

高抗冲聚苯乙烯/粘土纳米复合材料的制备、热稳定性及流变性能*

陈大柱 何平笙** 姚远

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘要 用双螺杆挤出共混法制备了高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/有机蒙脱土(Org-MMT)插层纳米复合材料以及HIPS/无机蒙脱土(MMT)常规复合材料.分别用TGA和毛细管流变仪研究了它们的热性能与流变性能,并比较了两种结构材料的性能差异.结果表明,纳米复合材料比纯HIPS和常规的复合材料具有更好的热稳定性和流动性,前者具有更强的剪切变稀行为.此外,当蒙脱土达到纳米级分散时,复合材料的表面也变得更加平整光滑.

关键词 高抗冲聚苯乙烯,蒙脱土,复合材料,纳米复合材料,流变学,热性能

聚合物/粘土纳米复合材料具有优异的物理力学性能以及成本低、易加工,一直是材料研究领域的一大热点^[1].这类材料一般有两种典型的结构,即剥离型和插层型.随聚合物基体的插入,粘土层间仅有有限的胀大(1~4 nm),仍保持有序结构,则属插层型纳米复合材料.反之,层间距足够大(8~10 nm),粘土原有的有序结构被破坏,则得剥离型纳米复合材料.通常很难得到完全的插层型或剥离型,而是两者兼有^[2].

聚合物基粘土纳米复合材料的流变行为是与其微观结构的形成和演化以及聚合物分子链在特定环境下的粘弹松弛过程紧密联系在一起^[3].因此,研究其流变特性有利于加深对粘弹松弛机理的认识. Giannelis^[4]和 Manias^[5]发现硅橡胶/粘土纳米复合材料具有明显的剪切变稀行为,而且在低频剪切下仍保持牛顿流体的特性.聚合物粘土纳米复合材料熔体呈现较强的类固态(Solidlike)效应, Galgali^[6]和 Lim^[7]等把这种现象归因于粘土片层间强的相互作用,粘土片层强强关联、形成阻碍流动的逾渗网络结构.

聚苯乙烯经过橡胶改性而成的高抗冲的聚苯乙烯(HIPS),广泛应用于包装、器械、家电和玩具等许多领域.最近, Kim^[8]用原位聚合的方法合成了HIPS/有机层状硅酸盐(OLS)纳米复合材料,研究结果表明蒙脱土更易于分散在橡胶相中,而且橡胶粒子的尺寸及其分布随着有机粘土含量的增

加而增大和变宽.本工作采用双螺杆挤出共混法制备了插层型HIPS/粘土纳米复合材料,以及用无机粘土填充的普通复合材料,并对其热稳定性和静态流变行为进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

HIPS, 476 L型, 熔融指数 5 g/10 min, 扬子-巴斯夫苯乙烯系列有限公司产;蒙脱土(MMT, 层间距 $d_{001} = 1.2$ nm) 和有机蒙脱土 Nanolin DK (Org-MMT, 长链烷基季铵盐处理, $d_{001} = 2.1$ nm), 浙江丰虹粘土有限公司产.所有原料使用前都于 80℃ 下干燥 10 h 以上.

1.2 复合材料及纳米复合材料的制备

HIPS 与 MMT 或 Org-MMT 混合物的制备是在双螺杆挤出机上进行的,熔体温度为 210℃,转速 145 r/min,挤出物经冷却切粒后,一部分在 WK 125 型注射成型机上注射成型,进行力学性能测试,其余用于毛细管挤出流变学研究.复合材料中 MMT 和 Org-MMT 的用量均为 5 phr (phr 表示每 100 g 树脂中含有填料的质量份数).

1.3 测试表征

1.3.1 X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和热性能分析 X-射线衍射用理学电机公司生产的 Rigaku-D/Max- γ A 旋转阳极 X 射线衍射仪连续记

* 2003-11-25 收稿, 2004-01-08 修稿; ** 通讯联系人

谱扫描.测试条件为 CuK_α ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) 辐射,加速电压和管电流分别设为 40 kV 和 100 mA,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围是 $2\theta = 1.5 \sim 10^\circ$.

