

·研究简报·

纳米 Sb_2O_3 表面原位(共)聚合处理对 HIPS 纳米复合材料力学性能的影响*

龚兴厚 毛联波 解孝林**

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

关键词 聚合物纳米复合材料, 表面原位聚合, 三氧化二锑, 高抗冲聚苯乙烯

通用高分子材料的工程化和工程高分子材料的高性能化是高分子材料研究与开发的主要方向之一, 核心、关键技术是高分子材料的同时增强、增韧. 其中利用纳米无机刚性粒子与高分子材料复合是一条最简单而又行之有效的途径^[1]. 由于无机纳米填料是亲水性的、表面能极高, 有机高分子不能浸润填料或与填料表面相互作用弱, 导致纳米粒子在聚合物基体中易于团聚而分散性差, 其复合材料力学性能低下. 利用硬脂酸、非离子表面活性剂、表面辐照接枝处理纳米粒子表面^[2-4], 一定程度上促进了无机纳米粒子在聚合物中的分散. 最近, 解孝林等^[5]采用填料/单体表面原位共聚合技术, 在玻璃微珠表面接枝聚苯乙烯, 有效地提高了聚苯醚与玻璃微珠之间的界面相互作用, 制备了高性能的聚苯醚/玻璃微珠复合材料.

本研究分别采用纳米三氧化二锑/苯乙烯(St)原位聚合和纳米三氧化二锑/乙烯基三乙氧基硅烷/苯乙烯原位共聚合处理纳米三氧化二锑(NSb_2O_3)表面, 以促进 NSb_2O_3 在高抗冲聚苯乙烯(HIPS)中的分散. 三氧化二锑是常用的阻燃剂之一, 本研究着重研究原位(共)聚合处理 NSb_2O_3 对 HIPS/ NSb_2O_3 纳米复合材料力学性能的影响.

1 主要原料

纳米三氧化二锑, 中国石化总公司武汉分公司提供, 其平均粒径为 30~40 nm, 苯乙烯(St): 化学纯, 上海五联化工厂生产, 经蒸馏纯化; 十二烷基磺酸钠(SDS), 化学纯, 上海爱建试剂厂生产; 乙烯基三乙氧基硅烷(VS), 牌号 A-151, 武汉大学

化工厂, 使用前经蒸馏纯化; 过硫酸铵(APS), 化学纯, 宁波化学试剂厂生产; HIPS, 牌号 PH-88, 镇江奇美化工有限公司.

2 原位(共)聚合处理 NSb_2O_3 与表征

2.1 NSb_2O_3 /St 原位聚合处理 在玻璃反应釜中加入去离子水、 NSb_2O_3 和 SDS, 搅拌加热至 70℃, 滴加 APS 和 St (St 与 NSb_2O_3 的质量比分别为 0、1/32、1/16、1/12、1/8、1/4、1/2) 反应 4 h, 然后在 80℃ 熟化 1 h, 降至室温.

2.2 NSb_2O_3 /VS/St 原位共聚合处理 在玻璃反应釜中加入去离子水、 NSb_2O_3 和 VS, 在常温下将反应器置于超声波中搅拌过夜, 抽滤后用去离子水洗涂除去未反应的 VS, 得到硅烷处理的、表面带有乙烯基团的纳米三氧化二锑. 然后, 在玻璃反应釜中加入 SDS, 搅拌加热至 70℃, 滴加 APS 和 St (St 与所加 NSb_2O_3 的质量比分别为 0、1/32、1/16、1/12、1/8、1/4、1/2) 反应 4 h, 然后在 80℃ 熟化 1 h, 降至室温.

