

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 03 - 0006 - 05

阳离子反应挤出就地增容 HDPE/ PS 合金研究*

徐建平, 龚方红, 承民联

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 在单螺杆挤出机上, 利用大分子间的 Friedel - Crafts 烷基化反应, 就地增容高密度聚乙烯 (HDPE) / 聚苯乙烯 (PS) 合金。考察了催化剂的配合, 用量及增容母料对合金性能的影响, 结果显示: 通过反应挤出, 可以生成 HDPE - g - PS; 苯乙烯单体 (St) 的加入, 有利于接枝物的形成; 对于 $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) = 70/30$ 的合金体系, 加入 0.8 份无水三氯化铝, 0.5 份苯乙烯单体, 合金的综合性能较好; 采用 $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) / m(\text{AlCl}_3) / m(\text{St}) = 50/50/0.8/0.5$ 增容物为母料, 添加 30% ~ 40% 时, $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) = 70/30$ 合金性能会得到进一步提高。

关键词: 聚乙烯; 聚苯乙烯; 反应挤出; Friedel - crafts 烷基化反应

中图分类号: TQ 325.1 文献标识码: A

Study of In - Situ Compatibilization of HDPE/ PS Blends Through Anion Reaction Extrusion

XU Jian - ping, GONG Fang - hong, CHEN Min - lian

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this paper, a copolymer of HDPE - g - PS can be formed through reactive extrusion of high density Polyethylene/ Polystyrene (HDPE/ PS) blends via a Friedel - crafts benzene ring alkylation of the PS. The influences of the ratio of Lewis acid and co - catalyst, the catalyst concentration on the mechanical properties of the blends were examined. The results showed the composition for acquiring optimum grafting reaction for $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) = 70/30$ blends is $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) / m(\text{AlCl}_3) / m(\text{St}) = 70/30/0.8/0.5$. The grafts have the function of compatibilizer in the HDPE/ PS blends, and improve the mechanical properties of the blends. The master batch made by $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) / m(\text{AlCl}_3) / m(\text{St}) = 50/50/0.8/0.5$ at above optimum condition, adding 30% - 40% as a compatibilizer for the $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) = 70/30$ blends, can improve mechanical properties more than that of In - Situ Compatibilization of $m(\text{HDPE}) / m(\text{PS}) = 70/30$ blends directly.

Key words: Polyethylene; Polystyrene; reactive extrusion blending; Friedel - crafts alkylation

目前, 人们对混杂通用塑料的回收利用 (如 PE, PP, PS, PVC) 倾注了较大的兴趣, 但由于

其相容较低, 因而简单共混物表现出较低的机械性能^[1]。为了使不相容聚合物就地相容, 关键是能

* 收稿日期: 2005 - 10 - 24

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2003028)

作者简介: 徐建平 (1966 -), 男, 江苏靖江人, 副教授, 从事高分子材料改性及加工研究。

在两聚合物共混时,就地形成含有两组分的接枝共聚物。对与 PE, PS 体系,人们采用了众多的就地相容化技术^[2~6],但存在 PE, PS 需管能化及相内易交联等缺陷。路易斯酸及共催化剂在小分子烷基化中应用较多,而在高分子材料中应用较少报道。早在 1970 年, Carrick^[7]在环己烷中制备了 PE-g-PS,最近 Baker^[8]等在熔融混合过程中实现了 PE, PS 间 Friedel-Crafts 烷基化反应。本课题组早先利用大分子间的 Friedel-Crafts 烷基化反应,在开炼机上实现了 PE/PS 就地相容^[9],显著提高了合金综合性能。为了满足连续化生产的需要,我们在普通单螺杆挤出机上考察了配方及工艺对合金性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

HDPE 5000s (粉料) 扬子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; 苯乙烯 (c.p) 上海化学试剂厂; 抗氧化剂 1010, 工业级。

1.2 主要设备

单螺杆挤出机 SJ-45B 上海挤出机厂; 熔体流动速率测试仪 XLK-400 吉林大学科教仪器厂; 拉力试验机 AGS-10KND 日本岛津公司; 电子天平 HANGPING-2003 上海天平仪器厂; 示差扫描量热计 Pyris DSC-4 美国 PE 公司; 红外光谱仪 Nicolet-370 美国尼高力公司; 扫描电子显微镜 JSM6300 日本岛津公司。

