

文章编号: 1005-8893(2000)04-0008-03

Friedel-Crafts 烷基化反应就地增容 PE/PS 合金^{*}

徐建平¹, 龚方红¹, 孙海鑫², 殷广华²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 在熔融状态下, 利用 Friedel-Crafts 烷基化反应就地增容 HDPE/PS 合金, 考察了催化剂品种、用量、温度、时间等对合金性能的影响。结果显示, 无水三氯化铝为有效催化剂, 对于 HDPE/PS = 70/30 共混物, 加入 1.2% 无水三氯化铝, 140℃, 混炼 10 分钟, 可获得较高机械性能的合金。

关键词: 聚乙烯; 聚苯乙烯; 共混; 熔融接枝; Friedel-Crafts 烷基化反应

中图分类号: O 631.2

文献标识码: A

早期研究 PE/PS 共混大多采用添加接枝物或嵌段共聚物^[1,2], 近来一般采用就地相容化技术^[3-5]或 PE、PS 直接偶联法^[6], 后者被认为具有价廉、应用方便等优点, 但也存在 PE、PS 需官能化及相内自交联等缺陷^[4,6-8]。Carrick^[9]在环己烷中, 利用 Friedel-Crafts 烷基化反应制备 PE-g-PS。本文在熔融状态下, 利用 Friedel-Crafts 烷基化反应就地形成 PE-g-PS 接枝物, 旨在获得新的、廉价的相容方法, 同时考察各工艺条件对合金机械性能的影响。该研究具有成本低, 使用方便, 适用于混杂废旧塑料的回收等特点。

1 实验部分

HDPE 5000s 北京石油化工股份有限公司;
PS GP525 中国辽宁盘锦工业公司; AlCl₃ (c. p.) 上海化学试剂厂; FeCl₃ (c. p.) 上海化学试剂厂; SnCl₄ (c. p.) 上海化学试剂厂。
精密控温仪 MK-01 吉林大学科教仪器厂
双辊筒炼塑机 SK-160B 上海橡胶机械厂
拉力试验机 AGS-10KND 日本岛津
电子天平 HANGPING-2003 上海天平仪器厂

将 HDPE/PS = 70/30 的混合物置与塑炼机上不同条件下进行混炼, 薄通出片, 薄片置于模具

内, 180℃, 20 MPa 下模压成板, 由标准裁刀制成测试样条, 依据 GB1040-92 测定 PE/PS 合金的机械性能, 拉伸速度为 50 mm/min, 实验数据为 5 次平均。熔体流动速率 (GB3682-8) MFR 测试条件为 190℃, 2.16 kg。合金组分的分离方法是: 用二甲苯将共混物溶解, 到入体积比为 1:1 的丙酮和乙酸乙酯沉淀剂中, 静置 24 小时后, 分离出“HDPE”、“PS”, 将“HDPE”在日本 IR-460 上作红外分析。部分样品在美国 Perkin Elmer DSC-4 型仪器上进行分析, 升温速率为 10℃/min。

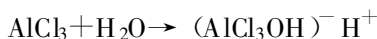
2 结果与讨论

2.1 反应机理

根据文献 [9] 报道, 利用 Friedel-Crafts 烷基化反应制备 PE-g-PS, 主要经历下列几步反应:

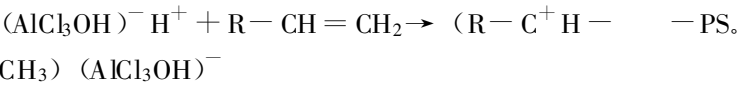
2.1.1 引发

AlCl₃ 与体系杂质 (如水) 形成一复合物, 该复合物进一步于体系的卤代物或不饱和化合物反应, 形成初级正碳离子。



* 收稿日期: 2000-10-11

作者简介: 徐建平 (1966-), 男, 江苏靖江人, 硕士; 2. 本院高分子材料 99 届毕业生。



2.1.2 PE 链的断裂

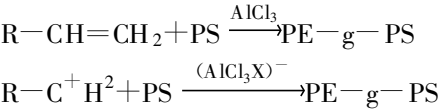
初级正碳离子进攻 PE 链, 形成大分子 PE 正碳离子。大分子 PE 正碳离子通过电子重排, 使 PE 链断裂, 形成新的正碳离子及不饱和化合物。

$\text{R}^+ + -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \rightarrow \text{RH} + -\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \rightarrow -\text{C}^+\text{H}_2 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

