

LDPE/PS 互聚物的制备及其发泡行为研究

侯荣杰¹ 倪忠斌¹ 曾 佳² 朱相苗¹ 东为富¹ 陈明清^{1*}

(1.江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122;2.无锡会通轻质材料股份有限公司,无锡 214028)

摘 要 采用溶胀悬浮聚合法制备低密度聚乙烯/聚苯乙烯(LDPE/PS)互聚物,研究了苯乙烯(St)溶胀 LDPE 的条件以及聚合温度、引发剂过氧化苯甲酰(BPO)含量、聚合时间对 LDPE/PS 互聚物的影响。结果表明:St 溶胀 LDPE 的最佳条件为温度 40℃、溶胀时间 150min;在聚合温度 90℃、聚合时间 9h、引发剂 BPO 质量分数为 1%条件下,St 转化率高达 90%。全反射傅里叶变换红外光谱分析证明 LDPE/PS 互聚物中含有低密度聚乙烯接枝聚苯乙烯(LDPE-g-PS)共聚物,其质量分数为 1.21%;扫描电子显微镜分析表明 PS 以不规则的颗粒状分布在 LDPE 基体中。LDPE/PS 互聚物用超临界 CO₂ 发泡,在发泡压力 2.5MPa、发泡温度 120℃条件下,互聚物具有良好的发泡能力。

关键词 溶胀悬浮聚合,LDPE/PS 互聚物,相容性,发泡

Preparation and foaming behavior of LDPE/PS interpolymer

Hou Rongjie¹ Ni Zhongbin¹ Zeng Jia² Zhu Xiangmiao¹ Dong Weifu¹ Chen Mingqing¹

(1.School of Chemical and Material Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Wuxi Hi-Tec Environmental Material Co.,Ltd.,Wuxi 214028)

Abstract A method to prepare low-density polyethylene (LDPE)/polystyrene (PS) interpolymer by swelling suspension polymerization was developed. The swelling details, polymerization temperature, polymerization time, initiator concentration were investigated. The results showed that the optimal swelling conditions were 40℃, 150min, monomer conversion was up to 90% under the optimum polymerization temperature, initiator BPO content and polymerization time were 90℃, 1% and 9 h, respectively. FT-IR analysis confirmed that a small amount of LDPE-g-PS was existed in the LDPE/PS interpolymer, the content of LDPE-g-PS was about 1.21%. Scanning electron microscopy revealed that PS was mainly distributed in LDPE matrix with irregular granular. Using the supercritical carbon dioxide to foam LDPE/PS interpolymer, the result indicated that LDPE/PS interpolymer had good foaming capacity at foaming pressure of 2.5MPa and foaming temperature of 120℃.

Key words swelling suspension polymerization, LDPE/PS interpolymer, compatibility, foaming

发泡聚乙烯(EPE)和发泡聚苯乙烯(EPS)是用量最大的发泡产品,广泛应用于仪表仪器、电子电器、家用电气、工艺品及其他易损坏的贵重产品的防震包装^[1-5]。EPS 硬度较大、易碎、拉伸强度低,产品之间的粘结性能差^[6-7];而 EPE 具有质轻、保温、隔热、缓冲隔震性能优异等特点,同时还具有优异的回弹性和减震性,良好的粘结性能、成型加工性能及易于回收等优点,但 EPE 强度较低,与 EPS 相比具有模制成型较难且价格高等缺点^[1,6,8]。制备融合 EPS 和 EPE 优点的 PE/PS 复合型发泡材料是研究的热点。由于 PS、PE 结构上的差异,相界面的作用力弱,无法由 PS、PE 树脂直接制备性能较好的复合型发泡材料。因此,近年来国内外的一些公司和研究

者提出了用聚烯烃和乙烯基芳烃单体互聚物树脂颗粒发泡制备复合型发泡材料的方法^[6,8-11]。

以未交联聚乙烯(PE)为基体,乙烯基芳烃单体苯乙烯(St)为第二组分,采用溶胀悬浮聚合法形成互穿网络结构^[9-10,12],得到互聚物树脂颗粒。该方法具有反应条件温和、工艺设备简单、环境友好等特点^[13]。互穿网络结构可以有效提高两者的相容性^[14],又能在发泡过程中使互聚物熔体具有一定的粘弹性。发泡后聚苯乙烯(PS)主要分布在粒子内部,对发泡粒子起支撑作用;PE 赋予发泡材料优异的粘结性能^[11,15],从而可制备出性能优良的发泡制品。

