

聚苯乙烯/纳米三氧化二镧复合材料的制备及性能研究

姚焕英 祝保林*

(渭南师范学院化学与材料学院,渭南 714099)

摘要 制备了聚苯乙烯/纳米三氧化二镧系列复合材料,考察了板材成型工艺条件对材料固化后综合性能的影响,对比了纯板材与复合材料板材在力学性能、硬度等方面的差异。结果表明,当表面有机化处理后的纳米 La_2O_3 质量分数为 0.3% 时,复合材料板材的冲击、弯曲性能均出现最高值,冲击强度比纯板材提高 154.70%;弯曲强度比纯板材提高 40.10%;邵氏硬度在研究的质量分数范围内,随着纳米 La_2O_3 粒子质量分数的增加而线性上升。总结了复合材料板材性能得以提升的原因。

关键词 纳米三氧化二镧,苯乙烯,复合材料,力学性能,改性

Study on preparation and property of PSt/nano- La_2O_3 composite

Yao Huanying Zhu Baolin

(College of Chemistry and Materials Chemistry Science, Wei Nan Normal University,
Weinan 714099)

Abstract A series of PSt/nano- La_2O_3 composite was prepared. The effects of the forming conditions of sheets on combination property of material after curing process were studied. The mechanical properties, hardness, corrosion resistance, moisture absorption and resistance of castable composite sheet were tested. The results showed that when the content of nano $\text{N}^\#$ particle was 0.3%, the impact of bending resistance were the best, the impact strength was 154.70% higher than that of pure plate. The bending strength was 40.10% higher than that of pure plate. Shore strength increased linearly with the increase of inorganic nano $\text{N}^\#$ particle content. Cast iron sheet with excellent properties was prepared. The reasons for the comprehensive improvement of composite cast slab were summarized.

Key words nano- La_2O_3 , PSt, combination material, mechanical property, modification

在引发剂作用下,苯乙烯(St)通过自由基链式反应聚合,产物性能优异,是良好的塑料改性剂,也是重要的军民两用工程塑料基体^[1-3]。而聚苯乙烯(PSt)树脂的机械性能较差,限制了其用途。对该类型树脂的增强、增韧改性,已成为该领域的研究热点^[4]。

纳米稀土氧化物在光触媒催化、电磁学及光化学性能方面具备独到优势。通过特殊工艺,将纳米稀土氧化物表面有机化,再将其以纳米级别引入有机基体,在“协同因素”作用下,可改善有机基体自身的性能缺陷,并有望使新型复合材料获得纯基体所不具有的优异性能,该领域的研究已成为业界关注

点之一^[5-6]。

本研究首先通过多步接枝工艺,在稀土纳米粒子表面生成有机层。其次,通过对固化工艺和基体原料配比的优化,在保证基体树脂各方面性能尽可能不降低的情况下,将纳米 La_2O_3 粒子引入基体,期望新型复合材料在力学、光化学及电磁学性能方面有所改进^[3]。

1 实验部分

1.1 原材料

St(AR)、丙酮(AR),燕山石化;甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR)、四乙氧基硅烷(TEOS, AR),扬子

基金项目: 陕西科技厅工业攻关(2013K09-31); 陕西教育厅专项基金(2015JK1266); 渭南师范学院教育科学研究(2017JYKX013); 军民融合项目(17JMR22); 渭南师范学院化学校级特色学科; 秦东化工、材料技术调研(14TSXK04)

作者简介: 姚焕英(1962-),女,学士,副教授,主要从事复合材料和功能材料的研究。

联系人: 祝保林(1975-),男,硕士,教授,主要从事复合材料和功能材料的研究。

石化;丁二烯(BD, AR)、冰醋酸(AR)、 α -甲基吡啶(AR),天津科密欧;NaOH(AR),天津恒兴;偶氮二异丁腈(AIBN, AR)、二甲基亚砷(AR)、硅烷偶联剂 KH-590(AR),西安试剂厂;纳米 La_2O_3 (纯度 $\geq 99.99\%$, 球形粒子, 初始粒径 $40 \sim 60\text{nm}$), 上海三浦;大分子偶联剂 SEA-171, 自制。