将上述乳液破乳, 真空干燥后置于索氏提取器中, 用甲苯抽提 24 h, 然后再将抽提物置于真空干燥箱中干燥、恒重. 用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)(Equinox55, 德国 Bruker 公司)表征 NSb_2O_3 处理前后表面化学结构的变化, 接枝率(PG)按式(1)计算:

$$PG(\%) = \frac{\text{接枝的 PS(g)}}{\text{NSb}_2\text{O}_3(\text{g})} \times 100\% \quad (1)$$

接枝效率(EG)按式(2)计算:

* 2005-04-07 收稿, 2005-06-01 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50573026)和湖北省青年杰出人才基金(基金号 2005ABB001)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xlxie@public.wh.hb.cn

$$EG(\%) = \frac{\text{接枝的 PS(g)}}{\text{聚合的 PS 总量(g)}} \times 100\% \quad (2)$$

取适量破乳前的稳定乳液,用蒸馏水稀释后滴于铜网上,用透射电镜(TEM)(Tecnai G2 20 型,美国 Fei 公司)观察,测试电压为 200 kV.

3 HIPS/NSb₂O₃ 复合材料制备及表征

将表面改性前后的 NSb₂O₃ 分别与 HIPS (NSb₂O₃ 填充量为 5wt%) 在双螺杆挤出机(SHJ-30 型,南京橡塑机械厂)中熔融共混,料筒温度分别设为 180℃、200℃ 和 200℃,然后利用注射机(XS-ZY-125A 型,浙江塑料机械制造厂)注塑成型,料筒温度分别设为 180℃、200℃ 和 200℃,制得 HIPS/NSb₂O₃ 复合材料.

将 HIPS/NSb₂O₃ 复合材料在液氮中骤冷、脆断、表面喷金,在 S-300 扫描电子显微镜下观察复合材料的形态结构.按 GB/T1040-92 在电子拉力机上测定试样的拉伸强度和模量,按 GB/T1043-93 在冲击试验机上测试试样的缺口抗冲击强度.

4 原位(共)聚合处理 NSb₂O₃ 的表面包覆与接枝

图 1 是原位(共)聚合处理 NSb₂O₃ 抽提后的红外谱图.可以看出波数在 3000~2800 cm⁻¹ 的谱带对应于苯环和乙烯基三乙氧基硅烷中 CH₂ 和 CH 上的 C—H 伸缩振动,1464 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环骨架上 C=C 的伸缩振动吸收,1184 cm⁻¹ 处的强吸收峰为聚苯乙烯结构单元中 C—C 伸缩振动吸收,这些结果表明在 NSb₂O₃/St 原位聚合和 NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合处理过程中,在纳米 Sb₂O₃ 表面已接枝上 PS 链.由于无机填料的振动吸收峰太强,苯乙烯结构单元在 2000~1680 cm⁻¹ 区域的倍频峰和组频峰以及苯环单取代特征峰均被覆盖.

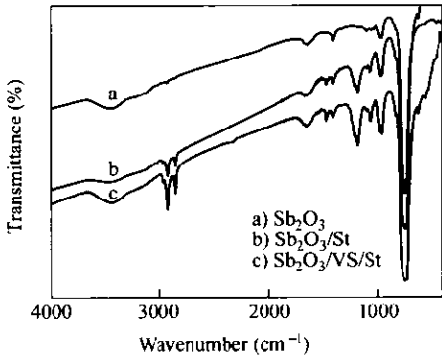
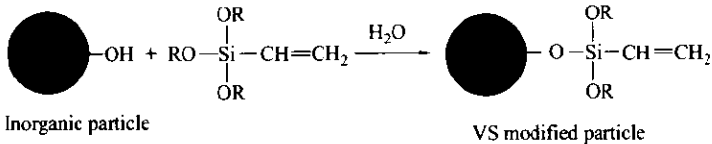


Fig. 1 FT-IR spectra of NSb₂O₃ particles modified by *in situ* polymerization and copolymerization after extraction with toluene

Table 1 Effect of silane on the grafting parameters of PS onto NSb₂O₃

Sample	$\frac{W_{St}}{W_{NSb_2O_3}}$	Percentage of grafting (%)	Efficiency of grafting (%)
NSb ₂ O ₃ /St	1/12	1.84	22.08
NSb ₂ O ₃ /VS/St	1/12	5.58	66.96

