

利用 $^1\text{H-NMR}$ 研究 HDPE/PET/EVA 共混体系的酯交换反应*

何 慧 沈家瑞

(华南理工大学高分子系 广州 510640)

摘 要 本文在选用 EVA 作为 HDPE/PET 共混体系增容剂的基础上,通过双螺杆反应挤出熔融加工过程,促使 EVA 侧基上的酯基官能团与 PET 组分主链上的酯基在适当催化剂——有机金属化合物存在的条件下发生酯交换反应。 $^1\text{H-NMR}$ 结果表明,酯交换反应的产生在共混体系界面原位形成接枝或交联的 PET-EVA 共聚物,且主要是以生成接枝共聚物的反应为主。

关键词 HDPE/PET/EVA 共混体系,酯交换反应,核磁共振($^1\text{H-NMR}$),原位增容

随着高分子材料科学的进一步发展,借助挤出机在熔融加工过程中,原位生成嵌段、接枝、无规或交联共聚物的反应性增容已成为当前共混改性技术中新的发展方向^[1,2]。通常,在反应挤出过程中,物料在料筒内不仅受到一定的物理机械作用,且由于反应官能团的存在,各组分之间会发生一系列的化学反应,这些机械和化学反应的共同作用,有利于促使不相容共混体系相容性的提高,从而达到原位增容的目的。

酸酐、羧酸、羧酸衍生物、胺、羟基环氧以及可产生离子键的反应基团等六大类反应性聚合物在挤出过程中(特别是双螺杆挤出)可以发生如下一些化学反应:酰胺化反应、亚胺化反应、酯化反应、氨解反应、酯交换反应、酰胺-酯交换反应、开环反应及离子键反应,其中,酯交换反应的现象在聚酯共混物中十分重要且普遍存在。由于酯交换反应的产生,聚酯共混物的结构和性能发生很大的变化。原本不相容的聚合物在共混体系的相界面产生了相应的共聚物,共聚物的形成,降低了体系的界面张力,增强了两相间的连接,从而提高了共混体系的相容性^[3,4]。

在反应挤出过程中,由于物料在料筒内停留的时间较短,无催化剂存在的情况下,酯交换反应通常较难进行,而聚酯聚合过程中残留的催化剂通常会对酯交换反应具有促进作用^[5,6]。

目前,有关聚合物共混体系酯交换反应的研究大多集中于主链含有酯基基团的聚酯聚合物,如 PET/PC、PET/PEN、PET/PBT 等共混体系,对于 EVA 这类侧链带有酯基基团的聚合物与其

它聚酯聚合物之间的酯交换反应以及由此而改善共混体系相容性的增容方法则报道得不多^[7~10]。HDPE/PET 为典型的热力学不相容体系,因此增容改性就成为研究 HDPE/PET 共混合金的首要问题。本文采用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)作为 HDPE/PET 共混体系的增容剂,通过核磁共振($^1\text{H-NMR}$)研究增容剂与共混体系中的 PET 组分在催化剂作用下的酯交换反应,从而为共混合金的增容改性提供一条崭新的途径。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET9083:汕头海洋聚酯切片厂产品,特性粘度 $\eta_d = 0.83\text{dL/g}$ 。EVA2803:法国阿托化学公司产品,VA 含量 = 28wt%, $M_I = 3\text{g}/10\text{min}$ 。有机金属化合物:中科院广州化学所提供。

1.2 共混物的制备

1.2.1 材料的预处理 由于 PET 及 EVA 分子结构中含有酯基,在有水存在的条件下,高温下易水解。故每次试验之前,将 PET 在 115°C 的干燥箱中至少烘 24h, EVA 在 50°C 的干燥箱中至少烘 12h。

1.2.2 双螺杆反应挤出 将 PET、EVA 按一定的配比混合均匀后,在 STSH-Z30 型双螺杆挤出机上进行挤出,挤出机各区温度分别为: I 区: 160°C , II 区: 190°C , III 区: 210°C , IV 区: 230°C , V 区: 260°C , VI 区: 265°C , VII 区: 265°C , VIII 区: 265°C , 机头温度: 260°C , 熔体温度: 260°C (设定);主螺杆转速: 80rpm , 喂料螺杆转速: 20rpm 。

1.3 分析与测试

核磁共振(^1H -NMR):将双螺杆反应挤出得到的 PET/EVA 50/50 共混物粒料,采用索氏抽提器用三氯甲烷抽提 72h,将溶于三氯甲烷的溶液用甲醇进行沉淀,得到的沉淀物用甲醇冲洗多次后烘干至重量恒定,将此部分称为组分 I,而不溶于三氯甲烷的部分同样用甲醇冲洗多次后烘干至重量恒定,将此部分称为组分 II.采用德国-瑞士 BRUKER 公司 DRX-400 型 400 兆超导核磁共振谱仪,将抽提后的不溶物和可溶物(组分 I、II)进行氢谱测试,实验所选内标为四甲基硅烷(TMS).

