

聚苯乙烯/聚乙烯的反应性挤出共混

俞 强* 林明德 时 涛** 王 广**

(江苏石油化工学院材料工程系 常州 213016)

摘 要 过氧化二异丙苯(DCP)在聚苯乙烯(PS)和聚乙烯(PE)熔体中诱导了大分子自由基的反应. PE 大分子自由基的主要反应方式是偶合扩链, 而 PS 大分子自由基的反应导致断链. 加入多官能团单体可以抑制 PS 大分子自由基的降解. 对质量配比为 80/20 的 PS/LLDPE(聚苯乙烯/线性低密度聚乙烯)反应挤出共混物分析的结果表明: 在共混体系相界面上 DCP 和多官能团单体可促进 PS/PE 接枝共聚物的形成, 改善了相容性.

关键词 聚苯乙烯, 聚乙烯, 反应性挤出共混, 多官能团单体

在 PS 和 PE 主链上引入可以互相反应的官能团, 在熔融共混过程中就地形成化学键合是制备 PS/PE 合金的一种方法^[1,2]. 近年来, 反应性挤出作为一种新颖的共混增容技术开始受到人们的重视^[3~5]. 相对于传统的加入相容剂方法, PS 与 PE 的反应性挤出具有工艺简单、成本低等优点. 本文对过氧化物诱导的 PE、PS 大分子自由基的反应以及多官能团单体对自由基反应的影响进行了讨论, 并对 PS/PE 的反应性挤出共混及共混物的相容性进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚苯乙烯(666D, 北京燕山石化公司); 聚乙烯(LDPE: F210, 新加坡聚烯烃公司; HDPE: 5305E, 日本三井石化公司; LLDPE: 韩国汉华化学公司); 过氧化二异丙苯(DCP, 江苏太仓塑料助剂厂); 三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC, 安徽化工研究所); 二乙烯基苯(DVB, Merck-Schuchardt); 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDM, 苏州安利); 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸(TMPT-MA, 凤城助剂厂); 以上试剂均为工业品.

1.2 反应性挤出共混

将一定配比的 PE/DCP, 或 PS/DCP 置于直径 20 mm 的小型单螺杆挤出机上挤出, 温度为 200 °C, 螺杆转速 25 r/min, 停留时间 1.5 min. 通过测定反应前后树脂熔体流动速率(MFR)的变化来表征大分子自由基的反应程度, 测试条件为 200 °C, 5 kg.

将一定配比的 DCP, PS, PE 和多官能团单体混合均匀后在反向旋转啮合型双螺杆挤出机($L/D=34$)上进行反应性共混挤出. 挤出机各段温度均为 200 °C, 螺杆转速 120 r/min, 物料的平均停留时间 2 min.

1.3 PS/PE 共混物相容程度的表征

选择 PS 的溶剂对 PS/PE 共混物进行回流萃取. 萃取不溶物干燥并恒重后压制成厚度为 100 μm 左右的薄膜, 用 IR-460 红外光谱仪测定吸收峰. 根据特征吸收峰的高度, 按下式计算出萃取不溶物中聚苯乙烯的吸光比 $R = \lg(Y_2/Y_1)/\lg(X_2/X_1)$. 式中: Y_1, Y_2 分别为 1600

cm^{-1} 处聚苯乙烯苯环上C—C伸展振动的特征吸收峰的峰顶与峰底的透光率, X_1 , X_2 分别为 720 cm^{-1} 处聚乙烯链上亚甲基振动的特征吸收峰的峰顶与峰底的透光率。

使用 Perkin-Elmer DSC-4 型差示扫描量热仪表征共混物的热行为, 样品经消除热历史处理, 扫描速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 用岛津 AGS-10KND 电子万能材料试验机以 $1\text{ mm}/\text{min}$ 的拉伸速度测定共混试样的应力-应变曲线, 并计算试样的弹性模量、抗张强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 大分子自由基的反应活性及多官能团单体对其反应的影响

