

Doi:10.20062/j.cnki.CN37-1453/N.2023.01.011

纳米材料改性聚苯乙烯的研究进展

吴耀琴,赵志平,郭鹏,孙昌梅,张盈

(鲁东大学 化学与材料科学学院,山东 烟台 264039)

摘要:聚苯乙烯(PS)是现代塑料工业中的重要材料,具有成型性好、电绝缘性优良、价格低廉等优点。但同时也存在质脆、冲击强度不高、耐热性能差等缺陷。在众多的改性方法中,利用纳米材料的超微尺寸和表面活性效应对 PS 进行改性显示了其独特的优势,这种方法可以大幅度提高 PS 的强度、韧性、耐老化性能、耐热性能等。本文综述了近年来纳米材料对 PS 的改性方法及其复合材料的制备及性能,并对其发展方向进行了展望。

关键词:纳米材料;聚苯乙烯;改性;纳米复合材料;研究进展

中图分类号:0632.13 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-8020(2023)01-0071-12

聚苯乙烯(PS)是由苯乙烯单体自由基聚合而成的聚合物,是一种无色透明的热塑性塑料^[1]。1839年德国人从天然树脂中成功提取出了 PS,1930年德国开始商业化生产 PS,之后陶氏化学公司开始在美国生产 PS 并于 1954 年研制了 PS 泡沫塑料,至今市场上不同用途、不同品级的 PS 达上千种^[2]。PS 的结构特点是大分子主链为饱和烃类聚合物,侧基为体积较大的刚性苯环结构^[3],因而 PS 通常具有透明、刚性高、电性能优良、耐酸碱、易成型、易着色且价格低廉等优点^[4],在包装材料、电子、建筑材料、汽车零部件、电器、仪表、日用品及玩具等领域得到了广泛应用,为仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的第三大树脂塑料品种^[5]。然而,PS 也存在着低温抗冲击性能差、易脆化、热变形温度(70~98℃)相对较低的缺点,影响了产品的使用功能^[6]。若能克服这些缺点,PS 性能将得到明显改善,从而进一步拓宽其应用领域。因此改善 PS 的性能逐渐成为一重大研究课题。

如今,纳米技术已经广泛应用到了材料、化学、能源、生物等领域,特别在材料领域纳米科技更将其超微尺寸和表面活性效应等特性发挥到了极致,产生了很多新的技术配方^[7]。纳米颗粒

(如 CaCO₃、SiO₂、纳米粘土、碳纳米管)作为一种增强材料填充到聚合物里从而得到高性能的纳米复合材料,并且该复合材料已将其多种功能扩展到各种应用领域,包括机械增强、气体阻隔、尺寸稳定性、热变形温度、阻燃和导热等^[8-10]。从上世纪 90 年代开始,人们开始将视野逐渐从纳米颗粒、纳米晶型等领域转向了塑料材料领域,这一转变使得纳米塑料获得了蓬勃的发展。其中,PS 也因其成本低、光学透明度好、刚性好、成型性好、电绝热性好、长期稳定性好、易加工等^[11-14]特点而被公认为最受欢迎的热塑性聚合物之一。众多学者认为其在耐热性和机械性能等方面仍有发展的空间^[13,15],将纳米材料用以改性 PS 以增强其力学性能并对其抗老化性能、导电性能等产生影响^[12,16]。随着纳米材料/聚苯乙烯复合材料研究的深入,性能优越的新型复合材料不断出现。聚苯乙烯基复合材料的应用也越来越广泛,距离真正的产业化、商业化与功能化差距也在逐渐缩小。目前,人们已经掌握了多种通过纳米材料来增强 PS 的方法,本文综述了近几年来纳米材料增强聚苯乙烯过程中的改性方法及其复合材料的制备方法、性能变化等。

收稿日期:2022-02-11;修回日期:2022-03-12

基金项目:国家自然科学基金(51302127,51373074);山东省自然科学基金面上项目(ZR2020ME066)

通信作者简介:孙昌梅(1975—),女,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为功能高分子材料。E-mail:sunchangmei0535@126.com

1 熔融共混法

熔融共混法^[7]是一种无溶剂制备方法,利用挤出机产生的剪切力克服界面作用力将填料分散在聚合物熔体中。即将改性纳米粒子加至熔融聚合物中共混最后成型。

申明霞等^[17]采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)对制备的铁基蒙脱土(FeMMT)粉末进行有机改性,采用CTAB改性FeMMT标记为C-FeOMT,采用DDAB改性则标记为D-FeOMT。然后通过密炼机将PS与改性后的FeMMT熔融共混分别得到纳米复合材料PS/FeMMT、PS/C-FeOMT、PS/D-FeOMT。通过研究表明,与纯PS相比,有机改性后的FeMMT可提高纳米复合材料的热稳定性和阻燃性,其中D-FeOMT对PS的阻燃性能提升最好,具有膨胀阻燃效果。

Abolghasemi等^[18]通过熔融混合方法制备了一种基于聚苯乙烯、有机粘土(Cloisite® 15A)纳米颗粒和氧化锌纳米颗粒(ZnO)新的三元纳米复合材料。在PS基体中ZnO纳米粒子的存在改善了粘土纳米颗粒的分散性。由于C15A和ZnO之间存在协同效应,这种协同效应都使得PS/ZnO/C15A纳米复合材料的机械性能和颜色性能较纯

的PS均得到改善。

Gao等^[8]采用双螺杆挤出法制备了含有不同含量CaCO₃纳米粒子的PS纳米复合材料。纳米CaCO₃的加入虽由于界面附着力差和颗粒聚集导致复合材料的拉伸强度和断裂韧性降低,但杨氏模量和蠕变抗力表现出增长的趋势。并且当施加的应力相对较低时,纳米填料也可以有效地延缓聚合物的迁移,因此,在短期蠕变试验中,可以获得更好的抗蠕变性能。

Shih等^[19]等人采用2,2,6,6-四甲基哌啉(TEMPO)处理菠萝叶中提取的纤维,制备纤维素纳米纤维(CNF)。然后分别采用悬浮聚合和溶胶-凝胶法对其进行环保改性,改性过程如图1所示,以提高其与聚合物基体的亲和力。将所得改性后的CNF增强到PS基板中获得纳米复合材料。然后,使用反向旋转密炼机熔融共混在160℃下得到CNF/PS纳米复合材料。对该纳米复合材料的拉伸研究表明,添加改性以后的CNF后,纳米复合材料的力学性能有所提高且纳米复合材料的热变形温度随CNF的含量的增加而升高。改性纳米CNF的加入不仅可以提高PS的热性能和力学性能,还可以保持PS的透明性,而且可以减少农业废弃物的产生,促进纳米复合材料的发展。