本研究采用溶胀悬浮聚合法制备低密度聚乙烯

基金项目:“十二五”支撑计划课题(2015BAD16B06-2)

作者简介:侯荣杰(1993-),男,硕士,主要从事高分子材料加工成型研究。

联系人:陈明清(1962-),男,教授,从事高分子合成与加工研究工作。

(LDPE)/PS 互聚物,对反应条件进行研究,加入水相阻聚剂抑制 St 单体在 LDPE 粒子表面发生聚合,通过扫描电子显微镜表征 PS 在 LDPE 基体中的分布。同时研究不同温度条件下 LDPE/PS 互聚物的发泡行为,观察泡孔形态与孔径,以得到性能优良的发泡制品,满足包装制品的使用要求。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

St,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;LDPE(牌号 SP3010,熔融指数 1.2g/10min),日本普瑞曼聚合物株式会社;过氧化苯甲酰(BPO,重结晶提纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚甲基蓝,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA,聚合度 1750±50,醇解度 88%),国药集团化学试剂有限公司;磷酸钙(TCP),上海易蒙斯化工科技有限公司;二甲苯、甲醇、无水乙醇、四氢呋喃(THF),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。

电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030A 型),无锡建仪实验器材有限公司;全反射傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国赛默飞世尔科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;电子分析天平(JB/T 5374—1991 型),奥豪斯仪器(常州)有限公司;高效液相色谱仪,美国沃特世科技有限公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC-8000 型),美国 PE 公司。

1.2 溶胀比的测定

溶胀比测定原理:准确称取一定量 LDPE 粒子浸入 St 溶液中,在不同温度条件下(30℃、40℃、50℃、60℃)搅拌一定时间,每隔 30min 取样,用滤纸迅速擦去 LDPE 粒子表面残留的 St 单体,置于电子分析天平称重,溶胀比计算方法见式(1):

$$ER = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,ER 为粒子的溶胀比,%; w_1 为溶胀后粒子的质量,g; w_0 为溶胀前粒子的质量,g。

1.3 LDPE/PS 互聚物的制备

将 St、引发剂 BPO、LDPE 粒子按照一定比例依次加入 250mL 烧瓶中加热搅拌,LDPE 粒子溶胀后再加入水、质量分数 8% 的 PVA(6.0g)、TCP(0.05g),水相阻聚剂亚甲基蓝 0.001g,加快搅拌速度,升高至设定温度,反应一段时间后,停止反应。用乙醇洗涤数次以除去残留的 St 单体;用稀 HCl 洗涤 LDPE 粒子,除去其表面的 TCP,水洗、过滤,

放入 60℃ 烘箱中干燥 24h,得到 LDPE/PS 互聚物树脂颗粒。

1.4 发泡 LDPE/PS 互聚物的制备

在发泡压力 2.5MPa、不同温度条件下对 LDPE/PS 互聚物树脂颗粒进行超临界二氧化碳发泡,得到发泡 LDPE/PS 互聚物。

1.5 测试与表征

采用扫描电子显微镜表征发泡 LDPE/PS 互聚物的泡孔形态,用 Image-Pro Plus 软件测量泡孔直径。按照 GB/T 13022—1991 测试发泡 LDPE/PS 互聚物的拉伸强度、断裂伸长率;按照 GB/T 8813—2008 测试发泡 LDPE/PS 互聚物的压缩强度。采用全反射傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪进行微观结构以及熔点和结晶温度分析。

2 结果与讨论

2.1 溶胀条件的确定

在不同温度、时间条件下 St 溶胀 LDPE 的溶胀曲线图见图 1。由图可见:溶胀温度较低时,溶入的 St 单体量较少,在 90min 左右已达到溶胀平衡;当温度较高时,St 单体溶入量大,使溶胀比增加。在进行溶胀实验的同时,用甲醇检测是否有 St 自聚物生成^[16],发现温度为 50℃ 时,有沉淀生成,表明 St 已经自聚。因此确定 St 溶胀 LDPE 的最佳条件为温度 40℃、溶胀时间 150min。

