

文章编号: 2095-0411 (2011) 01-0005-04

Friedel—Crafts 烷基化反应就地增容 PS/EPDM 合金*

焦淑瑞, 徐建平

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用 Friedel—Crafts 烷基化反应就地增容 PS/EPDM 合金, 考察了无水 AlCl_3 用量对 PS 与 EPDM 间 Friedel—Crafts 烷基化反应及合金性能的影响。结果显示: 加入适量的无水 AlCl_3 可以引发 PS、EPDM 间产生 Friedel—Crafts 烷基化反应, 生成 PS—g—EPDM 接枝共聚物; 该接枝物起到相容剂作用, 使 PS/EPDM 合金的力学性能、热稳定性等得到显著提高; 反应体系存在接枝和降解两种竞争反应; 加大 AlCl_3 用量后, 由于 PS、EPDM 分子链的降解反应起主导作用, 合金的性能降低。

关键词: 聚苯乙烯; 三元乙丙橡胶; 三氯化铝; Friedel—Crafts 烷基化反应; 接枝共聚

中图分类号: O 631.2

文献标识码: A

Study of In—Situ Compatibilization of PS/EPDM Blends Using Friedel—Crafts Alkylation

JIAO Shu—rui, XU Jian—ping

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: PS/EPDM melting blends were in—situ compatibilized by Friedel—crafts alkylation reaction. Effects of the amount of anhydrous aluminum chloride (AlCl_3) on Friedel—Crafts alkylation between polystyrene (PS) and EPDM and properties of PS/EPDM blends were examined. The results showed that a copolymer of PS—g—EPDM can be formed during melting of blends via a Friedel—Crafts benzene ring alkylation with moderate catalyst amount. The grafting co—polymer behaved as a compatilizer of PS/EPDM blends and improved mechanical property and Thermal stability. Graft copolymerization reaction and degradation reaction are competitive in the reaction system. when the amount of AlCl_3 was increased, the properties of blends became worse due to the chain scission of PS and EPDM and Properties of blends decreased.

Key words: polystyrene; EPDM; aluminum trichloride; Friedel—Crafts alkylation; graft copolymerization

EPDM 具有优良的户外使用性能, 由其增韧的聚苯乙烯与传统的高抗冲聚苯乙烯及丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物相比, 具有更加优良的耐老化性能^[1]。但聚苯乙烯 (PS) 和 EPDM 为不相容体系, 为提高其相容性, 可以采用添加嵌段共聚物^[2]或接枝共聚物^[1]等方法, 但这些措施成本高, 推广

应用困难。最近的研究^[3]表明, 在熔融状态下可利用 Friedel—Crafts 烷基化反应原位增容线型低密度聚乙烯 (LLDPE) /PS 共混物, 该方法属离子反应方法, 共混物不易产生凝胶^[4]。EPDM 与 LLDPE 具有类似的化学结构, 理论上存在与 PS 生成大分子接枝共聚物的可能。本工作对 Friedel

* 收稿日期: 2010-09-16

作者简介: 焦淑瑞 (1981—), 女, 河北邢台人, 硕士生。

—Crafts 烷基化反应原位增容 PS/EPDM 共混物进行研究,探索反应的规律性。

1 实验

1.1 主要原料

EPDM, 牌号 3745, 美国杜邦聚酯有限公司; PS PG-33, 镇江奇美化工有限公司; 三氯化铝, 分析纯, 上海化学试剂厂产品。

1.2 试验仪器与设备

SU-70 型密炼机, 常州溯源橡塑科技有限公司; XLB-D 型平板硫化机, 常州市第一橡胶设备厂; WDT-5 型电子万能试验机, 深圳市凯强利机械有限公司; ZRZ-1402 型熔体流动速率仪, 深圳市新三思材料检验有限公司; Nicolet-370 型红外光谱仪, 美国尼高公司; JSM-6360LA 型扫描电子显微镜, 日本岛津公司; SDT-Q600 型热重分析仪, 美国 TA 公司。

1.3 实验方法

在 PS/EPDM 加入 AlCl_3 于密炼机内进行熔融共混。共混条件为: 温度 140°C , 转子转速 60r/min , 时间 5min 。将 PS/EPDM 共混物置于模具内, 在 140°C , 15MPa 下模压成板, 由标准裁刀制成测试样条, 依据 GB/T8815-2002 测定, 拉伸速度为 50mm/min , 试验数据取 5 次平均值。熔体流动速率按 GB/T 3682-2000 测定, 测试条件为 230°C , 加载砝码质量为 12.5kg 。

共混物的分离方法: 将共混物在二甲苯中溶解, 将溶液倒入体积比为 1:1 的丙酮和乙酸乙酯沉淀剂中, 静置 24h 分离出 PS-g-EPDM 接枝物, 将接枝物在 180°C 热压成 0.1mm 厚的薄膜, 做红外分析。