透射电镜用 JEOL 公司的 JEM-100SX 型透射电子显微镜,加速电压为 100 kV.更精细的观察材料结构则是在 JEOL 2010 高分辨率透射电镜上进行,加速电压为 200 kV.复合材料样品经 Ultracut-E 超薄切片机切成 $50 \sim 60 \text{ nm}$ 厚的薄片载在铜网上用于透射观察.

热分析用岛津公司 TA-50 型热重分析仪 (TGA) 检测,升温速率 10 K/min ,氮气氛围.

1.3.2 流变性能测试 Instron 3211 型毛细管流变仪.管径 1.3 mm ,长径比 40,入口角 120° .实验温度 $180 \sim 210^\circ\text{C}$,柱塞下降速率分别为 0.06 、 0.2 、 0.6 、 2 、 6 和 20 cm/min .收集不同剪切速率下的挤出物,室温放置 1 周后用千分尺测量其直径,计算胀大比 B .挤出物表面形貌的观察及拍摄在带 CCD 摄像装置的光学显微镜 (GALEM/CTV, 南京江南光电股份集团制造) 上进行.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构表征

图 1 为 MMT、Org-MMT, 及 HIPS/MMT 复合材料和 HIPS/Org-MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图.由图可见,Org-MMT 的 (001) 衍射峰 $2\theta = 4.14^\circ$,按 Bragg 公式 $\lambda = 2d\sin\theta$ 算出层间距为 2.14 nm .Org-MMT 和 HIPS 熔融共混后其 (001) 峰的 2θ 值降低到 2.40° ,层间距增大到 3.68 nm ,说明 HIPS 插入到了蒙脱土层间、撑大了层间距,形成插层型纳米

复合材料^[2,9,10].相反,MMT 和 HIPS 共混时,由于 MMT 未经有机改性,仍为亲水性,层间距不够大 (1.24 nm),只能形成常规的复合材料,表现为 HIPS/MMT 体系的层间距仅有微弱的增大,约 0.03 nm (图 1 a、b).纳米复合材料形成最直接的证据来自于 TEM 观察.图 2 为 HIPS/MMT 复合材料和 HIPS/Org-MMT 纳米复合材料的 TEM 照片.图 2(a) 中黑色暗区为蒙脱土粒子,白色亮区为聚合物基体.图中除了含较小的初级粒子外,还有微米级团聚粒子,且分散很不均匀,这是常规复合材料的特征.对 HIPS/Org-MMT 体系,Org-MMT 被破碎成 20 nm 以下的晶粒(类晶团聚体, Tactoid),无规取向,均匀分散于 HIPS 基体中(图 2b).图 2(c) 为高分辨电镜照片(15 万倍).从图中可以清晰地看出蒙脱土片层结构具有一定的柔韧性,层间被聚合物撑开但仍保持有序结构,这与 XRD 谱图结果相一致.

