

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.003

侧链含酯基的聚对苯撑的合成及其水解性研究

毛丹波, 王跃川

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要:以自制的2,5-二氯苯甲酸甲酯和2,5-二氯苯甲酸异辛酯为单体,采用Ni/Zn催化体系,合成了侧基分别为甲酯基、异辛酯基的聚对苯撑及其共聚物,利用凝胶渗透色谱法和差示扫描量热法测试了3种聚合物的分子量及玻璃化转变温度(T_g),并测试了它们在有机溶剂中的溶解性。结果表明,利用该催化体系能得到一定分子量的聚对苯撑均聚物和共聚物,两种单体按投料比进行了共聚;通过调整单体投料比,可以调控共聚物的 T_g 在 $-7.7\sim 130^\circ\text{C}$ 之间变化,当单体投料比为1:1(物质的量之比)时,共聚物的 T_g 为 87.7°C ;当引入大支链侧基异辛酯基时,聚对苯撑在有机溶剂中的溶解性大大提高。由于侧基酯基水解的难易程度不同,通过一定的水解条件考察均聚物和共聚物的水解特性,发现在一定碱性条件下,含甲酯基的均聚物30 min内已全部水解,而含异辛酯基的均聚物在该时间内几乎不水解,水解完全需要12 h。对单体投料比为1:1的共聚物进行水解,发现相同条件下完全水解只需75 min。水解后侧基羧基的存在可为后续改性比如交联提供反应活性点。

关键词:聚对苯撑;共聚;侧链酯基;水解

中图分类号: O632.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2016)03-0012-06

Synthesis and Hydrolysis of Poly(p-phenylene)s with Ester Pendant Groups

Mao Danbo, Wang Yuechuan

(College of Polymer Science & Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : Taking two ester substituted 2,5-dichlorobenzoates(substituent : methyl, iso-octyl) made by self as monomers, the poly(p-phenylene)s with methyl ester or iso-octyl ester pendant group and their copolymer were synthesized with Ni-catalyzed / Zn-mediated system. The molecular weight and glass transition temperature (T_g) of the three kinds of polymers were characterized by GPC and DSC, their solubility in organic solvents were also tested. The results show that poly(p-phenylene) homopolymers and copolymer with a certain molecular weight were obtained through Ni-catalyzed / Zn-mediated system, and also the two monomers are copolymerized on the basis of charge ratio. By adjusting different monomer charge ratios, T_g of the copolymer can be tuned from -7.7°C to 130°C , when the charge ratio is 1 : 1(mole ratio), T_g of the copolymer is 87.7°C . The solubility in organic solvents are greatly enhanced by introducing bulky iso-octyl ester pendant group into poly(p-phenylene). Moreover, the hydrolysis characteristics of ester pendant groups are different because of steric hindrance, and the hydrolyses of the homopolymers were investigated in a certain alkaline condition. The homopolymer with methyl ester pendant group is absolutely hydrolyzed in 30 min while the homopolymer with isooctyl-ester pendant group is almost not, in contrast, it took 12 h for the latter to finish the hydrolysis. Besides, the hydrolysis experiment of the copolymer with charge ratio being 1 : 1 was done, it is found that the hydrolysis is completed in 75 min under same conditions. The presence of the carboxyl groups after hydrolysis provide the reactive points for subsequent modifications such as cross-linking.

Keywords : poly(p-phenylene)s ; copolymerization ; ester pendant group ; hydrolysis

聚对苯撑的主链因具有棒状刚性芳环结构,其热稳定性和力学性能非常优异。聚对苯撑为共轭聚合物,可进行掺杂导电^[1],也可应用于高分子液晶^[2]及聚合物发光二极管(PLED)^[3]等领域。然而聚对苯撑存在高结晶性及不溶性,难以直接通过二氯苯偶联合成得到高分子量的聚对苯撑,后续加工困难。通常的方法是在单体的芳环引入侧基提高其溶

解性,从而制得高分子量的聚对苯撑衍生物,同时侧基的存在可为后续进一步改性奠定基础。H. Jang等^[4]采用镍(Ni)催化体系合成了系列主链含四苯基乙烯的聚对苯撑共聚物,随后侧基通过浓硫酸磺化接上磺酸基,所制备的磺化膜表现出非常高的离

