

新型环氧类扩链剂合成

戴郁菁

(南京师范大学分析测试中心,江苏省生物功能材料重点实验室,江苏 南京 210023)

[摘要] 通过悬浮聚合的方法,将苯乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚,制备了一种新型的环氧类扩链剂.通过红外光谱法确定了产品的分子结构,热分析结果表明苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯具有较好的热稳定性.环氧当量测定及粘度测定结果表明新型环氧类扩链剂应用性能与巴斯夫公司市售的环氧类扩链剂 4360S 以及 4370S 基本相同,但在经济性方面明显优于以上两种产品,表明所制备的环氧类扩链剂具有良好的市场前景及市场竞争力.

[关键词] 环氧类扩链剂,苯乙烯,甲基丙烯酸缩水甘油酯

[中图分类号] O632.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)04-0048-04

Synthesis of an Original Epoxy Chain Extender

Dai Yujing

(Analysis and Testing Center, Key Laboratory of Bio-functional Materials of Jiangsu Province, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Styrene and glycidyl methacrylate polymerized under some typical condition to create an original epoxy chain extender product. The molecular structure is determined through FTIR. The results of thermo analysis declare that the styrene-methacrylate has good thermal stability. The measurement results of epoxy equivalence and viscosity demonstrate the application performance of this original product is the same as that of 4360S and 4370S by BASF. However, the economy value of this product is better than BASF products. In summary, this original epoxy chain extender has good market prospects and competitiveness.

Key words: epoxy chain extender, styrene, glycidyl methacrylate

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有耐疲劳、抗摩擦、硬度高、韧性强、电绝缘好、受温度影响小等优良特性,且 PET 做成的瓶具有强度大、透明性好、无毒、防渗透、质量轻等优点,因而得到广泛的应用,例如应用在薄膜、瓶用切片、工业用丝和工程塑料中^[1].但是 PET 在广泛应用的同时也带来了环境的问题, PET 是非降解材料,大量使用的 PET 瓶对环境造成较大的压力,从环境角度考虑, PET 废料需要能够回收使用^[2].

PET 的回收使用最大的难题是如何增加其分子量,因为如果单纯使用挤出机对回收料进行挤出加工,会在挤出过程中发生水解、热解等反应,造成产品分子量较低,无法达到工业应用的标准.因此需要对回收的 PET 进行增黏.增黏分为物理增黏和化学增黏.物理增黏就是指使用高粘度 PET 与低粘度 PET 回收料进行物理共混以提高 PET 回收料的特性黏度.化学增黏是使用扩链剂在熔融状态下与 PET 分子端基团进行扩链反应,以增大 PET 分子量从而增加 PET 黏度.使用扩链剂对回收料 PET 进行扩链增大分子量是目前的研究热点^[3-5].扩链剂主要是与 PET 中的端羧基和端羟基反应,将不同 PET 的大分子连接起来从而提高产品的分子量. PET 扩链剂分为缩合型扩链剂、羟基加成型扩链剂、羧羟基同时加成型扩链剂^[6,7].

本文所合成的是一种新型的环氧类扩链剂,属于羟基加成型扩链剂.此类扩链剂文献中报道较少,且相对于同类型的其他扩链剂,此种扩链剂扩链效果较好.本文采用的对比产品为巴斯夫公司的环氧类扩链剂 4370S,此产品市场占有率较高,用户使用效果较好.

收稿日期:2012-06-03.

基金项目:江苏省普通高校自然科学研究计划资助项目(07KJD430107)、江苏省科技重大项目-江苏省生物医药材料测试服务平台(BM2007132).