2.1.3 接 枝

在催化剂存在下, PE 碎片 (如: 碳-碳双键, 正碳离子) 这些亲电试剂与苯环发生亲电取代反应, 形成接枝物。



上述反应非常复杂, 反应机理的详细研究至今尚未见报道。

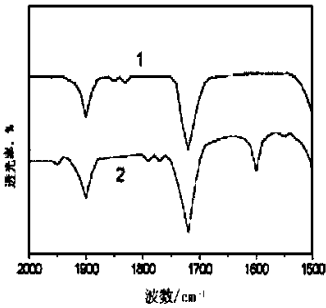
2.2 不同路易斯酸对接枝反应的影响

在 100 克 HDPE/PS = 70/30 的共混体系中, 选择 AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 各 1 克作为付氏反应的增容剂, 共混温度为 140 °C, 时间为 5 min, 其催化结果如表 1。

表 1 不同路易斯酸对接枝反应的影响

增容剂	拉伸强度/MPa	断裂伸长率, %	$R_{m,f}/(\text{g}/10\text{ min})$	$t/^\circ\text{C}$
无	15.0	8.0	1.10	131.4
AlCl_3	24.4	39.4	0.70	128.4
FeCl_3	16.8	9.0	0.91	130.2
SnCl_4	14.8	8.4	1.04	131.0

将各体系沉淀出的“HDPE”在 DSC 上测其熔点, 发现 AlCl_3 体系沉淀出的“HDPE”其熔点 ($t/^\circ\text{C}$) 明显降低, 这是由于接枝的 HDPE 链运动受到限制, 使其结晶不完善, 导致熔点下降。将“HDPE”作红外分析, 结果如图 1, 由图可见, 简单共混体系沉淀出的 HDPE 在 1600 cm^{-1} 处不出峰, 而 AlCl_3 体系沉淀出的“HDPE”在 1600 cm^{-1} 处存在吸收峰, 说明后者有苯基存在, 因而可以推测 AlCl_3 体系沉淀出的“HDPE”中有 HDPE-g-PS。正是由于接枝物的形成, 减少了两相的界面张力, 提高了两相界面粘结力, 有利于分散相尺寸的减少及相态结构的稳定, 从而使体系粘度上升, $R_{m,f}$ 下降, 力学性能提高。由表 1 可见, AlCl_3 为一有效增容剂, 有利于行成 HDPE-g-



1—简单共混体系; 2—增容体系
图 1 “HDPE”红外光谱图

2.3 AlCl_3 用量对合金性能的影响

在上述配方及混炼条件下, 改变 AlCl_3 用量, 其结果如表 2。

表 2 AlCl_3 用量对合金性能的影响

AlCl_3 用量/g	拉伸强度/MPa	断裂伸长率, %	$R_{m,f}/(\text{g}/10\text{ min})$
0.3	17.8	15.9	1.10
0.5	19.6	20.9	1.10
0.8	20.3	25.0	0.90
1.0	24.7	39.9	0.72
1.2	24.5	45.3	0.56
1.4	23.1	40.3	0.78
2.0	22.5	26.9	0.90

由表 2 可见, AlCl_3 用量在 1.2 克左右时, 相间粘合力较大, $R_{m,f}$ 较低, 合金性能也较高。当 AlCl_3 用量进一步提高后, $R_{m,f}$ 上升, 这主要由于 AlCl_3 促进聚合物降解造成。为了证明这一点, 我们在上述混炼条件下, 对比未加与加催化剂对 $R_{m,f}$ 的影响, 发现 HDPE 的 $R_{m,f}$ 由 0.3 增至 1.0, PS 由 1.1 增至 1.5。可见, AlCl_3 的存在在促进接枝反应的同时, 也促进聚合物降解。 AlCl_3 浓度较高时, 降解较严重。

2.4 反应温度对合金性能的影响

在开炼机上, 于不同温度下进行接枝反应, 其结果如表 3。由表 3 可见, 接枝在低温下较易进行, 这可能由于高温下, 容易引起活性中心 (小分子杂质等) 挥发, 从而使活性中心减少, 接枝反应减少, 合金性能下降; 从 $R_{m,f}$ 数据还可看出, 高温下降解严重。当然, 温度过低时, HDPE 与 PS 未完全熔融, 且体系粘度较大, 它们接触机会较少, 接枝反应也减少。