联系人:王跃川,教授,主要从事光电高分子研究

收稿日期:2015-11-18

子交换容量及热稳定性。T. Sakaguchi 等^[5]采用 Ni 催化剂合成了分子量为 $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 的侧链含长链烷氧基的聚对苯撑,由于侧基的存在使自由体积增加,所制备的膜具有很高的气体渗透率,可作为气体分离膜。M. Chemli 等^[6]合成了侧基为乙酰基的可溶性聚对苯撑,随后侧基通过克莱森缩合反应引入蒽结构以抑制苯环的共轭效应,发现其荧光光谱红移,显黄光。He Qingyi 等^[7]通过 Ni 催化体系制备得到聚磺化对苯撑-芳醚酮微嵌段共聚物,亲水段-疏水段微相分离的存在,为质子传输提供了通道,通过控制疏水段的长度及化学结构,可得到质子电导率非常优异的质子交换膜。基于 Ni/ 锌 (Zn) 催化体系的有效性,笔者合成了侧基为两种不同酯基的聚对苯撑及其共聚物,通过改变单体投料比,可控制共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 在一定范围内变化;另外考察了不同侧链酯基的聚对苯撑及其共聚物水解速度的差异,在一定条件下控制共聚物的侧链酯基的水解状况,得到侧链部分水解的聚对苯撑。水解后侧基羧基的存在可为后续的改性比如交联提供反应活性点。

1 实验部分

1.1 主要原料

三苯基磷 (PPh_3), 碘化钠 (NaI), *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 氯化亚砷 (SOCl_2), 三乙胺, 二氯甲烷 (CH_2Cl_2), 无水甲醇: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂;

Zn 粉, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 分析纯, 百灵威科技有限公司;

2,5-二氯苯甲酸: 分析纯, 成都贝斯特试剂有限公司;

异辛醇: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;

其它试剂均为市售。

1.2 主要仪器及设备

核磁共振谱仪: Bruker AV II-400 MHz 型, 瑞士 Bruker 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS10 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 204F1 型, 德国 Netzsch 公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: HLC-8320GPC 型, 日本东曹株式会社;

真空干燥箱: YH-15D 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9140A 型, 巩义市予华仪器有限责任公司。

1.3 单体的合成

(1) 原料处理。

将 PPh_3 于正己烷中重结晶, 60°C 真空干燥; NaI 于去离子水中重结晶, 100°C 真空干燥; Zn 粉依次用 2% 稀盐酸洗 2 次, 去离子水洗 3 次, 95% 乙醇洗 2 次, 无水乙醚洗 2 次, 150°C 真空干燥; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水采用过量的 SOCl_2 , 多余的由减压蒸馏除去, 后于 200°C 真空干燥 24 h; DMF 经 CaH_2 回流减压蒸馏得到。

(2) 2,5-二氯苯甲酸甲酯 (单体 a) 的合成。

往装有冷凝管的三口瓶中加入 2,5-二氯苯甲酸 40 g (0.21 mol), 用恒压滴液漏斗缓慢滴入 SOCl_2 50 g (0.42 mol), 加两滴 DMF, 磁力搅拌, N_2 保护下于 75°C 回流 12 h, 直至无气体产生, 得无色透明液体, 水泵减压蒸馏除去多余的 SOCl_2 , 之后用油泵减压蒸馏, 去掉前馏分得 2,5-二氯苯甲酰氯 41.76 g, 产率 95.2%。

往装有搅拌器的单口瓶中加入甲醇 6 g (0.18 mol), 甲醇过量, 三乙胺 18 g (0.18 mol), CH_2Cl_2 50 mL, 于冰浴下用恒压滴液漏斗缓慢滴加 2,5-二氯苯甲酰氯 20 g (0.09 mol), 室温反应 12 h, 产物依次用 5% 盐酸溶液洗 3 次, 饱和 NaHCO_3 洗 3 次, 最后用去离子水洗至中性, 无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 旋蒸除去 CH_2Cl_2 , 减压蒸馏得白色固体 (单体 a) 18 g, 收率 92%。DSC 测试结果表明单体 a 熔点为 $38 \sim 40^\circ\text{C}$, 核磁共振氢谱 (^1H NMR) 表征结果 [氘代氯仿 (CDCl_3)] : 7.83(t, 1H), 7.39(d, 2H), 3.94(s, 3H)。