通讯联系人:戴郁菁,讲师,研究方向:高分子化学、表面化学、化学分析. E-mail: 40382@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯: AR(天津科密欧); 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): AR(进口); 聚乙烯醇: AR(天津科密欧); 次甲基蓝(上海凌风化学试剂); 过氧化二苯甲酰(上海凌风化学试剂); 市售环氧类扩链剂 4370S(巴斯夫公司); 市售 ADR 扩链剂(巴斯夫公司)。

1.2 仪器

红外光谱仪: NEXUS670 型(美国尼高力公司)。

热重分析仪: Pyris 1 TGA(美国 PERKIN-ELMER 公司)。

塑料挤出机: 南京科晋橡塑机械有限公司。

电子万能拉力试验机: 金发科技公司。

1.3 实验步骤

本文以苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为反应单体, 过氧化二苯甲酰为引发剂, 采用悬浮共聚法合成新型扩链剂。其中的甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯共聚, 同时还为合成产物提供环氧基团。分散剂为聚乙烯醇, 用于保护悬浮液的稳定性, 避免分散颗粒之间的粘连。在 500 mL 三口烧瓶中加入 225 mL 蒸馏水, 升温至 85 ~ 90 °C, 加入 0.3 g 聚乙烯醇, 搅拌, 直至分散剂完全溶解。分别称取 38 g 苯乙烯、13 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、0.3 g 过氧化二苯甲酰, 将过氧化二苯甲酰溶于苯乙烯中, 再向其中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯, 混合均匀后加入上述三口烧瓶中。控制反应温度在 70 ~ 80 °C, 搅拌速率在 100 r/min。反应至白色颗粒析出, 反应时间约为 7 h。将聚合物颗粒过滤收集, 并用热蒸馏水洗涤, 除去分散剂和单体, 干燥备用。

1.4 表征

1.4.1 红外光谱测定

对最终产物进行红外分析。用 ATR 法, 吸收范围从 4 000 cm^{-1} 到 500 cm^{-1} , 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描次数为 32。

1.4.2 环氧值测定

采用盐酸丙酮法对所得产物进行环氧值的测定, 测定标准为 GB/T - 1677—2008 增塑剂环氧值的测定。

1.4.3 热分析

对最终产物进行热分析, 升温范围: 室温 ~ 70 °C, 升温速率: 10 °C/min。测试其熔点并与市售环氧类扩链剂 4370S 以及 ADR 扩链剂比较。

1.5 应用实验

将最终产物与环氧类扩链剂 4370S 分别与干燥后的回收 PET 混合均匀, 并进行塑料挤出加工, 测定其特性黏度和拉伸强度。

1.5.1 特性黏度测定

以质量比为 1:1 的苯酚-四氯化碳为溶剂, 用乌氏黏度计分别测定 25 °C 下纯溶剂和回收 PET 溶液流出时间, 用公式 (1) 计算特性黏度

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)]^{1/2} / C,$$

其中 $[\eta]$ 为特性黏数, C 为样品质量浓度, η_{sp} 为增比黏度, η_r 为相对黏度。

1.5.2 拉伸强度测定

将经过扩链剂扩链后挤出的 PET 颗粒进行注塑加工成长 15 cm、宽 4 cm、厚 3 cm 的试条夹入拉力机进行拉力测试。

2 结果与讨论

2.1 扩链剂结构表征

2.1.1 红外

苯乙烯在 2 845 cm^{-1} 、2 937 cm^{-1} 、3 026 cm^{-1} 处有支链烯烃 C—H 键的振动吸收峰, 在 1 680 ~ 1 620

cm^{-1} 有支链烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰,在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 有苯环骨架振动吸收峰.甲基丙烯酸缩水甘油酯在 $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处有强烈的酯羰基振动吸收峰,在 $1\,680\sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$ 有 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰,在 $1\,255\text{ cm}^{-1}$ 处有环氧环的振动吸收峰, 908 cm^{-1} 处有环氧的反对称振动吸收峰.图1为苯乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚产物的红外图, $1\,680\sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰消失,说明苯乙烯中 $\text{C}=\text{C}$ 键与甲基丙烯酸缩水甘油酯中 $\text{C}=\text{C}$ 反应,且反应完全.反应产物中含有 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 苯环骨架振动吸收峰、 $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 酯羰基团振动吸收峰、 $1\,255\text{ cm}^{-1}$ 环氧环的振动吸收峰、 908 cm^{-1} 处环氧的反对称振动吸收峰、 $2\,937\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,026\text{ cm}^{-1}$ 亚甲基的振动吸收峰,说明此产物为苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚产物,且在产物中引入苯环和环氧基团,其中环氧基团为扩链剂参与扩链反应的功能基团. $2\,845\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}-\text{H}$ 键的振动吸收峰较弱是由于本产物为苯乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚产物,其分子结构中 $\text{C}=\text{O}$ 基团会使与之相邻的 $-\text{CH}-$ 基团的振动吸收强度大幅降低.根据以上数据推断出反应产物为苯乙烯-甲基丙烯酸甘油酯共聚物,且反应完全.