表 1 示出了 PS 在原位(共)聚合处理纳米 Sb₂O₃ 表面的接枝率和接枝效率.可以看出, NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合过程中 PS 在纳米 Sb₂O₃ 表面的接枝率和接枝效率都明显高于 NSb₂O₃/St 原位聚合过程.这是由于在 NSb₂O₃/St 原位聚合过程中,存在于 Sb₂O₃ 表面的少量羟基,St 在引发剂 APS 的作用下,以离子自由基的形式接枝在纳米 Sb₂O₃ 表面.在其它如滑石粉/甲基丙烯酸甲酯、二氧化硅/苯乙烯体系均也发现了类似的接枝效应^[6,7].而在 NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合过程中,硅烷偶联剂(VS)首先与 NSb₂O₃ 表面的羟基发生如下反应:



从而在 NSb₂O₃ 表面引入乙烯基.由于填料表面引入乙烯基后,表面亲油性的提高使之易于在乳化剂中形成稳定的胶束,另一方面类似于种子乳液聚合,乙烯基化 NSb₂O₃ 与苯乙烯(St)单体进行原位接枝共聚反应,从而使 PS 在 NSb₂O₃ 表面的接枝率和接枝效率显著提高.

图 2 是未经处理和经原位(共)聚合处理破乳

前的 TEM 照片. NSb₂O₃ 未经表面处理时,团聚非常明显,且颗粒大小不均(图 2a),而经原位聚合处理后, NSb₂O₃ 粒子已被原位聚合形成的 PS 所包覆, NSb₂O₃ 粒子的团聚程度得到了改善(图 2b);经原位共聚合处理后, NSb₂O₃ 粒子均匀地包覆在粒径为 50~100 nm 的共聚乳胶粒中(图 2c).这些经原位(共)聚合改性的 NSb₂O₃ 粒子与

HIPS 在双螺杆挤出机中熔融复合时,一方面,包覆在 NSb_2O_3 粒子表面的聚合物使 NSb_2O_3 粒子之间彼此隔离,避免了纳米粒子之间的聚并与团聚;另一方面包覆在 NSb_2O_3 粒子表面的聚合物与

HIPS 之间有好的相容性,在剪切力的作用下,这些由聚合物相互粘连的 NSb_2O_3 粒子彼此分离,从而以纳米尺度均匀分散在 HIPS 基体中.

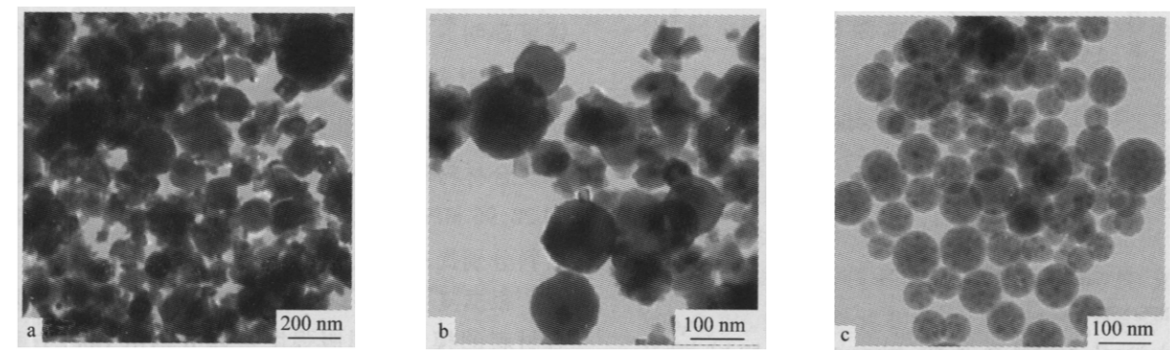


Fig. 2 TEM micrograph of un- and modified NSb_2O_3 particles
a) Untreated NSb_2O_3 ; b) NSb_2O_3 modified by *in situ* polymerization of St ($W_{\text{St}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3} = 1/12$); c) NSb_2O_3 modified by *in situ* copolymerization of VS and St ($W_{\text{St}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3} = 1/12$)