(3) 2,5-二氯苯甲酸异辛酯 (单体 b) 的合成。

按上述单体 a 的合成方法, 加入异辛醇 12.3 g (0.095 mol), 三乙胺 18 g (0.18 mol), CH_2Cl_2 50 mL, 冰浴下滴加 2,5-二氯苯甲酰氯 21 g (0.1 mol), 酰氯过量。其它如 (2) 的操作, 减压蒸馏得无色液体 (单体 b), 去掉前馏分得产物 25.4 g, 收率 89%。 ^1H NMR 表征结果 (CDCl_3) : 7.79(s, 1H), 7.39(s, 2H), 4.27(dd, 2H), 1.71(m, 1H), 1.41(m, 8H), 0.92(m, 6H)。

1.4 聚合

均聚: 在手套箱中, 往单口瓶中依次加入 0.13 g (1 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.01 g (31 mmol) Zn 粉, 1.57 g (6 mmol) PPh_3 , 0.15 g (1 mmol) NaI,

15 mL DMF,电热套升温至 50℃,1 min 内出现深红色,再加入 10 mmol 单体 a 或单体 b,于 80℃ 反应 24 h。待反应完毕,加入 20 mL 氯仿(CHCl_3),抽滤除去过量的 Zn 粉,后滴入 200 mL 甲醇使聚合物沉淀,氯仿溶解,甲醇沉淀,反复 3 次。最后于 80℃ 真空干燥箱中干燥。由单体 a 聚合得到的均聚物 A 在室温下为白色粉末,而由单体 b 聚合得到的均聚物 B 在室温下呈粘稠状。

共聚:合成工艺同均聚,单体总加入量仍为 10 mmol,其中投料时单体 a 与单体 b 的物质的量之比(简称为投料比)分别为 3:1,1:1,1:3。

1.5 水解

将 0.1 g 均聚物或共聚物加入到 8 g 二氧六环中,磁力搅拌,再加入质量分数为 20% 的 NaOH 溶液 10 g,85℃ 下水解一定时间后倒入稀盐酸溶液中,离心沉淀,水洗至中性,过滤,真空干燥箱中 80℃ 干燥。

1.6 测试与表征

^1H NMR 表征:400 MHz, CDCl_3 或二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,TMS 为内标;

FTIR 表征:采用 KBr 压片,扫描范围为 400~4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ;

T_g 通过 DSC 测定,二次升温,升降温速率 10℃/min;

分子量通过 GPC 测定,以单分散聚苯乙烯为标样, CHCl_3 为流动相,流速 0.6 mL/min,采用示差折光检测器;

溶解性实验:室温下,将 0.05 g 合成的聚合物加入到含有 1 mL 溶剂的离心管中,超声 15 min,观察其溶解情况,所用溶剂包括丙酮,四氢呋喃(THF),DMF,甲苯,DMSO,N-甲基吡咯烷酮(NMP), CHCl_3 。

2 结果与讨论

2.1 合成及表征

(1) 合成反应原理。

单体 a, b 合成及其共聚的反应式如图 1 所示。

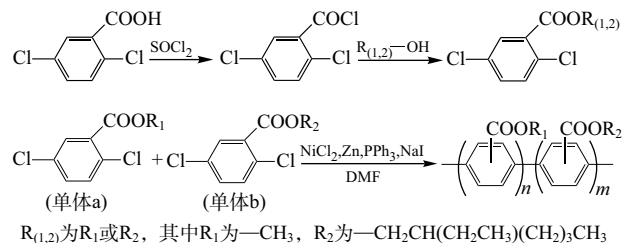


图 1 单体 a, b 的合成及共聚反应式

单体合成过程中,2,5-二氯苯甲酸首先与 SOCl_2 酰化,再与醇酯化,所得产物收率均在 90% 左右。 ^1H NMR 和气相色谱-质谱表明单体纯度在 99% 以上。 Ni/Zn 催化体系要求严格的无水无氧条件,高纯度单体是制备高分子量聚合物的关键。