2.1.2 热分析

扩链剂在使用时是与塑料颗粒混合均匀后共同加入塑料挤出机,在熔融状态下进行扩链.因此了解其熔融区间变得很重要.我们对自制扩链剂进行热分析,测出其熔融区间,见表1,自制扩链剂熔融区间为 $28.14\sim 52.22^\circ\text{C}$.对比市售扩链剂4370S的熔融区间 $28.12\sim 66.03^\circ\text{C}$ 和市售ADR扩链剂熔融区间 $27.92\sim 58.88^\circ\text{C}$,自制扩链剂的熔融区间包含在4370S和ADR的熔融区间之内,说明自制样品的类型与两种市售扩链剂相近,均为环氧类扩链剂.

2.1.3 环氧值

扩链剂的扩链机理是扩链剂中所含有的环氧基团打开,再分别与PET中的端羟基和端羧基进行反应,连接不同的PET分子从而达到增大分子量的效果,所以其环氧基团多少决定了扩链效果的好坏.因此我们采用盐酸丙酮法测定自制扩链剂与市售扩链剂环氧值的数据,见表2.自制样品的环氧当量为272,市售扩链剂4360S的环氧当量为278,两者环氧值接近,说明相同质量下两者的环氧基团数量相近.因此可以推断自制样品与市售扩链剂扩链效果接近.

2.2 扩链剂应用

2.2.1 粘度

将经过4h烘干的PET回收料与扩链剂按一定比例混合,加入少量植物油,搅拌均匀后挤出并做空白和对比实验.取挤出的塑料颗粒,利用乌氏黏度计测定其特性黏度,测试结果见表3.经过对比发现,使用扩链剂的回收料PET与未使用扩链剂的回收料PET挤出后其特性黏度有很大的差别,使用扩链剂的回收PET特性黏度能够达到0.64以上,而未使用扩链剂的回收PET特性黏度仅为0.48.由此我们可以看出使用扩链剂对PET回收料进行扩链增黏的效果较好,能达到25%左右,能够使得回收PET再次使用.而且我们通过对比自制扩链剂和市售扩链剂两者的增黏数据,发现两者增黏效果相当,均达到25%的增黏效果,均能达到PET回收料扩链增黏的目的.

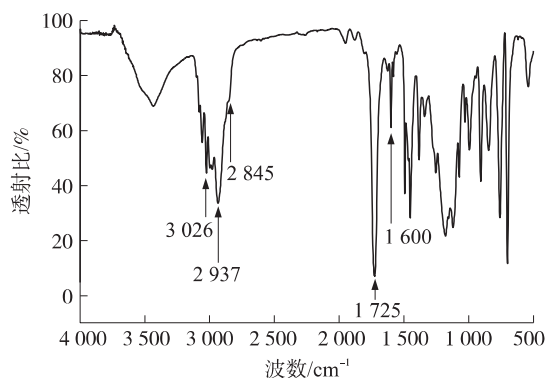


图1 新型环氧类扩链剂红外图

Fig.1 IR curves for new epoxy chain extender

表1 新型环氧类扩链剂与市售扩链剂热分析数据

Table 1 Thermal analysis data of new epoxy chain extender and the commercial chain extender

	熔点/ $^\circ\text{C}$	熔融区间/ $^\circ\text{C}$
自制扩链剂	41.11	$28.14\sim 52.22$
4370S	43.26	$28.12\sim 66.03$
ADR	46.03	$27.92\sim 58.88$