5 HIPS/ NSb_2O_3 复合材料的形态结构

图 3 为不同 HIPS/ NSb_2O_3 复合材料(保持 NSb_2O_3 填充量为 5% 不变)的扫描电子显微镜照片.从图中可以看出,表面未处理的 NSb_2O_3 在 HIPS 基体中极易团聚(图 3a),经过 $\text{NSb}_2\text{O}_3/\text{St}$ 原位聚合处理($W_{\text{St}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3} = 1/12$)的 NSb_2O_3 大多以小于 100 nm 的尺寸(平均粒径为 90 nm 左右)分散在 HIPS 中(图 3b),而经过 $\text{NSb}_2\text{O}_3/\text{VS}/\text{St}$ 原位共聚合处理($W_{\text{St}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3} = 1/12$)的 NSb_2O_3 则以更小

的尺寸(平均粒径为 60 nm 左右)、更均匀地分散在 HIPS 基体中(图 3c),且 HIPS/ NSb_2O_3 复合材料的界面结合状态明显改善,脆断面表现出明显的基体屈服、界面空洞化和银纹化,使 HIPS/ NSb_2O_3 复合材料呈现出典型的韧性断裂特征.这些结果表明 $\text{NSb}_2\text{O}_3/\text{St}$ 原位聚合在 NSb_2O_3 表面形成的 PS 链起增容剂的作用,提高了 HIPS 与 NSb_2O_3 之间的相互作用,从而促进了 NSb_2O_3 在 HIPS 基体中的分散;而 $\text{NSb}_2\text{O}_3/\text{VS}/\text{St}$ 原位共聚合使更多的

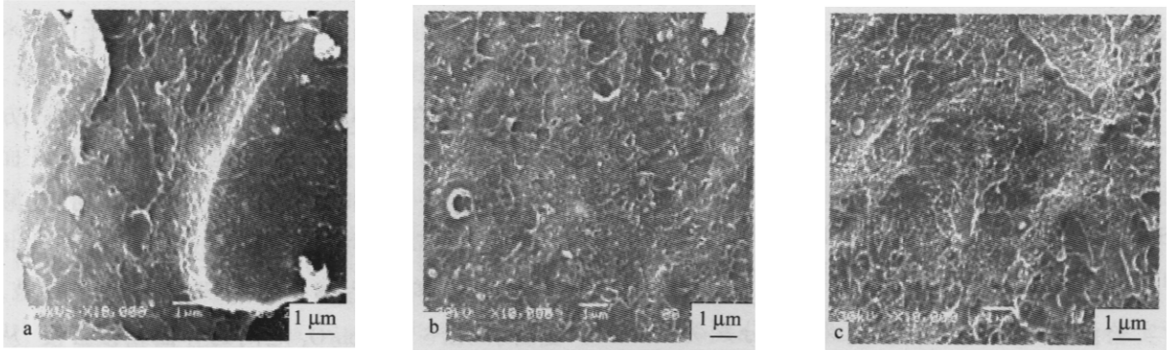


Fig. 3 SEM fractographs of different HIPS/ NSb_2O_3 composites containing 5 wt% of NSb_2O_3
a) Untreated NSb_2O_3 ; b) NSb_2O_3 modified by *in situ* polymerization of St ($W_{\text{St}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3} = 1/12$); c) NSb_2O_3 modified by *in situ* copolymerization of VS and St ($W_{\text{St}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3} = 1/12$)

PS 链接枝在 NSb_2O_3 表面,不仅促进了 NSb_2O_3 在 HIPS 基体中的分散,而且进一步地提高了 HIPS 与 NSb_2O_3 之间的界面粘接强度.

