

聚苯乙烯的机械性能与耐热性改性研究进展

李佩华^{1,2,3}, 胡 涛^{1,2,3}, 罗晶瑾³, 龚兴厚^{1,2,3}, 吴崇刚^{1,2,3*}

(1. 湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068; 2. 绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心, 武汉 430068; 3. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 武汉 430068)

摘要:系统地评述了不同方法改性聚苯乙烯(PS)的机械性能与耐热性,包括(未官能化、官能化)无机填料直接填充或在聚合过程中原位填充改性;(未改性、改性)聚合物直接共混或在聚合过程中原位共混改性;离子交联、互穿聚合物交联网络、共价交联改性;从单体出发采用无规、接枝或嵌段共聚改性;以及同时使用两种方法的耦合改性(如共混-填充、共聚-共混、共聚-填充、离子交联-共混、离子交联-填充)等。在此基础上,对各种改性方法的优缺点进行了比较与讨论。

关键词:聚苯乙烯;机械性能;耐热性;改性;进展

引言

1839 年德国人从天然树脂中提取出了聚苯乙烯(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。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,在包装、电子、建筑、汽车、家电、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与塑料品种。然而,PS 性脆、冲击强度不高,热变形温度(70℃~98℃)相对较低;若能克服这些缺点,将使 PS 性能得到明显改善,从而进一步拓宽其应用领域。文献中报道的 PS 现有改性方法很多,本文将对其进行系统评述。

1 填充改性

为了快速有效地改善 PS 的耐热性,人们往往在不影响 PS 机械性能的前提下填充入适量的无机填料;若无机填料在 PS 基体中分散较好,在一定程度上能改善其机械性能。文献中报道的 PS 填充改性方法主要包括:(1)无机填料直接填充改性;(2)无机填料在苯乙烯(St)聚合过程中原位填充改性。

1.1 无机填料直接填充改性聚苯乙烯

按照混合介质进行分类,无机填料直接填充改性 PS 的方法可以分为本体混合法与溶剂混合法。前者是指将 PS 与无机填料在开炼机、密炼机或挤出机中进行均匀的熔融分散混合,此方法简单、易操作,广泛地应用于工业生产中;后者是先将 PS 溶解在某种良溶剂中,再加入无机填料,使其在 PS 溶液中均匀分散,待将溶剂蒸干后得到改性 PS,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。

按照无机填料的改性状态进行分类,无机填料直接填充改性 PS 的方法可以分为未改性无机填料填充法与改性无机填料填充法。前者是将未改性的无机填料直接填充入 PS 基体中,其中无机盐类、氧化物

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.004
收稿: 2017-12-21;修回:2018-03-29;
基金项目: 人社部留学人员科技活动项目择优资助基金(人社厅函[2013]277 号),湖北省自然科学基金(2014CFA094),湖北工业大学海外高层次人才科研启动基金(湖工大科[2005]2 号);
作者简介: 李佩华(1994-),女,硕士研究生,主要从事聚合物的离子交联改性研究。E-mail: lphmeme@163.com;
*** 通讯联系人:** 吴崇刚(1974-),男,教授/博士,主要研究领域为离子交联型聚合物及其衍生功能与高性能材料。E-mail: cgwu@mail.hbut.edu.cn.

类填料研究最多,此外还有碳纳米管、石墨等。人们多采用本体混合法进行实验。有研究者^[1]将纳米碳酸钙(nano-CaCO_3)与 PS 在双螺杆挤出机中熔融混合得到 PS/ nano-CaCO_3 复合材料;结果表明,由于 nano-CaCO_3 在 PS 基体中发生团聚,该材料的拉伸强度与冲击强度较 PS 均有降低。另有研究者^[2]采用纳米莫来石(NM)通过本体混合法对 PS 进行填充,得到 PS/NM 复合材料;当 NM 含量为 2.5%(wt)适中值时,该复合材料的机械性能最好,且维卡软化点温度提高了 10°C 。再如,Zhou 等^[3]分别将二硫化钼(MoS_2)与石墨烯片(GNS)经本体混合法填充 PS;热重分析(TGA)结果显示,当 MoS_2 与 GNS 含量均为 3%(wt)适中值时,对 PS 耐热性改性效果最好,且 MoS_2 强于 GNS。此外,也有研究者采用溶剂混合法进行研究,如图 1 所示^[4],分别将多壁碳纳米管(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;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 。同样,采用溶剂混合法分别将二氧化硅(SiO_2)^[5]、氧化石墨烯(GO)^[6]及膨胀石墨(EG)^[7,8]与 PS 复合;对比可得,EG 较 SiO_2 、GO 对 PS 改性效果更好,使复合材料的耐热性与拉伸强度均提高,而 SiO_2 与 GO 仅使复合材料的耐热性略有增加。由上述可以得出,未改性无机填料直接填充改性 PS 的效果主要受无机填料种类、含量及填充方法影响。

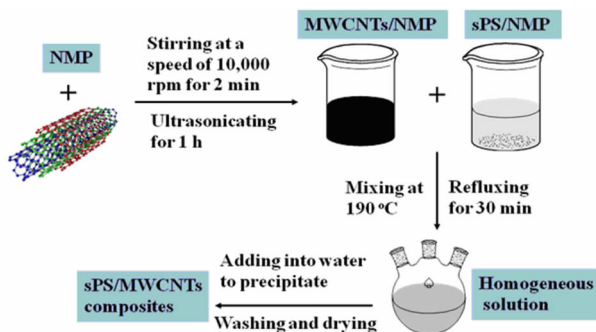


图 1 溶液填充法制备间规聚苯乙烯(sPS)/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料过程示意图

Figure 1 Schematic illustration of the preparation process of syndiotactic polystyrene (sPS)/multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) composites by a solution filling method

由于未改性无机填料在 PS 基体中的分散性较差,人们开始对无机填料进行表面改性,使其与 PS 的相互作用增强以达到较好的分散效果。研究者通过钛酸酯偶联剂分别对碳化硅晶须(SiC_w)^[9]、碳化硅颗粒(SiC_p)^[10]进行表面官能化,再将 PS 分别与 SiC_w 、 SiC_p 均匀混合然后模压成型而得到复合材料;由于改性后 SiC_w 与 SiC_p 表面钛酸酯偶联剂分子中不饱和的 $\text{C}=\text{O}$ 双键与 PS 分子链发生缠绕形成柔性界面层,使 PS 与 SiC_w 、 SiC_p 能有效复合,因此材料机械性能与耐热性均得到提高。同样,采用钛酸酯偶联剂改性纳米氧化铝($\text{nano-Al}_2\text{O}_3$)^[11]再与 PS 熔融复合,亦使 $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 在 PS 基体中分散性提高,从而导致 PS 冲击强度提高。硅烷偶联剂也是一种常用偶联剂, Ma 等^[12]采用硅烷偶联剂改性纳米氧化锌(nano-ZnO),然后将改性 nano-ZnO 与 PS 熔融混合得到 PS/ nano-ZnO 复合材料,其弯曲弹性模量及玻璃化转变温度(T_g)都明显增加。此外,亦可采用其它有机化合物官能化无机填料,提高其在 PS 基体中的分散性。例如,经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性后的氮化铝(AlN)与 PS 混合热压得到 PS/ AlN 复合材料^[13];其热稳定性随 AlN 含量的增加而增加,拉伸强度在 AlN 含量为 5%(wt)时达到最高值。再如,有研究者^[14]采用二苯基氯化磷(DPP-Cl)与胺化多壁碳纳米管(A-MWCNT)反应得到 DPPA-MWCNT,再与 PS 熔融混合得到 PS/DPPA-MWCNT 复合材料;由于 DPPA-MWCNT 在 PS 基体中的分散效果较好,该复合材料的耐热性与拉伸强度明显高于纯 PS。此外,Zhou 等^[15]将单层石墨烯(rGO)与七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)混合生成羟基氧化铁/单层石墨烯混合物($\alpha\text{-FeOOH/rGO}$)再通过溶剂混合法与 PS 复合;当 $\alpha\text{-FeOOH/rGO}$ 含量为 2%(wt)时,该复合材料的 T_{id} 较纯 PS 提高了约 20°C 。由上述可以得出,