接枝率的测定方法: 称取 $1-1.2\text{g}$ 共混物, 将其包在金属滤网中并置于索式抽提器中用乙酸乙酯抽提 48h , 测接枝率 G 。PS 接枝率的计算:

$$G = \frac{wm_1 - (m_1 - m_2)}{wm_1} \quad (1)$$

其中: m_1 为称量样品的质量, m_2 为抽提后样品的质量。 w 为混合物中 PS 的质量分数。

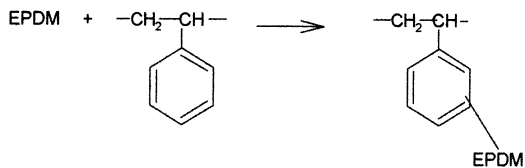
凝胶渗透色谱 (GPC) 分析: 用乙酸乙酯提取共混物中未接枝的 PS, 然后用 10 倍甲醇沉淀分离出 PS。分离出的 PS 烘干后用四氢呋喃溶解, 进行

GPC 测试。共混物的热重分析在 N_2 气氛下进行, 用量为 $7-10\text{mg}$, 升温速度为 10°C/min 。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。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

利用 Friedel-Crafts 烷基化反应制备 PS-g-EPDM, 目前文献报道反应机理较少, 由于其具有与 PP、PE 相似的化学结构, 因而其反应机理类似于 PE/PS 体系^[5], 机理综合结果如下:



2.2 AlCl_3 用量对扭矩的影响

在 PS/EPDM 混合体系中加入不同量无水 AlCl_3 , 其共混扭矩曲线如图 1。由图可见, 对于相同配比的 PS/EPDM 共混体系, 当加入 0.4% AlCl_3 时, 共混扭矩大于简单共混体系, 体系黏度上升, 聚合物间发生反应, 即有生成接枝物 PS-g-EPDM 的反应; 当 AlCl_3 含量为 0.8% 时, 体系扭矩迅速下降, 这是由于发生了断链反应。图 2 是 AlCl_3 用量对 PS/EPDM 平衡扭矩的影响。从图中可以看出, 随着 AlCl_3 用量的加大, 共混体系的平衡扭矩呈现出先上升, 后迅速下降的趋势, 这表明加入适量 AlCl_3 有利于接枝发生, 黏度提高; 当 AlCl_3 用量加大时, 分子断链反应起主导作用, 体系降解严重, 黏度也随之下降。

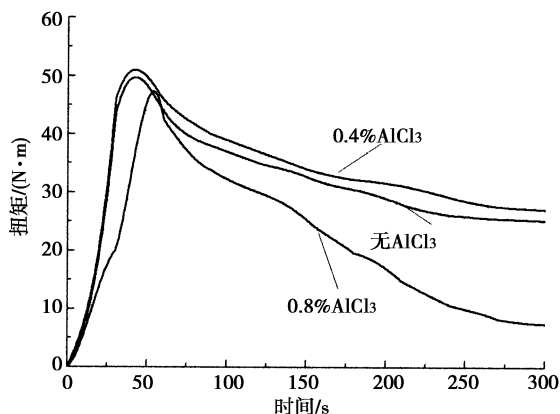


图 1 AlCl_3 含量对 PS/EPDM 混合物扭矩的影响

Fig. 1 Influence of AlCl_3 content on torque of PS/EPDM blends

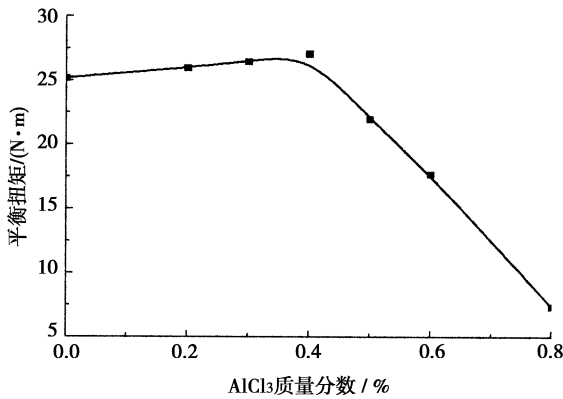


图2 AlCl₃ 含量对 PS/EPDM 混合物平衡扭矩的影响

Fig. 2 Influence of AlCl₃ content on balance torque of PS/EPDM blends

2.3 分离物的红外分析

将由共混物沉淀分离出的“EPDM”作红外分析，其红外光谱如图 3。由“EPDM”的 FT—IR 谱图可见，简单共混体系分离出的“EPDM”在 1 600cm⁻¹处不出现对应苯环骨架振动的吸收峰；加入 AlCl₃ 的共混体系分离出的“EPDM”在 1 600cm⁻¹有吸收峰存在。这说明 AlCl₃ 的加入可以使“EPDM”分子链上引入芳环结构，即 PS、EPDM 间发生 Friedel—Crafts 反应，生成 PS—g—EPDM 接枝物。

