

高透明抗冲聚苯乙烯树脂的辐射合成与性能表征*

戴新河¹ 彭 静¹ 翟茂林¹ 乔金樑² 魏根栓^{1**}

(¹北京大学化学学院应用化学系 北京 100871) (²中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 以过氧化苯甲酰为引发剂,采用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯为共聚单体,先经本体自由基预聚合,再经 γ 辐照聚合法合成甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(MS)树脂.系统研究了吸收剂量和剂量率对MS树脂的分子量及其分布的影响,同时研究了树脂的化学结构、热性能、透过率和力学性能.结果表明,辐射合成的MS树脂是一种无规共聚物,具有很好的光学性能,较好的韧性和强度.

关键词 苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 共聚, 透明, 抗冲, 辐射引发聚合

聚苯乙烯(PS)由于质硬性脆、耐热性差,且易燃,因此其应用仍受到限制.为改进其缺点,人们采用共聚或共混等方法开发了一系列聚苯乙烯系改性树脂^[1-4],如苯乙烯与橡胶进行接枝共聚合制得了耐高冲聚苯乙烯(HIPS)树脂,虽然引入橡胶后提高了聚苯乙烯树脂的抗冲击性能,但却丧失了透明性.国外进行了具有一定冲击强度和透光率好的透明高抗冲聚苯乙烯树脂(THIPS)^[5].目前,THIPS的制备方法主要有3种^[6],一是采用负离子溶液聚合的方法,该方法在厌氧、厌水条件下进行,对原材料、设备及工艺控制要求很高,技术难度大;二是采用物理共混法,用橡胶或无机微粒对通用聚苯乙烯树脂进行改性,该方法工艺简单,成本相对低廉,但由于采用物理共混,各组分间无化学键作用,结合力较弱,增韧效果受到限制;三是采用自由基聚合法,将丁二烯、苯乙烯或异戊二烯、苯乙烯嵌段共聚物溶解在苯乙烯中,进行自由基聚合得到THIPS,但由于采用的增韧剂均为弹性体,本身透光率低,且增韧剂与PS的折光指数相差较大,增韧剂在PS基质中形成的粒子颗粒大、尺寸分布不均匀,最终导致THIPS的透光率不高.

MS树脂是THIPS树脂之一,通常将70 wt%的苯乙烯(St)与30 wt%甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行自由基共聚可得MS树脂(美国也称NAS树脂).MS兼具有PS的良好加工流动性,低吸湿性和PMMA的耐候性及良好的光学特性.其综合性能介于PS和PMMA塑料之间,无毒性.MS的制备方法有本体法、悬浮法和乳液法,存在耗能大、

工艺复杂、成本高,分子量分布宽^[7]等缺点.

本工作采用工艺简单、效率高、成本低、环境污染小的辐射技术,在反应器中将MMA和St混和,在过氧化苯甲酰(BPO)的引发下预聚,然后采用⁶⁰Co源 γ 辐照聚合,得到了分子量分布窄的THIPS.

1 实验部分

1.1 化学试剂

St,北京化学试剂公司产品,分析纯,用5% NaOH水溶液反复洗涤至无色,再用去离子水洗至中性,以无水硫酸钠干燥后,进行减压蒸馏,收集44~45℃/2.66 kPa馏分.MMA,北京益利精细化学品有限公司产品,分析纯,用5% NaOH水溶液反复洗涤至无色,再用去离子水洗至中性,以无水硫酸钠干燥后,进行减压蒸馏,收集46℃/13.3 kPa馏分.BPO,北京金龙化学试剂有限公司产品,化学纯,用氯仿为溶剂,甲醇作沉淀剂进行重结晶精制.氯仿、无水甲醇均为化学纯,四氢呋喃、甲苯均为分析纯,市售.

1.2 制备方法

在洗净干燥的三口玻璃瓶中,按质量比加入70% St、30% MMA和一定量的BPO引发剂,通氮搅拌10 min后开始加热,恒温80~85℃,预聚一定时间后,取出反应物,灌模,室温下用⁶⁰Co源(北京大学化学学院应用化学系) γ 射线进行辐射聚合(在不同的剂量和剂量率下).