图 1 表明, 过氧化物在聚乙烯树脂中诱导的大分子自由基反应以偶合扩链为主. 当 DCP 分解出初级自由基后, 它们进攻聚乙烯大分子链并夺取氢原子(优先在叔碳原子上)生成 PE 大分子自由基^[9], 随后这些大分子自由基倾向于相互偶合形成分子链的扩链、支化, 使树脂流动性下降. 而且随 DCP 用量的增加, 偶合扩链反应程度加剧. 比较 3 种不同 PE 树脂在相同反应条件下流动性下降的趋势可以发现: LLDPE 大分子自由基的反应程度较高, 而 HDPE 最低, 其原因可能与它们的链结构以及支化程度有关^[9]. 值得注意的是: 尽管在 100 份树脂质量中加入 0.2 份的 DCP 与 LLDPE、LDPE、HDPE 反应后的 MFR 分别下降到 0.02、0.05、0.06 g/min , 但此时二甲苯萃取并未发现有明显凝胶, 说明在该阶段 PE 大分子自由基的反应仅限于偶合扩链。

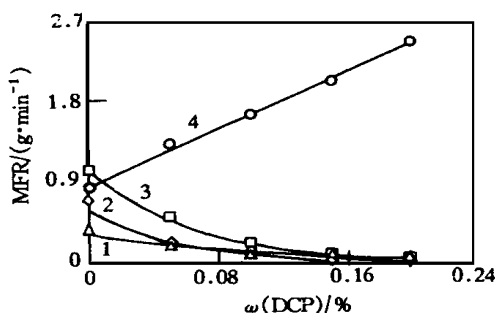


图 1 DCP 对 PS、PE 熔融共混物 MFR 的影响
1. HDPE; 2. LLDPE; 3. LDPE; 4. PS

与聚乙烯大分子自由基反应的情况相反, 聚苯乙烯大分子自由基主要发生降解反应. 初级自由基在 PS 大分子链上倾向于夺取苣基氢生成不稳定的大分子自由基^[3], 这种自由基极易发生 β -断链反应引起分子量下降, 因此自由基反应后 PS 树脂的 MFR 明显增大。

相界面间占优势的异种大分子自由基之间相互反应以形成适当数量的接枝共聚物是反应性共混的关键^[5]. 增加 DCP 的用量可以形成更多的大分子自由基, 进而增加相界面间不同大分子自由基之间的反应. 但同时也会对共混组分的性能带来不利的影响, 如诱导 PE 相的凝胶和加剧 PS 相的降解. 加入一些多官能团单体可能是解决这一问题的较好方法^[3~9]. 4 种多官能团单体(EGDM、DVB、TAIC、TMPTMA)对 PS 和 PE 大分子自由基反应的影响见图 2.

加入多官能团单体可以明显抑制 PS 大分子自由基的降解反应, 尽管随 DCP 用量增加反应后 PS 树脂的 MFR 仍然增大, 但与未加多官能团单体相比, 增大的趋势明显减慢. 表明多官能团单体参与了 PS 大分子自由基的反应, 稳定了大分子自由基. 由图 2a 还可以看出 4 种多官能团单体对 PS/DCP 反应体系的作用程度无明显差别. 图 2b 结果表明: 4 种多官能团单体对 PE 大分子自由基的反应具有不同的影响. 在 PE/DCP 反应体系中加入 DVB 或 TAIC 后促进了 PE 大分子自由基之间的偶合扩链反应, MFR 下降的趋势加剧; 而加入 EGDM 或 TMPTMA 后 MFR 下降的趋势则变得平缓. 造成这种差异的原因可能与各种单体在聚合物熔体中的溶解特性以及双键的反应活性有关。