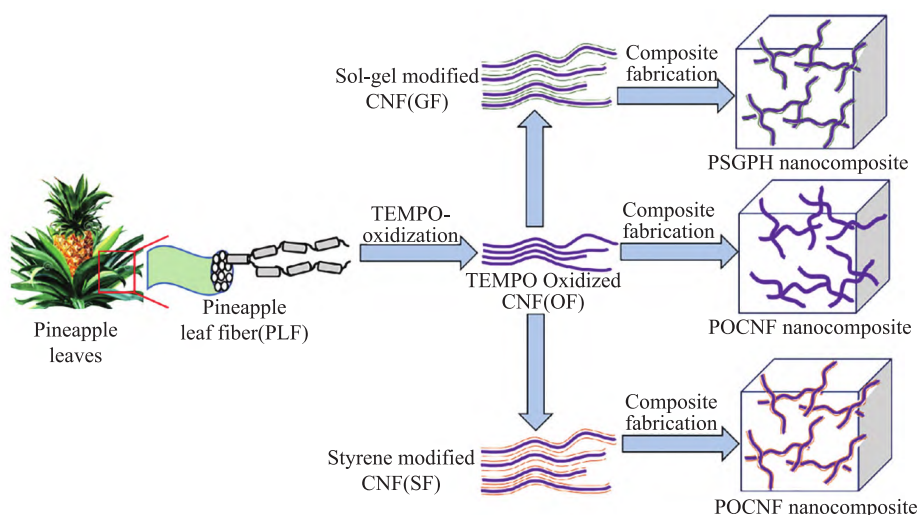


图1 TEMPO法、悬浮法和溶胶-凝胶法对CNF的改性及其纳米组成

Fig. 1 Schematic illustration: modification of CNF using TEMPO, suspension and sol-gel method and their nanocomposites

陶友季^[20]通过分子设计和阻燃元素协效阻燃的原理,制备出了一种含有磷、氮元素的阻燃剂AEPPA,将阻燃剂分子接枝到PS分子链上,制备

本质阻燃聚苯乙烯。然后,将本质阻燃PS与纳米蒙脱土(OMT)通过熔融共混技术制备出了本质阻燃PS/OMT纳米复合材料。采用多种技术手段

研究 PS/OMT 纳米复合材料在我国典型湿热和干热环境下自然老化过程中的阻燃性能、热性能,发现这些性能与纯聚苯乙烯相比都得到了一定的改善。

陈文姣等^[21]研究了聚苯乙烯/纳米铝(PS/AINPs)复合材料的流变性能与可纺性能,采用熔融纺丝成功地制备了 PS/AINPs 纤维。240℃时,PS/AINPs 复合材料熔体属于假塑型非牛顿流体,具备较好的可纺性。并且制得的 PS/AINPs 纤维实现了 AINPs 在 PS 基体中均匀分散且被良好包覆,提高了 PS/AINPs 的抗氧化能力,PS/AINPs 复合纤维较 PS 纤维力学性能虽有所降低,但耐热性有明显提高。

贾志永等^[22]采用优质煤系高岭土煅烧制备的纳米莫来石(Nano-mullite)对 PS 进行改性,通过机械熔融共混的方法制备了 PS/Nano-mullite 复合材料。探讨了复合材料中纳米莫来石的含量对 PS 的力学性能、耐热性能以及热流动性的影响。实验结果表明:适量的纳米莫来石加入后,复合材料的拉伸强度,缺口冲击强度,维卡软化点温度和热流动性能均有较大的提高。

同样,徐志峰等^[23]采用钛酸酯偶联剂改性纳米氧化铝(nano-Al₂O₃)与 PS 熔融复合,亦使 nano-Al₂O₃ 在 PS 基体中分散性提高,从而致使 PS 冲击强度提高。

熔融共混法是最常用的无机/聚合物复合材料的制备方法,并且其优点在于对原料的粒度大小和均一性方面要求不那么严格,操作简单,混合效果也显著高于其他方法,适用于大部分复合材料的制备。此外,它可能形成一部分接枝或嵌段共聚物,从而促进组分间的相容,广泛地应用于工业生产中。但不足之处在于纳米粒子易团聚,粒子在体系中难以均匀分散,因此该法的关键是在共混前要对纳米粒子的表面进行处理。

2 溶液共混法

溶液共混法^[7,24]是把基体树脂溶于适当的溶剂中加入纳米粒子充分搅拌使粒子分散混合均匀除去溶剂或使之聚合得样品。

赵轩晨^[25]将羟基化多壁碳纳米管(MWCNT-OH)改性后使其表面携带巯基基团作为主要填料,基体材料选择具有低介电损耗的 PS。通过溶

液共混法将一定量的 MWCNTs 和对应配比的聚苯乙烯颗粒溶解在甲苯溶液中,待聚苯乙烯颗粒溶解后,将溶液进行超声处理 10 min,使碳纳米管均匀分散在溶液中,待溶剂完全挥发后得到碳纳米管/聚苯乙烯复合材料。该材料所形成的聚苯乙烯聚合物壳层不仅有效地阻止相邻碳纳米管之间的接触,难以形成完整的导电网络,并且提高碳纳米管在 PS 基体中的分散性。由于基体与填料之间存在较强的相互作用,在保持样品具有较低的介电损耗情况下,大大增加了样品的介电性能。这种改性方法是改善纳米复合材料介电性能的有效途径。

赵金安^[26]将酸氧化处理的多壁碳纳米(MWCNTs)浸润于四氢呋喃溶液中,然后将 PS 溶于溶液中并超声波处理 3 h 制得聚苯乙烯/多壁碳纳米管复合导电材料,该纳米复合材料的储能模量、导电性能较纯 PS 均得到明显提高。

Kostas 等^[27]首次以硅酸盐基质 MCM-41 为原料,通过硬模板法合成了纳米尺寸的碳线(CNW),并将其用作 PS 的纳米添加剂。将碳纳米线连接十八胺分子进一步修饰,随后采用溶液共混法制备了聚苯乙烯与改性碳纳米线的纳米复合材料。结果表明,随着纳米添加剂添加量的增加,聚苯乙烯纳米复合材料的热性能和力学性能逐渐提高,其中 3% (wt) 的负载样品显示出最佳的机械性能。

Leng 等^[28]发现在 PS 纤维中掺杂 SiO₂ 纳米粉体,可以改善目前使用的 PS 绝缘板的性能。利用溶液共混的方法首先制备了纳米 SiO₂-DMF 分散体,然后在添加 PS 后的溶液 60℃ 下用磁力搅拌器搅拌持续 24 h,得到纺丝溶液。通过离心纺丝制备 PS/SiO₂ 纳米纤维。与 PS 泡沫板相比,PS/SiO₂ 复合纤维具有更好的机械韧性,且不易开裂,并且是一种理想的柔性隔热材料。此外,由于掺入 SiO₂ 纳米粉末,纤维表面存在纳米级突起,可降低复合纤维的吸湿性。改善了由于水分含量的增加材料的隔热效果降低的缺点。此类材料可用于海滨和雨天地区的建筑隔热材料,以及墙经常潮湿的厨房和卫生间。

Krishnaswamy 等^[29]以尿素为前驱体,采用热缩合法合成了石墨相氮化碳(GCN),其粒度分析仪显示颗粒处于纳米级状态。将不同浓度的 GCN(1%、2%、3%、4%、5%)通过溶液共混法包埋在 PS 薄膜中,并通过浇铸方法制备纳米复合薄