改性无机填料直接填充改性 PS 的效果主要与无机填料表面改性方法、种类、含量及填充方法有关。

按照填充改性的加料方式进行分类,无机填料填充改性 PS 的方法可以分为一步法与两(或多)步法。以上研究报道均为一步法,但也有一些研究者采用两步法,最典型的方法为将改性无机填料与 PS 溶液混合制备出 PS 母料,再将其与 PS 熔融共混得到复合材料。例如,Zhou 等^[16]利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)表面改性 MoS_2 得到 CTAB- MoS_2 ,并通过溶剂混合法使其与 PS 均匀混合制成母料,再将母料与 PS 熔融混合而得到 PS/CTAB- MoS_2 复合材料;经 TGA 检测表明,CTAB- MoS_2 含量为 3%(wt)时,其 T_{id} 提高了 $43^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。还有研究者^[17]分别采用印度胶(GG)、鼠李糖脂(Rhl)及脂肽(Sur)通过超声的方式对硫酸钙(CaSO_4)进行表面改性得到 GG-g- CaSO_4 、Rhl-g- CaSO_4 及 Sur-g- CaSO_4 ,将其与 PS 通过溶剂混合法制得三种母料,并使用不同用量的母料与 PS 在双螺杆挤出机中熔融混合而得到不同改性、不同含量的 CaSO_4 填充 PS 复合材料;结果表明,经表面改性的 CaSO_4 在 PS 基体中的分散性均较好,其中 Sur-g- CaSO_4 最好,当其含量为 3%(wt)的适中值时,复合材料的 T_g 达到 114°C ,且热分解稳定性、机械性能均有所提高。

综上所述,改性无机填料能在 PS 基体中较好分散,但不能表明改性无机填料较未改性无机填料对 PS 机械性能与耐热性的改性效果更好。故人们进行了对比研究,Pereira 等^[18]分别采用[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯(PCBM)与 C_{60} 通过本体混合法填充 PS 而得到 PS/PCBM 与 PS/ C_{60} 复合材料;TGA 测试得出,PCBM 较 C_{60} 能更好地提高 PS 的热分解稳定性与热氧化稳定性。Espejo 等^[19]分别采用单壁碳纳米管(SWCNT)、离子液体改性单壁碳纳米管(SWCNTm)与 PS 熔融混合而得到复合材料;经检测发现,两种纳米复合材料较纯 PS 均能长时间地保持较高的动态储能模量(G'),但 PS/SWCNTm 保持时间最长,为纯 PS 的 28 倍,这表明 SWCNTm 与 PS 的界面相容性更强,从而使其性能更稳定。Qiu 等^[6]合成了有机磷低聚物(PMPPD)对 GO 改性而得到官能化氧化石墨烯(FGO),再通过溶剂混合法分别将 GO、FGO 与 PS 复合而得到 PS/GO、PS/FGO 纳米复合材料;PS/5%(wt) GO 较纯 PS 耐热性提高不明显,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(T_{max})提高了 25°C 。这似乎证明了,改性无机填料较未改性无机填料能更好地改善 PS 的机械性能与耐热性。

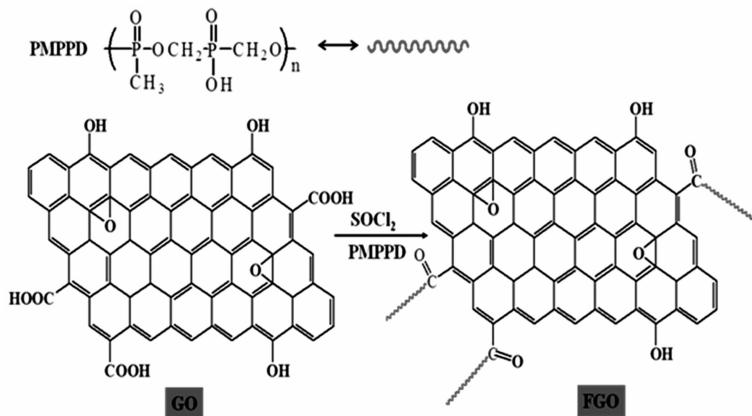


图 2 有机磷低聚物(PMPPD)功能化氧化石墨烯(GO)的制备示意图^[6]

Figure 2 Schematic illustration of the preparation of a graphene oxide (GO) functionalized by organophosphorus oligomer (PMPPD)^[6]

1.2 无机填料原位填充改性聚苯乙烯

无机填料原位填充改性 PS 是指 St 在无机填料表面进行聚合而得到复合材料,使 PS 链段对无机填料的阻隔性增强,从而导致无机填料在 PS 基体中的分散效果更好。Xiao 等^[20]分别通过原位填充法与本体混合法得到两种 PS/EG 复合材料;TGA 结果显示,原位填充法得到的 EG/PS 复合材料较本体混合法得到的 EG/PS 复合材料热分解稳定性更强。对比可以看出,无机填料原位填充较直接填充改性 PS 效果

更好。

按照无机填料的改性状态进行分类,无机填料原位填充改性 PS 的方法亦可以分为未改性无机填料填充法与改性无机填料填充法。前者,人们采用未改性无机填料原位填充 PS 以改善其机械性能与耐热性。研究者^[21~23]通过不同聚合方法将未改性无机填料原位填充入 PS。例如,刘才林等^[22]将稳定单分散胶态纳米银(nano-Ag)与 St 混合,通过正相微乳液聚合制备 PS/nano-Ag 复合材料;结果显示,该复合材料热分解稳定性很好。还有研究者^[23]采用带正电硅溶胶与 St 通过无皂乳液聚合而得到 PS/SiO₂ 核壳纳米复合粒子;当 SiO₂ 含量为 10%(wt)时,该复合粒子的热分解稳定性较纯 PS 有较大提高。不同聚合方法对无机填料在 PS 基体中的分散性有一定影响,但无机填料种类影响更大。有研究表明^[24~26],稀土、粘土类无机填料能与 PS 链段产生部分配位、交联,从而使无机填料与 PS 基体间相互作用进一步增强。例如,不同种类烷氧基钛^[25]与 St 原位聚合得到而复合材料;由于 PS 链段中苯环电子与钛离子能产生配位,柔性烷氧基又能使 PS 链段在低温下保持活性,导致复合材料的冲击强度提高;其中,三异丁氧基钛的链长较适当、不易缔合,因此改性效果最好。粘土^[26]亦可通过与 St 原位聚合得到 PS/粘土纳米复合材料;由于黏土的作用出现羟化边缘硅酸盐层交联,其 G' 与 T_g 均较纯 PS 显著提高。

由于未改性无机填料能与 PS 链段能产部分配位、交联,从而使原位填充法制备出的复合材料性能进一步改善;若是采用改性无机填料原位填充 PS,改性效果可能会更好。人们将改性无机填料原位填充入 PS 基体中,其中氧化物类、碳纳米管/石墨及粘土类研究较多。研究报道^[27],采用钛酸酯偶联剂对纳米二氧化钛(nano-TiO₂)进行改性以增强 nano-TiO₂ 的亲油性,并与 St 原位聚合制得 PS/nano-TiO₂ 复合材料;结果显示,当 nano-TiO₂ 含量仅为 0.4%(wt)时,PS 的拉伸强度提高了 23%。还有研究者^[28]将马来酸单十八酯改性后的纳米四氧化三铁(nano-Fe₃O₄)与 St 原位聚合得到 PS/nano-Fe₃O₄ 复合材料;由于改性 nano-Fe₃O₄ 在 PS 中分散较好,复合材料较纯 PS 的热分解稳定性明显提高。此外,亦有报道桥接有不同长度脂肪链段的多面体低聚倍半硅氧烷(POSSs)^[29]通过原位聚合得到 PS/POSSs 复合材料;经检测得到,该复合材料的热分解稳定性较纯 PS、未桥接脂肪链段的 PS/POSS 复合材料明显提高,且桥接脂肪链段越长耐热性越好。

人们同样对碳纳米管、石墨等进行表面改性,并与 St 原位聚合得到复合材料。其中,Hatui 等^[30]以羧酸改性的多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)与 EG 为填料与 St 通过原位聚合制得 PS/EG/MWCNTs-COOH 复合材料;由于羧酸基团作用,两种填料能在 PS 基体中分散较好,从而使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的 T_g 提高了 10℃、热分解温度提高了 40℃。同样采用原位填充法将改性 GO^[31,32]与 PS 复合,该复合材料的 T_g 与 G' 较纯 PS 都有一定提升,这是由于改性 GO 与 PS 链段间的界面相互作用增强所导致的。Zheng 等^[33]利用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与三聚氰胺(MEL)同时对炭黑(CB)改性得到改性炭黑(MCB),并与 St 原位悬浮聚合得到 PS/MCB 复合材料;由于 MCB 对于聚合反应的抑制作用减弱,且在 PS 基体中有较好的分散性,导致 PS/MCB 的热分解稳定性明显强于 PS/CB 和纯 PS 的热分解稳定性,这也说明 MCB 对改性 PS 的效果优于 CB。