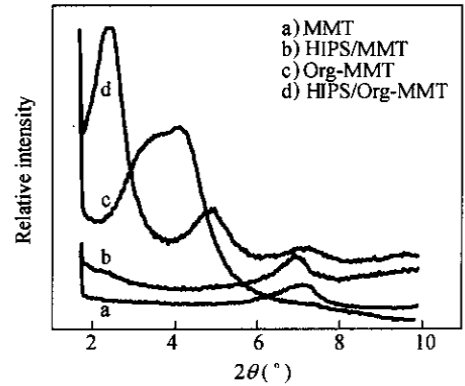


Fig. 1 XRD patterns of MMT, Org-MMT, HIPS/MMT and HIPS/Org-MMT systems

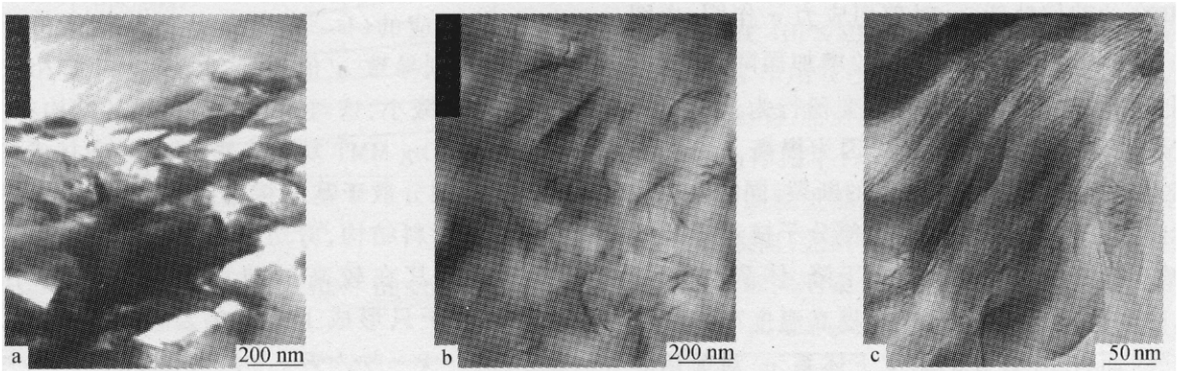


Fig. 2 TEM photos of HIPS/MMT composite(a) and HIPS/Org-MMT nanocomposite(b) and its fine nanostructure(c)

2.2 热性能

图 3 为 HIPS、HIPS/Org-MMT 和 HIPS/MMT 体系的 TGA 热谱图.由图可见,MMT 和 Org-MMT 的

加入都会导致体系的热降解的起始温度升高、降解速率下降,而且 HIPS/Org-MMT 纳米复合材料有更好的热稳定性.这是因为蒙脱土的片层结构对

热降解过程中生成的小分子的挥发具有很强的屏障效应^[11,12],有效地限制 HIPS 的连续分解.与常规的 HIPS/MMT 复合材料相比,在 HIPS/Org-MMT 纳米复合材料中蒙脱土得到纳米级分散,比表面积大、与 HIPS 相互作用强,从而对体系的热稳定性有更好的贡献.