膜。石墨氮化碳掺杂聚苯乙烯的结构如图 2 所示。研究表明复合薄膜在 400 °C 时是稳定的,掺杂 5% GCN 在 PS 中表现出较高的紫外和可见光吸光度,并表现出较低的带隙。聚苯乙烯中 GCN 浓度越

高,荧光猝灭强度越高,电子空穴对的复合率越低。因此,可以作为光电应用的一个潜在的候选者,特别是太阳能电池的应用。由于该纳米复合薄膜的低吸水性能,也可作为超疏水材料使用。

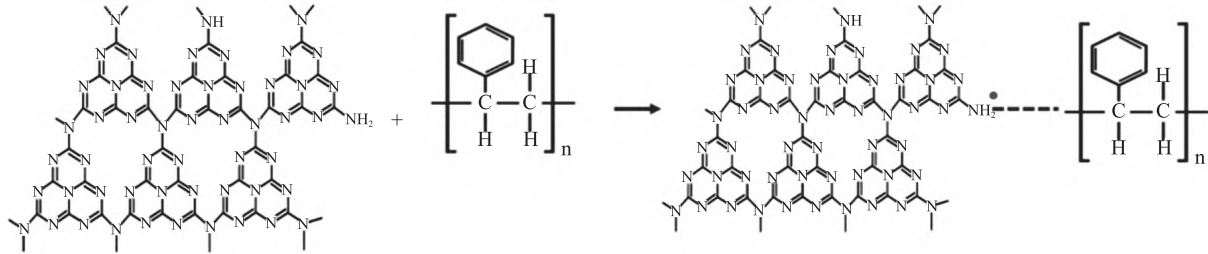


图 2 石墨氮化碳掺杂聚苯乙烯的示意图

Fig. 2 Schematic representation of graphitic carbon nitride doped polystyrene

文献[30]采用超声辅助水热法制备了不同质量分数的纳米二氧化钛-氧化石墨烯(TiO_2 -GO)复合材料。研究表明,与 TiO_2 相关的GO片已经分解成纳米尺寸。对PS、PS- TiO_2 和PS- TiO_2 -GO复合材料在波长253 nm的紫外光照射下的光降解研究结果可以看出,纳米 TiO_2 -GO负载的固相PS比原始PS和PS- TiO_2 复合材料经历了加速的光降解。与原始PS相比,PS复合材料的机械性能(包括拉伸和弯曲强度)更高,但由于聚合物链的劣化,在紫外线照射下,其机械性能明显降低。PS复合材料的介电强度也因光降解

而降低,表明聚合物链内形成了电荷中心。由于聚合物链的光降解,与原始PS相比,PS复合材料的热稳定性有所改善,但玻璃化转变温度(T_g)和分解温度降低。

Sun等^[31]分别将MWCNTs与间规聚苯乙烯(sPS)溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,然后在190 °C下混合、回流,最后再沉淀、蒸干得到sPS/MWCNTs复合材料,具体纳米复合材料制备流程图如图3所示。TGA结果显示,当MWCNTs含量仅为1% (wt)时,初始热分解温度(T_{id})较sPS提高了20 °C

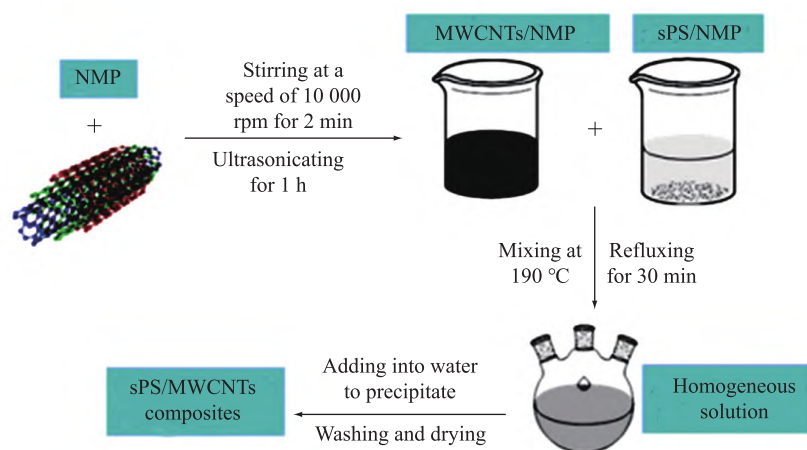


图 3 溶液填充法制备间规聚苯乙烯/多壁碳纳米管复合材料过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of intersegmental polystyrene/multi-walled carbon nanotubes composites by solution filling method

Qiu等^[32]利用有机磷低聚物(PMPD)对氧化石墨烯(GO)改性而得到官能化石墨烯(FGO)。PMPD功能化GO的制备如图4所示。

再通过溶液混合法分别将GO、FGO与PS复合而得到PS/GO、PS/FGO纳米复合材料。研究表明PS/5% (wt)GO较纯PS耐热性能提高不明显,而

PS/5% (wt) FGO 由于 FGO 的物理阻碍与 PMPPD 的协同作用,其最大失重温度提高了 25 °C,证明了该纳米复合材料可以更好的改善 PS 的机械性能与耐热性。

总之,溶液共混法操作工艺简单,并且混合粘度低时混合效果好。尤其对于相容性较好的体系共混效果更好。但此方法溶剂消耗较多,且分散效果较差,因此仅适用于实验室研究。

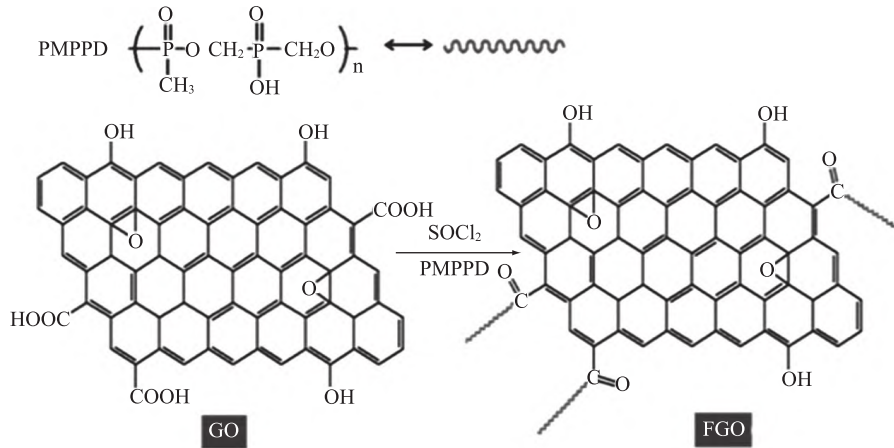


图 4 有机磷低聚物 (PMPPD) 功能化氧化石墨烯 (GO) 的制备示意图

Fig. 4 Schematic diagram of preparation of a graphene oxide (GO) functionalized by organophosphorus oligomer (PMPPD)

