

微波辐照实现 PVC-PS 之间的 Friedel-Crafts 接枝反应*

李侃社** 黄虎 李锦 牛红梅 闫兰英

(西安科技大学化学与化工学院高分子研究所 西安 710054)

摘要 在四氢呋喃、环己酮等溶液中实现了聚氯乙烯 (PVC) 与聚苯乙烯 (PS) 的 Friedel-Crafts 接枝反应, 考察了加热方式、反应温度、催化剂种类、催化剂用量对接枝反应的影响, 通过 FTIR 表征了 PVC-g-PS 接枝物的结构, 探讨了反应的机理和特点. 研究发现, 油浴加热和微波辐照都能使 PVC 和 PS 发生接枝反应, 但微波辐照效果更好, 油浴加热, 接枝率仅 0.27%, 而微波辐照接枝率高达 23%; 油浴加热时产物少且多为间位, 微波辐照时产物多且多为对位和邻位. 无水 AlCl_3 、无水 FeCl_3 、无水 SnCl_4 皆对 PVC 与 PS 之间的 Friedel-Crafts 反应具有催化活性, 其中无水 AlCl_3 的催化活性最高, 其最佳用量为质量分数 3%, 此时, 接枝率达到 29%. 当无水 AlCl_3 过高时, PVC 降解, 产生双键, 接枝率下降. 表明微波辐照是实现 PVC 与 PS 之间 Friedel-Crafts 接枝反应的有效途径.

关键词 聚氯乙烯, 聚苯乙烯, Friedel-Crafts 反应, 微波辐照, 接枝

芳烃在路易斯酸(无水氯化铝、氯化铁、氯化锌、氟化硼等)存在下的酰化和烃化反应称为 Friedel-Crafts 反应. Friedel-Crafts 烃化反应是制备烷基取代苯、奈、酚、芳胺的重要方法, 酰化反应是制备芳香酮的重要方法^[1].

Carrick^[2]于1970年在沸腾环己烷中以无水 AlCl_3 作为 Lewis 酸催化剂, 采用 Friedel-Crafts 反应制备了聚乙烯-苯乙烯接枝共聚物 (PE-g-PS).

Sun 和 Baker^[3]在密炼机上进行了 PE 和 PS 的接枝反应. 考察了一系列路易斯酸催化剂: AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 , FeCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 对催化效果的影响, 发现 AlCl_3 具有最高的催化活性. 另外, 苯乙烯单体, 1-氯戊烷, 聚氯乙烯, 硅烷、水等共催化剂对接枝反应的影响结果显示, 苯乙烯单体和 1-氯戊烷具有共催化作用, 其余化合物则会使得 AlCl_3 的催化活性降低或者完全消失. 根据 Friedel-Crafts 烷基化反应的机理推测, 加入这 2 种化合物可以提高最初碳正离子浓度和稳定性, 进而提高整个反应效果, 加入小分子苯乙烯单体 (St) 以后, 生成的接枝物中的 PS 含量得以明显提高, 由未加共催化剂的 15% 左右提高到了 40% 左右.

Sun 等^[4]研究了以 AlCl_3 为催化剂, 在单螺杆

挤出机中对 PE/PS、聚丙烯 (PP)/PS 共混物进行反应性挤出. 力学性能测试表明, 加入 AlCl_3 后, PE/PS、PP/PS 共混物的断裂伸长率得到显著提高, 表明共混物的界面粘结性能得以提高.

谢赞^[5]以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS) 和无水 AlCl_3 对线性低密度聚乙烯 (LLDPE)/PS 进行增容, 考察了不同增容方式及 AlCl_3 用量对 LLDPE/PS 合金性能的影响. 结果表明, SBS 和 AlCl_3 之间存在协同作用, 在 LLDPE/PS 为 70:30 共混物中分别加入 0.4% 的 AlCl_3 和 10% 的 SBS 时, 共混物的力学性能较简单共混体系有了明显提高; 当二者同时加入后, 合金的力学性能优于单一增容体系. 在 LLDPE/PS/SBS (70/30/10) 体系中加入过量的 AlCl_3 反而会使合金力学性能下降.