(2) 分子量及 T_g 。

在反应温度 80℃ 下,侧基含吸电子基如酯基的二氯芳烃通过 Ni 催化耦合都能得到一定分子量的聚合物^[8]。均聚物 A, B 和共聚物的 GPC 测试结果及 T_g 如表 1 所示。由表 1 可以看出,均聚物 A 的数均分子量为 8 630,均聚物 B 的数均分子量为 6 190,均具有一定的成膜性。由于侧基空间位阻和柔顺性的不同,两种均聚物的 T_g 差别较大,均聚物 A 的 T_g 较高,为 130℃;而均聚物 B 的侧基是柔性的,这种柔性侧基的存在相当于起到了增塑剂的作用,使均聚物 B 的 T_g 下降,为 -7.7℃,在室温下为粘稠状。

表 1 均聚物 A, B 和共聚物的 GPC 测试结果及 T_g

聚合物类型	M_w	M_n	PDI	P_n	$T_g / ^\circ\text{C}$
均聚物 A	36 880	8 630	4.27	64	130
均聚物 B	14 240	6 190	2.30	27	-7.7
共聚物	27 780	12 740	2.18	70	87.7

注:表中 M_w 为重均分子量, M_n 为数均分子量, PDI 为多分散系数, P_n 为数均聚合度(由 GPC 计算得到);共聚物中单体 a, b 的投料比为 1:1。

对于该催化体系,由于侧基空间位阻不同,单体的反应活性会有差异^[9]。将单体 a, b 按投料比 3:1,1:1 和 1:3 分别进行共聚,并对制得的 3 种共聚物进行了 ^1H NMR 分析,图 2 是单体 a, b 投料比为 1:1 的共聚物的 ^1H NMR 谱图。由图 2 可以看出,谱图中峰 1 与峰 2 的积分面积比为 2:3,说明单体按投料比进行了共聚(从另两种共聚物的 ^1H NMR 谱图也看出单体按投料比 3:1 和 1:3 进行共聚),这表明侧基位阻的差异对共聚物组成影响不大。另外, DSC 测试结果表明共聚物的 T_g 介于均聚物 A, B 的 T_g 之间,只有一个 T_g ,也说明单体 a, b 可以进行共聚。

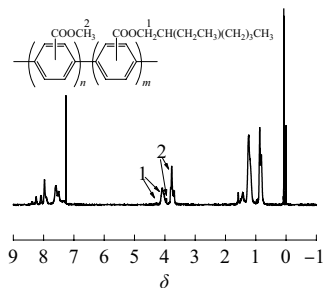


图 2 单体 a, b 投料比为 1:1 的共聚物的 ^1H NMR 谱图

由于均聚物 A 和均聚物 B 的 T_g 相差较大,故

可以通过共聚来调控所得产物的 T_g , 共聚物的 T_g 与均聚物 T_g 、组成、序列分布等因素有关^[10]。图3是不同单体投料比的共聚物的 T_g 。从图3可以看出, 共聚物的 T_g 在 $-7.7\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间呈“S”形作非线性变化。Gordon-Taylor 公式和 Fox 公式被广泛用于非晶无规共聚物中, Gordon-Taylor 公式只适用于描述线性或非常接近于线性的单调型的 T_g -组成关系曲线, 而 Fox 公式未考虑二元组序列对共聚物 T_g 的影响。从图3可以看出, 在前半段, 共聚物 T_g 与 Fox 方程结果比较相近, 后半段与 Gordon-Taylor 方程结果比较相近, 暂无可靠的方程可以完全描述该共聚物 T_g -组成关系曲线。这与共聚物的序列结构有关, 比如完全无规、嵌段等。考虑到单体 a 比单体 b 的反应活性高, 所得共聚物可能存在微嵌段结构。