1.3 产物的纯化和转化率测定

反应一定时间后,取出反应混合物,称重,加

入氯仿溶解,然后缓缓加入冰甲醇沉淀,沉淀物经抽滤,凉干,再用热的二氧杂环乙烷溶解,冰甲醇沉淀出聚合物,聚合物经抽滤,凉干,经真空干燥(不超过 50℃)至恒重.纯化后的产物用称重法计算转化率^[8].

1.4 性能表征

1.4.1 特性粘度 $[\eta]$ 测定 在 $(30.0 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 下,用乌氏粘度计测定聚合物样品在甲苯溶液中的相对粘度 η_r 和增比粘度 η_{sp} ,采用特性粘度 $[\eta]$ 的单点法计算公式:

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)/c} \tag{1}$$

测得特性粘度后,再用特性粘度与分子量的关系式 $[\eta] = KM_w^\alpha$ 计算共聚物的平均分子量.该组成下的 $K = 8.32 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.75^{[9]}$. 溶液浓度 $c = 0.01 \text{ g/mL}$.

1.4.2 样品的数均分子量和多分散度 $(\overline{M}_n, \overline{M}_w/\overline{M}_n)$ 测定 产物的数均分子量和分子量分布在德国 Bruker 公司凝胶渗透色谱仪上测定,以四氢呋喃为淋洗液,流速为 1.0 mL/min,单分散 PS 为校正标准样.

1.4.3 红外光谱测试 用美国 Nicolet 公司 Magna-IR 750 型傅里叶红外光谱仪测试提纯后产物的显微红外光谱,扫描分辨率为 4 cm^{-1} ,KBr 压片制样.

1.4.4 核磁共振测试 用瑞士 BRUKER(布鲁克)公司 ARX200 型超导核磁共振波谱仪测定提纯后产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱.以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标,测试频率为 200 MHz.

1.4.5 热分析 产物的 DSC 谱图用美国 TA 公司 DSC-2010 型差热扫描量热分析仪测定, N_2 气氛,升温速率为 10 K/min ,温度范围为 $40 \sim 130^\circ\text{C}$.

1.4.6 透过率测定 样品厚度 1 mm,透过率用日本 HITACHI 公司 U-3010 紫外-可见分光光度计测定.

1.4.7 力学性能测定 样品粉碎后注塑成样条,拉伸强度和拉伸断裂伸长率采用 GB/T 1040-1992 标准,悬臂梁缺口冲击强度采用 GB/T 1843-1980 标准测定.

2 结果和讨论

2.1 吸收剂量与分子量的关系

为了考察吸收剂量对预聚后树脂分子量的影

响,用粘度法测定树脂的粘均分子量(M_v).合成出 6 种聚合物,反应条件见表 1.图 1 是 6 种树脂的粘均分子量与吸收剂量之间的关系.由图 1 可以看出,无论剂量率高或低,其剂量~分子量曲线均呈 S 型,在初始阶段,分子量的增加比较平缓,随着剂量的增加,分子量迅速提高,反应均出现明显的自动加速现象,此时凝胶效应也存在于辐照聚合当中.当吸收剂量增加到一定程度时,分子量达到最大值,再继续增大剂量,分子量逐渐降低.这说明辐照过程中,同时进行着辐射聚合和辐射降解的过程^[10],当分子量较低时,辐射聚合过程起主导作用,分子量增加;随着分子量增加,辐射降解速度增加,在分子量较高时,辐射降解速度超过辐射聚合速度,分子量逐渐下降,因此出现最大分子量.对比相同的预聚转化率下,低剂量率的辐照对分子量的提高有利,说明低剂量率时辐射降解速度增加较慢.剂量率相同时,预聚转化率增加,辐照后的最大分子量也增加.另外,高剂量率推迟了分子量迅速提高所需要的吸收剂量,因此说明低剂量率辐照和高的预聚转化率对树脂的分子量提高有利.