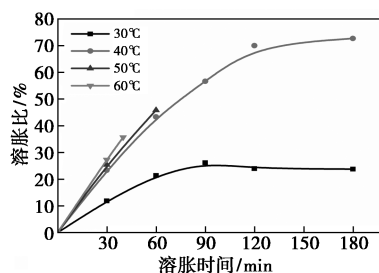


图 1 在不同温度、时间条件下 St 溶胀 LDPE 的溶胀曲线图

2.2 聚合温度和聚合时间对 LDPE/PS 互聚物的影响

图 2 为聚合温度和聚合时间对 LDPE/PS 互聚物的影响。从图 2(a)可以看出:随着聚合温度的升高,St 转化率(即 St 在 LDPE 基体中的含量,均用转化率表示)呈现先上升后下降的趋势,在 90℃ 时达到最大,转化率为 70.12%。这是因为 LDPE 分子链中存在大量的短支链和长支链,结晶度较低,随着聚合温度的升高,分子链运动能力提高,为 St 扩散提供了更多的自由体积,因此 St 单体扩散速率提

高,单体转化率增加^[15];而当聚合温度高于 90℃时,引发剂 BPO 的半衰期缩短,部分自由基来不及与单体反应形成单体自由基就发生双基终止反应,故 St 转化率下降。因此确定最佳聚合温度为 90℃。从图 2(b)可知,聚合温度为 90℃时,St 的扩散速率快,随着聚合时间的延长,LDPE 中的 St 含量逐渐增加,导致 St 转化率急剧增加,聚合时间为 9h 时 St 转化率达到最高,为 90.12%。

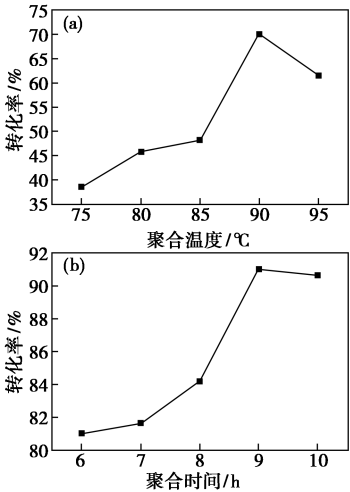


图 2 聚合温度和聚合时间对 LDPE/PS 互聚物的影响
[(a)聚合温度;(b)聚合时间]

2.3 引发剂 BPO 用量对 LDPE/PS 互聚物的影响

BPO 用量对 LDPE/PS 互聚物相对分子质量及其分布、转化率的影响如表 1 所示。从表看出,随着 BPO 用量的增加,St 单体转化率呈先上升后基本保持不变的趋势。因为随着 BPO 用量的增加,BPO 和 St 都会扩散进入 LDPE 中,引发剂 BPO 分解产生自由基,引发单体形成聚合物,使得转化率提高,在 BPO 用量为 1%(wt,质量分数,下同)St 单体转化率最高。因此引发剂 BPO 用量选择 1%。

表 1 BPO 用量对 LDPE/PS 互聚物相对分子质量及其分布、转化率的影响

$w(\text{BPO})/\%$	$M_n/\times 10^4$	$M_w/\times 10^4$	PDI	转化率/%
0.3	7.4	16.6	2.25	34.75
0.5	5.3	13.7	2.56	52.60
1.0	3.4	9.6	2.85	88.50
1.5	2.3	5.7	2.46	88.44
2.0	1.8	4.2	2.35	88.34

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量;PDI 为聚合物分散性指数。

2.4 FT-IR 分析

图 3 为 LDPE 及 LDPE/PS 互聚物索氏提取去除 PS 均聚物后的 FT-IR 谱图。从图可以看出:LDPE/PS 互聚物经过二甲苯索氏提取 48h 后在