1.2 设备及仪器

恒温磁力搅拌器(CL-200)、高速分散均质机(Reactor-5L), 巩义予华;电子天平(BSA224S), 北京赛多利斯;真空干燥箱(DZF-6050), 上海琅轩;材料试验机(ZMF-1250), 河北省承德试验机厂;邵氏硬度计(HS-19A), 陕西科学仪器;超声波分散仪(KQ5200E), 江苏昆山超声仪器;X射线衍射仪(D/max-2200/PCX), 日本岛津;透射电镜(Hitachi-H7650), 日本日立电子。

1.3 原料的预处理

1.3.1 St 预处理

去除 St 单体阻聚剂对苯二酚。用 250mL 分液漏斗定量加入 St 单体、 10% NaOH(体积比 $1:1$), 超声震荡 10min, 保留上层有机相, 用超纯水洗至中性, 再以无水 CaCl_2 干燥备用。

1.3.2 纳米粒子表面有机化

真空干燥箱, 100°C 、 -0.05MPa , 纳米 La_2O_3 真空干燥 30min, 密封待用。

向 70% 丙酮溶液(质量比为水:丙酮 $=3:7$) 中滴加醋酸酐调节酸度至 $4.8 \sim 5.2$, 室温下匀速搅拌, 加入硅烷偶联剂 KH-590, 完成水解。定量加入纳米 La_2O_3 , 均质分散 10s, 超声震荡 30min, 滤出固体粒子^[7]。真空干燥, 得经 KH-590 表面接枝的 La_2O_3 粒子(标记为 N 粒子)。

将二甲基亚砷、偶联剂 SEA-171、AIBN、 α -甲基吡啶定量加入 250mL 装有搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的三颈瓶, 定量加入 N 粒子, 超声震荡 10min, 油浴加热, 以 $8 \sim 10$ 滴/s 的速度滴加经预处理的 MMA 单体, 滴加完后, 恒温搅拌反应 90min。自然冷却, 抽滤, 用无水乙醇、丙酮各清洗两次, 真空干燥, 过滤得经表面二次乳液接枝 MMA 处理的纳米 La_2O_3 粒子(标记为 N[#] 粒子)^[7]。

1.4 试样板材制备

1.4.1 纯基体板材制备

将 1.3.1 处理的 St 单体 50mL 转入 150mL 圆底烧瓶, 加入 AIBN(质量分数为 0.5%), 高速分散后, 于 85°C 恒温搅拌油浴预聚后, 转入自制模具(模具预热至 80°C), 真空干燥箱中恒温 80°C 抽真空。

模具中试样初始冒出小而密集的气泡, 随着真空度增大和抽气时间延长, 试样转变为有个别大气泡出现, 且气泡上升缓慢, 此时停止抽真空, 开始梯度升温固化聚合。

梯度升温工艺为: $80^\circ\text{C}/120\text{min} + 90^\circ\text{C}/60\text{min} + 100^\circ\text{C}/120\text{min} + 110^\circ\text{C}/60\text{min} + 120^\circ\text{C}/60\text{min} + 130^\circ\text{C}/60\text{min} + 140^\circ\text{C}/60\text{min}$ 。

固化完成后, 板材自然冷却, 室温去除模具, 密封备用。

1.4.2 复合材料板材制备

将 1.3.1 处理的 St 单体 50mL 转入 150mL 圆底烧瓶中, 加入质量分数为 0.5% 的 AIBN 后, 按表 1 配比, 加入 N[#] 粒子。高速剪切分散物料, 油浴 ($85 \sim 98^\circ\text{C}$) 预聚, 趁热将液态混合体系转入自制模具(模具预热至 80°C), 固化工艺流程如 1.4.1。

表 1 复合体系配比

试样编号	组分	$\text{La}_2\text{O}_3/\%$	AIBN/ $\%$
1*	PSt	0	0.5
2*	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{PSt}$	0.1	0.5
3*	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{PSt}$	0.2	0.5
4*	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{PSt}$	0.3	0.5
5*	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{PSt}$	0.4	0.5
6*	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{PSt}$	0.5	0.5