DiAx 等^[6-8]利用 Friedel-Crafts 烷基化反应原位增容 PE/PS 和 PP/PS 共混物, 并对共混体系的结构和性能进行了系统地研究. 在无水 AlCl_3 的催化作用下, PP/PS 共混物中生成 PP-g-PS 接枝共聚物, 在 PP 和 PS 不相容界面间起到较强的乳化作用. 此时, 有大约 15% 的 PS 接枝到了 PP 链上, 原位增容 PP/PS 共混物的断裂伸长率是未增容共混物的 5 倍左右. 进一步研究 PE 分子量对

* 2012-07-18 收稿, 2012-09-10 修稿; 陕西省“13115”科技创新工程重大科技攻关专项 (项目号 2009ZDKG-62) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: likanshe@xust.edu.cn

原位增容效果的影响发现,低分子量的 PE 比高分子量的 PE 更容易接枝到 PS 的苯环上,因此,分子量对 Friedel-Crafts 烷基化反应有较大的影响.

高瑛等^[9]用反应挤出方法制备了 LLDPE/PS 合金材料.为了增加两相间的相容性,采用 AlCl_3 作为催化剂引发烷基化反应.由于在反应挤出过程中原位形成了 LLDPE-g-PS 接枝共聚物,该合金材料的抗冲击性能和韧性得到很大提高,当 LLDPE/PS 为 80/20 时,与简单共混物相比,其悬臂梁冲击强度由 88.5 J/m^2 增加到 401.6 J/m^2 ,断裂伸长率由 370% 提高到 790%.

Guo 等^[10,11]研究了在 AlCl_3 作用下 PS 与聚烯烃弹性体 (POE) 的反应性挤出,结果表明,与简单共混物相比,经过反应性增容后的共混物,其力学性能与热稳定性都有所提高.此外,采用“两次挤出”技术制备了 PS/POE (80/20) 合金,首先原位增容制成 PS/POE (80/20) 接枝母料 M,然后接枝母料 M 再与 PS 和 POE 二次挤出,在一定程度上缓解了大分子的降解,合金的力学性能得到进一步改善.其力学性能最好的配方是 M/PS/POE = 40/48/12, PS/POE 总的质量比为 80/20,接枝母料 M 含量为“两次挤出”合金总量的 40%.

徐建平等^[12-16]研究了在熔融状态下,利用 Friedel-Crafts 反应就地增容 PS/PO 合金,系统考察了催化剂品种、温度、时间等对接枝率及合金性能的影响.结果表明, AlCl_3 能明显改善 PS/PO 体系的相容性,使合金的力学性能得到较大幅度提高.在对 AlCl_3 用量、反应温度和反应时间对合金性能的影响研究时发现,三者都存在一个最佳值, AlCl_3 用量过多、反应温度过高和反应时间过长都会导致共混物体系中均聚物降解.通过 GPC 表征发现,当 AlCl_3 用量过多时,PS 的数均分子量由初始的 100100 降至 6600,从而严重影响了材料的力学性能.

Xu 等^[17]借助 Friedel-Crafts 反应实现了聚丙烯 (PP) 与苯乙烯接枝纳米 TiO_2 (TiO_2 -g-PSt) 之间的原位增容,成功制备 PP/ TiO_2 -g-PSt 纳米复合材料,Rhoden 等^[18]通过 Friedel-Crafts 反应引入磺化聚醚醚酮的交联固化,开辟了 Friedel-Crafts 反应应用的新领域.

PS 和 SBR 等苯乙烯系聚合物中均含有苯环,PVC 是以卤代烷为骨架的高聚物,若二者在

熔融挤出或混炼过程中能完成 Friedel-Crafts 烷基化反应,就可以实现 PVC 与苯乙烯系聚合物之间的反应性就地增容而合金化.以刚性有机粒子 PS 实现对 PVC 的增强,以弹性体 SBR 实现对 PVC 的增韧.若 PS 含量高时,PS 可增加 PVC 的透明性,PVC 可增韧 PS,增强 PS 的阻燃性.

本文首先在溶液中通过微波辐照途径实现了 PVC 与 PS 之间的 Friedel-Crafts 接枝反应,成功制备 PVC-g-PS 接枝物.考察了加热方式、反应温度、催化剂种类、催化剂用量对接枝反应的影响,通过 FTIR 表征了 PVC-g-PS 接枝物的结构,探讨了反应的机理和特点.为 PVC/苯乙烯系聚合物熔融共混提供理论基础.