粘土类无机填料如凹凸棒土(ATP)、蒙脱土(MMT),最常用于原位填充制备复合材料。有研究者^[34,35]以不同方式改性的 ATP 与 St 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 基体之间的相互作用变强,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。再如,Fu 等^[36]采用一种含铵阳离子的表面活性剂(VDAC)对 MMT 表面改性得到有机蒙脱土(VDAC-MMT),再与 St 原位聚合得到 PS/VDAC-MMT 复合材料;结果表明,VDAC-MMT 有较强的膨胀能力,能在 St 中形成粘性胶体;该复合材料的热分解稳定性与 G' 较纯 PS 均显著提高。此外,Greesh 等^[35]采用 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯(DMAEM)同时对 ATP 与 MMT 改性(见图 3)得到有机 ATP(OATP)与有机 MMT(OMMT),再与 St 原位聚合得到 PS/OATP、PS/OMMT 纳米复合材料;结果显示,PS/OMMT 的 G' 要高于 PS/OATP,表明 OMMT 对 PS 的改性效果强于 OATP。还有研究者

对其它粘土^[37~40]如水滑石(LDH)、蛭石(VMTs)等进行改性,再与 St 进行原位聚合而得到复合材料。例如,Botan 等^[37]采用共沉淀法制得月桂酸柱撑锌铝 LDH 与 St 原位聚合得到 PS/LDH 复合材料,当 LDH 含量仅为 2%(wt)时,PS 的 T_{id} 提高了 25℃、弯曲强度提高了 58%,且原位填充法得到的 PS/LDH 复合材料改性效果较本体混合法得到的 PS/LDH 复合材料^[38]明显增强。再如,Tang 等^[40]经甲苯改性的 VMTs 与 St 原位聚合得到 PS/VMTs 复合材料,TGA 结果表明,PS/VMTs 复合材料比纯 PS 的热分解稳定性强,且 VMTs 含量越高热分解稳定性越强。

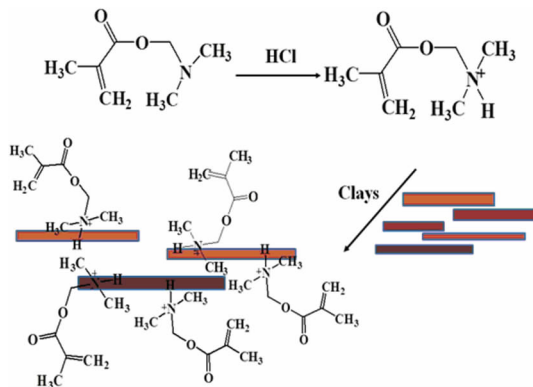


图 3 甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯(DMAEM)有机改性粘土示意图^[35]

Figure 3 Schematic of a clay organomodified by 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEM)^[35]

按照填充改性的加料方式进行分类,无机填料原位填充改性 PS 的方法亦可以分为一步法与两(或多)步法。以上研究报道均为一步法,但也有一些研究者采用两步法,最典型的方法是将无机填料与 St 原位聚合得到母料,再与纯 PS 熔融共混得到复合材料。例如,候桂香等^[41]采用 EG 与 St 原位聚合制备 PS/EG 插层复合物,再将 PS/EG 复合物与 PS 熔融共混而得到复合材料;结果显示,复合材料的耐热性与冲击强度较纯 PS 均有提高,这是由于 EG 与 PS 链段间界面效应增加,使得复合材料冲击断面呈现孔洞式结构或网络结构,有利于产生空穴效应,从而增强分散应力作用导致的。

2 共混改性

PS 的共混改性可以追溯至上世纪 50 年代末;陶氏化学公司将聚丙烯腈(PAN)、聚丁二烯(PB)及 PS 三元熔融共混制成高强度、高抗冲的 PS 品级,即 ABS,同时将 PS 与 PB 二元共混而制得高抗冲聚苯乙烯(HIPS)。尽管 ABS 与 HIPS 的冲击强度均较 PS 显著提高,但其耐热性并未改善;因此,人们目前仍热衷于 PS 的共混改性,以期同时提高其冲击强度与耐热性。文献中报道的共混改性方式涉及聚合物直接共混改性和聚合物在 St 聚合过程中原位共混改性。

2.1 聚合物直接共混改性聚苯乙烯

按照直接共混方式分类,聚合物直接共混改性 PS 的方法可以分为熔融共混法与溶液共混法。前者为将 PS 与聚合物在开炼机、密炼机或挤出机中熔融共混而得到共混物,该方法由于设备操作简单、生产量大广泛地应用于工业生产中;而后者为将 PS 与聚合物溶解在同一良溶剂中均匀共混,待将溶剂蒸干后得到共混物,该方法溶剂消耗大仅适用于实验室研究。

按照用于 PS 共混的聚合物种类分类,聚合物直接共混改性 PS 的方法可以分为弹性体、树脂及纤维改性。首先,PS 由于性脆通常采用弹性体改善其韧性,其中最简单的方法为将弹性体不经过修饰直接与 PS 均匀共混而得到共混物。为了达到良好的增韧效果,弹性体需与 PS 有一定的相容性。例如,唐卫华等^[42]将聚苯弹性体(PSE)与 PS 熔融共混得到 PS/PSE 共混物,由于 PSE 与 PS 相容性良好,当 PSE 含量达到 40%时,PSE 与 PS 形成了连续分布的两相,从而使共混物强度高而且韧性好。再如,Kim 等^[43]

采用氢化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)与 sPS 熔融共混而得到共混物,当 SEBS 中 PS 嵌段的质量分数为 18%(wt)时,SEBS 与 sPS 的界面结合程度较好;当 SEBS 中柔性链段较多时,共混物的冲击强度较高。然而,有些弹性体并不能作为 PS 的有效增韧剂;如赵海南等^[44]将丁苯橡胶(SBR)或顺丁橡胶(BR)与 PS 熔融共混得到共混物,但 PS 与 SBR、BR 熔融共混效果不好且分散不均,不能对 PS 有效增韧,仅有些许改善。研究者期望弹性体能够更好地增韧 PS,故进一步对其进行了改性;改性方法多种多样,其中应用较多的是在弹性体链段上引入 St 链段,以增强弹性体与 PS 基体间的界面相互作用。例如,高光辉等^[45]采用乳液接枝聚合得到不同 PB 含量的聚丁二烯接枝聚苯乙烯(PB-g-PS)共聚物,并通过与 PS 共混而得到共混物;结果表明,粒径约为 300nm、PB/PS 核壳比为 70/30 的橡胶粒子能与 PS 均匀共混,从而使共混物冲击强度达到 124.9J/m,约为纯 PS 冲击强度的 10 倍。还有研究将 SBR^[46]、天然橡胶(NR)^[47]及三元乙丙橡胶(EPDM)^[48]等同样与 St 进行接枝,再对 PS 进行增韧,均达到了较好的效果;随着橡胶链段中 St 接枝率的提高,橡胶与 PS 相容性提高、界面结合牢固,且当橡胶含量达到一定程度时,该相具有引发银纹、吸收冲击能及终止裂纹的作用,使共混物的冲击强度较纯 PS 明显提高。此外,还有研究者通过物理方法改性橡胶;例如,马斐等^[49]采用微波辐射改性过的胶粉与 PS 熔融共混得到共混物,由于微波辐射能使胶粉表面活化,使胶粉与 PS 基体形成良好的界面粘结,提高胶粉与 PS 的相容性,因此提高了 PS 的冲击强度。

