

HIPS/CG-ATH 纳米复合材料界面改性研究

崔文广¹, 高岩磊¹, 郭 奋², 牟 微¹

(1. 石家庄学院化工学院, 河北 石家庄 050035;

2. 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用熔融共混法制备出了高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/高抗冲聚苯乙烯接枝马来酸酐(MHIPS)/CG-ATH 纳米复合材料, 研究了 MHIPS 的加入量对复合材料阻燃性能和力学性能的影响, 利用透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)分析了纳米 CG-ATH 在 HIPS 基体中的分散性及其与 HIPS 基体间的界面粘接性。结果表明 MHIPS 的加入可以显著改善复合材料的阻燃性能和力学性能, 并且有助于强化纳米 CG-ATH 在 HIPS 基体中的分散性及其与 HIPS 基体间的界面粘接性。

关键词:高抗冲聚苯乙烯; 高抗冲聚苯乙烯接枝马来酸酐; 纳米 CG-ATH; 界面改性

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)09-0054-03

Investigation of interfacial modification for HIPS/CG-ATH nano-composite

CUI Wen-guang¹, GAO Yan-lei¹, GUO Fen², MU Wei¹

(1. College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China; 2. Key Laboratory for Nanomaterials of the Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: HIPS/MHIPS/CG-ATH nano-composite is prepared by melt blending HIPS with MHIPS and nano-CG-ATH. The effect of the MHIPS amount on the flame retardant and mechanical properties of the nano-composite is studied. The dispersion of the nano-CG-ATH in HIPS matrix and interfacial adhesion between them are analyzed by TEM and SEM. The results show that the flame retardant and mechanical properties of the nano-composite could be evidently improved by adding the MHIPS, and the addition of the MHIPS is beneficial to improve the dispersion of the nano-CG-ATH in HIPS matrix and interfacial adhesion between them.

Key words: HIPS; MHIPS; nano-CG-ATH; interfacial modification

许多领域对材料的阻燃化要求越来越高, 许多国家对各种材料和制品制定了相应的阻燃规定^[1]。高抗冲聚苯乙烯(HIPS)是最重要的通用塑料之一^[2], 但该材料遇火容易燃烧, 必须进行阻燃改性^[3]处理。无机类阻燃剂受到普遍重视^[4-6], 但无机类阻燃剂在聚合物基体中的分散性及其与聚合物基体的界面粘接性较差, 研究者尝试将界面相容剂应用于纳米复合材料中^[7-9]。纳米 CG-ATH 是先含有二氧化碳的气体与合适浓度的偏铝酸钠溶液进行碳化反应, 控制适当的反应条件, 得到前驱体水合氧化铝凝胶, 再在高温高压下, 用特定改性剂对前驱体进行化学改性, 然后冷却到常温进行过滤、洗涤、干燥得到的。纳米 CG-ATH 分解温度在 340℃ 以上、失重率为 50% 左右^[10], 其分解温度与 HIPS(300℃ 以上)较接近, 二者若在混合物中, CG-ATH 分解时要吸收大量的热量, 这可抑制 HIPS 的分解, 并且纳米 CG-ATH 分解时释放出水蒸气和二氧化碳等不燃性气体, 可以稀释可燃性气体和氧气的浓度, 有利于其

阻燃性能的发挥。但是纳米 CG-ATH 与 HIPS 基体的相容性差, 大量添加会严重损害 HIPS 的力学性能。笔者根据以前的研究, 在纳米 CG-ATH 用量为 20% 质量分数时, 向 HIPS/CG-ATH 复合体系中引入相容剂高抗冲聚苯乙烯接枝马来酸酐(MHIPS), 研究了它对复合材料阻燃性能和力学性能的影响, 及对纳米 CG-ATH 在 HIPS 基体中的分散性和与 HIPS 基体间的界面粘接性的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验原料及仪器设备