1 实验部分

1.1 主要实验试剂及仪器

聚氯乙烯 PVC (SG-5),西安化工厂;聚苯乙烯 PS (GPPS-500),中国石油天然气独山子石化分公司;无水 AlCl_3 ,国药集团化学试剂有限公司;无水 FeCl_3 、无水 SnCl_4 ,天津市天力化学试剂有限公司;环己酮、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,天津市红岩化学试剂厂;无水 ZnCl_2 ,天津市科密欧化学试剂有限公司;二甲苯,天津市化学试剂六厂三分厂;四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇、乙酸乙酯和丙酮,天津市富宇精细化工有限公司.

微波反应器 (U Wave-1000),上海新仪微波化学科技有限公司;Spectrum-GX 型红外光谱仪,Perkin Elmer 公司.

1.2 实验方法

分别以四氢呋喃、环己酮、*N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂,以固液比为 1:30 (g:mL),用微波辐照的方法,分别将 PVC、PS 溶解于锥形瓶中,取一定量的催化剂溶于无水乙醇中.将 3 种溶液以一定的配比混合于带有回流冷凝管的三口烧瓶中,装好测温计和搅拌器,置于微波反应器或油浴中进行接枝反应,记录溶液黏度明显增大时的时间.

1.3 测试及表征

1.3.1 红外分析

将上述反应产物加入 1+1 的丙酮-乙酸乙酯沉淀剂中,静置 2 天,分离出 PVC 及 PVC-g-PS,再用乙酸乙酯洗涤若干次,称取试样 5 g,溶于 20 mL 四氢呋喃中,制成糊状液体,KBr 涂片后于 80°C 烘干 30 min,在 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum-GX 型红外光谱仪上进行红外测试.

1.3.2 接枝率的测定

将上述反应产物加入水中,沉淀出未反应的 PVC, PS 及 PVC-g-PS, 于 105℃ 烘干, 称重记为 M_0 , 再用金属滤网包裹置于索氏抽提器中, 用乙酸乙酯抽提 48 h 除去未反应的 PS, 烘干称重记为 M_1 , 则 PS 的接枝率 G 计算公式如下:

$$G(\%) = \frac{[M_0x - (M_0 - M_1)]}{M_0x} \times 100$$

式中, G 为 PS 的接枝率; M_0 为抽提前试样的质量; M_1 为抽提后试样的质量; x 为混合物中 PS 的质量分数.

2 结果与讨论

2.1 微波对反应的影响

分别采用油浴加热和微波辐照, 对 PVC/PS/ AlCl_3 配比为 (4/1/0.1) 的反应物, 在沸腾的四氢呋喃溶液中进行接枝反应, 反应时间 1 h, 考查微波辐照和直接油浴加热对接枝反应的影响.

图 1 为 PVC 与 PS 直接混合物, 油浴加热和微波辐照反应产物的红外光谱图, 从图中可以看出 PVC, PS 直接混合时, 在 749 ~ 903 cm^{-1} 之间没有吸收峰, 通过油浴加热后, 在 849 cm^{-1} 处出现了微弱的吸收峰, 通过微波辐照后, 在 802, 868 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰. 849 cm^{-1} 为苯环间位被烷基所取代时的特征吸收峰, 802, 868 cm^{-1} 为苯环对位和邻位被烷基所取代时的特征吸收峰^[19], 从而证明了以四氢呋喃为溶剂、 AlCl_3 为催化剂, 油浴加热和微波辐照均能实现 PVC 与 PS 之间的 Friedel-Crafts 接枝反应. 通过接枝率的计算发现, $G_{\text{油浴}}$ 在 0.18% ~ 0.27% 之间, $G_{\text{微波}}$ 在 16% ~ 23% 之间, 油浴加热时产物少且多为间位, 微波辐照时产物多且多为对位和邻位. 因此, 本文后边的溶液反应均在微波反应器中进行.

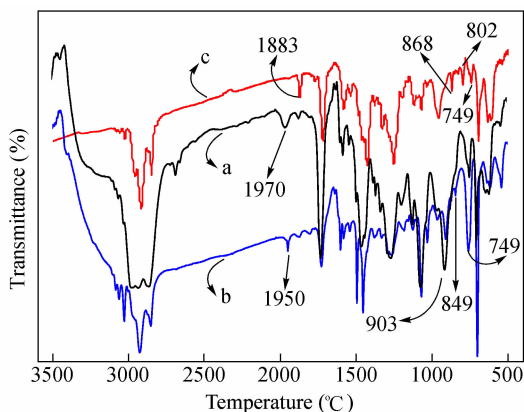


Fig. 1 FTIR spectra of PVC/PS mixtures: (a) mixture of PVC/PS, (b) mixture of PVC/PS heated with oil bath and (c) mixture of PVC/PS heated with microwave irradiation

2.2 溶剂对反应的影响

分别以四氢呋喃、环己酮、 N,N -二甲基甲酰胺为溶剂, 采用微波辐照方式, 对 PVC/PS/ AlCl_3 配比为 (4/1/0.1) 的反应物, 在各溶剂的沸点进行接枝反应, 反应时间 30 min, 测定接枝率, 考查不同溶剂对反应接枝率的影响.

