、品牌不够响、研发投入不够多、产品标准及认证工作不够完整、品种不能系列化。要彻底解决这些问题,必须改变以往多品种、小批量,哪里盈利往哪里钻的游击作风,要形成规模化、专业化、正规化的生产,制定长远战略发展目标,确立自己的品牌。最有效的办法就是进行整合,即市场资源的整合、技术的整合、企业的整合。也许从眼前看,这种整合很难一下实现,但严酷的市场竞争会逼着企业不得不走这条路。

塑料零部件质量的高低直接影响整车性能,所以提高塑料零部件的质量,加强新产品开发已是当务之急。这是一项系统工程,涉及材料、加工工艺和安全性能。首先要充分保证生产质量与效率;其次要保证产品与生产过程的最佳配合;再者要采用高性能设备和改进措施来优化生产资源。在模具开发方面要力争主动,因为它直接影响材料的使用与零部件的成本,且其涉及面宽、技术难度高,是塑料零部件产业需要下大力气攻克的难关。

随着国内汽车市场由超高速发展进入到健康科学的发展阶段,人们的理性消费也使得汽车行业从暴利转向合理。一些汽车大厂已经开始在国内寻求供应商及合作伙伴来降低生产成本,这就需要企业之间加强沟通和交流,了解用户的需求,积极配合。在零部件国产化的大气候下,工程塑料原料生产企业要发挥自己的优势,积极参与竞争,夺取一部分市场份额。

据国家信息中心预测,2009 年前后将是我国轿车大规模进入家庭的开始,到 2010 年时我国汽车市场的需求量将在 800 万辆以上,汽车用塑料需求量也将达到 72.2 万 t,市场机遇与挑战同时存在,国内车用塑料和零部件生产企业要在汽车行业占有一席之地,就必须提高竞争能力,把企业研发能力和产品水平提到更高的层次上参与汽车工业的发展与竞争。

(郑恺)