表2 新型环氧类扩链剂与市售扩链剂环氧值数据

Table 2 Epoxy data of new epoxy chain extender and the commercial chain extender

	自制样品	市售样品
环氧值	272	278

表3 回收PET的特性黏度数据

Table 3 Intrinsic viscosity data of r-PET

	特性黏度/(dL/g)
回收PET	0.48
回收PET + 自制扩链剂	0.64
回收PET + 市售扩链剂	0.66

2.2.2 拉伸效果

将经过扩链剂扩链后挤出的 PET 颗粒进行注塑,加工成长 15 cm、宽 4 cm、厚 3 cm 的试条进行拉力测试,测试结果见表 4。经过自制样品扩链的 PET 试条所能承受的拉力为 2876 N,在此拉力下试条位移为 8.0 mm;而经过 4370S 扩链的 PET 试条所能承受的拉力为 2799 N,在此拉力下试条位移为 8.2 mm,两种试条拉伸位移和所承受拉力均接近。因此我们可以得出结论,添加了这两种扩链剂的回收料 PET 在挤出注塑后力学性能接近。

2.2.3 添加量

在进行应用实验过程中我们发现扩链剂的添加量并不是添加越多扩链效果越好。在相同质量的 PET 中加入不同质量的扩链剂进行挤出,我们对挤出后的产品分别测定其特性黏度,结果见表 5。由表中数据可以看出扩链剂添加量 0.5% 为最佳,添加量少于 0.5% 增黏效果不明显,大于 0.5% 时由于有可能会发生 PET 水解反而降低了特性黏度。

表 4 新型环氧类扩链剂与市售扩链剂拉伸实验数据

Table 4 Tensile test data of new epoxy chain extender and the commercial chain extender

	自制样品	市售样品
拉力	2 876 N	2 799 N
位移	8.0 mm	8.2 mm

表 5 添加不同质量扩链剂的回收 PET 的特性黏度数据

Table 5 The intrinsic viscosity data of different quality chain extender r-PET

	特性黏度/(dL/g)
回收 PET	0.48
回收 PET + 0.1% 扩链剂	0.52
回收 PET + 0.3% 扩链剂	0.55
回收 PET + 0.5% 扩链剂	0.64
回收 PET + 0.7% 扩链剂	0.51
回收 PET + 0.9% 扩链剂	0.44

3 结论

采用悬浮共聚法将苯乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯在适合的条件下共聚,经洗涤干燥后形成一种新型环氧类扩链剂。此新型扩链剂扩链增黏效果较强,且经过此扩链剂扩链增黏的回收料 PET 能达到工业应用的标准。

此新型扩链剂与市售巴斯夫扩链剂相比扩链效果相当,其主要原材料甲基丙烯酸缩水甘油酯价格为 50 ~ 60 元/kg,苯乙烯价格仅为 10 ~ 15 元/kg,因此新型扩链剂价格应该在 150 ~ 160 元/kg 左右,相对于巴斯夫公司产品的 280 元/kg,能够节约 30% 左右的成本,有广泛的应用前景。

在应用过程中发现此类扩链剂应用范围较广,例如能应用在聚乳酸等生物可降解材料的体系中,且增黏效果很好。目前我们正对此扩链剂在多体系中的应用进行研究,研究结果会在以后的文章中进行讨论。

[参考文献]

- [1] 李斌,吕云伟,邹嘉佳,等. 环氧类扩链剂的合成及对回收 PET 的扩链效果[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 20-22.
- [2] 吴彤,李莹,蔡夫柳,等. 扩链剂联用技术对 PET 扩链反应的影响[J]. 聚酯工业, 2002, 15(2): 20-24.
- [3] 李高勇,徐军,郭宝华. 环氧树脂扩链 PBT 研究[J]. 塑料, 2006, 35(2): 37-40.
- [4] 何继辉,陈树喜. 扩链剂在再生 PC 中的应用研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(2): 109-110.
- [5] 王一中,容建华,余鼎声. 聚酰胺树脂扩链剂及扩链研究[J]. 合成树脂及塑料, 1999, 16(4): 12-15.
- [6] 王勋林,孙文佳,杜宏伟. 环氧树脂对 PET 扩链的研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(12): 19-21.
- [7] 张素文,王益龙,滕福成,等. 扩链剂对反应挤出回收 PET 瓶分子量的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(2): 119-123.

[责任编辑: 顾晓天]