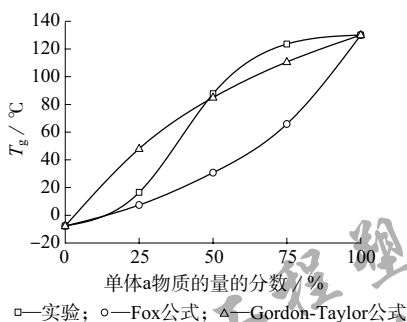


图3 共聚物的 T_g -组成关系曲线

基于单体投料比为 1:1 共聚物的 T_g 为 $87.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 满足一般塑料材料的使用温度要求, 因此在后述的溶解性和水解实验中均采用单体投料比为 1:1 的共聚物。

2.2 溶解性

两种均聚物及其共聚物的溶解性如表2所示。由表2可以发现, 均聚物 A 室温下只能溶解在氯代烃如 CHCl_3 中, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下也只能溶解在 NMP 中; 而均聚物 B 室温下能溶解在 THF, DMF, 甲苯, NMP, CHCl_3 等有机溶剂中, 相比于均聚物 A, 均聚物 B 在引入大支链侧基后, 具有更多的构象熵, 可大大提高聚合物的溶解性。共聚物的溶解性与均聚物 B 的溶解性相同, 侧链异辛酯基的存在可提高共聚物的溶解性。为了验证共聚物不是均聚物 A 和均聚物 B 的共混物, 将一定量的共聚物溶解在定量的 THF 中, 发现无不溶物, 得到澄清溶液; 另外为了排除在 THF 中均聚物 B 对均聚物 A 可能存在的增溶作用, 首先将一定量的均聚物 B 溶解在定量的 THF 中, 再加入一定量的均聚物 A, 发现均聚物 A 不溶, 最终得白色浑浊液。这也说明共聚产物是共聚物而非

共混物。

表2 均聚物 A、B 和共聚物的溶解性

聚合物类型	丙酮	THF	DMF	甲苯	DMSO	NMP	CHCl_3
均聚物 A	-	-	-	-	-	+(80 $^{\circ}\text{C}$)	+
均聚物 B	-	+	+	+	-	+	+
共聚物	-	+	+	+	-	+	+

注: + 表示室温可溶, - 表示室温不溶。

2.3 水解及表征

共聚物的水解反应式如图4所示(图中 R_1 和 R_2 同图1)。碱性水解时, 酯水解的步骤是亲核试剂 OH^- 离子进攻羰基碳生成四面体中间体, 相应羰基碳由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化, 图4中 R_2 的空间效应愈大, 愈不利于中间体的生成, 酯的水解速率就愈小。

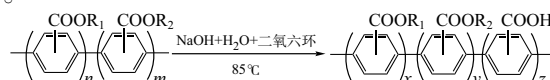


图4 共聚物的水解反应式

首先利用 FTIR 对均聚物 A 的水解情况进行了表征, 结果如图5所示。从图5可以看出, 均聚物 A 侧链酯基中的 $-\text{CH}_3$ 最强特征吸收峰在 2948 cm^{-1} 处, 水解 15 min 后, 该处吸收峰强度明显减弱, 30 min 后该处吸收峰完全消失, 同时酯基上的羰基吸收峰也从 1724 cm^{-1} 移动到 1694 cm^{-1} 处, 该处对应羧基上的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 说明在该条件下, 均聚物 A 已完全水解。另外完全水解后的均聚物 A 的溶解性也完全改变, 室温可溶解在 DMSO 中, 但不能溶解在 CHCl_3 中。

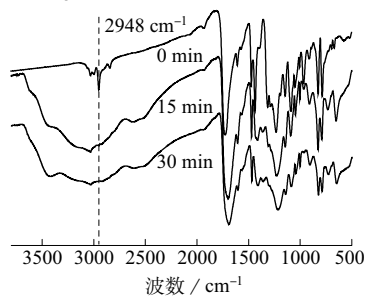


图5 不同水解时间下均聚物 A 的 FTIR 谱图

由上述可知, 均聚物 A 的水解速率非常快, 30 min 内已水解完全, 在如此短的时间内考察其水解速率可能会存在较大误差, 而实验发现均聚物 B 的水解速率较慢, 故对其水解率随时间的变化趋势进行了考察。