6 表面改性 NSb_2O_3 填充 HIPS 复合材料的力学性能

实验发现,在纳米 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{St}$ 原位(共)聚合过程中,St 的转化率均接近 98%,并且 NSb_2O_3 粒子

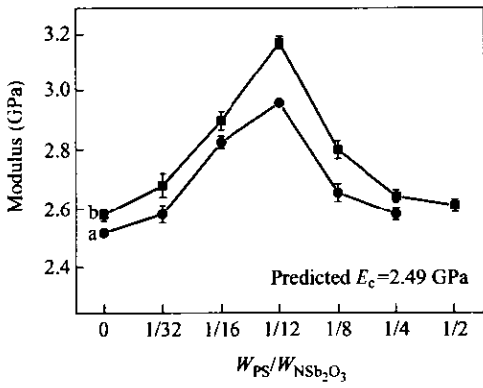


Fig. 4 Variation of Young's modulus with PS-coating thickness for HIPS/NSb₂O₃ composite

a) NSb₂O₃ modified by *in situ* polymerization of St; b) NSb₂O₃ modified by *in situ* copolymerization of VS and St

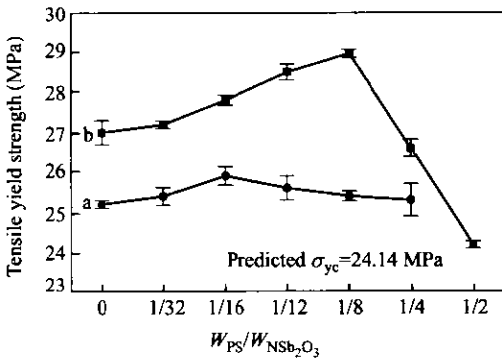


Fig. 5 Variation of tensile yield strength with PS-coating thickness for HIPS/NSb₂O₃ composite

a) NSb₂O₃ modified by *in situ* polymerization of St; b) NSb₂O₃ modified by *in situ* copolymerization of VS and St

被原位(共)聚合形成的 PS 所包覆,因此可以用 $W_{PS}/W_{NSb_2O_3}$ 比值来近似表征纳米 Sb₂O₃ 表面 PS 包覆层厚度.图 4、5 分别为原位(共)聚合改性 NSb₂O₃ 填充 HIPS 复合材料的拉伸模量(E_c)和拉伸屈服强度(σ_{yc})随 $W_{PS}/W_{NSb_2O_3}$ 变化的关系图.同时实验测得 HIPS 基体的 E_c 和 σ_{yc} 分别为 2.43 GPa 和 25.55 MPa.从结果可以看出,在 HIPS 中填充 5% NSb₂O₃ 后,纳米复合材料的模量略有增加(2.50 GPa),而屈服强度略微下降(25.20 MPa).采用 NSb₂O₃/St 原位聚合处理 NSb₂O₃ 后,HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的 E_c 和 σ_{yc} 均明显提高,且当 $W_{PS}/W_{NSb_2O_3}$ 为 1/16 ~ 1/12 时纳米复合材料的模量和屈服强度提高幅度最大.当 PS 包覆层厚度超过这一临界包覆层厚度后,复合材料的 E_c 和 σ_{yc}

呈下降趋势;而经 NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合处理的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料表现出与 NSb₂O₃/St 原位聚合处理的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料相似的行为,在相同的 PS 包层厚度下,其模量和屈服强度都明显高于原位聚合处理的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料.当 $W_{PS}/W_{NSb_2O_3}$ 为 1/12 ~ 1/8 时,经 NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合处理的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的模量和屈服强度分别达到 3.17 GPa 和 28.96 MPa,较未经处理 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料分别提高了 26.8% 和 14.9%.