此外,其它树脂与 PS 共混,使彼此特性融合,亦可导致共混物性能增强。常见的树脂如聚乙烯(PE)、聚酰胺(PA)等,由于其与 PS 的不相容性,导致共混物性能没有明显改善,需对其进行改性或采用增容剂使共混物相容性提高,以达到增强的目的。由于 PE 链段呈柔性,因此其具有良好的韧性,可用于改善 PS 的冲击强度。例如,邱大健等^[50]采用苯乙烯接枝氯化聚乙烯(CPE-g-St)与 PS 共混,由于 CPE-g-St 与 PS 的界面粘结性好,导致 CPE-g-St 与 PS 相容性好,PS 韧性得到改善。还有研究采用 SEBS 为增容剂对 PS/PE 共混物^[51]与 PS/HDPE 共混物^[52]进行增容,研究结果显示,两种共混物的冲击强度均有提高。PA 由于力学性能、耐热性良好,可用于改善 PS 的机械性能与耐热性。有研究者^[53]选用马来酸酐接枝高抗冲聚苯乙烯(HIPS-g-MA)作为增容剂来提高 PS/PA 共混物的相容性,结果显示,PS/PA 共混物的机械性能明显提高,这是由于 PA 与 HIPS-g-MA 之间的氢键提高了 PS/PA 体系的相容性而导致的。Villarreal 等^[54]则选用了苯乙烯-丙烯酸钠离聚物(S-AA-Na)为增容剂对 PS/PA 共混物进行增容,也达到了相似的效果。除了上述常见聚合物外,还有研究者自制聚合物与 PS 共混改性。例如,汤钧等^[55]采用复合乳液法通过两步法、半连续加料的方式合成出一种核壳结构刚性聚合物微球(C-S),再与 PS 共混得到 PS/C-S 共混物;测试结果显示,当核壳粒子粒径大于 100nm 时,该共混物的冲击强度明显提高,且在核壳粒子含量为 2%(wt)~5%(wt)时达到最佳值;在不影响 PS 透明度的情况下,该共混物的韧性可提高两倍。

最后,纤维作为高分子化合物的一种,也可用于增强 PS。剑麻属于纤维素纤维,其质地坚韧,可作为 PS 的共混改性剂使用,将剑麻洗涤干燥并碾磨成不同尺寸的粉末^[56]与 PS 复合;结果显示,随剑麻含量的增加该复合材料的杨氏模量、拉伸强度及耐热性逐渐提高,且尺寸小的剑麻增强效果较好。还有研究者^[57]通过改变纤维素纤维与 PS 共混时的加工剪切速率进行研究;结果表明,在高剪切速率下,纤维尺寸变小、与 PS 基体接触面积增大、在 PS 基体中分散更好,从而提高该复合材料的机械性能。由上可以看出,纤维的尺寸对该复合材料性能有较大影响,为进一步提高纤维在 PS 中的分散性,可对纤维进行表面处理。例如,Nair 等^[58]采用苯甲酰化、乙酰化及马来酸酐接枝聚苯乙烯(PS-g-MA)包覆三种方法来改性剑麻纤维,分别再与 PS 溶液共混而得到复合材料;测试结果可得,三种复合材料的热稳定性与 G' 均高于纯 PS,且改性剑麻纤维比未改性剑麻纤维对 PS 增强效果好。Poletto 等^[59]将纤维素纤维表面氧化再与 PS 溶液共混得到共混物,共混物的拉伸强度、弹性模量较纯 PS 都有提高,且随纤维含量的增加而增强;在 PS 基体中,纤维之间的网络结构也导致共混物的 T_g 有所提高。此外,Poletto 与 Zattera^[60]通过添加偶联剂苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)将纤维素纤维与 PS 熔融共混得到共混物;由于 SMA 链段上酸酐

与纤维表面的羟基反应、SMA 链段与 PS 主链的缠绕,使纤维素纤维与 PS 界面的粘附(如图 4 所示)增强,从而提高共混物的弯曲、冲击强度。

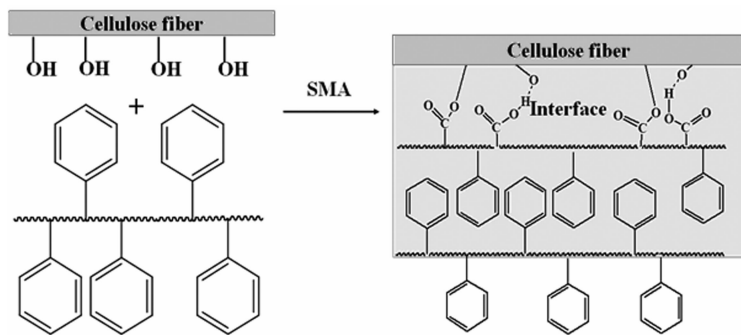


图 4 经苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)偶联改性的聚苯乙烯(PS)/纤维素纤维复合材料的界面假想模型^[60]

Figure 4 Hypothetical model of the interface of polystyrene (PS)/cellulose fiber composites modified by poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA) as a coupling agent^[60]

2.2 聚合物原位共混改性聚苯乙烯

上述采用聚合物直接与 PS 共混的方式改性,优点是操作简单,缺点是共混物相容性不好,因此需进行增容。若采用原位共混的方式,将 St 与聚合物混合后进行聚合得到共混物,其相容性会比较好吗?有研究^[44]分别采用将橡胶与 PS 熔融共混、将橡胶掺到 PS 乳液中共混以及将橡胶与 St 混合后进行聚合三种方法制备共混物;结果表明,采用第一种方法,橡胶的分散效果与改性效果均不好;采用第二种方法,橡胶分散较好,但共混物性能没有明显改善;而采用第三种方法,橡胶分散最好,能更好地吸收冲击能,防止裂缝增长,从而提高 PS 的冲击强度。由此可知,聚合物原位共混的方式可以更好地改性 PS。

目前,HIPS 最常用的生产方式为将微米级橡胶(SBR、BR 等)颗粒与 St 混合后进行原位聚合。例如,常丽等^[61]将丁二烯通入到 St 中,再添加稀土催化剂进行反应得到 PB 橡胶液,最后补加 St 与引发剂进行原位聚合而得到 HIPS;结果显示,在 PB 橡胶态中,St 结构单元低至 1.0%(mol),顺式-1,4-丁二烯结构高达 96.6%(mol),使得 HIPS 具有高强度高韧性,其冲击强度可达 166.2J/m。此外,其它橡胶通过原位共混的方法增韧 PS 亦效果明显。例如,Lourenco 等^[62]将 EPDM 溶于 St 中,再加入 0.1%(wt)的引发剂,并在 60℃ 或 80℃ 通过本体聚合制备出 PS/EPDM 粗产物,最后注塑成型得到 PS/EPDM 复合材料;结果表明,在 60℃ 聚合得到 PS 分子量更高,且橡胶粒子的尺寸小、分布窄;该复合材料加工成型后,橡胶粒子在 PS 基体中均匀分散,其 G' 明显提高。由上述例子可以看出,虽然此方法较直接共混法来说颇为复杂,但其改性效果明显,使得共混物机械性能更好。

3 交联改性

PS 交联是指将 PS 链段以共价键或离子键的形式连接成网状或体型结构;因 PS 交联而产生链与链之间的交联点可以限制 PS 链段的运动,从而导致 PS 的机械性能与耐热性均有所提升。PS 的交联改性方法包括离子交联改性、互穿聚合物交联网络改性及和共价交联改性。

3.1 离子交联改性聚苯乙烯

根据 Eisenberg 等^[63]描述的无规离聚物形态的离子簇-簇(相)(multiplet-cluster)模型(如图 5 所示)推测,无规型 PS 离聚物由于阴、阳离子的静电相互作用及其与 PS 非离子重复单元的不相容性,PS 链段上部分阴、阳离子相互聚集形成离子簇(见图 5-3),令 PS 链段运动受到限制形成受限区(见图 5-5),且在离子簇的近围,链段紧密堆砌,运动更加受限形成离子性材料壳(见图 5-4);当有效离子含量增加到某一临界值以上时,一些受限区与附近其它受限区相互交叠而形成连续性受限区域,即“簇”(见图 5-6),这些簇的尺寸大到足以独立形成新的一相,即“簇相”,其独特的结构使得 PS 离聚物的机械性能与耐热性良好。

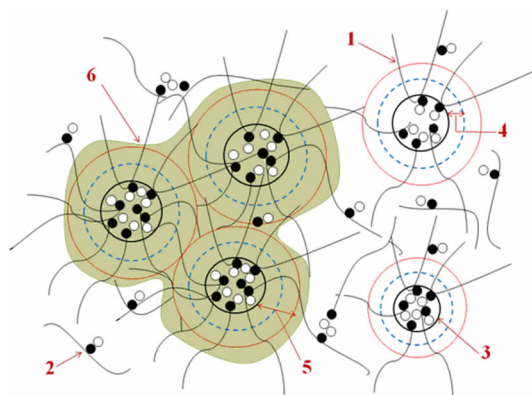


图5 离聚物的离子簇-簇(相)模型(EHM模型)^[63]示意图

- (1) 离聚物链段;(2) 孤立离子对(为离子基团,为抗衡离子);(3) 离子簇;(4) 离子性材料壳;(5) 链段运动受限区;
(6)(阴影区域)簇(相)