3 原位聚合法

原位聚合法^[7,33-34]是将经过表面处理的纳米粒子加入到单体中混合均匀,然后在适当条件引发单体聚合从而制得聚合物基纳米复合材料的方法。

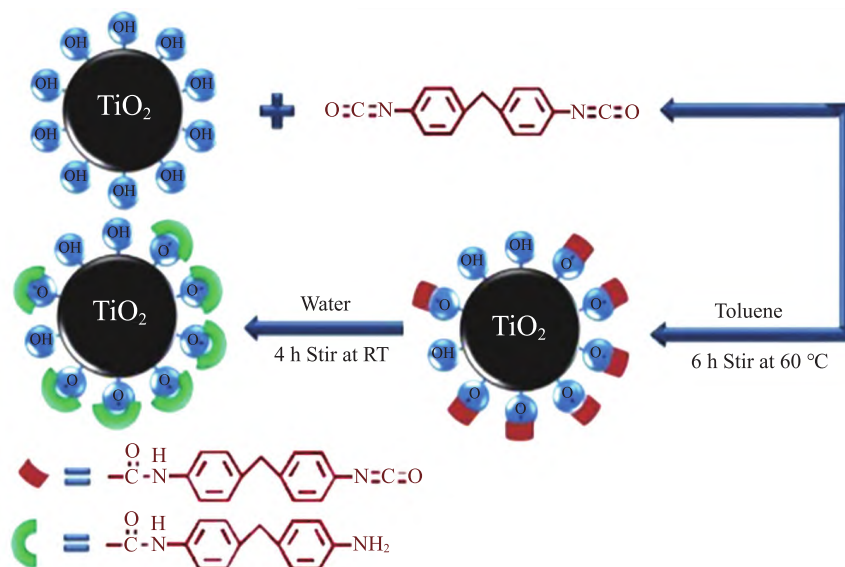
马来酸酐与十八醇单酯化合成马来酸单十八酯,作为一种可聚合表面活性剂。Li 等^[35]将其用于纳米 Fe_3O_4 的表面改性。将改性纳米 Fe_3O_4 粒子直接分散到苯乙烯单体中,制备了可聚合磁流体,并通过可聚合磁流体的自由基聚合制备了 PS/纳米 Fe_3O_4 复合材料。实验结果表明,马来酸单十八酯改性的纳米 Fe_3O_4 粒子在聚合过程中可以均匀分散在苯乙烯中,并固定在复合材料中。热重分析 (TGA) 和振动样品磁强计 (VSM) 表明,与纯聚苯乙烯相比,PS/ Fe_3O_4 纳米复合材料的热稳定性有所提高,是一种超顺磁性材料。

Chen 等^[36]通过悬浮聚合合成了一种新型纳米 PS/ CaCO_3 纳米复合吸附剂 NPS-8,用于有效去除人血浆中的胆红素。与未掺入纳米碳酸钙的聚苯乙烯吸附剂 PS-8 相比,NPS-8 具有优异的胆红素吸附能力和机械强度。吸附结果表明,NPS-8 对胆红素的吸附能力为 91% 而 PS-8 为 75.88%,并且 NPS-8 的机械强度显著高于 PS

-8。

Mirzababaei 等^[37]在研究中使用了两种形式的纳米 TiO_2 颗粒,包括表面改性 (mod TiO_2) 和表面未改性 (unmod TiO_2)。mod TiO_2 样品形成过程如图 5 所示,采用 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (4,4'-MDI) 通过与末端 -OH 基团的氨基甲酸酯反应对纳米 TiO_2 颗粒进行表面改性。随后以苯乙烯单体为原料,在十二烷基硫酸钠 (SDS) 乳化剂存在下通过乳液聚合合成了两种 PS/ TiO_2 纳米复合材料,即 PS/mod TiO_2 和 PS/unmod TiO_2 。测定了样品的光学性能,研究结果获得的纳米复合材料 PS/mod TiO_2 显示出比纯 PS 和 PS/unmod TiO_2 样品更好的光学性能。

高平强等^[38]硼酸镧以 (LaBO_3) 纳米粒子、苯乙烯单体为基本原料,过氧化苯甲酰为引发剂,通过原位聚合法制备了纳米 LaBO_3 /PS 复合材料。研究表明,纳米 LaBO_3 /PS 复合材料具有表面均匀、致密的表面结构,热稳定性明显提高。并且由于复合材料在高温下分解过程中纳米硼酸镧在聚苯乙烯基体材料表面产生致密的玻璃态隔氧层,阻断了聚合物表面可燃性分解物与空气中氧气交换,缓解了复合材料的热分解速率。较纯 PS 该复合材料的阻燃性能显著增强。当 LaBO_3 纳米粒子添加量为 7% 时,复合材料阻燃性能最佳。

图 5 mod TiO_2 样品形成过程示意图Fig. 5 Schematic illustrations of the formation process of mod TiO_2 sample

Lee 等^[39]用原位乳液聚合法合成了 PS/ SiO_2 纳米复合粒子。聚苯乙烯/二氧化硅复合材料颗粒的形成与生长机理如图 6 所示。该纳米复合材料用 SEM、TEM 等仪器进行分析,发现在 PS 核的外表面均匀分布了一层厚度为 30 nm 左右的纳米二氧化硅。当 SiO_2 相对于苯乙烯的质量分数大于 10% (wt) 时,复合颗粒在水中的分散稳定性显著提高,沉降速率降低。当 SiO_2 浓度超过 10% (wt) 时,由于 SiO_2 与 PS 分子之间的强相互作用,热稳定性增强。

刘才林等^[40]将稳定单分散胶态纳米银 (nano-Ag) 与苯乙烯混合,通过正相乳液聚合制备 PS/nano-Ag 复合材料,结果显示,该复合材料热分解稳定性较纯 PS 热分解稳定性很好。

Hatui 等^[41]以羧酸改性的多壁碳纳米管 (MWCNTs-COOH) 与膨胀型石墨 (EG) 为填料与苯乙烯通过原位聚合得到 PS/EG/MWCNTs-COOH 纳米复合材料,由于羧基团作用,两种填料能在 PS 基体中分散较好,从而使得复合材料的热机械性能显著提高。且双纳米填料的协同作用导致复合材料 T_g 提高了 10 °C,热分解温度提高了 40 °C。

Yang 等^[42]以不同方式改性凹凸棒土 (ATP) 与苯乙烯进行原位聚合得到 PS/ATP 纳米复合材料,透射电子显微镜 (TEM) 图片显示,该复合材料断裂面变得粗糙,说明 PS 链段塑性流动被破坏;由于改性 ATP 与 PS 基体之间相互作用变强,