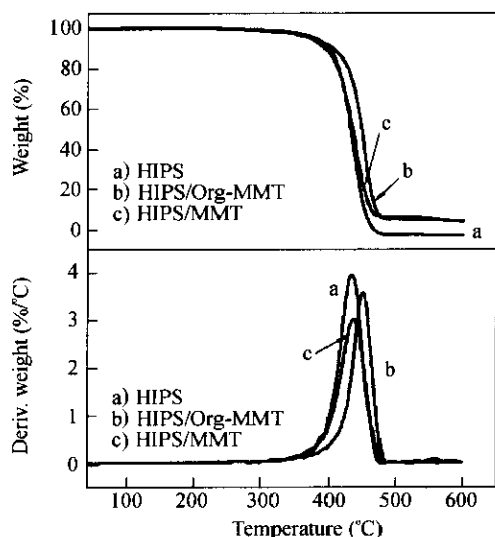


Fig. 3 TGA thermograms of HIPS, HIPS/Org-MMT and HIPS/MMT systems

2.3 流变性能

2.3.1 流动曲线及流动行为指数 由于聚合物链的缠结和粘土粒子的排列不是永久的,而是可以为流动和松弛过程所改变,任何干扰稳定状态的因素,如剪切,都会破坏粘土粒子存在下的聚合物基体的结构^[13].图4为不同温度下 HIPS/MMT 复合材料、HIPS/Org-MMT 纳米复合材料以及纯 HIPS 的剪切粘度 η_a 对剪切应力 σ 作图.由图可见,各体系的 η_a 都随着 σ 的增加而降低,表现出明显的假塑性(即快速剪切变稀行为),这符合高聚物熔体的挤出流动特性.因为提高 σ 有利于缠结点的解脱,乃至大分子链的断裂,同时外力作用时间比大分子松弛时间短,使分子链来不及收缩,减小了流动阻力,也使 η_a 下降.体系的 η_a 随挤出温度的升高而减小,说明提高温度可以增加流动性.而且,在较高的温度下体系 η_a 对剪切应力的依赖性明显降低,表明在较高的温度下聚合物链松弛加快,从而使得体系的剪切变稀行为减弱.这一点也可以从流动行为指数的变化情况反映出来.

在所研究的剪切速率($\dot{\gamma}_{wa} = 1 \sim 2000 \text{ s}^{-1}$)范

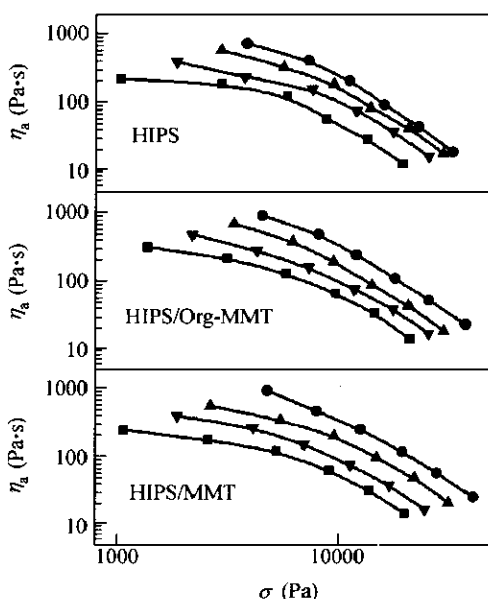


Fig. 4 Flow curves of HIPS, HIPS/Org-MMT and HIPS/MMT systems
Temperature (°C): —●—180; —▲—190; —▼—200; —■—210

围内, σ 与 $\dot{\gamma}_{wa}$ 的对数具有很好的线性关系,符合幂逆关系:

$$\sigma = K\dot{\gamma}_{wa}^{n'} \quad (1)$$

从 $\ln \sigma$ 对 $\ln \dot{\gamma}_{wa}$ 作图的斜率可以得到流动行为指数 n' (表1),均小于1,进一步说明纯 HIPS 及其填充体系的熔体都属于假塑性流体^[14].随着挤出温度的提高,反映聚合物熔体剪切变稀性质的参数 $(1 - n')$ 单调递减,类似的现象发现于天然橡胶及其共混物的毛细管挤出流变学研究中^[15].这与体系的热降解有关.有机蒙脱土的加入降低了体系的 n' 值,相应的 $(1 - n')$ 值增大,相反,无机蒙脱土的加入则导致 n' 值增加(200°C 除外),相应的 $(1 - n')$ 值减小.这与两种复合材料的结构有关,对于 HIPS/Org-MMT 复合体系,粘土被破坏成细小的晶粒均匀分散于基体树脂中,层间距增大得到纳米复合材料结构,剪切使蒙脱土晶粒或片层容易取向,尤其在较高的剪切应力作用下. HIPS 与 MMT 由于只形成了普通的复合材料, MMT 粒

Table 1 Values of flow behavior index for various melt temperatures

	n'			
	180°C	190°C	200°C	210°C
HIPS	0.362	0.394	0.451	0.486
HIPS/Org-MMT	0.360	0.370	0.421	0.465
HIPS/MMT	0.371	0.423	0.437	0.502

子较大,难于在剪切中取向^[16]. Krishnamoorti^[17]在研究聚二甲基二苯基硅氧烷(PDMS)/蒙脱土插层纳米复合材料的流变行为时也观察到类似的剪切变稀,并将这一现象归因于剪切作用下粘土片层的取向以及聚合物分子链线团沿流动方向排列导致的构象变化.