1495 cm^{-1} 、755 cm^{-1} 、700 cm^{-1} 处出现了属于苯环上 C—H 的振动峰;1603 cm^{-1} 处为 C=C 的伸缩振动峰,在 1030 cm^{-1} 处出现的弱峰为苯环内氢原子的内弯曲振动峰,这些振动峰表明存在低密度聚乙烯接枝聚苯乙烯(LDPE-g-PS)共聚物。用 1495 cm^{-1} 和 1463 cm^{-1} 处的特征峰分别表示 PS 和 LDPE,用 1495 cm^{-1} 和 1463 cm^{-1} 处的峰面积比(A_1/A_2)表示 LDPE-g-PS 的含量^[15,17]。通过计算求出 $A_1/A_2 = 1.21\%$,即 LDPE-g-PS 在 LDPE/PS 互聚物中的质量分数为 1.21%,这说明在 St 溶胀 LDPE 粒子并聚合的过程中,在 PE 分子链上产生了极少的活性位点,从而生成了 LDPE-g-PS。

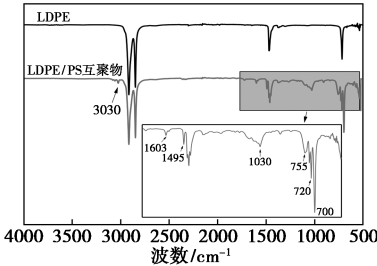


图 3 LDPE 及 LDPE/PS 互聚物的 FT-IR 谱图

2.5 SEM 分析

THF 刻蚀前后的 LDPE/PS 互聚物 SEM 图见图 4。LDPE/PS 互聚物的未刻蚀截面图见图 4(a)、图 4(a1)。由图看出,未刻蚀截面出现白色 PS 粒子且主要分布在 LDPE 基体中,断裂面变模糊,表明

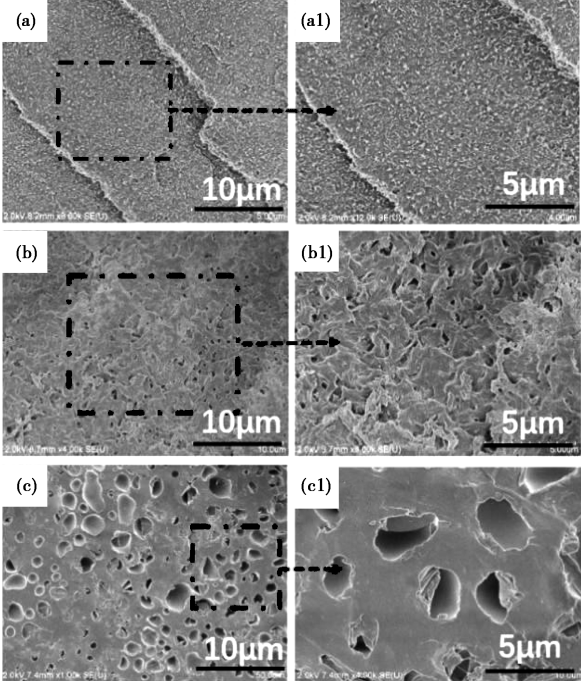


图 4 THF 刻蚀前后的 LDPE/PS 互聚物 SEM 图
[(a)未刻蚀截面图;(a1)放大 8000 倍的未刻蚀截面图;
(b)刻蚀截面图;(b1)放大 8000 倍的刻蚀截面图;
(c)刻蚀表面图;(c1)放大 8000 倍的刻蚀表面图]

LDPE 相与 PS 相相容性较好。这归因于制备 LDPE/PS 互聚物过程中生成的 LDPE-g-PS 提高了 LDPE 与 PS 相界面处的作用力,稳定了分散相的尺寸,因此使 2 种聚合物的相容性得到提高。THF 刻蚀的 LDPE/PS 互聚物截面图见图 4(b)、图 4(b1),图中的空洞为刻蚀掉的 PS。从图可以看出,PS 分布在 LDPE 基体,呈现半互穿网络结构,半互穿网络的形成会进一步提高 LDPE 相与 PS 相之间的相容性。图 4(c)、图 4(c1)为 LDPE/PS 互聚物的表面刻蚀图。由图可知,在 St 聚合过程中,部分 St 在 PE 表面发生聚合,从而形成图 4(c)中的形状。文献[15,17-18]报道,St 能够从 LDPE 粒子表面向中心处扩散,但受到 LDPE 晶区的阻碍,从外向内扩散时存在浓度梯度,且越往中心扩散所受的阻力也越大,导致 PS 形状不规则。因此,St 在 LDPE 基体中发生溶胀悬浮聚合时,部分 St 在 LDPE 粒子表面或者部分插入粒子内部形成 PS,St 主要在 LDPE 粒子内部形成无规则形状的 PS。