根据复合材料理论,刚性粒子填充聚合物复合材料的模量和屈服强度可以分别由 Guth 方程[8]和 Nicolais-Narkis 理论[9]进行预测:

$$E_c = E_m (1 + 2.5\Phi_f + 14.1\Phi_f^2) \quad (3)$$

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 - 1.21\Phi_f^{2/3}) \quad (4)$$

式中 E_c 、 E_m 分别为复合材料和基体的模量, σ_{yc} 、 σ_{ym} 分别为复合材料和基体的屈服强度, Φ_f 是填料的体积分数.

由于 Sb₂O₃ 的密度为 5.67 g/cm³,HIPS 的密度为 1.05 g/cm³,经计算,填充量为 5 wt% 的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料中 NSb₂O₃ 的体积分数 Φ_f 为 0.0097.根据式(3)、(4)计算,填充量为 5 wt% 的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料模量和屈服强度的理论预测值分别为 2.49 GPa 和 24.14 MPa.显然,HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的模量和屈服强度均高于其理论预测值.这是因为 NSb₂O₃ 粒子的纳米尺寸效应使其与 HIPS 基体的界面面积显著提高,有利于应力在基体和填料界面间的传递;另一方面,NSb₂O₃/St 原位聚合过程包覆在 NSb₂O₃ 表面的 PS 链促进了 NSb₂O₃ 在 HIPS 基体中的分散,减少了复合材料中的缺陷.而 NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合过程则有利于 PS 在纳米 Sb₂O₃ 表面的接枝,提高了 HIPS 与 NSb₂O₃ 之间的界面粘接强度,从而更有利于应力在基体和填料界面间的传递,导致了 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料强度的进一步提高.

图 6 示出了原位(共)聚合改性 NSb₂O₃ 填充 HIPS 复合材料的抗冲击强度与 $W_{PS}/W_{NSb_2O_3}$ 的关系图.从图可以看出 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的抗冲击强度表现出与拉伸性能相似的变化趋势,填充未经处理的 5% NSb₂O₃ 的 HIPS/NSb₂O₃ 纳

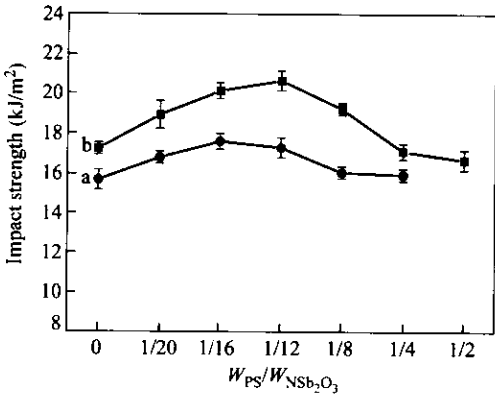


Fig.6 Variation of Izod impact strength with PS-coating thickness for HIPS/NSb₂O₃ composite

a) NSb₂O₃ modified by *in situ* polymerization of St; b) NSb₂O₃ modified by *in situ* copolymerization of VS and St

米复合材料的抗冲击强度为 15.68 kJ/m², 采用 NSb₂O₃/St 原位聚合处理 NSb₂O₃ 后, HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的抗冲击强度明显提高, 且当 $W_{\text{PS}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3}$ 为 1/16 ~ 1/12 时纳米复合材料的抗冲击强度达到最大, 为 17.60 kJ/m²; 而经 NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合处理的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的抗冲击强度均明显高于 NSb₂O₃/St 原位聚合处理的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料, 且当 $W_{\text{PS}}/W_{\text{NSb}_2\text{O}_3}$ 为 1/12 时, 其抗冲击强度达到最高值 20.65 kJ/m², 与未经表面处理的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料相比提高了 31.7% . 和 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的

拉伸性能一样, HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的抗冲击强度亦存在一临界 PS 包覆层厚度. 当纳米 Sb₂O₃ 表面 PS 包覆层厚度超过临界值后, 将在 HIPS 与 NSb₂O₃ 之间的 PS 包覆层内产生本体破坏, 加上 PS 自身的高脆性, 从而导致了 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的拉伸性能和抗冲击强度的劣化. 因此在设计超强超韧的复合材料时, 除了要求界面层具有合适的粘接强度和厚度外, 还需要界面层具有一定柔性以利于材料在破坏过程中能量的吸收.