Figure 5 Schematic representation of the multiplet-cluster model (i. e., EHM model)^[64] for morphological description of ionomers:

- (1) an ionomer chain-segment; (2) an isolated ion-pair (an ionic group and a counterion); (3) an ionic-aggregate;
(4) an ionic-material shell; (5) a region (shell) of restricted chain-mobility (surrounding an ionic-aggregate);
(6) (shaded area) a cluster (of ionic aggregates)

最常用制备 PS 离聚物的方法为先将 PS 磺化,后在溶液中与阳离子中和。例如,Weiss 等^[64]采用轻度磺化聚苯乙烯(SPS)与 NaOH 溶液中和得到 Na 盐离聚物;由于离子簇使得离聚物呈现粘弹性,经动态力学热分析(DMTA)得出,当达到一定温度时,该离聚物的 G' 开始上升,且离子含量越高 G' 越大;该离聚物的 T_g 也随离子含量升高而升高。还有研究者^[65]将 SPS 分别与 Na^+ 、 Zn^{2+} 进行 25%、125% 两种程度的中和,得到了 SPS-25Na、SPS-25Zn、SPS-125Na 及 SPS-125Zn 四种离聚物;振荡剪切流变测试表明,当角频率达到 100 rad/s 时,6 种材料显示出相同的典型终端行为,即 PS、SPS、SPS-25M、SPS-125M(M 为金属离子)的 G' 大小相当,但 SPS-125M 较 PS、SPS、SPS-25M 的松弛时间更长、链段间的静电相互作用更强,且 Zn 盐强于 Na 盐。同样,将 SEBS^[66,67] 进行磺化并分别中和得到其 Na 盐、Zn 盐离聚物;结果亦显示,Zn 盐离聚物耐热性与拉伸性能均强于 Na 盐离聚物。上述可以说明,二价金属离子比一价金属离子静电作用力更强、离子交联效果更好。此外,有研究采用不同磺化度 SPS^[68] 分别与 Li、Na、K、Rb、Cs 的氢氧化物或醋酸盐反应得到其 SPS 离聚物;经差示扫描量热仪(DSC)测试,SPS 离聚物的 T_g 与金属离子种类没有明显关联,仅随磺化度的上升而上升,但这可能是选用金属离子均为一价导致的。

另一种 PS 离聚物的制备方法为以共聚的方式在 PS 主链引入酸根离子,如 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 等,再与阳离子中和^[69~71]。例如,Ko 等^[71]选用苯乙烯-3-磺丙基甲基丙烯酸钠盐离聚物(S-SPMA-Na)、SPS-Na、苯乙烯-甲基丙烯酸钠盐离聚物(S-MAA-Na)进行对比分析;DMTA 表明,随着离子含量的增加 S-SPMA-Na 基体相 T_g 逐渐增加,且离子含量到达一定值时,离聚物出现两个 T_g ;随着离子含量提高,三种离聚物离子模量均逐渐上升且大小排列为:S-MAA-Na>SPS-Na>S-SPMA-Na;随着离子含量提高,三种离聚物基体相的 T_g 基本一致,簇相的 T_g 逐渐上升且大小排列为 SPS-Na>S-SPMA-Na>S-MAA-Na。上述研究表明,PS 离聚物的 T_g 、热稳定性及模量与离子种类、抗衡离子价态、有效离子含量有关,其中有效离子含量影响最大。

此外,亦有研究者^[72,73]采用两步法,将 PS 离聚物作为母料再与纯 PS 共混以改性 PS。例如,Bellinger 等^[72]采用 SPS-Na、SPS-Ca 分别与 PS 在 1,2-二氯乙烷/甲醇(90/10 v/v)混合溶剂中溶解,再将两种溶液混合、回流、再沉淀得到 PS/SPS 离聚物复合材料;结果表明,仅 5%(wt)的 SPS 离聚物就能显著增加 PS 的拉伸强度与断裂伸长率。

3.2 互穿聚合物交联网络改性聚苯乙烯

互穿聚合物交联网络(Interpenetrating Polymer Network, IPN)为将两种或两种以上聚合物分子链互穿,且至少有一种聚合物分子链以共价键交联而形成网络结构,可将两种不相容的聚合物通过 IPN 实现强迫互容,以达到性能优化的目的。如图 6 所示^[74],采用 NR、St 及引发剂聚合形成半交联聚合物网络(semi-IPNs),采用 NR、St、引发剂及交联剂二乙烯基苯(DVB)聚合形成全交联聚合物网络(full-IPNs);由于高度交联限制了化学键断裂,交联后 NR/PS 的 IPNs 的热分解稳定性较纯 NR 与纯 PS 明显提高;当 TGA 测试温度达 400℃ 时, NR/PS 的 semi-IPNs 热失重 60%~80%, full-IPNs 热失重仅 30%~50%,由此可以说明交联程度越高热分解稳定性越强;亦可推测, NR 的存在能够提高材料整体的冲击强度。Dave 等^[75]采用蓖麻油(TOC)改性了聚氨酯(TOCPU),再以不同比例与 PS 交联形成 IPN,结果显示,其 T_g 与热分解稳定性均随 TOCPU 链段比例的增加而增加。

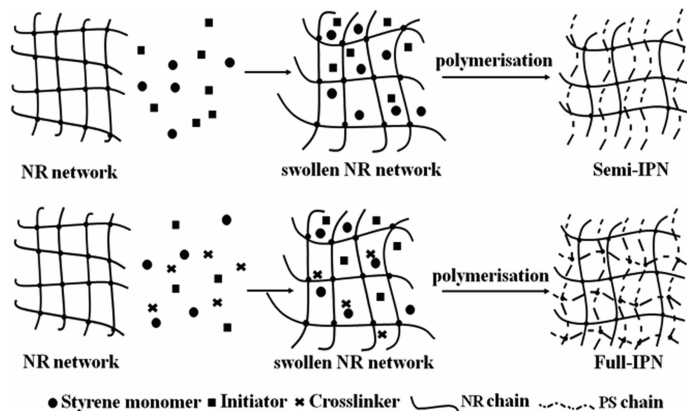


图 6 聚苯乙烯(PS)/天然橡胶(NR)共混物的半交联聚合物网络(Semi-IPN)与全交联聚合物网络(full-IPN)合成示意图^[74]

Figure 6 Schematic representation of the synthesis of semi- and full-IPN for polystyrene (PS)/natural rubber (NR) blends^[74]

3.3 共价交联改性聚苯乙烯

通常共价交联改性 PS 的方法主要用于制备 PS 微球,待对其进行不同的表面官能化后,可用于色谱分析、医学免疫及生物工程等领域,但 PS 交联微球由于共价交联,其耐热性明显提高,若调控其交联度可实现对其热性能的控制。有研究报道^[76],采用 DSC、TGA 对不同交联度的 PS 型多孔球进行测试,其热分解稳定性随着交联度的增加而增加;当多孔微球的交联度小于 30% 时,该微球的 T_g 存在,且 T_g 随交联度的提高从 100℃ 升高至 160℃;但当多孔微球的交联度小于 30% 时,其 T_g 消失,且在 165℃ 出现了一个放热峰;这都表明化学交联提高了 PS 的耐热性。

4 共聚改性

共聚改性为通过 St 与第二种单体或有第三种单体以不同的方法(无规、接枝及嵌段)进行共聚;若是共聚入刚性单体, PS 的耐热性与机械强度均能提高;若是共聚入柔性单体, PS 的冲击性能将明显提高。

4.1 无规共聚改性聚苯乙烯

无规共聚为 PS 共聚改性最常用的方法,如 SMA^[77,78]、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(St-MMA)^[79]及苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)^[80]等均为无规共聚的方法而得到。在 SMA 树脂中,马来酸酐(MA)无规共聚入 PS 主链上,使得 PS 的 T_g 与拉伸强度均有提高,且 T_g 随 MA 含量的升高而升高,这是由于 MA 中极性基团的存在增强了主链分子间的作用力导致的。SAN 聚合方式通常包括乳液、悬浮及本体聚合,其合成工艺相对成熟,目前人们通过改进共聚方法与配方进行研究。例如,王国祥等^[80]以 St 与丙烯腈(AN)为单体、2-溴代异丁酸乙酯(EbiB)为引发剂、三氯化铁(FeCl_3)-丁二酸(SA)为复合催化体系,采