HIPS, 476L, 扬子石化巴斯夫有限责任公司; MHIPS, 市售; 纳米 CG-ATH, 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室; 抗氧剂 1010, 北京化工二厂; 偶联剂 NDZ-201, 市售。

双螺杆挤出机, TE-20 型, 南京科亚塑料机械有限公司; 单螺杆挤出机, SJ-25 型, 北京塑料工业联合开发公司; 透射电子显微镜, H-800 型, 日本 Hitachi 公

收稿日期: 2008-05-16

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2002AA302605)

作者简介: 崔文广(1977-), 男, 博士, 讲师, 主要从事纳米材料的制备及其在高聚物中的应用研究, cuiwg0102@163.com; 郭奋(1958-), 博士, 教授, 主要从事超重力反应工程技术和纳米材料制备技术及应用研究, 通讯联系人, guofen19580610@126.com。

司;扫描电子显微镜, LTDx-650 型, 日本 Hitachi 公司;简支梁冲击试验机, XJJ-5 型, 承德金建检测仪器有限公司;万能材料试验机, 4706 型, 美国 Instron 公司;氧指数测定仪, HC-2 型, 南京江宁分析仪器厂。

1.2 复合材料的制备

首先将纳米 CG-ATH 与水配成一定浓度的浆料, 在搅拌条件下加热至一定温度, 然后将用无水乙醇稀释的偶联剂(二者体积比 1:1)加入浆料中, 持续搅拌一定时间后, 进行过滤、干燥, 得到表面改性的纳米 CG-ATH。

将改性纳米 CG-ATH、抗氧化剂、HIPS 和 SMA 按一定比例充分混合后, 用双螺杆挤出机进行造粒, 所得粒料在单螺杆挤出机中挤成宽 10 mm、厚 4 mm 的样条, 并按要求机械加工成测试试样。

1.3 性能测试

氧指数按 GB/T 2406—1993 测试;冲击强度按 GB/T 1043—1993 测试;拉伸强度按 ASTM D638—1981 测试;弯曲模量按 GB/T 9341—2000 测试;将纳米复合材料在低温下超薄切片, 利用透射电镜(TEM)观察颗粒的分散情况;将冲击试验后的试样断面经真空喷金后, 利用扫描电镜(SEM)观察复合材料的界面结合情况。

2 结果与讨论

2.1 MHIPS 用量对复合材料阻燃性能的影响

随着 MHIPS 用量的增加, 复合材料的氧指数呈现出不断增加的趋势, 当其用量小于 9% (质量分数, 下同) 时, 氧指数增加比较明显, 从 22.4% 增加到 23.8%, 继续增大其用量时, 氧指数基本不再变化。MHIPS 作为基体树脂与纳米 CG-ATH 间的界面改性剂, 可以有效地改善纳米 CG-ATH 在基体树脂中的分散性, 提高二者的界面粘接性。

2.2 MHIPS 用量对复合材料冲击性能的影响

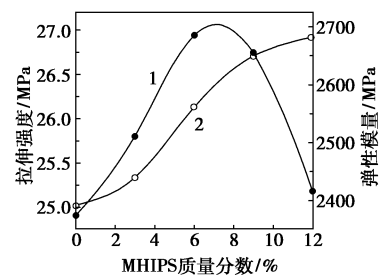
随着 MHIPS 添加量的增加, 复合材料的冲击强度呈现出先增加后降低的趋势。复合材料冲击强度的最大值出现在 MHIPS 添加量为 9% 时, 此时的冲击强度为 6.09 kJ/m^2 , 较未添加 MHIPS 时的冲击强度增加了 23.53%。

一方面, MHIPS 的加入提高了纳米 CG-ATH 在基体树脂中的分散性, 改善了基体树脂与纳米 CG-ATH 间的界面粘接性, 使复合材料的冲击强度得到一定程度的提高;另一方面, MHIPS 本身的冲击性能较 HIPS 稍差, 添加量过大时会对复合材料的冲击强度产生不利影响, 使复合材料的冲击强度呈现下降