且 ATP 起到了化学交联点的作用,导致该复合材料机械性能与热稳定性较纯 PS 均明显提高。

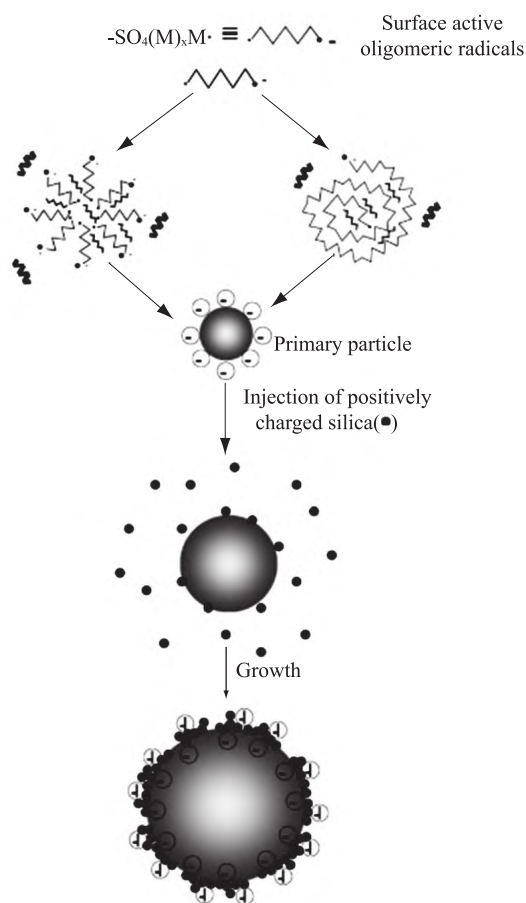


图 6 聚苯乙烯/二氧化硅复合材料颗粒的形成与生长机理

Fig. 6 Mechanism of particle formation and growth of polystyrene/silica composite particles

Greesh 等^[43]采用 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯(DMAEM)同时对凹凸棒土(ATP)与蒙脱土(MMT)改性,如图 7 所示。得到有机 ATP

(OATP)与有机 MMT(OMMT),再与苯乙烯原位聚合得到 PS/OATP、PS/OMMT 纳米复合材料,结果表明 OMMT 对 PS 的改性效果强于 PATP。

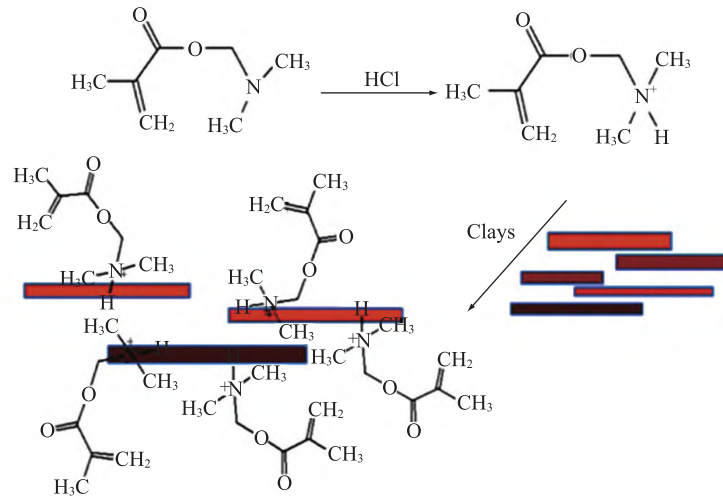


图 7 甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯(DMAEM)有机改性粘土示意图

Fig. 7 Schematic diagram of a clay organomodified by 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEM)

殷先泽等^[44]采用细乳液聚合制备了以偶联剂改性纳米二氧化硅粒子(SiO_2)为核,交联 PS 为壳的 SiO_2 @PS 复合纳米粒子(SCCSN)。采用透射电子显微镜(TEM)、动态光散射(DLS)法考察了 SCCSN 的粒子形貌特征,发现 SCCSN 呈球形,粒径约为 90 nm,均匀分散。并且发现该纳米复合粒子较纯 PS 玻璃化转变温度(T_g)显著升高。

原位聚合法既保持了粒子的纳米特性,又实现了填充粒子的均匀分散。常适用于逐步聚合方式的聚合物。原位聚合的方法最突出的优点是弥补了常用机械共混的方法填料颗粒在集体中分散不均匀的情况,还可以使得无机-聚合物的两相界面更加稳定,是无机/聚合物复合材料较为常用的制备方法。但也存在一定的局限性,就是所选用的纳米材料与所选用的原料必须具有较好的相容性,需找到一种合适的溶剂来同时溶解原料和纳米材料,必然会增加研究时间和成本,还会造成环境污染等问题。

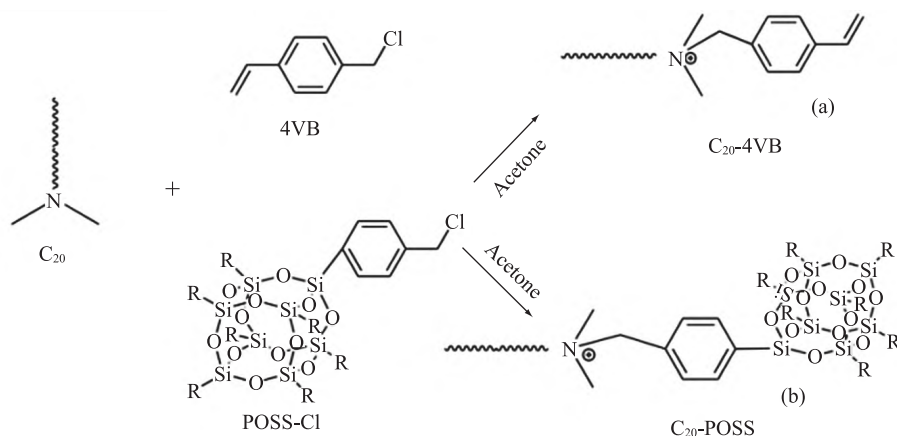
4 插层法

插层法^[7]是指具有层状结构的纳米尺寸的粘土、硅酸盐矿物等经过某些有机化合物处理后在其层间插入单体或聚合物,并同时发生化学反

应使其一层一层分散在聚合物内而制成纳米复合材料的方法^[7,20]。

郝岑等^[45]对某地的膨润土(MMT)原料进行提纯、用碳酸钠作为钠化剂进行钠化改性并标记为 OMMT,将之与 PS 插层复合制备出 PS/OMMT 纳米复合材料。重点研究了 OMMT 用量对复合材料力学性能的影响。结果表明,在 PS 中加入 OMMT 以后,随着加入 OMMT 量的增多,材料的拉伸强度和断裂强度分别提高了 3 MPa 和 2 MPa,在 OMMT 用量为 5% 时,均达到 10 MPa,此时所得 PS/OMMT 纳米复合材料的高温热分解率达到 6%,阻燃性能最好。

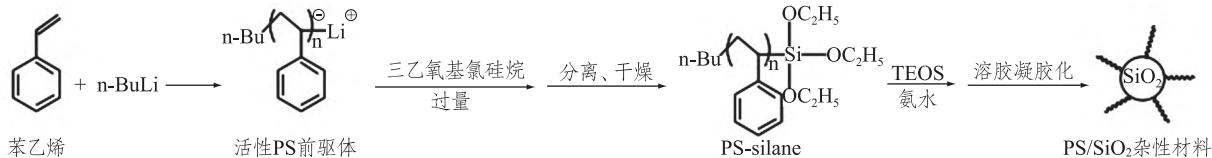
Fu 等^[46]以三种新型有机改性粘土为原料,采用乳液插层法制备了 PS/层状纳米硅复合材料纳米复合材料。 C_{20} -4VB 与 C_{20} -POSS 插层剂的合成如图 8 所示。插层剂 C_{20} 、 C_{20} -4VB 和 C_{20} -POSS 插层后改善了疏水聚合物和亲水粘土的相容性,促进了剥离后的粘土在聚合物基体中的良好分散。热分析表明,与原始 PS 相比,该纳米复合材料的起始降解温度升高了约 25 °C,热膨胀系数(CTE)最大降低了约 40%。此外,这些纳米复合材料的玻璃化转变温度均高于原 PS。