从表 1 可以看出, 在四氢呋喃溶液中 65.4℃ 反应时, 接枝率为 18%, 在环己酮溶液中 155.6℃ 反应时, 接枝率为 26%, 从理论上讲, Friedel-Crafts 反应为放热反应, 温度越高, 转化率应该越低, 但经过多次反复试验发现, 在环己酮中反应的接枝率均比在四氢呋喃中要高, 原因是微波辐照反应时间短, 温度高, 反应速度快, 反应未达到平衡, 接枝率更高. 而在 N,N -二甲基甲酰胺溶液中反应时, 酰胺基与苯环的酰化反应比 PVC 的烃化反应更容易进行, 从而得不到 PVC-g-PS 产物. 由于四氢呋喃易溶于水, 将反应后的溶液溶于水即可将产物沉淀出来, 而环己酮必须用有机溶剂才能将产物沉淀出来, 所以本文选取四氢呋喃为溶剂.

Table 1 The influence of solvent on the grafting ratio

	Tetrahydrofuran	Cyclohexanone	N,N -Dimethylformamide
Solubility property	good	good	good
Boiling temperature (°C)	65.4	155.6	152.8
Grafting ratio (%)	18	26	—

2.3 催化剂种类对反应的影响

分别以无水 AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 采用微波辐照方式, 对

PVC/PS/催化剂配比为 (4/1/0.1) 的反应物, 在沸腾的四氢呋喃溶液中进行接枝反应, 反应时间 1 h, 考查不同催化剂对接枝反应的影响.

Table 2 The influence of catalyst type on the grafting rate

Catalytic agent	AlCl ₃	FeCl ₃	AlCl ₃ ·6H ₂ O	ZnCl ₂	SnCl ₄
Grafting ratio (%)	17	9	0	0	12

从表 2 可以看出,无水 AlCl₃、无水 FeCl₃、无水 SnCl₄ 皆对 PVC 与 PS 烷基化反应具有催化活性,而 AlCl₃·6H₂O 和无水 ZnCl₂ 对该反应没有催化活性.原因是含结晶水的 AlCl₃ 和无水 ZnCl₂ 与 PVC 中的 Cl 原子配位的能力比较弱,不容易形成碳正离子.

2.4 催化剂用量对反应的影响

以不同量的无水 AlCl₃ 为催化剂,采用微波辐照方式,对 PVC/PS 配比为 (4/1) 的反应物,在沸腾的四氢呋喃溶液中进行反应,反应时间 30 min,测定接枝率,考查不同量的催化剂对反应接枝率的影响,通过红外分析,表征反应过程中分子结构的变化.

图 2 为 AlCl₃ 质量分数(下同)1%、3%、6% 时 PVC 与 PS 反应产物的 FTIR 图,可见 AlCl₃ 含量为 3% 时的产物在 750 ~ 962 cm⁻¹ 之间的 867 cm⁻¹ 吸收峰强度最高,接枝物浓度最大,与接枝率测试结果一致. AlCl₃ 含量为 6% 时,在 1651 cm⁻¹ 出现

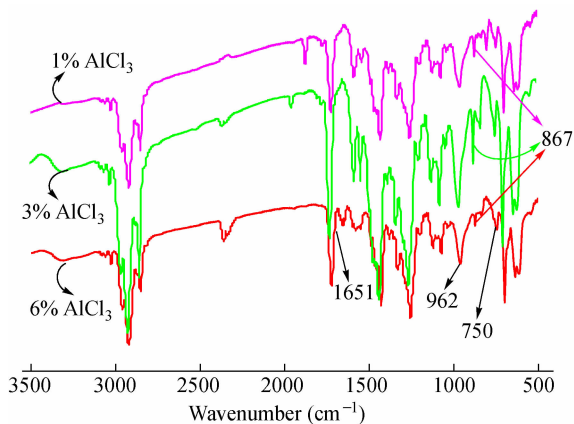


Fig. 2 FTIR spectra of samples with different amounts of AlCl₃

了新的吸收峰,此峰为 R₁CH = CHR₂ 中碳-碳双键的吸收峰,证明了降解反应的发生.