2 结果与讨论

2.1 核磁共振(^1H -NMR)分析

核磁共振是研究聚酯共混物酯交换反应最常用而有效的方法之一.对于 PET/EVA 体系,我们将抽提后得到的溶于三氯甲烷的部分沉淀干燥后的组分 I 溶于氘代三氯甲烷(CDCl_3)中进行 ^1H -NMR,从理论上推测该组分应为 EVA.图 1 为该组分的 ^1H -NMR 谱图,图 1(a)为 PET/EVA 50/50 共混体系,图 1(b)为加有 0.5phr 有机金属化合物的 PET/EVA 50/50 体系.从图中我们发现,在 $\delta = 4.817$ 、 $\delta = 2.003$ 、 $\delta = 1.224$ (对于 PET/EVA 50/50 体系)或 $\delta = 4.831$ 、 $\delta = 2.008$ 、 $\delta = 1.229$ (对于 PET/EVA/Cat 50/50/0.5 体系)处出现的谱峰分别对应 EVA 分子结构中次甲基—CH—、醋酸基团 CH_3CO —、亚甲基— CH_2 —中氢的化学位移,而谱图中并未出现 PET 中苯环上的氢(8.13)的化学位移,即使在加有催化剂的体系中也如此,Pesneau^[1]在其研究中也发现了同样的现象.我们认为出现这样的结果有可能是苯环上氢的化学位移不易在所选氘代溶剂中出现,而 PET 脂肪链— CH_2 —上氢的化学位移(4.79)正好与 EVA 分子中次甲基—CH—中氢的化学位移(4.817)重叠而不能彼此分开.为此我们对不溶于三氯甲烷的组分 II 进行氢谱分析,首先将该组分溶于氘代三氟乙酸(CF_3COOD)和氘代三氯甲烷(CDCl_3)混合溶剂中,得到如图 2 所示的 ^1H -NMR 谱图,在无催化剂的谱图中(图 2a),我们只观察到在 $\delta = 8.135$ 、 $\delta = 4.81$ 处有两个明显的峰,分别对应于 PET 中苯环上氢(8.13)及脂肪链上氢(4.79)的化学位移.在加有 0.5phr 催化剂的体系(图 2b),除了上述两个谱峰外,在该谱图中

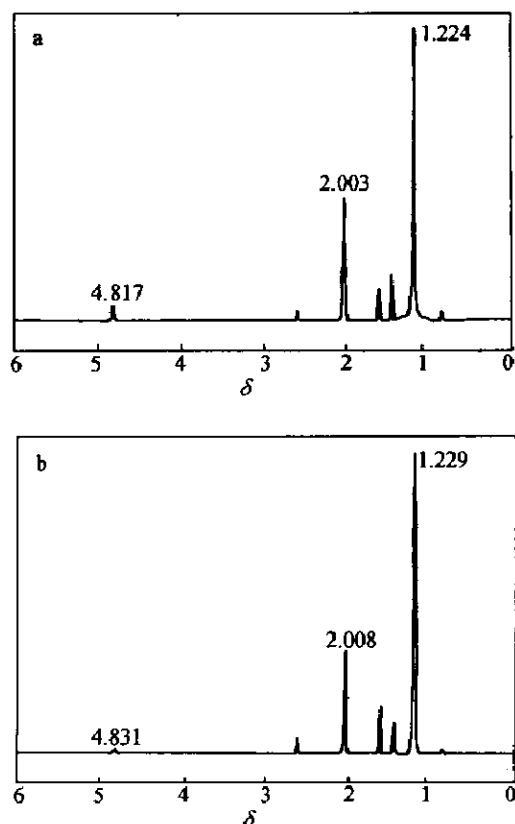


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of trichloromethane soluble fraction of PET/EVA 50/50 blend