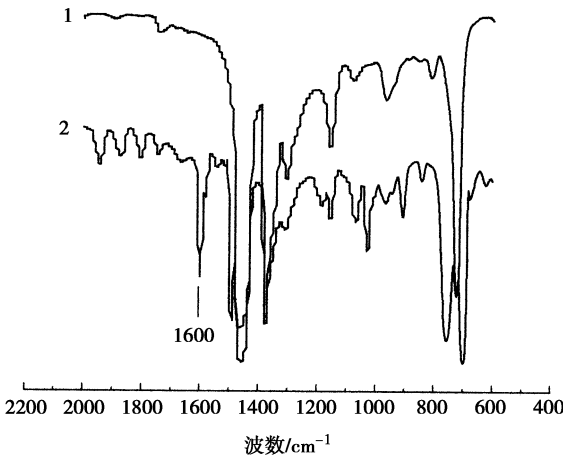


图3 分离物的红外光谱图

Fig. 3 FT—IR spectra of “EPDM”

2.4 AlCl₃ 用量对力学性质和接枝率的影响

如表 1 所示，当 AlCl₃ 用量低于 0.4％时，随着用量的增加，PS 的接枝率增加，形成的 PS—g—EPDM 接枝物对共混体系起到了增容作用，使共混物的力学性能提高。聚合物的分子质量增加，体系的粘度增加，MFR 降低。当 AlCl₃ 用量为

0.4％时，体系中形成的接枝物较多，EPDM、PS 相间结合更为紧密，从而使得拉伸强度达到最高 (9.2MPa)，断裂伸长率较简单共混体系有了较大提高，使得体系粘度增大 MFR 值降到最低 (0.05g/min)。当 AlCl₃ 用量超过 0.4％时体系力学性质降低，熔指增加，接枝率减少。这是因为 AlCl₃ 加入后，一方面会引发接枝反应，另一方面也能致使 PS 和 EPDM 的分子链发生断裂。当 AlCl₃ 超过 0.8％时，共混物的拉伸强度显著下降，低于简单共混体系，流动性提高。这是由于在高浓度催化剂作用下，聚合物降解严重。

表 1 AlCl₃ 含量对 PS/EPDM 共混体系力学性质和 PS 接枝率的影响

Table 1The influence of the amount of AlCl₃ on mechanical properties and graft—ratio of PS/EPDM blends

w (AlCl ₃) / %	拉伸强度 / (MPa)	断裂伸长率 / %	MFR / (0·1 g/min)	PS 接枝率 / %
0	6.7	11.3	95.4	0
0.2	7.9	19.5	9.6	5.1
0.4	9.2	31.2	0.5	25.3
0.6	5.3	20.8	78.3	3.1
0.8	3.2	18.1	127.4	0

2.5 PS/EPDM 共混体系的 TG 分析

由图 4 看出，与简单共混物相比增容体系的 TG 曲线总体上向高温方向移动，合金的热氧化速度降低。简单共混体系的热分解失重速率对应的峰值温度分别为 416.40℃和 455.28℃，出现明显的 PS、EPDM 分解峰，而加入 AlCl₃ 的共混体系两相分解峰的分界线模糊，几乎合并为一个峰且分解温度介于 PS、EPDM 之间为 432.58℃，进一步说明催化体系有接枝物 PS—g—EPDM 形成，阻碍了大分子链的松弛，降低了共混物的热氧化速度，从而提高了共混物的热稳定性。

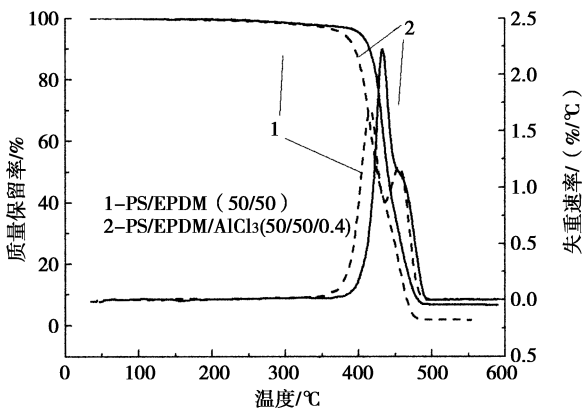


图4 混合物的热重和微分热重曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of PS/EPDM blends