1.3 实验方法

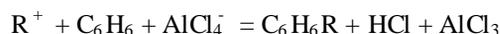
将 m (HDPE) / m (PS) = 70/30 的混合物及催化剂置于挤出机上反应挤出, 螺杆温度依此为: 130, 140, 150, 160, 160, 转速为 60 r/min。将挤出物置于模具内, 在 180, 20 MPa 下模压成板, 由标准裁刀制成测试样条, 依据 GB1040-1993 测定 PE/PS 合金的力学性能, 拉伸速度为 50 mm/min, 实验数据为 5 次平均。熔体流动速率 (GB 3682-2000) MFR 测试条件为 190, 2.16 kg。合金组

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 h 后, 分离出“HDPE”、“PS”, 将“HDPE”作红外分析。部分样品经液氮冷冻后折断, 断面经喷金处理后, 在扫描电子显微镜上观察合金形态。DSC 分析, 升温速率为 10 /min。

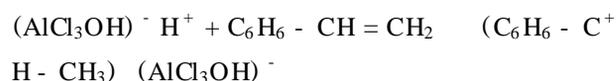
2 结果与讨论

2.1 反应机理

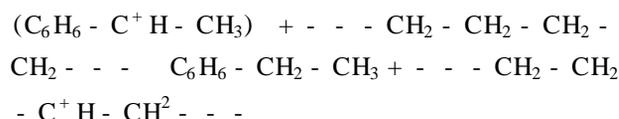
通常在路易斯酸作用下, 芳香族化合物的烷基化反应如下:



本实验体系中含有 PE, PS, 苯乙烯 (St) 单体及无水 AlCl₃, 除了文献 [8] 所述反应外, 苯乙烯 (St) 单体还可与催化体系反应形成初级正碳离子:

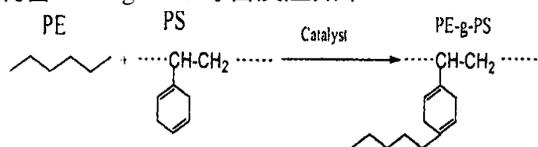


该初级正碳离子攻击 PE 链, 从而形成 PE 大分子正碳离子:



PE 大分子正碳离子与 PS 苯环上的质子发生取代反应, 从而形成 PE-g-PS。苯乙烯 (St) 单体的加入, 可显著增加混合体系中正碳离子的浓度, 更有利与接枝物的形成。

结合上述特点, 利用 Friedel-Crafts 烷基化反应制备 PE-g-PS 综合反应如下:



2.2 不同催化体系对合金性能及接枝影响

在单螺杆挤出机上, 考察 3 种体系对共混合金性能的影响, 将所得共混物进行组份分离, 分离出的“HDPE”做红外分析及 DSC 分析, 计算苯基吸收峰 (1600 cm^{-1}) 与亚甲基吸收峰 (720 cm^{-1}) 两峰高比 h ($h = h_{1600}/h_{720}$), 其结果如表 1。

表1 不同催化体系对共混物力学性能及接枝的影响

Table 1 The influences of the different catalyst systems on the mechanical properties of the blends and grafting

组成	T_g /MPa	E_b /%	$R_{m,f}$ / (g · (10min) ⁻¹)	T_m /K	h
m (HDPE) / m (PS) = 70/30	12.5	8	1.7	404.5	0
m (HDPE) / m (PS) / m (AlCl ₃) = 70/30/0.8	15.8	18	1.2	402.3	0.1
m (HDPE) / m (PS) / m (AlCl ₃) / m (St) = 70/30/0.8/0.5	20.5	30	0.6	401.4	0.18

说明: T_g 为拉伸强度; E_b 为断裂伸长率; $R_{m,f}$ 为熔体流动速率; T_m 为“HDPE”熔点。

由表1可见, 催化体系共混物性能明显高于简单共混体系, 且其 $R_{m,f}$ 降低, 沉淀出的“HDPE” T_m 也明显降低。将沉淀出的“HDPE”进行红外分析(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, 而催化体系沉淀出的“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: 催化体系沉淀出的“HDPE”中有 HDPE - g - PS。HDPE分子接枝上刚性链PS后, 链段运动受到限制, 使其结晶不完善, 导致 T_m 下降(如图2)。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