2.6 DSC 分析

LDPE 及 LDPE/PS 互聚物的 DSC 曲线图见图 5。从一次升温曲线图[见图 5(a)]可以看出,PS 的玻璃化转变温度(T_g)为 80.2℃,LDPE 的熔点为 111.19℃。而在二次升温曲线图中只出现了 1 个峰[见图 5(c)],这是因为 PS 的 T_g 与 LDPE 的熔点相近,从而在 2 次升温曲线中呈现较宽的熔程。结合图 5(b)、图 5(c)可知:LDPE 的熔点和结晶温度分别为 111.56℃、99.3℃,LDPE/PS 互聚物的熔点和结晶温度分别为 112℃、100.5℃;与 LDPE 相比,LDPE/PS 互聚物的熔点和结晶温度没有明显变化,表明 St 是在 LDPE 的非晶区聚合形成 PS。

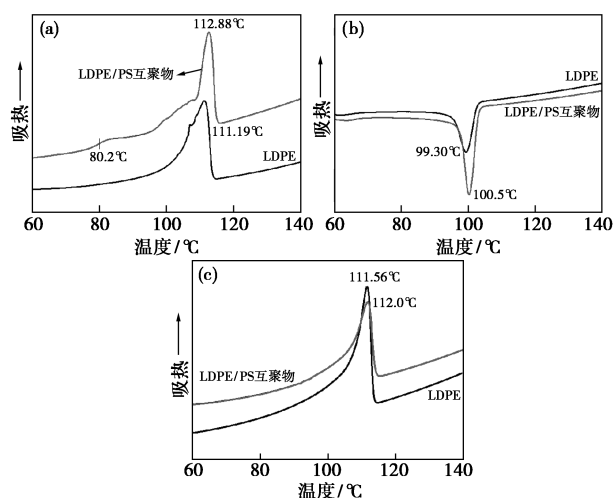


图 5 LDPE 及 LDPE/PS 互聚物的 DSC 曲线图

[(a) 一次升温曲线; (b) 降温曲线; (c) 二次升温曲线]

2.7 发泡行为研究

LDPE/PS 互聚物树脂颗粒及其发泡粒子表观图见图 6。与未发泡树脂颗粒[见图 6(a)]相比,发泡温度 110℃ 时制备的发泡粒子仍然较硬[见图 6(b)],表明发泡未成功。这是因为 LDPE/PS 互聚物树脂颗粒的熔点在 112℃,发泡温度为 110℃ 时树脂颗粒未完全熔化,因此发泡粒子较硬。当发泡温度提高到 120℃ 以上时,互聚物树脂颗粒的熔体黏度下降,但 PS 与 LDPE 形成的半互穿网络结构提高了熔体的粘弹性,从而有利于互聚物树脂颗粒的发泡成型^[19]。

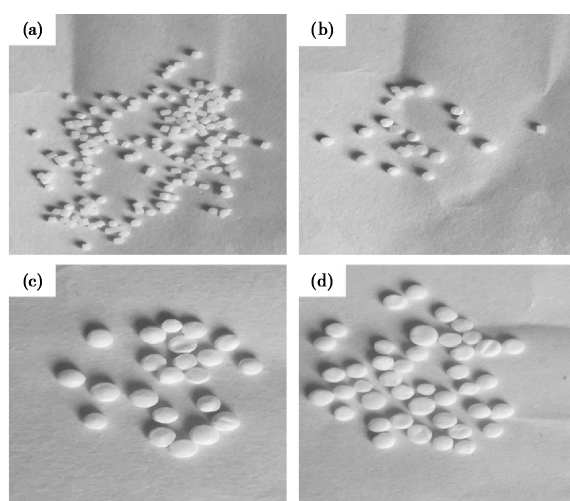


图 6 LDPE/PS 互聚物树脂颗粒及其发泡粒子表观图

[(a) 未发泡; (b) 发泡温度 110℃; (c) 发泡温度 120℃; (d) 发泡温度 150℃]