用电子活化再生原子转移自由基聚合 (AGET-ATRP) 法合成了 SAN; 结果表明, 该反应具有可控性, SAN 分子量分布较窄且具有较高的冲击强度与耐热性。另一种用作与 St 无规共聚的单体为酰亚胺类, 其高刚性可使 PS 耐热性显著提高。例如, 高惠敏等^[81]以 *N*-苯基马来酰亚胺 (NPMI) 与 St 为单体、过氧化苯甲酰 (BPO) 为引发剂、一种纤维素醚与聚乙烯醇 (PVA) 为复合分散剂进行悬浮共聚, 且研究了单体中添加少量第三组分 MA 对产物性能的影响; 结果显示, 在 NPMI/St 共聚体系中加入少量 MA 能够提高共聚物的性能, 该共聚物的 T_g 达到 213℃、 T_{id} 近 400℃。类似地, *N*-环己基糠基酰亚胺 (ChCI)^[82] 与 St 进行自由基共聚得到 P(St-*ran*-ChCI); 经 DSC 检测, 共聚物的 T_g 较纯 PS 明显提高, 且随 ChCI 在共聚物中含量的增加而增加。

4.2 接枝共聚改性聚苯乙烯

接枝共聚也为 PS 共聚改性应用较多的方法。例如, Umar 等^[83]采用过硫酸铵 (APS) 为引发剂使 St 与壳聚糖接枝共聚; 当 St 与壳聚糖质量比 3:1、APS 质量为 0.4g、聚合温度为 60℃ 时, 苯乙烯接枝壳聚糖共聚物性能最好, 经 DSC 测试得出, 该接枝共聚物的 T_g 较纯 PS 明显提高。Ohta 等^[84]首先通过连锁缩聚反应制得含有苯乙烯基的聚-*N*-(对辛氧基苯甲基)对苯甲酰胺大分子单体, 再以不同比例与 St 自由基聚合, 然后用三氟乙酸取出共聚物链段上的对辛氧基苯甲基, 最终得到聚对苯甲酰胺接枝改性聚苯乙烯 (PS-*g*-PBA); DSC、TGA 结果显示, 当使用聚合度为 7.2 的大分子单体且有 4.39% (mol) 含量参与共聚时, 共聚物的 T_g 达到 172℃; 当使用聚合度为 10.9 的大分子单体且有 4.65% (mol) 含量参与共聚时, 共聚物的 T_g 达到 168℃; 共聚物的热分解稳定性随大分子参与共聚含量的增加而增加, 但增加幅度较小。

4.3 嵌段共聚改性聚苯乙烯

聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (SBS) 为与橡胶性能最相似、应用最广的 PS 热塑性弹性体, 通过引入 PB 链段与 St 嵌段共聚使冲击性能明显改善。戴璐等^[85]通过高顺式端羟基 PB 与 2-溴代异丁酰溴的酯化反应制得原子转移自由基聚合 (ATRP) 大分子引发剂, 进而引发 St 的 AGET-ATRP 反应合成 SBS; 该反应具有可控性, SBS 分子量分布较窄且具有更好的冲击强度。此外, 有研究^[86]在 SBS 合成中采用负离子原位封端技术将其封端引入端环氧基, 可提高 SBS 的拉伸强度。

5 耦合改性

为了改善 PS 的机械性能与耐热性, 采用某一种改性方法可能达不到明显效果, 而多种改性方法耦合为较好的选择, 目前常见的耦合改性方式有共混-填充、共聚-共混、共聚-填充、离子交联-共混及离子交联-填充等。

5.1 共混-填充耦合改性聚苯乙烯

弹性体共混改性 PS 使韧性提高, 同时强度降低, 因此需要无机填料填充提高其强度, 从而在强度不显著降低的前提下增韧 PS。有研究将^[87,88]将 PS、SBS 及 nano-CaCO₃ 熔融混合而得到复合材料, 为进一步提高复合材料的性能, 可采用 MA 对 SBS 接枝改性; 由于 SBS-*g*-MA 与 nano-CaCO₃ 相互作用较强, 当更多 nano-CaCO₃ 进入弹性体相中, 可形成以 nano-CaCO₃ 为核、弹性体为壳层的结构, 从而使弹性体作用增大、PS 基体中纳米粒子数量减小、纳米粒子的填充率提高, 导致复合材料的冲击强度与耐热性均明显提高。

5.2 共聚-共混耦合改性聚苯乙烯

ABS 树脂为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 与丙烯腈-苯乙烯 (SAN) 的混合物, 实现了刚性链段与柔性链段的完美结合, 使其既具有强度、韧性, 又不会降低耐热性。最常用 ABS 树脂生产方法为乳液接枝掺混法, 即选用 SBR、BR、SBS 等作为 PB 组分, 与 St、AN 单体进行乳液接枝共聚合反应得到 ABS 基料, 再与通过悬浮、本体或乳液共聚得到的 SAN 按不同比例掺混, 最后挤出得到不同性能的 ABS 树脂。另一种 ABS 树脂生产方法为连续本体法, 即采用不同橡胶种类、橡胶配比与 St、AN 进行反应得到

不同韧性与强度的 ABS 树脂^[89];由于其具有工艺简单、不需要乳化剂、不产生废水及耗能低等优点得到广泛研究。例如,从日新等^[90]采用连续本体法(如图 7 所示)以双嵌段 SBR 代替 BR 为橡胶组分,将其切碎投入溶胶罐中与 St 混合搅拌至溶解,再加入 AN 和乙基苯搅拌至均相体系;然后向釜 A 中连续加入 St、AN 混合溶液,待反应装置工艺参数稳定后,向釜 A 中按流量设定通入胶液及引发剂,反应釜 B 中加入硫醇、复合抗氧剂;最后观察釜 A 与釜 C 排料口固含量的变化,待釜 C 排料口固含量达到 50%时,切换物料至挤出机,经挥发、水冷、造粒得到 ABS 树脂;此方法得到的 ABS 树脂冲击强度明显提高,且残余单体量低,具有环保优势。

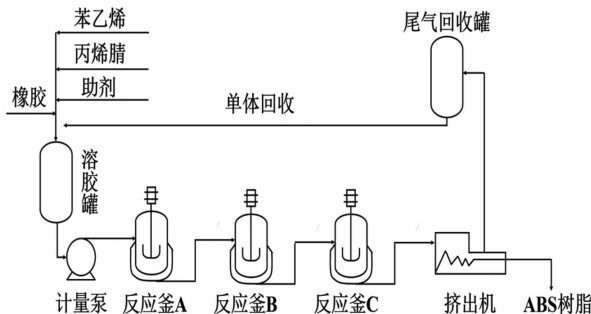


图 7 连续本体法 ABS 树脂制备工艺流程图^[90]

Figure 7 Flow chart of the preparation of ABS resin by a continuous bulk process^[90]

5.3 共聚-填充耦合改性聚苯乙烯

由于无机填料与 PS 链段间的相互作用力太弱,亦可在 PS 链段上共聚入极性单体,改善无机填料与 PS 的界面相容性。Hasegawa 等^[91]采用 St 与甲基乙烯基恶唑啉反应得到共聚物(PSoz),再与有机粘土熔融复合得到 PSoz/粘土复合材料(PSCHs);由于甲基乙烯基恶唑啉的作用,导致 PSoz 链段与粘土的界面相容性增强、粘土剥离分散更好,从而使 PSCHs 在任何温度下的 G' 都高于 PSoz 共聚物与纯 PS,且当粘土含量为 5%(wt)时,PSCHs 的拉伸模量为 PSoz 的 1.4 倍。

5.4 离子交联-共混耦合改性聚苯乙烯

离聚物可使共混物之间的相容性变好,因此常作为增容剂使用,若将 PS 离聚物与某种聚合物共混,因相容性好,其性能或将互补。例如,Molnar 等^[92]采用不同比例 SPS-Li 与 SPS-Na(含 9.8%(mol)的有效离子基团)分别与聚己内酰胺(PA-6)进行共混得到复合材料;结果表明,在 SPS-Li 含量为 90%时,该复合材料的 T_g 可以达到 145℃。类似地,采用 SPS-Zn 与 PA-6 在溶剂作用下共混,DSC 显示出这两种组分能很好地相容^[93]。此外,有研究^[94]将 SPS 离聚物与液晶高聚物(LCP)共混得到 LCP/SPS 共混物;由于磺酸基团与 LCP 中羰基的交互作用,导致 LCP/SPS 相容性较好,从而使其机械性能明显提高。