侧链酯基的水解对主链苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 键没有影响, 即结构单元上的苯环 $\text{Ar}-\text{H}$ 键是相对不变的, 而随着水解的进行, 均聚物 B 侧链酯基上的烷基会逐渐减少, 相对减少量可间接通过 FTIR 谱图中的侧链烷烃 $\text{C}-\text{H}$ 键吸光度与主链 $\text{Ar}-\text{H}$ 键吸

光度的比值来表征,吸光度的测量采用峰面积积分法^[11]。均聚物 B 的水解率按式(1)进行计算。

$$\text{水解率} = [1 - (m/n)] \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, $n = A(0)_{\text{C-H}} / A(0)_{\text{Ar-H}}$, $m = A(t)_{\text{C-H}} / A(t)_{\text{Ar-H}}$, $A(0)$ 为聚合物水解前 FTIR 谱图中对应键的吸光度, $A(t)$ 为水解时间 t 小时后对应键的吸光度。

不同水解时间下均聚物 B 的水解率如图 6 所示。由图 6 可以看出,在 0.5 h 内,均聚物 B 水解率为 1.2%,在一定的误差范围内可视为几乎不水解,1 h 后水解率也只有 5.8%,前期水解非常慢。而随着水解的进行,均聚物 B 的水解率大大提高,水解 3 h 时,水解率可达 85.7%,但后期水解速率又变慢,7 h 时水解率为 96.6%,再继续延长至 12 h 后,水解率为 99.8%,几乎全部水解。

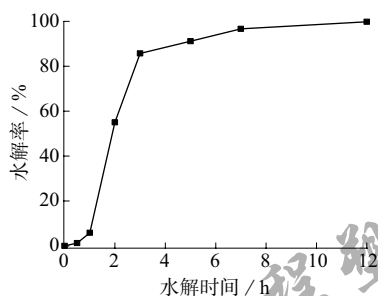


图 6 不同水解时间下均聚物 B 的水解率

基于均聚物 A 和均聚物 B 水解速率的巨大差异,以单体投料比为 1:1 的共聚物为例,采用相同水解条件,考察其水解特性。由于两种结构单元的侧基特征吸收峰存在重叠,无法用 FTIR 表征,故采用 ^1H NMR 进行表征,结果如图 7 所示。

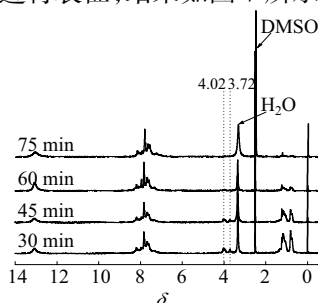


图 7 不同水解时间下共聚物的 ^1H NMR 谱图

由图 7 可以看出,共聚物的水解特性与均聚物的完全不同,由于主链上两种基团互相影响,水解 30 min 后, $\delta=3.72$ 处的 $-\text{CH}_3$ 并没有完全消失;相反,受临近已水解成 $-\text{COOH}$ 的甲酯基的影响, $\delta=4.02$ 处异辛酯基开始部分水解,即甲酯的存在在一定程度上促进了异辛酯基的水解。水解 60 min 时, $-\text{CH}_3$ 对应的峰消失,表明甲酯已全部水解,此时主链上只剩余一定量的异辛酯基未水解。水解

75 min 后,共聚物已几乎全部水解,其水解速度远快于均聚物 B。

3 结论

(1) 通过 Ni/Zn 催化体系得到了侧基分别为甲酯基和异辛酯基的聚对苯撑均聚物及其共聚物,虽然两种不同单体的侧基空间位阻不同,反应难易程度不同,但两种单体却能按投料比进行共聚,说明侧基位阻的差异对共聚物组成影响不大,并且共聚物的 T_g 可通过单体投料比进行调控。

(2) 相对于均聚物 A,由于均聚物 B 中异辛酯基具有更多的构象熵,其在有机溶剂中的溶解性大大提高,共聚物具有与均聚物 B 相同的溶解性。通过考察单体投料比为 1:1 的共聚物在 THF 中的溶解性也证明所得产物为共聚物而非各自均聚物的共混物。