2.8 发泡聚合物 SEM 分析及泡孔尺寸分布

不同温度条件下发泡 LDPE/PS 互聚物的 SEM 图见图 7。从图可以看出:当发泡温度为 120℃ 时,发泡 LDPE/PS 互聚物的泡孔形态比较好,泡孔分布较均匀,孔壁较厚;当发泡温度升到 150℃ 时,出现并孔、穿孔等现象,而且泡孔分布不均一。这是因为 PE 属于晶体聚合物,当发泡温度大幅度超过其熔点时,熔体黏度急剧下降,对发泡成型极为不利^[20]。

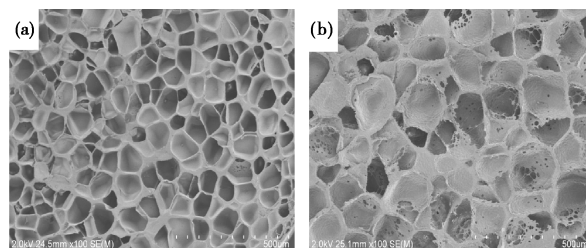


图 7 不同温度条件下发泡 LDPE/PS 互聚物的 SEM 图

[(a) 发泡温度 120℃; (b) 发泡温度 150℃]

采用 Image-Pro Plus 软件测量发泡 LDPE/PS

互聚物的泡孔尺寸,并使用 Origin 软件对泡孔尺寸进行统计,得到的泡孔尺寸分布图见图 8。从图可以看出:发泡温度为 120℃ 时,发泡 LDPE/PS 互聚物泡孔直径为 $(225 \pm 25) \mu\text{m}$,泡孔密度为 2.27×10^6 个/ cm^3 ;发泡温度升到 150℃,发泡 LDPE/PS 互聚物泡孔直径为 $(275 \pm 25) \mu\text{m}$,泡孔密度为 1.08×10^6 个/ cm^3 。

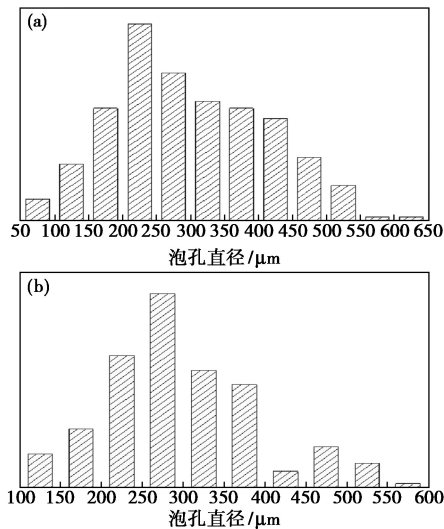


图 8 不同温度条件下发泡 LDPE/PS 互聚物泡孔尺寸分布图

[(a)发泡温度 120℃;(b)发泡温度 150℃]

EPE、EPS 及发泡 LDPE/PS 互聚物(发泡温度 120℃)的力学性能如表 2 所示。从表可知,发泡 LDPE/PS 互聚物兼具 EPE、EPS 的优点,发泡温度为 120℃ 时具有较好的成孔能力。

表 2 EPE、EPS 及发泡 LDPE/PS 互聚物的力学性能

项目	EPE18P	发泡 LDPE/PS 互聚物	EPS18P
拉伸强度/kPa	320.32	365.54	400.25
断裂伸长率/%	62.21	55.28	35.30
压缩强度/kPa			
应变 10%	53.08	40.82	15.42
应变 25%	89.25	65.25	37.25
应变 50%	163.24	128.27	75.25
应变 75%	378.92	277.91	135.54
收缩率/%	3.40	2.60	0.40