2.3.2 流动活化能 研究 η_a 的温度依赖性有助于了解与材料的结构和组成紧密相关的聚合物流动过程机制,从而帮助选择合适的加工条件以控制产品的质量.从图 4 可以看出体系的 η_a 具有明显的温度依赖性,符合 Arrhenius-Eyring 公式^[18]

$$\eta_a = A_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, E_η 为粘性流动的活化能, R 为普适气体常数, A_0 为与流动活化熵相关的频率因子.图 5 为 3 种体系在不同的剪切速率下的 $\ln \eta_a$ 对 $1/T$ 作图.良好的线性关系表明 HIPS 及其填充体系符合 Arrhenius-Eyring 关系.从图中线性拟合直线的斜率可求得表观活化能 E_η (表 2).

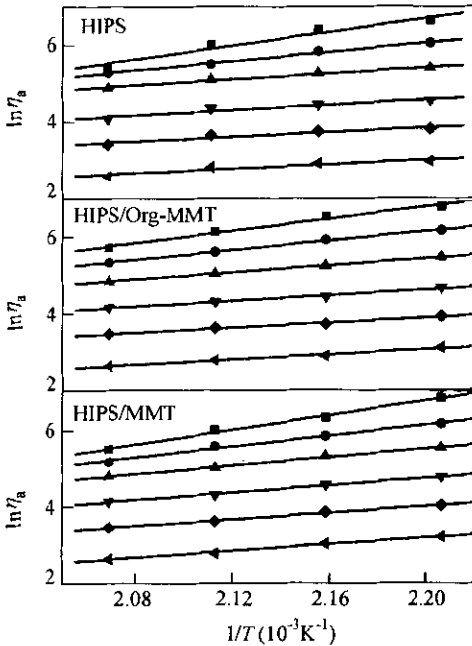


Fig. 5 Arrhenius-Eyring plots of HIPS, HIPS/Org-MMT and HIPS/MMT system

Crosshead speed (cm/min): —■—0.06; —●—0.2; —▲—0.6; —▼—2; —◆—6; —◀—20

随着剪切速率(或剪切应力)的提高, E_η 依次下降,即体系的 η_a 对温度变得不那么敏感了.原因是剪切破坏了分子链缠结网络的交联点,剪切作用越强,这种破坏效果越显著,分子链段之间的

相互作用越弱^[19].在 HIPS 中加有 MMT 或 Org-MMT, E_η 都有不同程度的增加,蒙脱土对体系的流动性会有一定程度的影响.比较两类不同结构复合材料的 E_η 值,发现 HIPS/Org-MMT 纳米复合材料比 HIPS/MMT 复合材料具有更低的 E_η ,这与纳米复合材料中填料粒子较小、晶粒或片层易于在剪切诱导下取向有关.

Table 2 Flow activation energies at various crosshead speeds

	E_η (kJ/mol)					
	0.06*	0.2	0.6	2	6	20
HIPS	71.32	48.54	30.99	27.36	24.26	23.19
HIPS/Org-MMT	65.66	50.91	37.33	30.14	27.22	27.50
HIPS/MMT	80.20	59.49	46.16	39.13	36.42	36.02