综上所述, 利用 NSb₂O₃/St 原位聚合和 NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合处理 NSb₂O₃ 表面, 在 NSb₂O₃ 表面形成了 PS 包覆层, 且原位共聚合处理有利于 PS 链在 NSb₂O₃ 表面的接枝; NSb₂O₃/St 原位聚合在 NSb₂O₃ 表面形成的 PS 链起增容剂的作用, 提高了 HIPS 与 NSb₂O₃ 之间的相互作用, 从而促进了 NSb₂O₃ 在 HIPS 基体中的分散; NSb₂O₃/VS/St 原位共聚合使更多的 PS 链接枝在 NSb₂O₃ 表面, 促进了 NSb₂O₃ 在 HIPS 基体中的分散, 提高了 HIPS 与 NSb₂O₃ 之间的界面粘接强度; NSb₂O₃/St 原位聚合显著提高了 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料的拉伸性能和抗冲击性能, 并存在一个临界 PS 包覆层厚度. 由于原位共聚合处理有利于 PS 链在 NSb₂O₃ 表面的接枝, 得到的 HIPS/NSb₂O₃ 纳米复合材料力学性能更优.

REFERENCES

1 Schmidt G, Malwitz M M. Curr Opin Colloids Interface Sci, 2003, 8(1): 103 ~ 108
2 Chan C M, Wu J S, Li J X, Cheung Y K. Polymer, 2002, 43: 2981 ~ 2992
3 Zhang Q X, Yu Z Z, Xie X L, Mai Y W. Polymer, 2004, 45(17): 5985 ~ 5994
4 Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Walter R, Friedrich K. Polymer, 2001, 42: 167 ~ 183
5 Xie X L, Tang C Y, Zhou X P, Li R K Y, Yu Z Z, Zhang Q X, Mai Y W. Chem Mater, 2004, 16(1): 133 ~ 138
6 Xie X L, Li B G, Pan Z R, Li R K Y, Tjong S C. J Appl Polym Sci, 2001, 80(11): 2105 ~ 2112
7 Shentu Baoqing(申屠宝卿), Gao Qibiao(高其标), Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (4): 495 ~ 499
8 Guth E. J Appl Phys, 1945, 16: 20 ~ 25
9 Nicolais L, Narkis M, Polym Eng Sci, 1971, 11: 194 ~ 199

EFFECT OF SURFACE MODIFICATION OF Sb_2O_3 PARTICLES *via* *in situ* POLYMERIZATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF HIPS/ Sb_2O_3 NANOCOMPOSITES

GONG Xinghou MAO Lianbo XIE Xiaolin

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The nano-sized antimony trioxides (NSb_2O_3) were modified by *in situ* polymerization of styrene (St) and *in situ* copolymerization of vinyl silane (VS) and St, respectively, and then compounded with high impact polystyrene (HIPS) in molten state. The results showed that the surface of NSb_2O_3 was coated with polystyrene, subsequently the dispersion of NSb_2O_3 in HIPS matrix is remarkably enhanced. Thereby, the tensile and impact properties of HIPS/ Sb_2O_3 nanocomposites are improved, and there is a critical PS-coating thickness on the surface of NSb_2O_3 . Because the *in situ* copolymerization of NSb_2O_3 /VS/St is useful for PS to be grafted on the surfaces of NSb_2O_3 , as a result of the enhanced interfacial adhesion between NSb_2O_3 and HIPS matrix the Young's modulus, tensile yielding strength and impact strength of HIPS/ NSb_2O_3 nanocomposites are higher than those in HIPS/ NSb_2O_3 nanocomposites modified by the *in situ* polymerization of NSb_2O_3 /St.

Key words Polymer nanocomposites, *in situ* Polymerization, Sb_2O_3 , HIPS