3 结论

(1) St 溶胀 LDPE 的最佳条件为温度 40℃,溶胀时间 150min。

(2) 在聚合温度 90℃、引发剂 BPO 用量为 1%、聚合时间为 9h 条件下,St 转化率最高。LDPE/PS 互聚物中含质量分数 1.21% 的 LDPE-g-PS。PS 主要分布在 LDPE 基体中,呈现半互穿网络结构。

(3) LDPE/PS 互聚物树脂颗粒具有较好的成孔性能,在发泡压力 2.5MPa、发泡温度 120℃ 条件下,可制备泡孔直径为 $(225 \pm 25) \mu\text{m}$,泡孔密度为 2.27×10^6 个/ cm^3 的发泡材料,发泡 LDPE/PS 互聚物兼具 EPE、EPS 的优点。

参考文献

- [1] 刘本刚,赵哲晗,何路东.不同高密度聚乙烯发泡体系的挤出发泡行为研究[J].中国塑料,2011,25(3):70-74.
- [2] Guo P,Xu Y,Lu M.Expanded linear low-density polyethylene beads:fabrication, melt strength, and foam morphology[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2016,55(29): 8104-8113.
- [3] 邓小波,于广和.绝热用模塑聚苯乙烯泡沫塑料燃烧特点分析[J].化工新型材料,2013,41(11):183-184.
- [4] 林增祥,张华集,张雯.POE 增韧改性 LDPE 高发泡弹性材料的研究[J].化工新型材料,2010,38(5):82-84.
- [5] 张求慧.新型木塑复合材料研究进展[J].化工新型材料,2014, 42(2):6-8.
- [6] 温时宝,罗方向,赵文婷.EPO 泡沫塑料及其应用[J].塑料包装,2010,20(3):31-33.
- [7] 刘本刚,刘燕,杜中杰.PS/PLA 共混物的相态结构及其发泡行为研究[J].中国塑料,2015,29(4):36-41.
- [8] 温时宝.EPO 泡沫的静态压缩性能及其与 EPS 和 EPE 泡沫的比较[J].包装工程,2010,31(19):10-12.
- [9] S·M·克鲁平斯基.互聚物树脂颗粒:中国,200480040866.X [P].2007-01-31.
- [10] Krupinski S M.Interpolymer resin particles:US,7906589[P]. 2011-03-15.
- [11] 方婷.ARCCEL® 发泡塑料缓冲包装材料新成员[J].印刷技术, 2014,3(6):45-46.
- [12] Lee S T.Study of PP/PS interpolymer foam rod extrusion; surface and cell wall quality[J].Journal of Cellular Plastics, 2010,46(4):321-331.
- [13] 宫峰,谷庆风,何培新.悬浮溶胀法制备 CPE-g-GMA 接枝共聚物[J].高分子材料科学与工程,2009,26(7):16-22.
- [14] Lin W,Biegler L T,Jacobson A M.Kinetic modeling of semi-interpenetrating polymer network (SIPN) process-a comprehensive study on the case of polyethylene/polystyrene semi-I IPN[J].Macromolecular Theory and Simulations,2011,20 (2):146-165.
- [15] Huang C,Tan Y,Guo Z.Diffusion and polymerization behavior of styrene in polyethylene pellets of different molecular structures[J].Chemical Journal of Chinese Universities, 2018,39(3):558-565.
- [16] 徐建平,刘春林,龚方红.LLDPE 反应挤出接枝苯乙烯的研究[J].合成树脂及塑料,2000,17(2):10-13.
- [17] 陈放,姚雪容,郭朝.苯乙烯对高密度聚乙烯的扩散聚合行为研究[J].高分子学报,2016,12(12):1717-1723.
- [18] Chen F,Guo Z X,Yu J.Polymerization kinetics of styrene in isotactic polypropylene pellets and evolution of phase morphology during polymerization[J].J Appl Polym Sci,2016, 133(37):43934.
- [19] 谢慧芳,张琳,马卫华.PS 及其共混复合体系超临界 CO₂ 发泡行为研究[J].工程塑料应用,2014,42(1):44-50.
- [20] 信春玲,何亚东,李庆春.影响聚丙烯发泡倍率和泡孔结构的主要工艺参数研究[J].塑料,2008,37(2):1-7.

收稿日期:2018-05-21

修稿日期:2019-07-03