图 8 C_{20} -4VB 与 C_{20} -POSS 插层剂的合成Fig. 8 Synthesis of the C_{20} -4VB and C_{20} -POSS intercalated agents

陈奎等^[47]在对蒙脱土表面改性的基础上,采用乳液插层聚合法合成聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料。聚苯乙烯的大分子链插入到蒙脱土片层间,形成剥离型纳米复合材料。摩擦试验机测试表明,蒙脱土质量分数为 2% 时,复合材料摩擦性能最好,载荷越小,摩擦系数降低越明显,1 N 载荷下摩擦系数降低了 4.62%,2 N 载荷下磨损率降低了 28%。

刘向峰等^[48]把层状硅酸盐,如:蒙脱土(MMT)引入到 PS 基体中,用原位插层聚合法制备 PS/有机 MMT 复合材料。研究表明,PS/OMMT 复合材料的热释放速率、生烟速率和质量损失速率均有所降低,OMMT 表现出较好的阻燃性和抑烟性。

插层法操作简单,适用于工业化生产,但也存在明显的缺点,如能量消耗巨大、插层不均匀、插入比例低共混过程中有可能破坏前驱体的层板结构等。

图 9 PS/SiO₂ 杂化材料的制备路线图Fig. 9 Preparation flow chart of PS/SiO₂ hybrid materials

Yang 等^[9]采用溶胶-凝胶法制备了基于 PS/TiO₂ 杂化膜的新型有机-无机杂化材料。研究了 TiO₂ 纳米颗粒的存在和形成的有机骨架对膜性能的影响对膜的形态、结构、亲水性、超滤膜性能和热稳定性进行了表征。结果表明,溶胶-

5 溶胶凝胶法

溶胶-凝胶法^[7,49]是指前驱物质水溶性盐或油性醇盐等溶于水或有机溶剂中形成均质溶液,溶液发生水解反应生成纳米级的粒子并形成溶胶,溶胶经蒸发干燥转变为凝胶进而制成纳米材料的方法。

李莹等^[50]采用活性负离子聚合法和末端官能化改性技术合成三乙氧基封端聚苯乙烯,然后用溶胶-凝胶法合成 PS/SiO₂ 杂化纳米材料。PS/SiO₂ 杂化材料的具体制备路线图如图 9 所示。结果表明:PS/SiO₂ 杂化材料中的 PS 和 SiO₂ 间有化学键相连,PS/SiO₂ 杂化材料中的 $w(\text{SiO}_2)$ 为 25% 时, SiO₂ 是粒径约为 180 nm,且粒径分布均匀、有完善球形结构的颗粒,其玻璃化转变温度比纯 PS 高 1.3 °C,热稳定性较纯 PS 高。

凝胶过程后形成的 TiO₂ 纳米颗粒与聚合物链之间的强相互作用导致孔隙率和热稳定性的提高。该超滤膜具有高亲水性和渗透性、机械稳定性和热稳定性。特别是在 0~9.3% (wt) 范围内,随着 TiO₂ 含量的增加,膜的亲水性和渗透性急剧增

加,而不会改变膜的保留性能。

Sánchez - Ahumada 等^[51]报道了一种新型的杂化材料,该材料采用简单的溶胶 - 凝胶衍生方法在低温下合成聚苯乙烯/氧化锆杂化材料。这个想法是利用高介电常数的 ZrO_2 以实现具有增强的介电性能。另一方面,聚苯乙烯与 ZrO_2 共享高透明度和良好的绝缘性能。图 10 为 $PS - ZrO_2$ 杂化材料经原位聚合缩聚后形成化学键合结构。研究证明了它们的光学性质、光滑的表面、厚度和高质量的薄膜。通过实验和计算透射和反射光谱的光学分析证实了这一点具有低粗糙度和光滑界面的高质量混合膜。可见 $PS - ZrO_2$ 杂化介电薄膜具有很大的介电性能应用的潜力。

Hooda 等^[52]采用溶胶 - 凝胶法合成了平均粗糙度为 28 nm、接触角大于 150° 的透明超疏水聚苯乙烯/氧化锌纳米涂层。使用双功能化 ZnO

纳米颗粒获得预期的涂层分层粗糙度。以氯代三甲基硅烷和 3 - 巯基丙基三甲氧基硅烷为纳米粒子表面功能化剂制备超疏水涂层。图 11 表示氧化锌纳米粒子的功能化以及透明和超疏水涂层的制备。实验表明该涂层透明度和超疏水性较纯聚苯乙烯大大得到了改善,且纳米涂层的透明度接近裸玻璃的透射率。

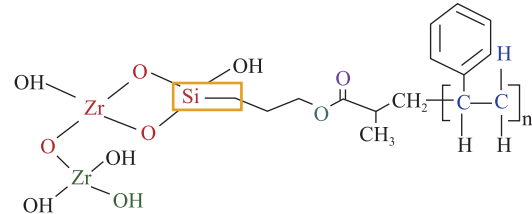


图 10 $PS - ZrO_2$ 杂化材料经原位聚合缩聚后形成化学键合结构

Fig. 10 Chemical bonding structure formed for $PS - ZrO_2$ hybrid material after the in - situ polymerization and polycondensation