a) Without catalyst; b) With 0.5phr catalyst

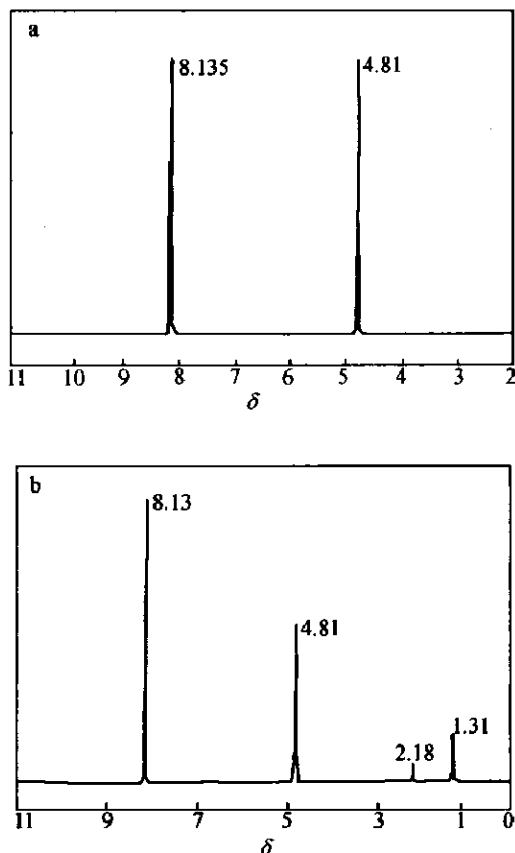


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of trichloromethane insoluble fraction of PET/EVA 50/50 blend

a) Without catalyst; b) With 0.5phr catalyst

还可以发现存在 $\delta = 1.31$, 这是 EVA 分子结构中亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 对应的化学位移, 以及 CH_3CO 中 H 的化学位移 $\delta = 2.18$. 由于催化剂有机金属化合物加入量很少, 不能从核磁共振分析中检测出来 (如图 2a 所示), 图 2(b) 所出现的两个谱峰应该属于 EVA 分子的特征峰. 从这里我们可以看出, 在反应挤出过程中, 由于有机金属化合物的催化作用, PET 分子主链上的酯基与 EVA 侧链上的酯基发生了酯交换反应, 该反应的产生促使 PET 分子链段上存在着一定的 EVA 或 EVA 链段.

2.2 侧基酯交换反应机理的探讨

在研究工作中我们已发现^[11], EVA 对不相

容的 HDPE/PET 共混体系具有一定的增容作用, 而这种增容作用在有机金属化合物存在的情况下, 得到进一步的加强. 考虑到 EVA 的分子结构特点, 我们认为, EVA2803 与 HDPE 具有一定的相容性, 但 EVA 与 PET 的相容性则较差, 从力学性能上反映出此时 HDPE/PET 的相容性仍需进一步加以改进. 当采用有机金属化合物作催化剂时, 我们发现, EVA 因与 PET 之间发生的化学反应 (酯交换反应) 而有效的改善了 HDPE/PET 之间的相容性, 鉴于此, 我们认为, 在反应挤出过程中, PET 与 EVA 之间可能发生了以下的反应 (如图 3 所示):