1.4.3 板材预处理

将制备好的纯 PSt 板材和系列复合材料板材在裁割机上按 GB/T2567-2008 裁割成相应尺寸(共 24 个), 编号后分类密封保存。

1.5 性能测试

冲击强度按 GB/T 2567—2008 测试;弯曲强度按 GB/T 2567—2008 测试;邵氏硬度按 GB/T 2567—2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 St 树脂随时间的转化率

恒温 85°C , 随体系发生加聚反应, 基体分子链延长, 预聚度和单体转化率增大, 宏观表现为黏度增大。反应为放热反应, 所释放的反应热会加速反应, 高温下易产生“暴聚”现象。因此, 预聚反应应在特定条件下进行(恒温油浴), 当反应达到所需预聚度和转化率时, 应尽快冷却减慢反应, 得到特定转化率和黏度的 St 树脂预聚体。

图 1 为 85°C 恒温下, 不同引发剂用量时, 单体转化率随反应时间的变化曲线, 实验引发剂质量分

数分别为 0.25%、0.5% 和 1%。当引发剂质量分数为 0.25% 时,120min 时,转化率仅为 20.66%,反应速率过慢,耗时长;引发剂质量分数为 0.5% 时,80min 时,转化率为 32.56%,120min 时,转化率达 69.75%,体系流动性减小,黏度明显增大;引发剂质量分数为 1% 时,反应仅 60min,转化率就达 70.88%。此时,反应速率又过快,难以控制,易产生暴聚现象。因此,适宜的聚合条件为:85℃,引发剂质量分数 0.5%,预聚反应时间 120min。此时体系黏度适宜,既不必加入稀释剂丙酮,又便于将预聚体向模具中定量转移。

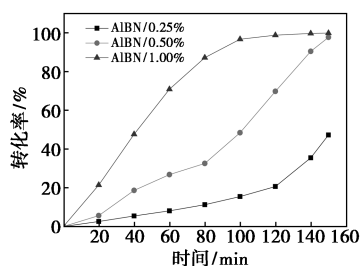


图 1 St 树脂转化率随时间的变化曲线

2.2 纳米 N[#] 粒子的 XRD 分析

图 2 为 N[#] 粒子的 XRD 图谱。La₂O₃ 粒子特征峰值分别为:110 面为 27.76°、101 面为 28.76°、201 面为 40.42°、211 面为 49.74°。对比峰值,未有显著变化。可认为,板材内分散的 N[#] 粒子晶型、晶格常数、晶胞体积均未发生改变。但复合材料内的 N[#] 粒子的 XRD 在 24.259°(A)、34.559°(B)处出现了新的较强峰形,证明在经过“多步接枝”工艺处理后,复合材料内的 N[#] 粒子表面形成了有效的有机层,实现了 N[#] 粒子表面的有机化,同时,又保留了 N[#] 粒子自身特有的光学、电学和电磁学特性^[8]。

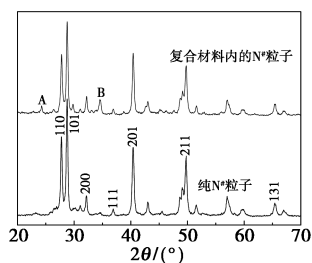


图 2 N[#] 粒子的 XRD 图

2.3 纳米 N[#] 粒子的 TEM 分析

图 3 为 N[#] 粒子的 TEM 图。图 3(a)为加入复合材料内的 N[#] 粒子,图 3(b)为未加入复合材料内的 N[#] 粒子。对比两图,表面经 MMA“二次接枝”后,无机相外均形成了有机壳层,无机-有机两相的相界面变得模糊,根据“相似相溶”原理,更有利于无

机相在基体中分散。区别在于,从图 3(a)中发现,分散于有机基体中的 N[#] 粒子趋向于形成棒状结构,而在图 3(b)中没有出现这种现象。原因与 N[#] 粒子在有机基体中的固化动力学过程有关。