2.5 反应时间对合金性能的影响

将上述配比, 在 140 °C 下混炼不同时间, 其结

果如表 4, 由表 4 可见, 付氏反应在较短时间内即可完成, 随着时间增长, 链降解严重, $R_{m,f}$ 增大, 合金性能下降, 制品变色严重。由于时间低于 5 分钟, 物料不易混合均匀, 所以预计反应时间还可更低。另外, 从合金的熔点看, 随着时间增长, 熔点基本不变, 表明接枝反应并没有加强。

表 3 温度对合金性能的影响 HDPE/PS/ AlCl_3 =70/30/1

反应温度/℃	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	$R_{m,f}/(\text{g/min})$
120	23.2	26.3	0.78
140	24.5	45.3	0.56
150	22.3	38.5	0.80
170	20.4	13.7	1.30

表 4 反应时间对合金性能的影响

时间/min	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	$t/^\circ\text{C}$	$R_{m,f}/(\text{g/min})$
5	24.5	45.3	128.4	0.56
10	22.2	34.7	128.3	0.77
15	21.1	30.8	128.5	0.98
20	20.9	25.9	128.2	1.00

上述各各配方, 凝胶含量均为零, 说明付氏反应不易产生凝胶, 这是其它就地增容方法^[4,6~8]难以达到的。

3 结 论

(1) 在本试验条件下, 获得最佳合金性能的条件是: HDPE/PS/ AlCl_3 =70/30/1.2, 共混温度为 140℃, 混炼时间为 5 min。(2) 与机械共混物相

比, 付氏反应就地增容 HDPE/PS 共混体系, 其 HDPE 的熔点及共混物的 $R_{m,f}$ 均下降。(3) 付氏反应对 HDPE/PS 共混物具有明显的增容作用, 提高了共混物的机械性能。

参考文献:

- [1] Heikens D, Barentsen W M, Piet P. Polymer Symposium [J]. Polymer, 1978, 62: 309—341.
- [2] Fayt R, Jerome R, Teyssie R. Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems XIV. Control of the Mechanical Properties of Polyethylene—Polystyrene Blends by Block Copolymers [J]. J Polym Sci: Part B, 1989, 27: 775—793.
- [3] Baker W E, Sleem M. Coupling of Reactive Polystyrene and Polyethylene in Melts [J]. Polymer, 1987, 28: 2 057—2 062.
- [4] TEH J W, Rudin A. Compatibilization of Polystyrene—Polyethylene Blend Through Reactive Procession In a Twin Screw Extruder [J]. Polym Eng Sci, 1992, 32 (22): 1 678—1—686.
- [5] 徐伟强, 潘恩黎. PE/PS 反应性共混研究 [J]. 功能高分子学报, 1996, 1 (9): 19—24.
- [6] Hajian M, Sadramohaghegh C, Scott G. Polymer Blends IV Solid Phase Dispersants Synthesised by a Mechanochemical Procedure [J]. Eur Polym, 1984, 20: 135—138.
- [7] 徐建平. RPS 增容 PE/PS 合金的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 4 (15): 93—97.
- [8] 徐建平. PE/PS 合金研究进展 [J]. 现代塑料加工与应用, 1995, 6 (7): 47.
- [9] WAYNE L CARRICK. Reaction of Polyolefins with Strong Lewis Acids [J]. J Polym Sci Part A—1 Polym Chem, 1970, 8 (1): 215—223.

The Study of In—Situ Compatibilization of PE/PS Blends Using Friedel—crafts Alkylation

XU Jian—ping¹, GONG Fang—hong¹, SUN Hai—xing², YIN Guang—hua²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: A copolymer of HDPE—g—PS can be formed during melt blending of high density Polyethylene/polystyrene (HDPE/PS) blends via a Friedel—crafts benzene ring alkylation of the PS. The effects of the kinds of Lewis acid, catalyst concentration, the temperature and the time of the melt mixing on the MFR were examined. The results showed that aluminum chloride was the most efficient catalyst, and the mixing condition for acquiring optimum grafting reaction for HDPE/PS=70/30 blends was that about 1.2 percent of AlCl_3 was used at 140℃ for 5 minutes; the higher the temperature and the concentration of AlCl_3 , the more serious the degradation of the polymer was. The grafts served the function of compatibilizer in the HDPE/PS blends, and therefore, raised the mechanical properties of the blends.

Key words: Polyethylene; Polystyrene; melt—grafting; blending; Friedel—crafts alkylation