2.2 溶剂萃取分离及 IR 和 DSC 分析

采用了两种方法对共混物进行萃取分离: (1)用体积比为 1:1 的环己烷和丙酮的混合溶

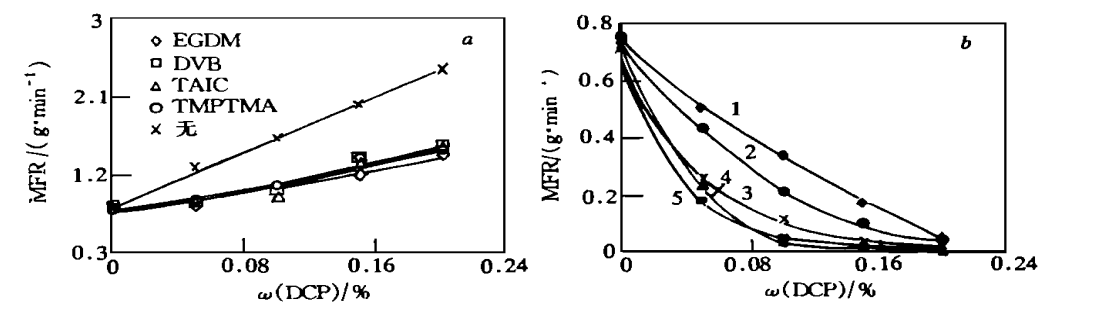


图2 多官能团单体对 PS 和 PE 熔体 MFR 的影响
多官能团单体用量为树脂质量的 0.5%; a. PS/DCP; b. LLDPE/DCP; 1. EGDM; 2. TMPTMA; 3. 无; 4. TAIC; 5. DVB

剂对共混物进行 6 h 回流萃取^[7]; (2)用甲苯在室温下对共混物萃取 2 周^[3]; 并对萃取分离后的残留物进行 IR 分析, 其结果见表 1。

表1 共混物溶剂萃取及 IR 分析结果

$m(\text{PS})/m(\text{LLDPE})/$ $m(\text{DCP})/m(\text{TMPTMA})$	混合溶剂萃取		二甲苯萃取	
	萃取残留物/%	残留物中 PS 红外吸光比	萃取残留物/%	残留物中 PS 红外吸光比
80/20/0/0	20	0	20.1	0
80/20/0.4/0	19.6	0.06	19.7	0.02
80/20/0.4/0.5	17.9	0.10	18.5	0.06
80/20/0.4/1.0	16.5	0.13	17.8	0.06

从表 1 可以明显看出: 在 PS/PE 简单共混体系中, PS 全部被溶剂分离, 萃取残留物质量与共混配比中 PE 质量相同, 红外分析也没有发现残留物中有 PS 存在, 显然共混过程中 PS 与 PE 界面间没有发生 PS 和 PE 的接枝反应。在仅加入 DCP 的反应共混物中, 残留物质量有所减少, 同时红外谱图显示萃取残留物中仍有 PS 存在, 表明界面接枝反应已经发生。在加入 DCP 及多官能团单体的反应体系中残留物质量进一步减少, 同时红外谱图提示残留物中所含的 PS 增多, 说明 PS 与 PE 相界面间的接枝反应在多官能团单体存在下得到加强。

实验证明, PS 与 LLDPE 反应性共混后在界面上形成了 PS-g-PE 接枝物。经溶剂萃取后一部分接枝物随着 PS 一道被溶剂分离出来, 使得萃取残留物质量小于 PE 的共混配比, 但仍有一部分接枝物牢固地结合在 PE 残留物上, 因此用文献[3]和[7]介绍的溶剂萃取方法不能定量地得到两共混组分形成化学链接的结果。但是作为一种定性的方法, 该萃取结果表明随着加入的多官能团单体用量的增多, 界面的接枝反应增强。

共混试样的 DSC 分析表明: 反应性共混后作为连续相的 PS 其玻璃化转变温度 T_g 基本保持不变(共混前 PS 的 T_g 为 98 °C), 而作为分散相的 LLDPE 其结晶熔点 T_m 明显下降(共混前 LLDPE 的 T_m 为 124.5 °C), 见表 2。

表2 共混物的 DSC 分析

$m(\text{PS})/m(\text{LLDPE})/$ $m(\text{DCP})/m(\text{TMPTMA})$	PS 相 T_g / °C	LLDPE 相 T_m / °C	$m(\text{PS})/m(\text{LLDPE})/$ $m(\text{DCP})/m(\text{TMPTMA})$	PS 相 T_g / °C	LLDPE 相 T_m / °C
80/20/0/0	98.0	122.7	80/20/0.4/0.5	97.9	119.8
80/20/0.4/0	98.0	121.7	80/20/0.4/1.0	97.8	119.4

反应性共混后 PE 相结晶不完善程度的加剧可能与界面反应程度增强、分散程度提高及

界面的结合得到加强有关.