* Crosshead speed with the unit of cm/min

2.3.3 挤出物胀大 挤出物胀大是高聚物熔体弹性的表现,对改善聚合物的挤出特性具有重要的意义^[14].表 3 列出了纯 HIPS 及两种结构复合材料通过毛细管口模挤出时的挤出物胀大比(因挤出时物料自重的影响,实际的胀大比会比所测值略大).HIPS 和两类复合材料都具有明显的离模胀大效应,且随着剪切速率的提高,胀大比逐渐增大,这是因为在强剪切作用下,大分子链沿流动方向伸展、取向程度高,储存了更高的弹性能,而物料在毛细管内滞留时间却很短,因此高剪切速率对应着高的挤出物胀大比^[14].由表还可见, HIPS/Org-MMT 纳米复合材料具有比纯 HIPS 稍低的胀大比,说明 Org-MMT 导致体系的弹性减小,刚性增加^[17].相反, HIPS 和 MMT 形成的常规复合材料则具有较大的胀大比,与纯 HIPS 树脂相当.这是因为在 HIPS/MMT 复合材料,无机相和聚合物相间相互作用较小,对聚合物熔体的弹性松弛几乎没有影响.而对于 HIPS/Org-MMT 纳米复合材料,在流场作用下,不仅有聚合物的解缠结和取向,细小的蒙脱土晶粒以及具有纳米尺寸的片层也会发生取向,无机相和聚合物相间相互作用强.在口模外,取向的聚合物链会解取向并重新缠结,

Table 3 Die swell at various crosshead speeds and at 190°C

	Swelling ratio (B)					
	0.06*	0.2	0.6	2	6	20
HIPS	1.05	1.08	1.14	1.23	1.36	1.46
HIPS/Org-MMT	1.02	1.06	1.10	1.20	1.31	1.40
HIPS/MMT	1.05	1.09	1.16	1.27	1.39	1.47

* Crosshead speed with the unit of cm/min

释放剩余的可恢复弹性。在垂直于流动的方向上具有较大比表面积的蒙脱土晶片限制了分子链的这种缠结和解取向,从而在一定程度上阻碍了聚合物熔体的弹性回复,而且剪切速率越大,无机相取向程度越高,这种阻碍作用就更强。

图 6 为放大 64 倍的毛细管挤出物表面的光

学显微镜照片。由图可见,纯 HIPS 挤出物表面有许多细纹、突起和凹坑。有机蒙脱土或无机土的加入都会不同程度地改善 HIPS 挤出物的表面质量,相比而言,HIPS/Org-MMT 纳米复合材料的表面更光滑、更均匀。

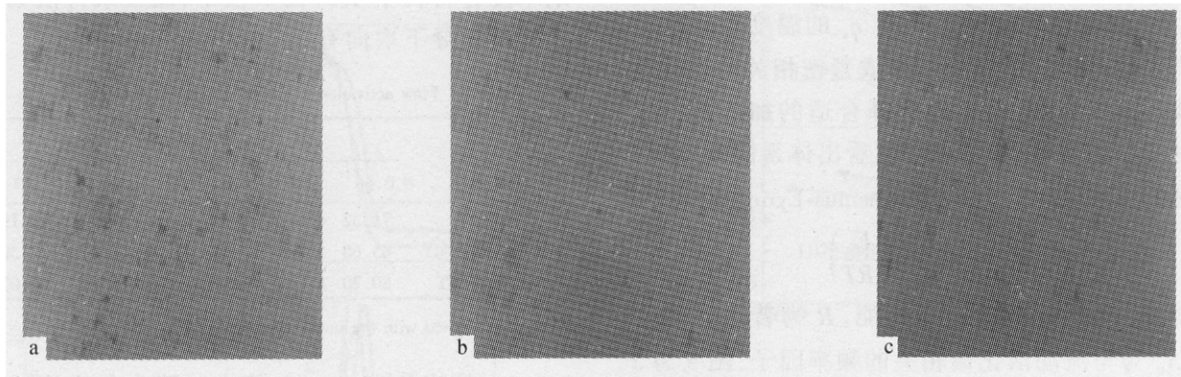


Fig. 6 Optical microscope graphs of the extrudate surface at the crosshead speed of 20 cm/min ($\times 64$)

a) HIPS; b) HIPS/Org-MMT Nanocomposite; c) HIPS/MMT composite

综上所述,通过双螺杆挤出共混,高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和有机蒙脱土(Org-MMT)很容易形成插层纳米复合材料,而 HIPS 和无机蒙脱土(MMT)则只能得到常规复合材料。纳米级的蒙脱土片层对热降解产物的挥发具有很强的屏障效应,从而有效地提高了材料的热稳定性。HIPS 熔体及其填充体系的剪切变稀特性随着挤出温度的提高而被