5.5 离子交联-填充耦合改性聚苯乙烯

PS 离子交联改性后极性变强,与无机填料的相互作用变强,两者耦合可能使 PS 机械性能与耐热性进一步提高。例如,Govindaiah 等^[95]分别将磺化间规聚苯乙烯(SsPS)的 Na/K/Rb 盐离聚物与有机粘土溶液复合,得到 SsPS-Na、SsPS-K、SsPS-Rb 与有机粘土的纳米复合材料;结果显示,SsPS-Rb 与有机粘土交互作用最好,使得 SsPS-Rb/粘土复合材料的表面能最高,从而导致其热分解稳定性最好;复合材料较纯 PS 机械性能与耐热性均显著提高。

6 结语与展望

通常,由于无机填料或共混组分与 PS 相容性较差,填充改性与共混改性因界面处应力集中均不能显著提高机械性能,但界面增容后共混改性(尤其柔性组分)往往较填充改性的韧化效果更好,如弹性体能够显著韧化 PS;离子交联改性与共聚改性的界面强度足够高,两者均能明显提高 PS 的机械性能,但为了

保证加工流动性,PS 离聚物的离子交联密度低,从而导致其强度与韧性的提高均有限,但共聚单体的体积分数大,故共聚改性(刚性共聚单体强化 PS、柔性共聚单体韧化 PS)较离子交联改性更显著地改善了 PS 的机械性能;总体而言,PS 机械改性效果依据由强到弱的顺序依次为共聚改性、离子交联改性、共混改性及填充改性。然而,改性 PS 的耐热性对界面相容性不甚敏感,其耐热改性效果按照由强到弱的顺序一般依次为刚性单体共聚改性、离子交联改性、填充改性及共混改性,这是由于:刚性共聚单体的体积分数大且其本征耐热性高;离子交联改性虽然交联密度低,但离子键对 PS 链段的强束缚作用导致耐热性高;无机填料对 PS 链段的物理交联作用弱,但其本征耐热性高;而为了实现可加工性,刚性共混组分的耐热性往往不足够高。共聚-填充耦合改性因极性单体共聚提高了 PS 与无机填料的界面相容性从而强化 PS;共混-填充耦合改性使弹性体组分韧化但同时弱化 PS,辅以无机填料的补强作用,从而在强度不显著降低的前提下实现 PS 的韧化;共聚-共混耦合改性(如 ABS/SAN 体系)由于刚性与柔性共聚单体的共同作用而导致 PS 兼具强度和韧性;离子交联-共混与离子交联-填充耦合改性由于离子基团的引入在增加 PS 的强度、韧性及耐热性的同时,又改善了刚性共混组分/无机填料与 PS 离聚物的界面相容性,最终导致 PS 的机械性能与耐热性均显著提高。

综上所述,刚性单体共聚与离子交联为同时显著提高 PS 机械性能与耐热性的两种最有效改性方法。然而,由于刚性单体成本高(价格较高或用量较大),不利于 PS 的工程化开发;相反,离子交联改性剂成本低(价格较低、用量较小),但通常毒性或腐蚀性高,易对环境造成危害(尤其酸类化合物)。绿色离子交联改性可能成为未来 PS 机械性能与耐热性改性的发展方向之一。

参考文献:

- [1] Gao Y, Liu L, Zhang Z. *Acta Mech Solida Sin*, 2009, 22(6): 555~562.
- [2] 贾志永, 强颖怀, 王沛培. *硅酸盐通报*, 2008, 27(1): 174~178.
- [3] Zhou K, Yang W, Tang G, Wang B, Jiang S, Hu Y, Gui Z. *RSC Adv*, 2013, 3(47): 25030~25040.
- [4] Sun G, Chen G, Liu Z, Chen M. *Carbon*, 2010, 48(5): 1434~1440.
- [5] Bera O, Pilić B, Pavličević J, Jovićić M, Holló B, Mészáros Szécsényi K, Špirkova M. *Thermochim Acta*, 2011, 515(1): 1~5.
- [6] Qiu S, Hu W, Yu B, Yuan B, Zhu Y, Jiang S, Wang B, Song L, Hu Y. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(13): 3309~3319.
- [7] Goyal R K, Jagadale P A, Mulik U P. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111(4): 2071~2077.
- [8] Kausar A, Ullah W, Muhammad B, Siddiq M. *Adv Mater Sci*, 2014, 14(4): 61~74.
- [9] 周一帆, 王明明. *绝缘材料*, 2010, 43(1): 28~33.
- [10] Gu J, Zhang Q, Dang J, Yin C, Chen S. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124(1): 132~137.
- [11] 徐志峰, 张坚, 郑海忠, 黄因慧. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(3): 223~226.
- [12] Ma C C M, Chen Y J, Kuan H C. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100(1): 508~515.
- [13] Wu G, Wang Y, Wang K, Feng A. *Rsc Adv*, 2016, 6(104): 102542~102548.
- [14] Xing W, Yang W, Yang W, Hu Q, Si J, Lu H, Yang B, Song L, Hu Y, Yuen R K K, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(39): 26266~26274.
- [15] Zhou K, Wang B, Liu J, Jiang S, Shi Y, Zhang Q, Hu Y, Gui Z. *Mater Res Bull*, 2014, 53: 272~279.
- [16] Zhou K, Jiang S, Shi Y, Liu J, Wang B, Hu Y, Gui Z. *RSC Adv*, 2014, 4(76): 40170~40180.
- [17] Kundu D, Hazra C, Chatterjee A, Chaudhari A, Mishra S. *Polym Degrad Stab*, 2014, 107: 37~52.
- [18] Pereira P, Gaspar H, Fernandes L, Bernardo G. *Polym Test*, 2015, 47: 130~136.
- [19] Espejo C, Carrión-Vilches F J, Bermúdez M D. *Polym Degrad Stab*, 2014, 103: 42~48.
- [20] Xiao P, Xiao M, Gong K. *Polymer*, 2001, 42(11): 4813~4816.
- [21] 熊传溪, 闻获江, 皮正杰. *高分子材料科学与工程*, 1994, 7(4): 69~72.
- [22] 刘才林, 李俊江, 任先艳, 杨海君, 李福阳, 雍辉. *强激光与粒子束*, 2012, 24(2): 349~352.
- [23] Lee J, Hong C K, Choe S, Shim S E. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 310(1): 112~120.
- [24] 林美娟, 章文贡, 王文. *中国稀土学报*, 2001, 20(2): 107~110.
- [25] 王文, 林美娟, 章文贡. *中国塑料*, 2003, 17(3): 68~71.
- [26] Okamoto M, Morita S, Taguchi H, Kim Y H, Kotaka T, Tateyama H. *Polymer*, 2000, 41(10): 3887~3890.