Table 1 Reaction condition of different samples*

Sample	Conversion rate of	
	prepolymerization (%)	Dose rate (Gy/min)
A	20	20
B	8.8	20
C	3.9	20
D	20	140
E	8.8	140
F	3.9	140

* Monomer: St, MMA; Reaction conditions: $80 \sim 85^\circ\text{C}$, under N_2 atmosphere; at room temperature, with different dose rates

2.2 引发剂浓度对树脂的分子量及其分布的影响

在预聚转化率为 20% 和吸收剂量率为 20 Gy/min 的条件下,考察引发剂浓度对分子量及其分布的影响.图 2 是粘度法测量分子量的结果.由图 2 可以看出,低引发剂浓度对最大分子量的提高有利,并且降低加速聚合所需的吸收剂量.图 3 是树脂在不同引发剂浓度下经 GPC 测得的分子量分布曲线.由图 3 可见,在低引发剂浓度下,有利于树脂的分子量提高,同时分子量分布变窄(见表 2).由此也说明产物的分子量及其分布可以用引发剂浓度来调节.

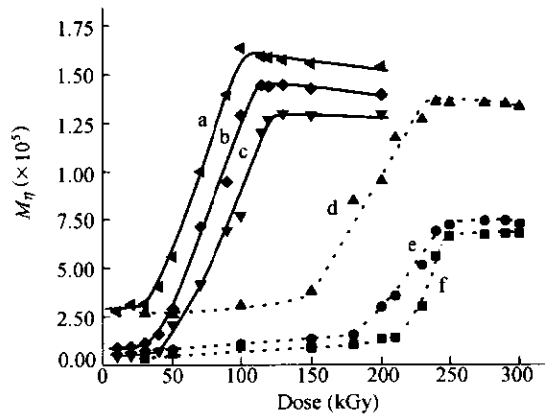


Fig. 1 M_n as a function of dose([BPO] = 0.2%)
a) ~ f): Samples A ~ F

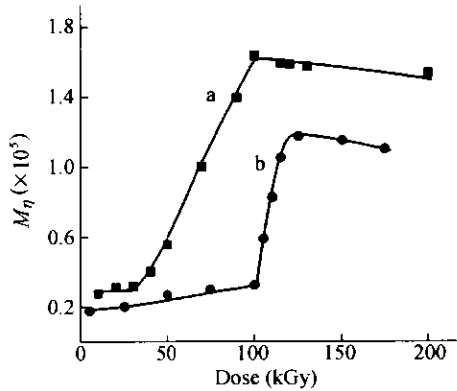


Fig. 2 M_n as a function of initiator concentration
a) [BPO] = 0.2%; b) [BPO] = 0.5%

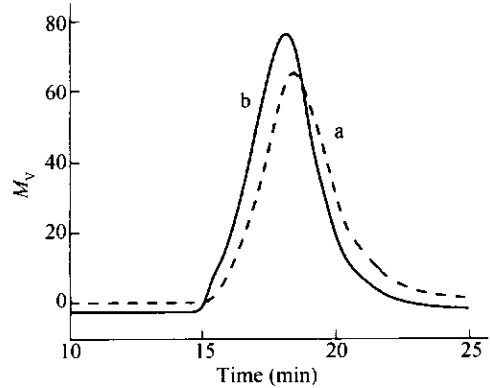


Fig. 3 GPC curves of St/MMA copolymer
a) [BPO] = 0.5%; b) [BPO] = 0.2%

Table 2 GPC analysis results of copolymers

Sample	Initiator content (%)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	Polydispersity
1	0.5	52400	125000	2.38
2	0.2	88100	166600	1.89

2.3 树脂的红外光谱和¹H-NMR 表征

纯化后产物的红外光谱如图 4 所示,其中 St

的苯环峰出现在 1602 cm⁻¹、758 cm⁻¹、699 cm⁻¹处, MMA 的酯基出现在 1731 cm⁻¹处,说明产物中同时存在 PS 和 PMMA 链段,是 St 和 MMA 的共聚物.而文献中 St/MMA 共聚物的序列结构用¹H-NMR 分析^[8,11]方法较多,我们测试了纯化产物的¹H-NMR 谱,发现纯化后产物的¹H-NMR 谱中,化学位移在 6.4~7.4 处的峰对应的是苯环上的氢原子,1.4~2.1 处的峰对应的是 St 上的次甲基和亚甲基上的氢原子,0.8~1.2 处的峰对应的是 MMA 甲基上的氢原子,2.6~3.4 处的峰对应的是 MMA 甲氧基上的氢原子,其中 2.66、2.85、3.11 和 3.25 处的峰,说明产物是苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物^[8].由红外光谱中 699 cm⁻¹和 1731 cm⁻¹处吸光度的比值^[12],可得共聚物中 St 的质量百分含量为 77%.