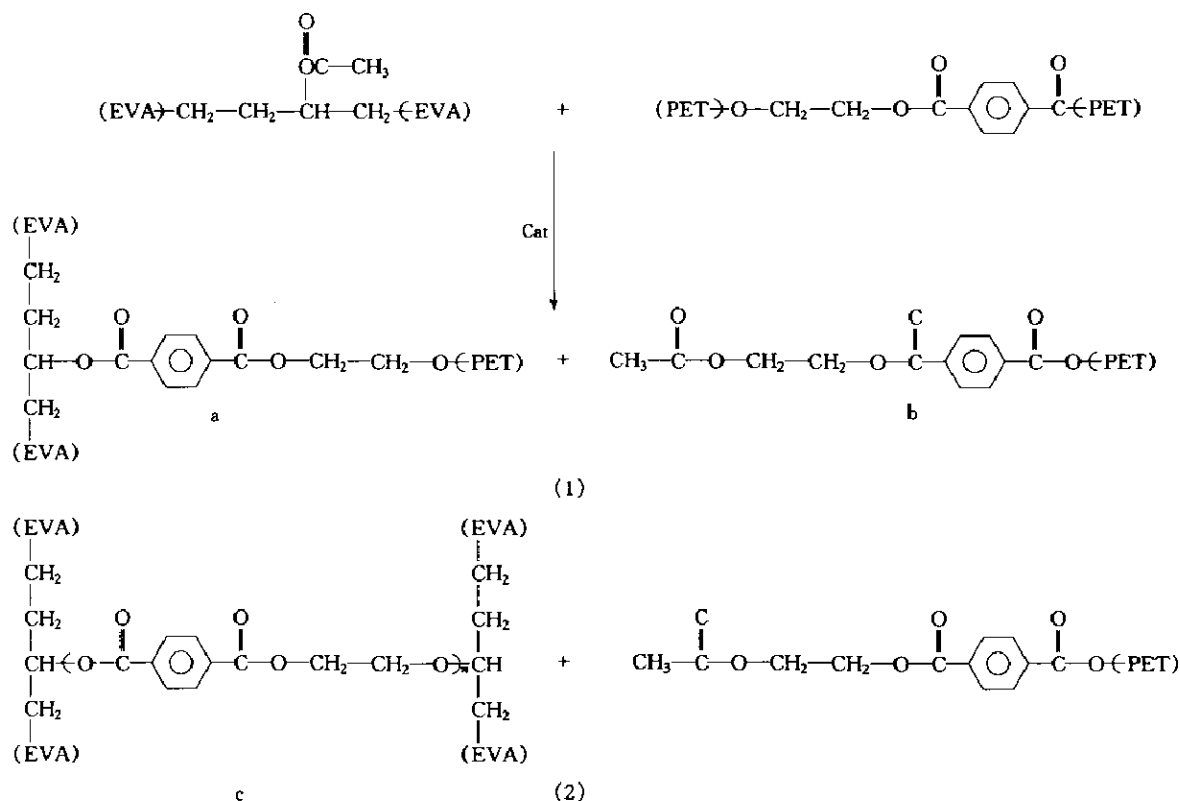


Fig. 3 Scheme for transesterification between PET and EVA

从图 3 的反应方程式 (1)、(2) 我们可以看出, 由于 EVA 的酯基属于侧链基团, 通过酯交换反应所生成的 PET-EVA 共聚物应是一种接枝共聚物, 而同时还生成了带有醋酸基团 (式 1) 的 PET. 由于酯交换反应的产生, PET 的分子链发生了断裂, 从而降低了分子量; 对于反应方程式 (2), EVA 的酯基进一步与 PET 发生反应, 则生成了一种共交联的共聚物, 从该交联的共聚物的结构式我们可以看出, 其分子量明显增加. 结合有关的流变实验、溶解实验及形态结构分析等研究工

作^[11], 我们认为, PET 与 EVA 之间的酯交换反应, 是同时存在接枝共聚物和共交联的共聚物产生的一种化学反应 (酯交换反应), 且主要是以生成接枝共聚物的反应为主.

综上所述, 核磁实验结果表明, 加入到 HDPE/PET 共混体系中的增容剂 EVA 在有机金属化合物的催化作用下, 通过双螺杆反应挤出, 在熔融加工过程中, 与 PET 组分发生了酯交换反应, 酯交换反应的产生促使共混体系的两相界面原位合成了一种新的界面改性剂 PET-EVA 接枝

或交联共聚物,且主要为接枝共聚物.该共聚物的产生,降低了 HDPE/PET 共混体系的界面张力,增强了两相间的界面粘接力,从而达到了原位增

容的目的.
致谢 感谢中科院广州化学所哈成勇博士对本实验工作提供的大力支持

REFERENCES

1 Xanthos M,Dagli S S. Polym Eng Sci,1991,31(13):929~935
2 Brown S B. Reactive Extrusion Principles and Practice. In: Xanthos M, ed. Munich; Hanser Pub, 1992. 78
3 Pesneau I, Llauro M F, Gregoire M, Michel A. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 2457~2469
4 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. New York: Hanser Publishers, 1989. 203
5 Smith W A, Barlow J W, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 4233~4245
6 Devaux J, Godard P, Mercier J P. J Polym Sci: Polym Phys, 1982, 20: 1901~1910
7 Hu G H, Lindt J T, Lambla M. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1039~1044
8 Pilati F. Polym Eng Sci, 1983, 23(13): 750~755
9 Cassagnau P, Bert M, Verney V, Michel A. Polymer, 1992, 34: 124~131
10 Legros A, Carreau P J, Favis B D, Michel A. Polymer, 1994, 35(4): 758~764
11 He Hui(何慧). Study on structure and properties of *in-situ* compatibilization of HDPE/PET blends by reactive extrusion. Ph. D Thesis of Department of Polymer Materials Science & Engineering, South China University Technology(华南理工大学博士学位论文). Guangzhou (广州), 1998. 24

STUDY ON TRANSESTERIFICATION OF HDPE/PET/EVA BLENDS BY ¹H-NMR

HE Hui, SHEN Jiarui

(Department of Polymer Materials Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract HDPE and PET are known to be incompatible polymers. To improve the properties of HDPE/PET blends, ethylene vinyl acetate copolymer(EVA) was used as a compatibilizer in this system. Owing to chemical structure similarities, EVA displays some miscibility with HDPE. On the other hand, ester groups of EVA can react with the polyester macromolecules and form PET-EVA copolymers as compatibilizers *in situ* during reactive processing through twin screw extruder by transesterification reactions in the presence of catalyst-organometallic compound. The results of ¹H-NMR show that grafted or co-crosslinked copolymers PET-EVA was generated at the interface of blends by transesterification during processing operation with organometallic compound, which enhanced the compatibilization of HDPE/PET blends. Transesterification reaction between PET and EVA led to a grafted copolymer mainly.

Key words HDPE/PET/EVA blends, Transesterification, Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR), *In-situ* compatibilization