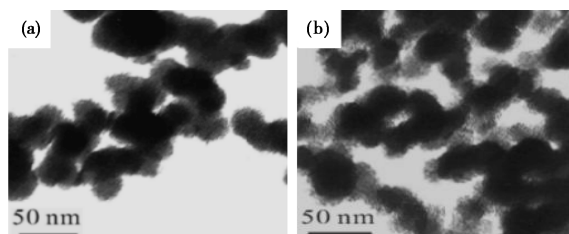


图 3 N[#] 粒子的 TEM 图

[(a)分散在复合材料内的 N[#] 粒子;(b)纯 N[#] 粒子]

经二次接枝,La₂O₃ 粒子表面形成 PMMA 有机壳结构,一方面有利于粒子分散,减弱相分离;另一方面,PMMA 分子链末端的活性基团,由于受内层无机相影响,更易发生加聚反应,在复合材料固化成型过程中,起到了类似“晶核”的作用。基体单体在引发剂作用下,更易加聚于 N[#] 粒子表层 PMMA 分子链端的“晶核”活性点,延长分子链,使分子链纵向发展,在空间形成棒状粒子束结构。若增大无机相表面接枝程度,PS_t 链状分子还有可能以无机粒子为核、有机高分子链为桥,在空间形成特殊线性骨架。说明乳液接枝改性使无机相和有机基体间的界面相互作用加强,又可在基体中形成棒状纤维骨架,有利于复合材料性能的提高^[9]。

2.4 复合体系的力学性能

考虑制备成本,在纳米 N[#] 粒子质量分数 0~0.5% 范围内,制备了系列复合材料板材,测试了复合材料板材的冲击强度、弯曲强度、邵氏硬度。

2.4.1 复合材料板材的冲击、弯曲强度

由表 2 可知,复合材料板材的冲击、弯曲强度随 N[#] 粒子质量分数的增加,都呈现先增大后减小的趋势。当 N[#] 粒子质量分数为 0.3% 时,冲击、弯曲强度都达到最大值,相对于纯基体板材,冲击强度提高了 154.7%,弯曲强度提高了 52.04%。

表 2 复合材料力学性能对比

N [#] 质量分数/%	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	1.37	2.24	2.81	3.49	2.96	2.75
弯曲强度/MPa	44.2	51.7	59.6	67.2	63.5	62.1
邵氏硬度(HD)	65.0	66.9	69.1	75.4	83.1	94.5

冲击、弯曲强度得到提升,存在以下原因:

(1)N[#] 粒子仍为纳米尺寸,表面晶格缺陷和非

配对原子依然存在,类似于强活性“自由基”,这些“自由基”与基体发生物理或化学反应的可能性大,在 PSt 长链线性分子(类似于经线)间起到“硫化”作用(类似于纬线),横向将长链分子偶合。形成空间“经、纬”结合网状结构,增大交联密度,改善了板材的机械性能^[10],起到增强、增韧作用。

(2)随 $N^\#$ 粒子质量分数增加, $N^\#$ 粒子除与基体实现接枝键合外,还有部分 $N^\#$ 粒子结构单元会分散填充于基体长链分子间的缝隙内,体系受力时,填充的 $N^\#$ 粒子,由于自身为近球形,会在基体空隙内产生相对位移,起到“滚珠”作用,从而消散载荷,起到增强、增韧作用^[11]。

(3)由于两相间相界面面积大,分子链间有足够空隙容纳形变,保证了基体与无机相间具有较为理想的粘结性,无机相与基体的热膨胀系数得以匹配,也起到了增强、增韧促进作用^[11]。

(4)当体系受外加载荷产生应力时,体系内会首先产生许多细小“银纹”,外力持续作用,“银纹”会延长、加深,并有聚集连通成为肉眼可见的大“裂纹”的趋势,“裂纹”增多,最终导致板材断裂。随 $N^\#$ 粒子含量增加, $N^\#$ 粒子自身会发生“聚集”现象,成为受外力作用时,产生“形变”作用的“弹性聚集体”,这些聚集体镶嵌于基体中。其中部分“聚集体”会镶嵌在裂纹上,通过受力时的“弹性形变”,耗散裂纹处能量,阻止“银纹”延长、加深和连通,防止了导致板材断裂的“裂纹”出现,对增强、增韧起到了“协同”促进作用^[12]。