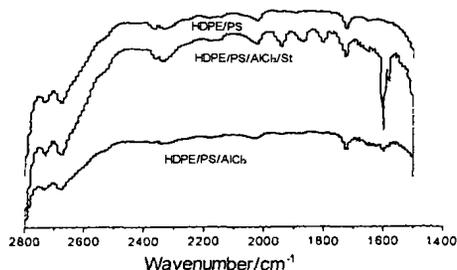


图1 “HDPE”相红外光谱图

Fig. 1 IR spectrums of “HDPE” phase

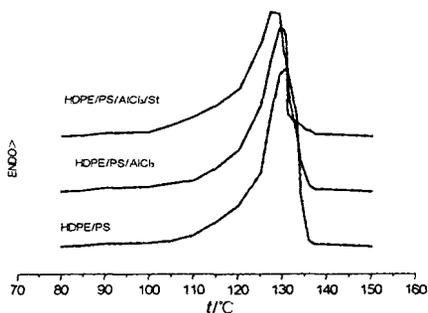


图2 不同催化体系 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of different catalyst systems

的稳定, 从而使体系粘度上升, $R_{m,f}$ 下降, 力学性能提高。另外, 由表1数据还可看出, AlCl₃/St 配合催化体系性能明显高于单独 AlCl₃ 体系, 这是由于 St 是具有共轭效应的单体, 本身易与无水三氯化铝作用产生阳离子活性中心, 这无疑增加了体系初级正碳离子浓度, 该正碳离子继续攻击 PE 主链, 从而形成较多的 HDPE 大分子正碳离子,

HDPE 大分子正碳离子与 PS 苯环上的质子发生取代反应, 从而形成 HDPE - g - PS。因此, 相同条件下, AlCl₃/St 配合催化体系可生成更多的接枝物, 这从该体系的 $R_{m,f}$, 熔点, 峰高比数据值都可得到证明。

2.3 AlCl₃ 用量对合金性能的影响

对于 m (HDPE) / m (PS) / m (St) = 70/30/0.5 的混合体系, 改变 AlCl₃ 用量, 考察其对共混合金其性能的影响, 结果如图3, 对融体流动速率的影响如图4。由图3可见: 随着 AlCl₃ 用量的增大, 合金性能先上升后下降, 这是由于 AlCl₃ 既能使 PE、PS 产生 HDPE - g - PS 接枝物, 又可使 PE、PS 产生断链而降解^[7]。其用量低于 0.8 份时, 接枝起主导作用, 而用量高于 0.8 份时, 降解作用已较明显, 这从图4融体流动速率变化曲线得到证明。由上可见, 该体系 AlCl₃ 最佳用量应在 0.8 份左右。

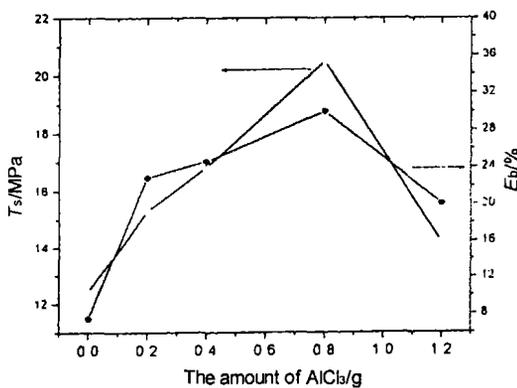


图3 AlCl₃ 用量对性能的影响

Fig. 3 The influences of the amount of AlCl₃ on the mechanical properties of the blends

2.4 苯乙烯单体用量对合金性能的影响

对与 m (HDPE) / m (PS) / m (AlCl₃) = 70/30/0.8 的混合体系, 改变苯乙烯单体用量, 其对共混合金性能影响如图5, 对融体流动速率的影响如图6。