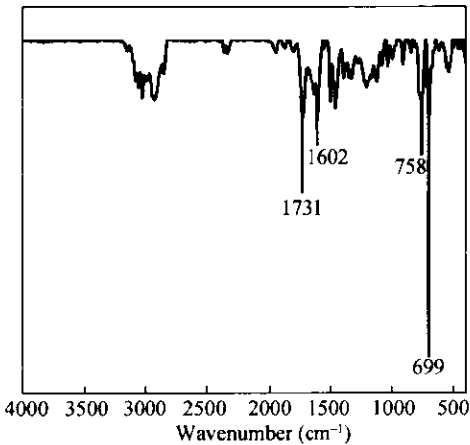


Fig. 4 FTIR spectrum of St/MMA copolymer
[BPO] = 0.2%; Dose = 100 kGy; Dose rate = 20 Gy/min

2.4 DSC 分析

无规共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 是介于两种共聚组分单体的均聚物的 T_g 之间,随着共聚物组成的变化,其 T_g 值在两均聚物 T_g 之间作线形的或非线形的变化^[13].产物的 DSC 图谱如图 5 所示.共聚物的 T_g 为 91℃,处于 PMMA 的 T_g (93℃)和 PS 的 T_g (82℃)之间,结合红外和核磁共振结果,证明为无规共聚物.因 T_g 依赖于分子链的柔顺性、分子间作用力和分子间堆积的紧密程度^[14],由于 MS 树脂是 St 和 MMA 的共聚物, MMA 上甲基的空间位阻使主链上可以内旋转的单键比例相对减少,分子链的刚性增强,分子间作用力增强,分子堆积紧密,自由体积相对较小,所以,与 PS 相比,共聚物的 T_g 提高了.

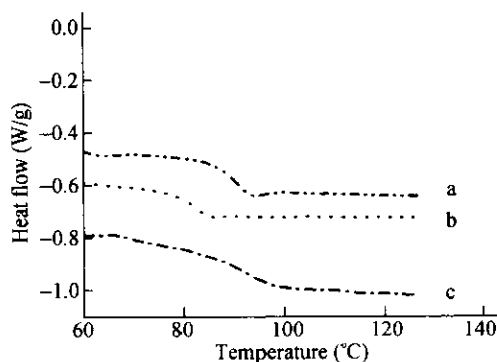


Fig. 5 DSC curves of St/MMA copolymer (a), PS (b) and PMMA (c)
[BPO] = 0.2%; Dose = 100 kGy; Dose rate = 20 Gy/min

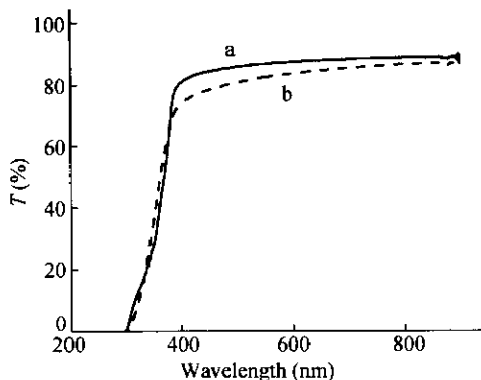


Fig. 6 UV-Vis spectra of St/MMA copolymer (a) and PS (b)

2.5 树脂的透光性

产物的透过率如图 6 所示,可见对于波长为 400 ~ 900 nm 的可见光和远红外光,MS 树脂的透过率在 80% ~ 89%,透明度很好;而自由基本体聚合的 PS^[12] 的透过率在 74% ~ 87%。对于波长为 400 nm 以下的紫外光,二者透明度下降均较快。

2.6 树脂的力学性能

MS 树脂的最终转化率为 99%,其与自由基本体聚合的纯 PS 的力学性能比较如表 3 所示。由表 3 可看出,与 PS 相比,树脂的各项力学指标除拉伸断裂伸长率不变外,都有所提高。其中拉伸强度增长了 305%,悬臂梁缺口冲击强度增长了 43%。说明

Table 3 Comparison of mechanical properties between PS and MS resin

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Notched izod impact strength(J/m)
PS	10.1	2	20.0
MS resin	40.9	2	28.5