趋势。

2.3 MHIPS 用量对复合材料拉伸和弯曲性能的影响

图 1 所示为 MHIPS 用量对添加有表面改性纳米 CG-ATH 复合材料拉伸强度和弯曲模量的影响。开始时随着 MHIPS 添加量的增加, 复合材料的拉伸强度呈现出不断上升的趋势, 添加量为 6%~9% 时, 拉伸强度出现最大值, 之后随着 MHIPS 添加量的增加, 拉伸强度不断下降。MHIPS 的加入提高了纳米 CG-ATH 在基体树脂中的分散性, 改善了基体树脂与纳米 CG-ATH 间的界面粘接性, 因此随着 MHIPS 的加入, 复合材料的拉伸强度呈现出上升的趋势, 但是与 HIPS 基体的拉伸强度相比, MHIPS 的拉伸强度相对较小, 添加量过大时会对复合材料的拉伸强度产生不利影响, 使复合材料的拉伸强度呈现下降趋势。



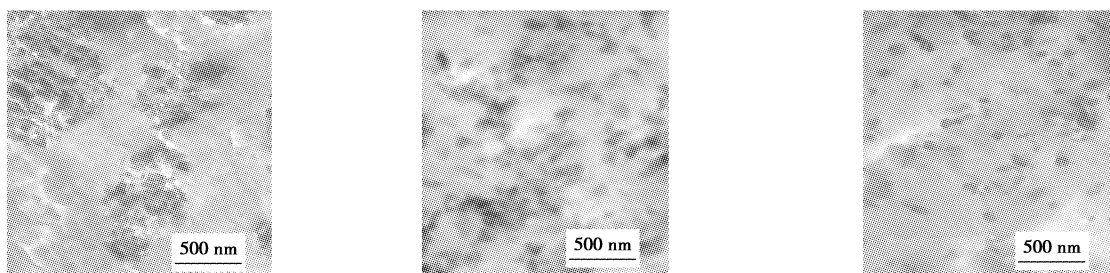
1—拉伸强度;2—弹性模量

图 1 MHIPS 用量对 HIPS/CG-ATH 纳米复合材料拉伸强度和弯曲模量的影响

图 1 还显示随着 MHIPS 用量的增加, 复合材料的弯曲模量呈现出不断上升的趋势, 其原因在于, 与 HIPS 基体的弯曲模量相比, MHIPS 的弯曲模量比较高, 并且 MHIPS 的加入提高了纳米 CG-ATH 在基体树脂中的分散性, 改善了基体树脂与纳米 CG-ATH 间的界面结合效果, 所以复合材料的弯曲模量呈现出不断上升的趋势。

2.4 TEM 观察纳米 CG-ATH 在 HIPS 基体中的分散性

图 2 为 HIPS 基纳米复合材料低温超薄切片的透射电镜照片。图 2(a) 可见纳米 CG-ATH 在基体中很少以单个原始粒子的形态存在, 聚集体数量较多且大小分布极不均匀。图 2(b) 与同含量未改性体系相比, 纳米 CG-ATH 在 HIPS 基体中的分散情况明显改善, 聚集体粒径变小且分布均匀, 但仍然存在少量团聚现象。图 2(c) 与前 2 种体系相比, 加入相容剂 MHIPS 后, 团聚体数量明显减少, 粉体在 HIPS 基体中的分散也更加均匀。