表 3 表明,随着 AlCl₃ 用量的增加,PVC 与 PS 之间的接枝率呈现先增加后减小的趋势,当 AlCl₃ 用量达到 3% 时,接枝率达到最大值 29%,当 AlCl₃ 用量继续增大时,接枝率开始下降,当 AlCl₃ 用量达到 6% 时,接枝率仅为 21.这是由于 PS 的烷基化反应和 PVC 的降解反应相互竞争,当 AlCl₃ 用量小于 3% 时,烷基化反应占优势,AlCl₃ 用量大于 3% 时,PVC 的降解反应开始出现.

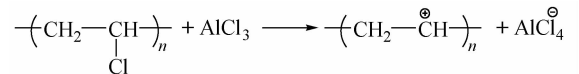
Table 3 The influence of catalyst content on the grafting rate

Mass fraction of AlCl ₃ (%)	1	2	3	4	5	6
Grafting ratio (%)	13	18	29	27	26	21

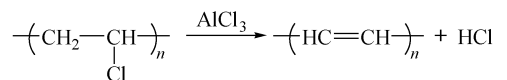
基于以上研究分析,PVC 与 PS 之间的 Friedel-Crafts 接枝反应机理可以描述为:

① 引发

无水 AlCl₃、无水 FeCl₃、无水 SnCl₄ 等 Lewis 酸催化剂与 PVC 上的 Cl 配位,形成初级大分子碳正离子.

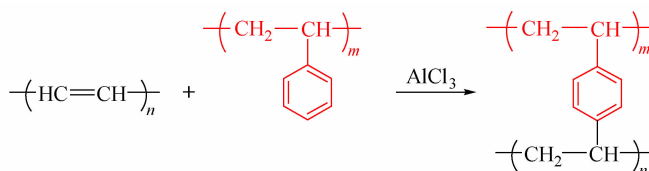
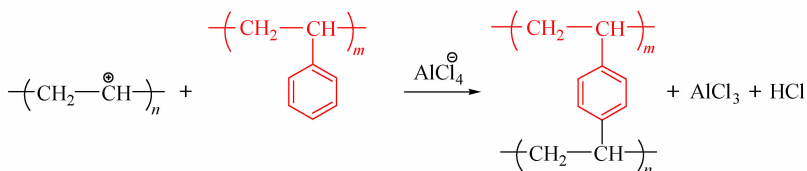


C = C 的形成,在无水 AlCl₃、无水 FeCl₃、无水 SnCl₄ 等 Lewis 酸催化剂存在下,PVC 发生降解,形成碳-碳双键.



② 接枝

在催化剂存在下,碳-碳双键、碳正离子等亲电试剂与 PS 上的苯环发生亲电取代反应,形成接枝产物.



3 结论

(1) 采用微波辐照可以明显的促进 PVC 与 PS 之间的 Friedel-Crafts 接枝反应的发生, 同等条件下, 微波反应的接枝率可达到 23%, 而油浴加热仅为 0.27%。

(2) 四氢呋喃、环己酮均为 PVC 与 PS 之间的

Friedel-Crafts 接枝反应的良好溶剂, 且随着反应温度的升高, 接枝率也会增大。

(3) 无水 AlCl_3 , 无水 FeCl_3 , 无水 SnCl_4 皆对 PVC、PS 的 Friedel-Crafts 烷基化反应具有催化活性, 且以无水 AlCl_3 的催化活性最高, 在质量分数为 3% 时, 达到最大接枝率, 超过 3% PVC 开始出现降解。