2.6 增容体系对共混物的降解

当催化剂含量超过 0.4% 时, 共混物的力学性能降低并且流动速率增加, 主要是由于共混过程中聚合物发生断裂反应。PS/聚烯烃共混物在 Lewis 酸催化剂作用下形成接枝共聚物的过程非常复杂。根据目前的研究认为: 过量的催化剂会导致聚合物分子链的断裂, PS 断裂更为显著。通过对简单共混物和 PS/EPDM/ AlCl_3 (50/50/0.6) 增容共混物分离出的 PS 进行分子质量测试, 发现增容体系 PS 分子质量显著降低, 分子质量分布变宽 (如图 5)。

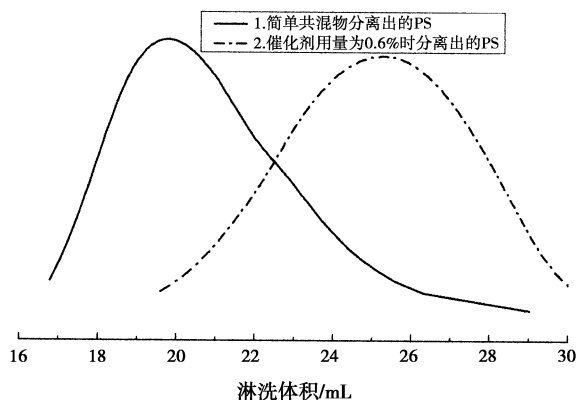


图 5 分离出 PS 的 GPC 曲线

Fig. 5 GPC curves of PS separated from the blends

2.7 PS/EPDM 共混物断面形貌分析

图 6 为 PS/EPDM 简单共混体系与加入 0.4% AlCl_3 增容体系的共混物断面形态。从图片中可以看出, 在增容体系中, 断面有明显的剪切屈服现象, 表现为韧性断裂, PS 均匀分散在 EPDM 相中, 相界面不明显。在简单共混体系中, EPDM 为连续相, PS 为分散相, PS 相粒径较大, 分散不均匀, 存在明显的由 PS 剥离所形成的光滑孔洞。

3 结 论

①红外光谱表明, AlCl_3 能引发 PS、EPDM 间的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 生成 PS-g-EPDM 接枝物, 此接枝物能起到就地增容 PS/EPDM 的作用。②加入适量的 AlCl_3 (0.4%) 会使 PS/EPDM 合金的力学性能得到提高。增加 AlCl_3 用量时, 由于 PS、EPDM 发生降解反应反而会使合金性能下降。③与简单共混物相比增容体系的热分解温度提高, 热氧化速率降低, 热稳定性提高。

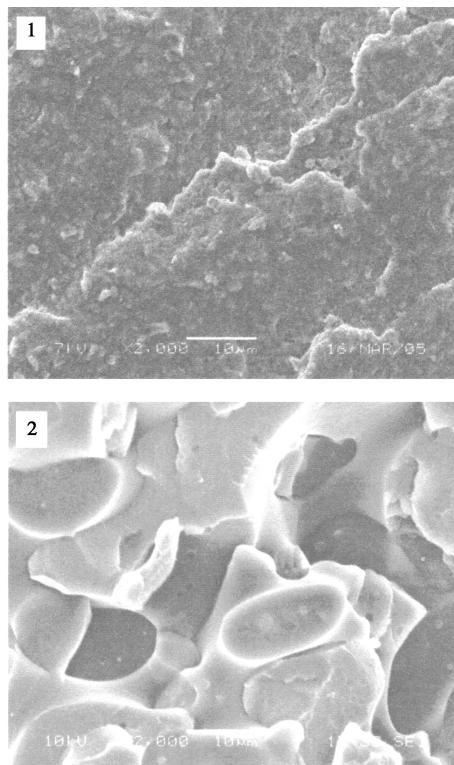


图 6 PS/EPDM 共混物断面扫描电镜图片

Fig. 6 SEM of PS/EPDM blends

参考文献:

- [1] Shaw S, Singh R P. Studies on impact modification of polystyrene (PS) by ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber and its graft copolymers. I. PS/EPDM and PS/EPDM-g-styrene blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40 (2): 685-692.
- [2] Fang Z P, Zha L L. Synergistic toughening of EPDM and PE on polystyrene [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2002, 25 (4): 251.
- [3] 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, 18 (4): 77-80.
- [4] 徐建平, 龚方红. Friedel-Crafts 烷基化反应制备 PE-g-PS [J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12 (5): 1-3.
- [5] SUN Y J, WILLEMSE E J G, LIU T M, et al. In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel-Crafts alkylation through reactive extrusion [J]. Polymer, 1998, 11 (22): 1-8.
- [6] SUN Y J, BAKER W E. Polyolefin/polystyrene in situ compatibilization using Friedel-Crafts alkylation [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65 (13): 85-93.
- [7] 徐建平, 承民联, 李颖, 等. PS/EPDM 反应性共混物的研究 [J]. 橡胶工业, 2005, 52 (90): 523-526.