(a) 添加 20% 的未改性纳米 CG-ATH

(b) 添加 20% 的改性纳米 CG-ATH

(c) 添加 20% 的改性纳米 CG-ATH 和 9% MHIPS

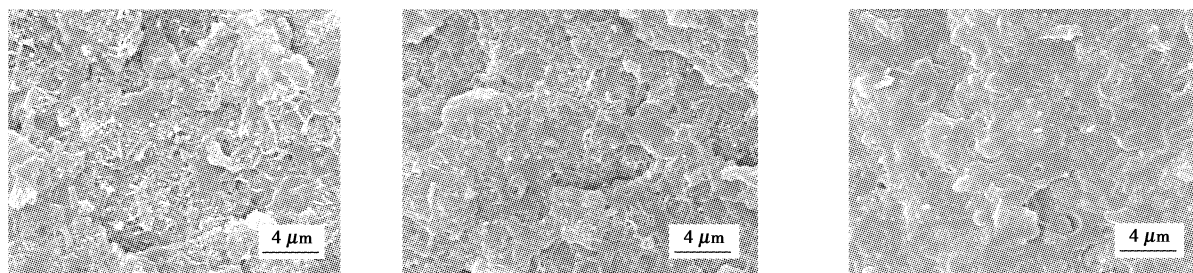
图 2 复合材料的透射电镜照片

2.5 HIPS/CG-ATH 纳米复合材料界面相容性研究

图 3 是 HIPS 基纳米复合材料断裂面的扫描电镜照片。从图 3(a) 可见无机粉体与 HIPS 之间没有形成有效的连续相和分散相, 材料力学性能下降严重, 纳米 CG-ATH 也未充分发挥阻燃作用; 图 3(b) 为加入偶联剂后复合材料断裂面的扫描电镜照片, 此时粉体在高聚物基体中分散较均匀, 但界面粘接作用不足, 两相间存在界面缝隙, 与未改性体系相

比, 力学性能增加幅度有限。

图 3(c) 显示, 当 HIPS 基纳米复合材料中加入偶联剂和界面相容剂后, 两相的界面层模糊, MHIPS 包覆在纳米 CG-ATH 颗粒表面, 粉体在高聚物基体中分散更均匀, 有利于更好地发挥其阻燃性能。另外, MHIPS 的适当加入减少了树脂基体在成型冷却收缩过程中所形成的界面缝隙或微裂纹, 这使材料的冲击、弯曲和拉伸等力学性能得到了提高。



(a) 添加 20% 的未改性纳米 CG-ATH

(b) 添加 20% 的改性纳米 CG-ATH

(c) 添加 20% 的改性纳米 CG-ATH 和 9% MHIPS

图 3 复合材料断裂面的扫描电镜照片

3 结语

实验发现, 相容剂 MHIPS 的加入可以显著改善复合材料的阻燃性能和力学性能。相容剂 MHIPS 的加入有助于强化表面改性过的纳米 CG-ATH 在 HIPS 基体中的分散性及其与 HIPS 基体间的界面粘接性。

参考文献

- [1] Cui Wenguang, Guo Fen, Chen Jianfeng. Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene[J]. Fire Safety Journal, 2007, 42(3): 232 - 239.
- [2] 姜波. 国内外聚苯乙烯的生产及消费分析[J]. 现代化工, 2000, 20(5): 44 - 46.
- [3] Cui Wenguang, Guo Fen, Chen Jianfeng. Flame retardancy and toughening of high impact polystyrene[J]. Polymer Composites, 2007, 28(4): 551 - 559.
- [4] Morgan A B, Chu Lih-Long, Harris J D. A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites[J]. Fire and Materials, 2005, 29(4): 213 - 229.
- [5] Zheng Xiaoxia, Wilkie C A. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81: 539 - 550.
- [6] Braun U, Scharfel B. Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, 205(16): 2185 - 2196.
- [7] Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 45(1): 657 - 661.
- [8] Tang Y, Hu Y, Zhang R. Investigation on polypropylene and polyamide-6 alloys/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 45(15): 5317 - 5326.
- [9] Zhang Xingui, Guo Fen, Chen Jianfeng, et al. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(3): 411 - 418.
- [10] 马淑花, 郭奋, 陈建峰. 化学改性氢氧化铝的反团聚研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(2): 244 - 247. ■