树脂的韧性和强度都得到了较大的提高。

利用自由基预聚与 γ 辐照聚合相结合的方法,合成了分子量分布较窄的高透明 MS 树脂;产物用红外、核磁和 DSC 方法证明为无规共聚物;力学性能测试结果表明本实验方法合成的 MS 树脂比纯 PS 在韧性和强度上都有较大的提高,同时透明性也有所提高,为制备透明高抗冲 PSt 提供了一种合成方法。

REFERENCES

- Toensmeier P A. Modern Plastics International, 1997, (12): 41
- Tangboriboonrat P, Tiyaipiboonchaiya C. J Appli Polym Sci, 1997, 71: 1333 ~ 1345
- Rubin I. Handbook of Plastic Materials and Technology. New York: Wiley, 1990. 263 ~ 278
- Cheng Guanglou(程广楼), Hu Chunpu(胡春圃), Ying Shengkang(应圣康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (2): 210 ~ 214
- Huang Yuan(黄源), Luo Yinwu(罗英武), Li Baofang(李宝芳), Li Bogeng(李伯耿). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2000, 19(6): 24 ~ 27
- Li Yang(李杨), Wang Mei(王梅), Yang Li(杨力), Hong Tao(洪涛), Liu Honghai(刘宏海), Yang Sufen(杨素芬). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 1998, 15(2): 11 ~ 14
- An Quanfu(安全福), Gao Jungang(高俊刚), Li Deling(李德玲), Yang Liting(杨丽庭), Liu Guodong(刘国栋). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料与工程), 2001, 17(5): 105 ~ 108
- Uebel J J, Dinan F J. J Polym Sci: Part A, 1983, 21: 2427 ~ 2438
- Yu Zhiguang(虞志光). Determination of Molecular Weight and Its Distribution of Polymers(高聚物分子量及其分布的测定). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1984. 58 ~ 70
- Wu Jilan(吴季兰), Qi Shengchu(戚生初). Radiation Chemistry(辐射化学). Beijing(北京): Atomic Energy Press(原子能出版社), 1993. 235 ~ 269
- Kale L T, Dinan F J. J Polym Sci: Part A, 1986, 24: 3145 ~ 3149
- Liu Lanzhen(刘兰珍), Jin Shunzi(金顺子), Zhang Xianwang(张宪旺), Zhu Shannong(朱善农). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1981, 10(6): 371 ~ 373
- He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 2000. 253 ~ 260

14 George Odian. Principles of Polymerization. New York: John Wiley & Sons, 1981. 450 ~ 453

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TRANSPARENT HIPS THROUGH GAMMA RADIATION POLYMERIZATION

DAI Xinhe¹, PENG Jing¹, ZHAI Maolin¹, QIAO Jinliang², WEI Genshuan¹

(¹ Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(² SINOPEC Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract In order to produce transparent HIPS, the methyl methacrylate (MMA) was used to copolymerize with styrene (St) by using chemically initiated prepolymerization followed by radiation-induced polymerization at room temperature. The influence of the absorbed dose and dose rate on the molecular weight of P(St-co-MMA) copolymers was investigated. The chemical structure of resulting P(St-co-MMA) copolymers was confirmed by using FTIR, ¹H-NMR and DSC. In addition, the transparency of copolymers was measured by means of a UV-Vis spectrometer, and their mechanical strength was compared with that of the pure PS. Experimental results show that it is helpful to obtain the high molecular weight copolymers by increasing the conversion of prepolymerization and decreasing the dose rate. With increasing the absorbed dose, the accelerated polymerization occurred, and molecular weight of copolymers reached a maximum, then decreased slightly with the dose. The synthesized P(St-co-MMA) copolymers were identified to be atactic polymers and they have narrow polydispersity of molecular weight. Comparing with pure PS, the copolymer has higher mechanical strength and better transparency, particularly the toughness was improved significantly. Therefore, transparent P(St-co-MMA) copolymers with high mechanical performance could be produced by combining chemical initiation polymerization and radiation-induced polymerization. The process is easy to control and will be expected to be used for preparing transparent HIPS.

Key words Radiation-induced polymerization, Prepolymerization, P(St-co-MMA) copolymers, Mechanical strength, Transparency, Chemical structure