2.3 PS/PE 共混体系的力学行为

PS/LLDPE 反应性共混物拉伸后表现出明显的屈服行为, 由应力-应变曲线计算的弹性模量(E)、抗张强度(σ)和断裂伸长率(ϵ)见表 3.

表 3 共混物的力学性能

$m(\text{PS})/m(\text{LLDPE})/$ $m(\text{DCP})/m(\text{TMPTMA})$	$10^3 E/\text{Mpa}$	σ/Mpa	$\epsilon/\%$	$m(\text{PS})/m(\text{LLDPE})/$ $m(\text{DCP})/m(\text{TMPTMA})$	$10^3 E/\text{Mpa}$	σ/Mpa	$\epsilon/\%$
100/0/0/0	2.5	34.7	3.2	80/20/0.2/1.0	2.3	28.5	14.8
80/20/0/0	2.0	27.4	5.3	80/20/0.4/0.5	2.2	29.1	14.5
80/20/0.4/0	1.9	27.1	8.9	80/20/0.4/1.0	2.2	28.6	16.6
80/20/0.2/0.5	2.2	28.2	13.5				

由于加入了模量较小的 LLDPE, 简单共混物的弹性模量、抗张强度均小于纯 PS. 加入 DCP 的反应性共混物尽管在相界面上有接枝物生成, 但对材料力学性能的影响也不大. 相对于简单共混体系, DCP 和 TMPTMA 共同存在下的反应性共混体系的力学性能有了一定程度的提高, 尤其表现在断裂伸长率指标. 表明 TMPTMA 促进了界面间 PS 自由基与 PE 自由基的偶合, 形成的 PS-*g*-PE 接枝物使相容性和共混形态得到了改善.

参 考 文 献

1 Baker W E, Saleem M. *Polymer*, 1987, **27**: 1634; **28**: 2057
2 铃木信吉. 高分子论文集(日), 1987, **44**(2): 81
3 Ballegooie P V, Rudin A. *Polym Engng Sci*, 1988, **28**: 1434
4 Lamble M, Yu R X, Lorek S. ACS Symp, 1989, Series No. 395: 67
5 Lamble M, Seadan M. *Polym Engng Sci*, 1992, **32**(22): 1687
6 Wong W K, Varrall D C. *Polym*, 1994, **35**(25): 5447
7 程为庄, 曾建宏, 薛宏强等. 合成树脂及塑料, 1993, **10**: 8

Reactive Extrusion Blending of Polystyrene with Polyethylene

Yu Qiang^{*}, Lin Mingde, Shi Tao, Wang Guang
(Department of Materials Engineering, Jiangsu Institute of
Petrochemical Technology, Changzhou 213016)

Abstract Polystyrene(PS) and polyethylene(LDPE, HDPE, LLDPE) have been blended by re-active extrusion in the presence of dicumyl peroxide(DCP). The melt flow rate values showed that PE macromolecular radicals mainly experienced coupling reaction with each other, while PS preferred degradation, giving rise to chain scission. Addition of polyfunctional monomers during the extrusion could retard the degradation of PS. The results of solvent extraction, IR and DSC measurements of the blends showed that DCP and trihydroxymethylpropane trimethylacrylic acid together could induce an interfacial grafting of PS and PE, that promoted the compatibility of PS/LLDPE blend.

Keywords polystyrene, polyethylene, reactive extrusion blending, polyfunctional monomer