以上 4 点的“协同”作用保证了复合材料板材冲击、弯曲强度的提高。但由于 $N^\#$ 粒子为无机相,随 $N^\#$ 粒子质量分数的进一步增加,对 St 单体自聚形成分子长链会产生不利影响,阻断基体自聚,使有机分子链长度缩短。宏观表现为,复合材料板材的冲击、弯曲强度有所下降,但仍高于纯基体板材。

2.4.2 复合材料板材的邵氏硬度

表 2 数据表明,在实验研究的质量分数范围内,邵氏硬度随 $N^\#$ 粒子质量分数增加呈线性上升。 $N^\#$ 粒子质量分数达到最大(0.5%)时,邵氏硬度达到 94.50HD,比基体板材提高 45.38%。

邵氏硬度得到改善主要有以下 3 个原因:首先, $N^\#$ 粒子的粒径为纳米级别,表面缺陷和残键较多,“化学活性”强,与有机基体界面容易产生键合,作用力强;其次, $N^\#$ 粒子自身为刚性粒子,硬度远远大于

有机树脂基体,充当了刚硬支撑点,类似于钢材珠光体中的渗碳体,随着纳米 $N^\#$ 粒子含量上升,支撑点增多,板材邵氏硬度逐渐增加^[12];第三,由于固化工艺的优化, $N^\#$ 粒子分散均匀,板材承受外力时,使板材各部受力均匀,内应力一致。从弯曲、冲击性能变化和成本考虑, $N^\#$ 粒子在复合体系中的加入量应低于 0.5%。

3 结论

(1)引发剂用量和预聚时间是影响复合材料浇铸体板材固化后性能的两个主要因素。85℃下,讨论了单体转化率随引发剂质量分数及预聚时间的变化。引发剂质量分数为 0.5%、预聚 120min 条件下,体系反应速率适中、黏度适宜,既有利于板材成型,又可避免“暴聚”发生。

(2)在研究的质量配比范围内, $N^\#$ 粒子质量分数为 0.3%时,冲击、弯曲性能均达到最佳,冲击强度提高了 154.70%,弯曲强度提高了 52.04%,邵氏硬度线性上升。

参考文献

- [1] 赵渠森.先进复合材料手册[M].北京:机械工业出版社,2003.
- [2] 谭捷,钟向宏.国内外苯乙烯的供需现状及发展前景[J].石油化工技术与经济,2016,32(3):13-18.
- [3] 张玉龙.纳米复合材料手册[M].北京:中国石化出版社,2005.
- [4] 李恒涛,龚兴厚.苯乙烯-丙烯酸共聚纳米微球的制备及表征[J].塑料工业,2016,44(1):129-132.
- [5] 祝保林.CE/TiO₂ 复合材料的固化及摩擦磨损性能[J].工程塑料应用,2016,44(6):94-98.
- [6] 祝保林.钕掺杂二氧化钛/氰酸酯树脂基复合材料的研究Ⅲ:耐热、摩擦与介电性能测试[J].热固性树脂,2016,32(2):9-16.
- [7] 王君龙,祝保林.多步接枝改性锐钛型 TiO₂ 的制备及其在 CE 中分散性[J].工程塑料应用,2015,43(3):117-118.
- [8] 郭奕强.稀土掺杂改性塑料的研究[D].福州:福建师范大学,2011.
- [9] 祝保林.钕掺杂二氧化钛/氰酸酯树脂复合材料的研究Ⅰ:复合粒子的合成及结构表征[J].热固性树脂,2014,29(6):6-11.
- [10] 王雅珍,王凤超,孟爽,等.阻燃聚苯乙烯板的力学性能[J].工程塑料应用,2017,45(3):1-4.
- [11] 祝保林.氰酸酯树脂性能研究[M].北京:科学出版社,2016.
- [12] 祝保林.氰酸酯树脂应用研究[M].北京:科学出版社,2017.

收稿日期:2017-06-27

修稿日期:2017-09-18