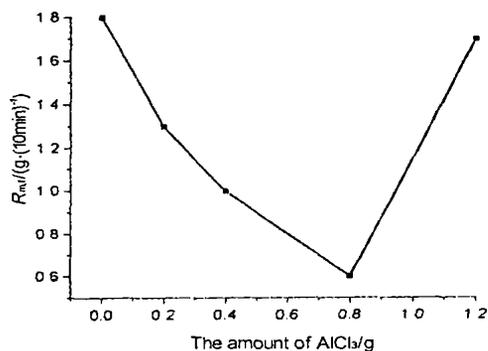
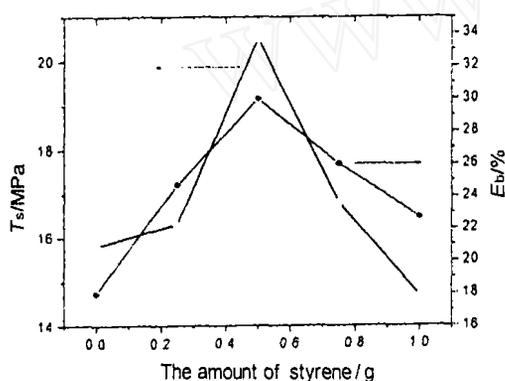
图4 AlCl₃用量对 R_m的影响Fig. 4 The influences of the amount of AlCl₃ on the melt flow rates of the blends

图5 苯乙烯用量对合金性能的影响

Fig. 5 The influences of the amount of styrene on the mechanical properties of the blends

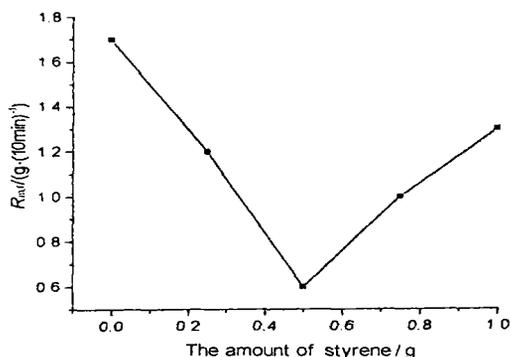


图6 苯乙烯用量对合金性能的影响

Fig. 6 The influences of the amount of styrene on the melt flow rates of the blends

由图5可见,随着St单体用量的增大,合金性能也呈现先上升后下降的趋势,这是由于苯乙烯单体与无水AlCl₃作用,可产生较多初级正碳离子,从而形成更多接枝物。但苯乙烯单体用量继续增大后,共混物性能迅速降低,这可能由于苯乙烯单体用量较大时,整个体系润滑性增大,而单螺杆挤出机主要靠摩擦输送物料及实现物料的混合^[10],

润滑性增大后,体系摩擦力下降而不能有效的传递应力,从而不利于物料的混合,接枝反应几率降低;另外,苯乙烯单体本身自聚可能会消耗部分正碳离子。由图6可见,苯乙烯用量为0.5g时,合金的融体流动速率较低。

2.5 HDPE, PS 配比对接枝反应的影响

考虑到单螺杆挤出机对物料的混合作用较弱,而不同原料配比对物料的混合接触有较大影响,因此变化HDPE, PS配比,固定其它条件,对挤出物进行沉淀分离,对分离出的“HDPE”作红外分析,计算峰高比 h_{1600}/h_{720} ,结果如表2。由表2可见,对与相同质量配比的HDPE/PS混合体系,由于其相互接触几率较大,可生成较多的接枝物。

表2 共混组成对接枝反应的影响

Table 2 The influences of blending ratio on the reaction of grafting

Composition				h_{1600}/h_{720}
m (HDPE) / m (PS) / m (AlCl ₃) / m (St) =				0.18
	70/30/0.8/0.5			
m (HDPE) / m (PS) / m (AlCl ₃) / m (St) =				0.90
	50/50/0.8/0.5			
m (HDPE) / m (PS) / m (AlCl ₃) / m (St) =				0.61
	20/80/0.8/0.5			

2.6 接枝母料对合金性能的影响

为了降低无水三氯化铝引起聚合物降解而对材料性能的影响,同时考虑到相同配比的HDPE/PS体系可生成较多的接枝物,因此,将 m (HDPE) / m (PS) / m (AlCl₃) / m (St) = 50/50/0.8/0.5挤出增容物作为相容化母料,加入到 m (HDPE) / m (PS) = 70/30的混合体系中,并保持HDPE/PS组成不变,具体配比及结果如表3。

表3 母料用量的影响

Table 3 The influences of the amount of the master batch

Mixing composition/ %			$T_s/$	$E_b/$	$R_{m,s}/$
Master batch	HDPE	PS	MPa	%	$g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$
0	70	30	12.5	8	1.7
10	65	25	15.4	17	1.6
20	60	20	18.5	23	1.3
30	55	15	22.0	34	1.0
40	50	10	23.0	30	0.8
50	45	5	20.0	28	0.8

Note: screw temperature, 140, 160, 180, 180, 160, screw rotation speed, 60 r/min.