减弱。纳米复合材料在剪切诱导下蒙脱土晶粒或片层易于取向,比纯 HIPS 及常规复合材料表现出更明显的剪切变稀行为。剪切速率的增加降低流动活化能的温度依赖性,而纳米复合材料比常规的复合材料具有更低的流动活化能。此外,当蒙脱土达到纳米级分散时,熔体弹性减小,刚性增加,复合材料的表面质量也有所改善。

REFERENCES

- Alexandre M, Dubois P. *Mater Sci Eng*, 2000, 28: 1 ~ 63
- Brown J M, Curliss D, Vaia R A. *Chem Mater*, 2000, 12: 3376 ~ 3384
- Jiang Sujun (姜苏俊), Li Guangxian (李光宪), Luo Yuben (陆玉本), Wu Zhaoquan (吴兆权). *Polym Bull (高分子通报)*, 2002, (6): 51 ~ 56
- Giannelis E P. *Appl Organometal Chem*, 1998, 12: 675 ~ 680
- Manias E, Hadziioannou G, Brinke G T. *Langmuir*, 1996, 12: 4587 ~ 4593
- Galgali G, Ramesh C, Lele A. *Macromolecules*, 2001, 34: 852 ~ 858
- Lim S T, Lee C H, Choi H J, Jhon M S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2003, 41: 2052 ~ 2061
- Kim K Y, Lim H J, Park S M, Lee S J. *Polymer-Korea*, 2003, 27: 377 ~ 384
- Kormmann X, Lindberg H, Berglund L A. *Polymer*, 2001, 42: 4493 ~ 4499
- Xu Weibing (徐卫兵), He Pingsheng (何平笙). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (5): 629 ~ 632
- Yano K, Usuki A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1993, 31: 2493 ~ 2498
- Burnside S D, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1995, 7: 1597 ~ 1600
- Choi H J, Kim S G, Hyun Y H, Jhon M S. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 320 ~ 325
- Ma Dezhu (马德柱), He Pingsheng (何平笙), Xu Zhongde (徐种德), Zhou Yiqin (周漪琴). *Structure and Properties of Polymers (高聚物的结构与性能)*. 2nd ed. Beijing (北京): Science Publishers (科学出版社), 1995. 319 ~ 325, 344 ~ 347
- Oommen Z, Thomas S, Premalatha C K, Kuriakose B. *Polymer*, 1997, 38: 5611 ~ 5621
- Fomes T D, Yoon P J, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 2001, 42: 9929 ~ 9940
- Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1996, 8: 1728 ~ 1734
- Shenoy A V. *Rheology of Filled Polymer Systems*. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999. 99 ~ 102, 118 ~ 124, 317 ~ 321

19 Li S C, Järvelä P K, Järvelä P A. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1641 - 1648

THERMAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HIGH-IMPACT POLYSTYRENE/CLAY NANOCOMPOSITES

CHEN Dazhu, HE Pingsheng, YAO Yuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract High-impact polystyrene (HIPS)/organomontmorillonite (Org-MMT) nanocomposites and HIPS/inorganic montmorillonite (MMT) conventional composites were prepared by melt processing using a twin-screw extruder. Their thermal and rheological properties were studied by using TGA and capillary rheometer, respectively. The differences in properties between the two types of composites were examined. The results show that the nanocomposite has better thermal stability and flowing properties than pristine HIPS or the conventional composite, and the former has a more outstanding shear-thinning behavior. In addition, when the montmorillonite is dispersed in nanoscale, the surface quality of the composites is improved evidently.

Key words High-impact polystyrene, Montmorillonite, Composite, Nanocomposite, Rheology, Thermal property