(3) 在一定的水解条件下,侧基为甲酯基的聚对苯撑在 30 min 内可完全水解,而侧基为异辛酯基的聚对苯撑在该时间内几乎不水解,完全水解需 12 h。

(4) 在相同条件下,单体投料比为 1:1 的共聚物水解 75 min 后,侧链几乎全部水解为羧基,相比于侧基为异辛酯基的聚对苯撑的水解速率大大提高。

参考文献

- [1] Deffner B, Schlüter A D. A robust procedure for large scale synthesis of a high molar mass, unsubstituted poly(m, p-phenylene)[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(45):7 833–7 840.
- [2] Kaeriyama K, Kouyama S, Sekita M, et al. Preparation of amphotropic liquid crystalline poly(alkoxycarbonylphenylene)s[J]. Macromolecular Rapid Communications, 1999, 20(2):50–54.
- [3] Ono T, Enomoto S, Takasu I, et al. Organic light-emitting diode:US, 8722206[P]. 2014-05-13.
- [4] Jang H, Hong T, Yoo J, et al. Preparation and characterization of sulfonated poly(phenylene)s membranes containing conjugated moiety via nickel catalyzed carbon-carbon coupling polymerization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(41):14 364–14 370.
- [5] Sakaguchi T, Nakano T, Tominaga S, et al. Polycondensation of di- and tetrasubstituted dibromobenzenes for synthesis of poly(p-phenylene)s having alkoxy groups and gas permeability of membranes[J]. Polymer Journal, 2015, 47(5):362–368.
- [6] Chemli M, Haj Said A, Fave J L, et al. Synthesis and chemical modification of new luminescent substituted poly(p-phenylene) polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5):3 913–3 919.
- [7] He Qingyi, Xu Tong, Qian Huidong, et al. Enhanced proton conductivity of sulfonated poly(p-phenylene-co-aryl ether

- ketone) proton exchange membranes with controlled microblock structure[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278:590–598.
- [8] Hagberg E C, Olson D A, Sheares V V. Advances in Ni (0)-catalyzed coupling for the synthesis of polythiophenes and polyphenylenes[J]. Macromolecules, 2004, 37(13):4 748–4 754.
- [9] Sakaguchi T, Tominaga S. Synthesis and gas permeability of ester substituted poly(p-phenylene)s[J]. Polymer, 2011, 52(10):2 163–2 169.
- [10] 李连杰,赵东梅,刘国栋,等. St-BA 共聚物玻璃化温度与转化率的关系 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(4):82–84.
- Li Lianjie, Zhao Dongmei, Liu Guodong, et al. Relationship between glass transition temperature and conversion of styrene-butyl acrylate copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(4):82–84.
- [11] 丁龙龙,张彦华,朱丽滨,等. 傅里叶变换红外测定氧化淀粉的羧基含量初探 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(2):401–404.
- Ding Longlong, Zhang Yanhua, Zhu Libin, et al. Determination of the carboxyl content of oxidized starch by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(2):401–404.

塑料回收技术再上新台阶贡献环保事业

塑料回收行业历来就承受着巨大的压力,因为它与环保事业有着剪不断理还乱的关系,为突破企业困局,求得生存与发展,于 2016 年 4 月在上海举办的 CHINAPLAS 2016 国际橡塑展将组织超过 150 家展商展示先进回收科技,展品贯穿回收链的每个环节,如分选、撕碎、清洗、脱水、干燥和造粒等。为方便观众采购有关技术,主办方更特别设立“回收再生科技专区”。

技术创新高效回收利用

目前不少企业采取“低成本”战略,通过大规模生产、摊薄成本,从而获取生存空间。但是若遇上再生料市场容量萎缩的情况,就会陷入困境。事实上,工欲善其事,必先利其器。要生产出有竞争力的产品,必须依靠先进的技术和设备。企业需要提高废塑料再生加工过程的自动化水平,提升效率,提高产品质量,才能赢得市场。