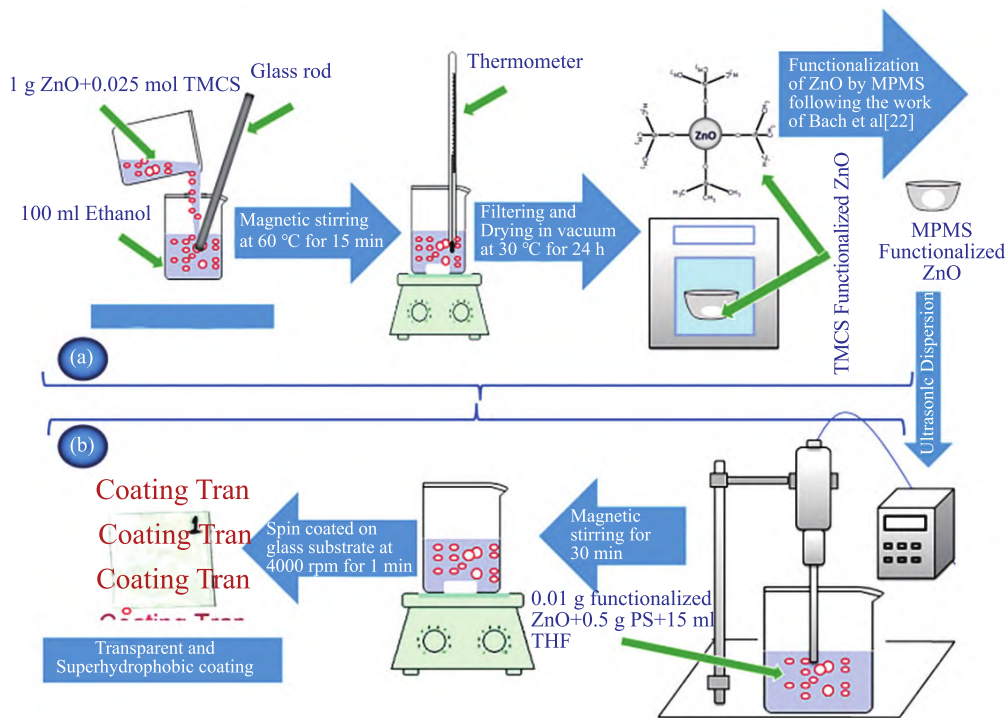


图 11 (a) 氧化锌纳米粒子功能化以及(b)透明和超疏水涂层的制备

Fig. 11 (a) Functionalization of ZnO nanoparticles and (b) fabrication of transparent and superhydrophobic coating

溶胶凝胶法较其他方法具有许多独特的优点,比如:可以在很短时间内获得分子水平的均匀性、反应较容易,温度较低等,但也不可避免的存在一些问题,例如,有机溶剂对人体有一定的危害性、整个溶胶凝胶过程需要时间较长、在干燥过程中会逸出气体及有机物并产生收缩等等。

5 结语

材料科学技术的研究会直接影响新材料的开发,高性能新材料作为高新技术的基础和先导,对国民经济的影响日趋显著,已经成为衡量国家工业水平和科技实力的重要标尺。从目前的研究来

看,纳米材料改性聚苯乙烯仍是人们研究的热点。纳米改性剂的选择、纳米材料在基体中团聚及分散、纳米材料与基体间的相互作用等问题的有效解决,可以为“以塑代木”“以塑代钢”目标的实现提供有效途径;对赋予PS等普通塑料特殊功能,从而拓宽其应用领域,具有积极的意义。

参考文献:

- [1] 汪晓鹏,贺建梅,李文磊. 聚苯乙烯改性研究进展[J]. 上海塑料,2017,7(2):50-55.
- [2] 李佩华,胡涛,罗晶瑾,等. 聚苯乙烯的机械性能与耐热性改性研究进展[J]. 高分子通报,2018,5(7):28-41.
- [3] 丁云江. 聚苯乙烯增韧机理研究[J]. 石油和化工设备,2016,19(11):50-55.
- [4] 高萌,李勋章,凌佳辉,等. 废旧聚苯乙烯高效利用技术研究进展[J]. 安徽化工,2021,47(6):3-11.
- [5] 许江菱,钟晓萍,朱永茂,等. 2015~2016年世界塑料工业进展[J]. 塑料工业,2017,45(3):108-144.
- [6] 张雪娇,程永清. 刚性粒子增韧聚苯乙烯的研究[J]. 材料导报,2005,12(6):4-82.
- [7] 于守武,桑晓明,肖淑娟,等. 无机纳米粒子改性聚苯乙烯研究进展[J]. 河北理工大学学报(自然科学版),2009,31(2):88-92.
- [8] GAO Y, LIU L, ZHANG Z. Mechanical performance of nano-CaCO₃ filled polystyrene composites [J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2009, 22(6): 62-55.
- [9] YANG Y, WANG P. Preparation and characterizations of a new PS/TiO₂ hybrid membranes by sol-gel process [J]. Polymer, 2006, 47(8): 8-16.
- [10] 康瑜. 纳米 TiO₂ 在高抗冲聚苯乙烯塑料改性中的应用研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2019.
- [11] 涂西. 碳纳米管表面改性及其与聚苯乙烯纳米粒子复合的研究[D]. 长沙:湖南大学,2014.
- [12] ZHOU Y M, WANG L L, LI X P, et al. Effect of nano-carbon addition on color performance of polystyrene superstructure film [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2018, 19(6): 382-479.
- [13] ZHU J, UHL F, WILKIE C A. Recent studies on Thermal stability and flame retardancy of polystyrene-nanocomposites [M]. Florida: Fire and Polymers. 2001: 24-33.
- [14] 陈瑞燕. 聚苯乙烯塑料注塑工艺探讨[J]. 广东化工, 2008, 23(4): 2-50.
- [15] GUO P, WU Y, DONG C C, et al. Allyl and benzyl modified aramid nanofibers as an enhancement in polystyrene-based composites [J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8(11): 586-763.
- [16] QING Y Q, ZHENG Y S, HU C B, et al. Facile approach in fabricating superhydrophobic ZnO/polystyrene nanocomposite coating [J]. Applied Surface Science, 2013, 285(35): 583-587.
- [17] 申明霞,薛逸娇,郭义,等. 铁基蒙脱土改性及其聚苯乙烯复合材料的阻燃性能[J]. 粘接, 2016, 37(5): 31-40.
- [18] ABOLGHASEMI F L, GHANBARZADEH B, DEHGHANNYA J, et al. Optimization of mechanical and color properties of polystyrene/nanoclay/nano ZnO based nanocomposite packaging sheet using response surface methodology [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 17(80): 11-24.
- [19] SHIH Y F, KOTHARANGANNAGARI V K, TSOU T C. Development of eco-friendly modified cellulose nanofiber reinforced polystyrene nanocomposites; thermal, mechanical, and optical properties [J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(7): 11-28.
- [20] 陶友季. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料服役过程阻燃性能演变机制的研究[M]. 北京:科技成果, 2016, 27(8): 89-95.
- [21] 陈文姣,谢芮,罗雯利,等. 聚苯乙烯/纳米铝复合材料的流变特性及纺丝研究[J]. 强激光与粒子束, 2018, 30(4): 7-42.
- [22] 贾志永,强颖怀,王沛培. 纳米莫来石在聚苯乙烯改性中的应用研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(1): 5-13.
- [23] 徐志峰,张坚,郑海忠,等. 选择性激光烧结法制备聚合物/Al₂O₃ 纳米复合材料[J]. 高分子材料与工程, 2005, 21(3): 223-226.
- [24] 李海洋,郭飞,石颖,等. 溶液共混法制备 PVDF/PMMA/MMT 复合材料及其结构表征 [J]. 南京工程学院学报(自然科学版), 2016, 14(2): 45-48.
- [25] 赵轩晨. 改性多壁碳纳米管增强聚苯乙烯介电性能研究[D]. 长春:长春工业大学,2020.
- [26] 赵金安. 溶液共混法制备聚苯乙烯/多壁碳纳米管复合导电材料[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(2): 224-236.
- [27] KOSTAS V, BAIKOUSI M, BARKOULA N M, et al. Synthesis, characterization and mechanical properties of nanocomposites based on novel carbon nanowires and polystyrene [J]. Applied Sciences-Basel, 2020, 10(17): 231-235.
- [28] LENG G, ZHANG X, SHI T, et al. Preparation and properties of polystyrene/silica fibres flexible thermal insulation materials by centrifugal spinning [J]. Polymer, 2019, 7(185): 121-164.
- [29] KRISHNASWAMY S, PANIGRAHI P, RAJA A, et al.