- [27] 门艳茹, 杨贤金, 朱胜利, 崔振铎, 桑晓明, 盛京. 功能材料, 2005, 12(36): 1927~1930.
- [28] Li X, Liu S, Zhao J, Otsuka H, Takahara A. J Wuhan Univ Technol, Mater Sci Ed, 2010, 25(2): 184~187.
- [29] Blanco I, Abate L, Bottino F A, Bottino P. Polym Degrad Stabil, 2014, 102(1): 132~137.
- [30] Hatui G, Bhattacharya P, Sahoo S, Dhibar S, Das C K. Compos Part A: Appl Sci Manufact, 2014, 56: 181~191.
- [31] Roghani-Mamaqani H, Haddadi-Asl V, Khezri K, Salami-Kalajahi M. RSC Adv, 2014, 4(47): 24439~24452.
- [32] Yu Y H, Lin Y Y, Lin C H, Chan C C, Huang Y C. Polym Chem, 2014, 5(2): 535~550.
- [33] Zheng Z, Li W, Sun H, Cheng Z, Yan J, Wang H, Cui X. Polym Compos, 2013, 34(7): 1110~1118.
- [34] Yang H, Zhang L, Ma W, Pu H, Gong F. J Appl Polym Sci, 2015, 132(9): 41567~41575.
- [35] Greesh N, Sinha Ray S, Bandyopadhyay J. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(46): 16220~16231.
- [36] Fu X, Qutubuddin S. Polymer, 2001, 42(2): 807~813.
- [37] Botan R, Nogueira Caio T R, Ferrareso Lona L M. J Appl Polym Sci, 2016, 133(1): 1~10.
- [38] Suresh K, Kumar M, Pugazhenthig G, Uppaluri R. J Sci: Adv Mater Devices, 2017, 2(2): 245~254.
- [39] 陈燕丹, 陈娟娟, 章文贡. 福建师范大学学报, 2000, 16(3): 60~64.
- [40] Tang Z, Lu D, Guo J, Su Z. Mater Lett, 2008, 62(26): 4223~4225.
- [41] 侯桂香, 姚少巍, 桑晓明, 唐鹏, 蒋丽. 中国塑料, 2012, 26(3): 88~91.
- [42] 唐卫华, 唐键, 金日光. 塑料工业, 2002, 30(1): 15~17.
- [43] Kim H R, Kim J K, Park J Y. Korea-Aust Rheol J, 2001, 13(2): 83~87.
- [44] 赵海南, 苗一, 边重阳. 当代化工, 2015, 44(3): 555~557.
- [45] 高光辉, 赵文卓, 赵云娜, 张会轩. 复合材料学报, 2007, 24(2): 33~37.
- [46] 夏新江, 王炼石, 顾为民, 周奕雨, 贾德民. 中国塑料, 1998, 12(4): 45~51.
- [47] Neoh S B, Hashim A S. J Appl Polym Sci, 2004, 93(4): 1660~1665.
- [48] 付锦锋, 麦剑章, 王炼石, 蔡彤旻, 张安强, 曾祥斌, 王霞. 塑料工业, 2010, 38(12): 21~25.
- [49] 马斐, 陈洁, 王颖, 阚永乐, 柯昌美, 曾丹林, 陈红祥. 武汉科技大学学报, 2010, 33(5): 553~556.
- [50] 邱大健, 邹从炎, 赵斌. 应用化学, 1995, 12(1): 34~37.
- [51] 谢文炳, 王玮, 茅芸, 王晨, 夏燕敏. 石油化工, 1998, (03): 24~30.
- [52] Tjong S C, Xu S A. J Appl Polym Sci, 1998, 68(7): 1099~1108.
- [53] Chen G, Liu J. J Mater Sci, 1999, 34(18): 4375~4383.
- [54] Villarreal M E, Tapia M, Nuño-Donlucas S M, Puig J E, González-Núñez R. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4): 2545~2551.
- [55] 汤钧, 刘凤歧, 金美花, 杨柏. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1925~1927.
- [56] Moscoso F J, Martínez L, Canche G, Rodrigue D, González-Núñez R. J Appl Polym Sci, 2013, 127(1): 599~606.
- [57] Poletto M, Poletto M. Matéria, 2016, 21(3): 552~559.
- [58] Nair K C M, Thomas S, Groeninckx G. Compos Sci Technol, 2001, 61(16): 2519~2529.
- [59] Fujisawa S, Ikeuchi T, Takeuchi M, Saito T, Isogai A. Biomacromolecules, 2012, 13(7): 2188~2194.
- [60] Poletto M, Zattera A J. J Thermoplast Compos, 2015, 14(4): 185~189.
- [61] 常丽, 胡雁鸣, 李杨, 史正海, 吕权, 王玉荣. 石油化工, 2011, 40(08): 850~855.
- [62] Lourenco E, Goncalves M C, Felisberti M I. J Appl Polym Sci, 2009, 112(4): 2280~2289.
- [63] Eisenberg A, Hird B, Moore R B. Macromolecules, 1990, 23(18): 4098~4107.
- [64] Weiss R A, Fitzgerald J J, Kim D. Macromolecules, 1991, 24(5): 1071~1076.
- [65] Zhou N C, Burghardt W R, Winey K I. Macromolecules, 2007, 40(17): 6401~6405.
- [66] Weiss R A, Sen A, Willis C L, Pottick L A. Polymer, 1991, 32(10): 1867~1874.
- [67] Weiss R A, Sen A, Pottick L A, Willis C L. Polymer, 1991, 32(15): 2785~2792.
- [68] Qiao X, Weiss R A. Macromolecules, 2013, 46(6): 2417~2424.
- [69] Song J M, Ko K H, Kim J S, Shin K. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2012, 50(16): 1181~1187.
- [70] Navratil M, Eisenberg A. Macromolecules, 1974, 7(1): 84~89.
- [71] Ko K H, Luqman M, Kim Y W, Kim J S. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2016, 54(11): 1043~1053.
- [72] Bellinger M A, Sauer J A, Hara M. Macromolecules, 1994, 27(21): 6147~6155.
- [73] Iwakura K, Fujimura T. J Appl Polym Sci, 1975, 19(5): 1427~1437.
- [74] Mathew A P, Packirisamy S, Thomas S. Polym Degrad Stabil, 2001, 72(3): 423~439.
- [75] Dave V J, Patel H S. J Saudi Chem Soc, 2013, 21(1): 18~24.
- [76] 李燕鸿, 范云鸽, 马建标. 全国高分子学术论文报告会. 2001.

[77] 王久芬,周海骏,姜丽萍,冷国平. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 60~63.

[78] 廖正福,李达凡,罗朝明. 弹性体, 2004, 14(6):19~21.

[79] 王俏,魏清波,刘勇. 化学与黏合, 2011, 33(5): 71~73.

[80] 王国祥,刘永兵. 高校化学工程学报, 2014, 28(2): 365~369.

[81] 高惠敏,吴梓新,陆懿,吕珏,揭元萍. 化学试剂, 2011, 33(7): 643~644.

[82] 董建华,陈倩. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 75~77.

[83] Umar A, Naim A A, Sanagi M M. Mater Lett, 2014, 124: 12~14.

[84] Ohta Y, Shirakura T, Yokoyama A, Yokozawa T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2013, 51(8): 1887~1892.

[85] 戴璐,周勤灼,李伯耿,介素云. 高分子学报, 2017,(12): 1930~1938.

[86] 王继铭,单东,刘伟兴,郑安呐. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(10): 99~104.

[87] 李谷,麦堪成,王玉海,冯开才. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 227~230.

[88] 袁绍彦,吕军,罗勇,黄锐. 复合材料学报, 2005, 22(3): 25~29.

[89] 李耀波,李秀兰,王益波,魏丽娟,周明海,初小丽. 中国塑料, 2014, 28(01): 38~42.

[90] 从日新,梁滔,郑红兵,吴宇,李炳泉,方伟,魏绪玲,胡才仲. 工程塑料应用, 2010, 38(1): 6~9.

[91] Hasegawa N, Okamoto H, Kawasumi M, Usaki A. J Appl Polym Sci, 1999, 74(14): 3359~3364.

[92] Molnar A, Eisenberg A. Macromolecules, 1992, 25(21): 5774~5782.

[93] Lu X, Weiss R A. Macromolecules, 1992, 25(23): 6185~6189.

[94] He J, Liu J. Polymer, 1999, 40(4): 959~969.

[95] Govindaiah P, Mallikarjuna S R, Ramesh C. Macromolecules, 2006, 39(21): 7199~7203.

Advances in Modification of Mechanical Properties and Heat Resistance of Polystyrene

LI Pei-hua^{1,2,3}, HU Tao^{1,2,3}, LUO Jing-jin³, GONG Xing-hou^{1,2,3}, WU Chong-gang^{1,2,3*}

(1. *Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*; 2. *Collaborative Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*;
3. *School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

Abstract:In this article, different methods to modify mechanical properties and heat resistance of polystyrene (PS) have systematically been reviewed. These include filling the PS directly or in situ during its polymerization with inorganic fillers, unfunctionalized or functionalized, blending the PS directly or in situ during its polymerization with polymers, unmodified or modified, cross-linkings (ionic cross-linking, interpenetrating polymer network, covalent cross-linking, etc.), random, graft or block copolymerization starting from monomers, two method coupled modifications (e. g., blending-filling, copolymerization-blending, copolymerization-filling, ionic crosslinking-blending, and ionic crosslinking-filling), etc. Based on the above, the advantages and disadvantages have been compared and discussed of various modification methods.

Key words:Polystyrene; Mechanical property; Heat resistance; Modification; Advance