废旧塑料在造粒前要经过预处理,主要包括分类、清洗、破碎和干燥等。中国塑协塑料再生利用专委会会长宁红涛指出,开发适合于各种废旧混合塑料的自动化分类分离装备,是未来最重要的研究方向之一,以此解决传统靠人工和化学分离而造成的低效率和高污染的问题。目前市场上已经有许多新技术可供选择。在 CHINAPLAS 2016 的“回收再生科技专区”上,总部位于挪威的陶朗分选技术(厦门)有限公司,将展出其 AUTOSORT 自动分选机。据介绍,这是一个多功能的分选系统,能够同步根据材质和颜色信息,从混合废料、单一废料、包装垃圾、废纸和生活垃圾中分选出有价值的材料。AUTOSORT 功能包括进料的统计确认、内部维修以及阀单元的控制功能,可在多种分辨率阶段根据不同物料的细微性进行分选,最高精度可达 2.5 mm。

破碎,也是关键的步骤。苏州大云塑料回收辅助设备有限公司将展出其 DYSSG 管材撕碎和破碎机组。该机组可用于直径 1 200 mm 的 PE, PP, PVC 管材的撕碎作业,长度达 3~6 m 的管材可直接破碎,无需分割,其转速缓慢运转平稳。将各种管材放入水平的喂料槽中,喂料槽自动关闭,通过液压推进将管材推向轴中心进行破碎。撕碎后的材料通过输送机,送入破碎机进行二次破碎,完成需要的破碎颗粒直径。

在塑料回收设备领域,业界对于奥地利埃瑞玛的设备并不陌生,其装备高端创新,在市场上有独到的优异之处。据悉,该公司推出了带有三重排气的新一代塑料再生设备——INTAREME® TVEplus®,凭借出色的排气及过滤性能,该设备可完成同类设备无法达到的应用,如对于重度印刷膜、复合膜、镀铝膜等生产中产生的废塑料,清洗后仍然带有高杂质的、来自于生活中收集的废塑料等,最终再生粒子的质量可重新达到吹膜拉膜的质量水平,而该设备将在奥地利专区展出。

产品升级实施差异化战略

再生塑料行业同质竞争严重,转型发展、产品升级已成为企业走出困境的必行之路。不仅仅是对废料进行加工、造粒,而且要将再生物料做成制品,相对而言,这类将废塑料制品化的企业往往有更大的抗压能力。

在纺织、汽车、食品及饮料包装、电子等领域都能够看到再生塑料的身影,可以选择的制品种类很多。例如,木塑复合材料(WPC)集木材和塑料的优点于一身,属于环保产品,应用广泛,市场前景广阔。在“回收再生科技专区”,张家港联冠环保科技有限公司将展出其垃圾回收废杂料托盘生产线,该项目为共挤出和压制成型的新技术和生产工艺,规避了现有 WPC 工艺的大多数缺点。联冠环保,集机械、制品、工艺于一体,成功开发出高速回料、填料设备,木塑新型材料生产线,PE/PP/PET 有水清洗线等一批环保设备;同时通过对回收废料进行改性造粒,与废弃的木料、稻糠、秸秆等有机结合,生产出用于园林景观、室内外装饰装潢的可循环再利用绿色环保木塑制品。

在“回收再生科技专区”现场,观众们还可以观摩和深入了解以下展品:广东华星塑料机械有限公司的三合一膜料回收挤出造粒机组,该机组针对高效高速回收低密度聚乙烯,高密度聚乙烯,PP 废薄膜挤出造粒而研制,集原材料的输送、粉碎、挤出造粒于一机;世林机械有限公司的塑料回收再生机,特别设计用来回收 PE 及 PP 包装材料;张家港市普瑞塑料机械有限公司的 ML75 薄膜回收造粒机。此外,美国国家回收技术公司也将参与其中。

塑料回收再用,是一项利于环保的事业,多年来为我国的塑料资源再生、生态环境做出了卓越的贡献。2016 年,依然将是机遇与挑战共存。业者需要做的是寻求更加强有力的技术支持,大力挖掘潜在市场。(工程塑料网)