由表3可见,随着接枝母料用量增大,合金的性能提高,用量在30%至40%时,其性能优于上述条件挤出共混物的性能;当母料含量超过40%时,合金性能又有所降低。由上述结果可知,采用

接枝母料可使合金性能得到进一步提高。

2.7 共混物断面形态分析

图 7a 为表 1 中 $m(\text{HDPE})/m(\text{PS}) = 70/30$, 图 7b 为 $m(\text{HDPE})/m(\text{PS})/m(\text{AlCl}_3)/m(\text{St}) = 70/30/0.8/0.5$ 两共混物的断面形态。由图 7 可见, 简单共混物显示出清晰的断面层和光滑的两相界面, 分散相呈球状且尺寸分布不均, 相界面空隙清晰可见, 表现为脆性断裂; 而增容体系断面有明显的拉丝现象, 相界面模糊, 断面粗糙, 相界面粘结力大, 说明此时 PE/PS 两相相容性较好, 表现为韧性断裂。

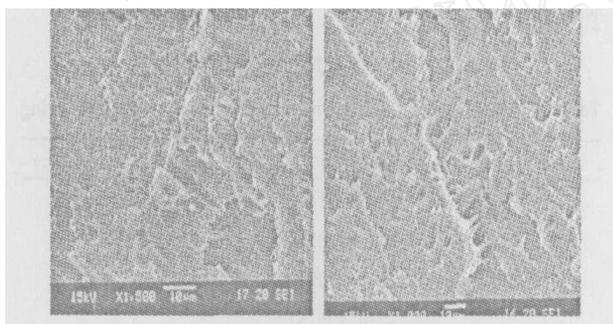


图 7 HDPE/PS 共混物扫描电镜照片

Fig. 7 SEM fractographs of HDPE/PS blends

3 结 论

对于 HDPE, PS 共混体系, 以无水 AlCl_3 为催化剂, 通过反应挤出, 可就地生成接枝共聚物 HDPE-g-PS; 以苯乙烯单体为共催化剂, 可

使体系产生较多的聚乙烯正碳离子, 从而有利于接枝共聚物生成; 将 $m(\text{HDPE})/m(\text{PS})/m(\text{AlCl}_3)/m(\text{St}) = 50/50/0.8/0.5$ 挤出物作为相容化母料, 加入到 $m(\text{HDPE})/m(\text{PS}) = 70/30$ 的混合体系中, 用量在 30% 至 40% 时, 其性能优于直接增容体系。

参考文献:

- [1] Utracki L A. Two - Phase Polymer Systems [M]. Munich: Hanser, 1991.
- [2] XANTHOS M, SDAGLI S. Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing [J]. Polym Eng Sci, 1991, 31 (13): 929 - 935.
- [3] 俞强, 林明德, 时涛, 等. 聚苯乙烯/聚乙烯的反应性挤出共混 [J]. 应用化学, 1999, 16 (4): 53 - 56.
- [4] THEJ W, Rudin A. Compatibilization of Polystyrene - polyethylene Blend Through Reactive Processing in a Twin Screw Extruder [J]. Polym Eng Sci, 1992, 32 (22): 1 678 - 1 688.
- [5] 徐伟强, 潘恩黎. RPS/CPE 反应性共混及其对 PS/PE 的增容作用 [J]. 功能高分子学报 1996, 1 (9): 19 - 24.
- [6] 徐建平, 陈建定, 林明德. RPS/PE 反应性共混研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 4 (15): 93 - 97.
- [7] Carrick W L. Reactions of Polyolefins with Strong Lewis Acids [J]. J Polym Sci, 1970, 8: 215 - 223.
- [8] Yi - Jun Sun, Warren E Baker. Polyolefin/ Polystyrene in Situ Compatibilization Using Friedel - Crafts Alkylation [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 1 385 - 1 393.
- [9] 徐建平. Friedel - Crafts 烷基化反应就地增容 LLDPE/PS 合金的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 4 (18): 77 - 80.
- [10] 周达飞. 高分子材料成型加工 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 226.