- Study of photoluminescence quenching behavior of polystyrene thin film by nano graphitic carbon nitride[J]. *Optik*,2021,7(48):168–204.
- [30] DINOOP L S,SUNIL J T,RAJESH C,et al. Accelerated photodegradation of solid phase polystyrene by nano TiO₂ – Graphene oxide composite under ultraviolet radiation[J]. *Polymer Degradation and Stability*,2021,184(33):109–276.
- [31] SUN G,CHEN G,LIU Z,et al. Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/carbon nanotube composites [J]. *Carbon*,2010,48(5):1434–1440.
- [32] QIU S,HU W,YU B,et al. Effect of functionalized graphene oxide with organophosphorus oligomer on the thermal and mechanical properties and fire safety of polystyrene[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,2015,54(13):3309–3319.
- [33] LI Y,YU H,ZHANG Y,et al. Kinetics and characterization of preparing conductive nanofibrous membrane by In-situ polymerization of polypyrrole on electrospun nanofibers [J]. *Chemical Engineering Journal*,2021,143(56):133–1351.
- [34] 石强. PPTA/PSF 原位共混膜及其聚胺复合膜的设计与构建[D]. 天津:天津工业大学,2017.
- [35] LIR X,LIU S,ZHAO J,et al. Application of polymerizable surfactant in the preparation of polystyrene/nano-Fe₃O₄ Composite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*,2010,25(2):7–184.
- [36] CHEN J,CHENG G,CHAI Y,et al. Preparation of nano-CaCO₃/polystyrene nanocomposite beads for efficient bilirubin removal [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,2018,161:7–480.
- [37] MIRZABABAEI H,HASHEMIMOGHADAM H. Emulsion technique to synthesize polystyrene incorporated with surface modified and unmodified nano-TiO₂ particles [J]. *Advanced Materials Research*,2013,32(29):8–33.
- [38] 高平强,张岩,卢翠英. 纳米硼酸钡/聚苯乙烯复合材料制备及阻燃性能研究 [J]. *应用化工*,2017,46(4):698–700.
- [39] LEE J,HONG C,CHOE S,et al. Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica [J]. *Journal of colloid and interface science*,2007,31(20):34–46.
- [40] 刘才林,李俊江,任先艳,等. 微乳液聚合制备纳米银/聚苯乙烯复合材料 [J]. *强激光与粒子束*,2012,24(2):349–352.
- [41] HATUI G,BHATTACHARYA P,SAHOO S,et al. Combined effect of expanded graphite and multiwall carbon nanotubes on the thermo mechanical, morphological as well as electrical conductivity of in situ bulk polymerized polystyrene composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*,2014,56:181–191.
- [42] YANG H,ZHANG L,MA W,et al. Polystyrene/attapulgite nanocomposites prepared via in situ suspension polymerization with redox initiation system [J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2015,32(9):41567–41575.
- [43] GREESH N,SINHA RAY S,BANDYOPADHYAY J. Role of nanoclay shape and surface characteristics on the morphology and thermal properties of polystyrene nanocomposites synthesized via emulsion polymerization [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,2013,52(46):16220–16231.
- [44] 殷先泽,谭业强,林雷,等. 核/壳纳米复合粒子填充聚苯乙烯的流变行为 [J]. *高分子学报*,2012(11):1335–1341.
- [45] 郝岑,闫凯丽,刘曙光,等. PS/OMMT 纳米复合材料制备技术的研究 [J]. *塑料科技*,2014,42(12):59–64.
- [46] FU H K,HUANG C F,HUANG J M,et al. Studies on thermal properties of PS nanocomposites for the effect of intercalated agent with side groups [J]. *Polymer*,2008,49(5):11–23.
- [47] 陈奎,杨瑞成,徐洮. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备及其摩擦磨损性能研究 [J]. *兰州理工大学学报*. 2006,43(23):3–21.
- [48] 刘向峰,于健,张军. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合自然材料的研究进展 [J]. *青岛科技大学学报*,2003,24(3):233–237.
- [49] 马君志,葛红,王冬,等. 溶胶-凝胶法改性阻燃粘胶纤维的制备及其性能 [J]. *纺织学报*,2021,42(1):5–10.
- [50] 李莹,董双斌,张春庆. 聚苯乙烯/二氧化硅杂化材料的原位制备 [J]. *合成树脂及塑料*,2014,31(5):18–22.
- [51] SANCHEZ-AHUMADA D,VERASTICA-WARD L J,OROZCO M,et al. In-situ low-temperature synthesis of PS – ZrO₂ hybrid films and their characterization for high-k gate dielectric application [J]. *Progress in Organic Coatings*,2021,154:106–188.
- [52] HOODA A,GOYAT M S,GUPTA R,et al. Synthesis of nano-textured polystyrene/ZnO coatings with excellent transparency and superhydrophobicity [J]. *Materials Chemistry and Physics*,2017,193:447–452.

Research Progress of Polystyrene Modified by Nanomaterials

WU Yaoqin, ZHAO Zhiping, GUO Peng, SUN Changmei, ZHANG Ying

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: Polystyrene (PS) is an important material in modern plastic industry. It has the advantages of good formability, excellent electrical insulation and low price. But at the same time there are also brittle, impact strength is not high, poor heat resistance and other defects. Among the many modification methods, the modification of PS by using the ultra - micro size and surface activity effect of nanomaterials shows its unique advantages, which can greatly improve the strength, toughness, aging resistance, heat resistance of PS. In this paper, the modification methods of PS by nanomaterials and the preparation and properties of PS composites in recent years are reviewed.

Keywords: nanomaterials; polystyrene; modification; nanocomposite materials; research progress

(责任编辑 刘军深)

(上接第26页)

Abstract ID: 1673-8020(2023)01-0021-EA

Effect Prediction of Water Sound Masking Substation Noise

MAN Zhiyong¹, WANG Junjie², YU Yanqing², CAI Jun²

(1. Yantai Ecological Environment Monitoring Center, Shandong Province, Yantai 264000, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Sound masking is a psychoacoustic noise reduction method, which aims at lowering noise perception. This method is widely used in improving sound environment. However, it is difficult to properly estimate the masking effect with various influencing factors. Therefore, a subjective test was conducted in this research with substation boundary noise masked by 3 kinds of water sounds (stream, fountain, rain sounds) under 4 signal-to-noise-ratio ($SNR = -3, 0, +3, +6$ dBA). Spectral centroid (SC) and equivalent loudness (Neq) were applied in masking effect analysis. SC of masking sounds was discovered to have a significant positive correlation with annoyance evoked by combined noise. Also, Neq of masking sounds and combined noise all had a significant negative correlation with the annoyance. According to the regression analysis, a masking effect prediction model was established based on SC and Neq. The masking effect evaluation method suits for more related masking research.

Keywords: acoustic masking; substation; natural underwater sound; signal-to-noise ratio; spectral centroid; equivalent loudness

(责任编辑 刘军深)