REFERENCES

- 1 Dong Xianming(董先明), Hu Aixi(胡艾希), Zhou Hongwei(周宏伟). Synthetic Chemistry(合成化学), 2001, 9(6):495 ~ 498
- 2 Carrick W L. J. Appl Polym Sci, 1970, 8:215 ~ 223
- 3 Sun Y J, Baker W E. J Appl Polym Sci, 1997, 65(7):1385 ~ 1393
- 4 Sun Y J, Willemsse R J G, Liu T M, Baker W E. Polymer, 1998, 39(11):2201 ~ 2208
- 5 Xie Yun(谢贇), Xu Jianping(徐建平). Modern Plastics Processing and Application(现代塑料加工应用), 2007, 19(6):17 ~ 20
- 6 Diaz M F, Barbosa S E, Capiati N J. Polymer, 2005, 46:6096 ~ 6101
- 7 Diaz M F, Barbosa S E, Capiati N J. Polymer, 2002, 43:4851 ~ 4858
- 8 Diaz M F, Barbosa S E. Polymer, 2007, 48:1058 ~ 1065
- 9 Gao Ying(高瑛), Yin Jinghua(殷敬华). Applied Chemistry(应用化学), 2002, 19(9):822 ~ 826
- 10 Guo Z H, Tong L F, Fang Z P. Polym Int, 2005, 54(12):1647 ~ 1652
- 11 Li J M, Wilkie C A. Polym Degrad Stab, 1997, 57:293 ~ 299
- 12 Xu Jianping(徐建平), Gong Fanghong(龚方红). Modern Plastics Processing and Application(现代塑料加工应用), 2000, 12(5):1 ~ 4
- 13 Xu Jianping(徐建平), Gong Fanghong(龚方红), Sun Haixin(孙海鑫). Journal of Jiangsu Institute of Petrochemical Technology(江苏石油化工学院学报), 2000, 12(4):8 ~ 10
- 14 Xu Jianping(徐建平). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2002, 18(4):77 ~ 80
- 15 Xu Jianping(徐建平), Cheng Minlian(承民联). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2005, 22(6):9 ~ 12
- 16 Xu Jianping(徐建平), Chen Jianding(陈建定). Study of Crosslinking and Grafting of EPDM and *in situ* Compatibilization of PS/PDM Blends in the Presence of Lewis Acids(路易斯酸作用下 EPDM 交联-接枝行为与 PS/EPDM 原位增容研究). Doctoral Dissertation of East China University of Science and Technology(华东理工大学博士论文), 2011
- 17 Xu L X, Yang M J. Mater Lett, 2008, 62:2607 ~ 2610
- 18 Rhoden S L N H, Linkous C A, Mohajeri N, Diaz D J, Brooker P, Darlene K S, Fenton J M. J Membr Sci, 2011, 376:290 ~ 301
- 19 Chen Hou(陈厚). Polymer Materials-Analysis and Test & Research Method(高分子材料-分析测试与研究方法). 2nd ed(第二版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2011. 6 ~ 28

FRIEDEL-CRAFTS REACTION GRAFTING OF PVC AND PS THROUGH MICROWAVE IRRADIATION

Kan-she Li, Hu Huang, Jin Li, Hong-mei Niu, Lan-ying Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Polymer Research Institute, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract With tetrahydrofuran or cyclohexanone as dissolvent, Friedel-Crafts reaction grafting of polyvinyl chloride and polystyrene was realized through microwave irradiation. Graft of PVC-*g*-PS was successfully prepared. Influence of heating method, reaction temperature, type and mass fraction of catalyst on grafting reaction and grafting ratio was investigated. Graft structure of PVC-*g*-PS was characterized through FTIR, the mechanism and features were discussed. Results showed that Friedel-Crafts reaction grafting of polyvinyl chloride and polystyrene can carry out through heating by oil bath or microwave irradiation. Under heating with oil bath the graft of PVC-*g*-PS occurs at the meta position of the benzene ring, and the graft ratio is only 0.27%; while in the case of microwave irradiation, the graft of PVC-*g*-PS occurs at ortho-para positions of the benzene ring, and the graft ratio reaches up to 23%. Anhydrous AlCl₃, FeCl₃ or SnCl₄ can all catalyze Friedel-Crafts reaction grafting of polyvinyl chloride and polystyrene, but the best catalytic activity is observed for anhydrous AlCl₃. When the mass fraction of anhydrous AlCl₃ is 3%, the highest graft ratio reaches up to 29%, but when mass fraction of anhydrous AlCl₃ is over 3%, the graft ratio declines, PVC begins degradation and produces olefinic bonds. Research results demonstrate that microwave irradiation is an effective way of realizing Friedel-Crafts reaction grafting of polyvinyl chloride and polystyrene.

Keywords Polyvinyl chloride, Polystyrene, Microwave irradiation, Friedel-Crafts reaction, Graft