

聚烯烃接枝改性综述

陈国华 颜文礼 龚惠仁

(应用化学系)

摘 要

本文总结了近年来国内外在聚烯烃接枝改性方面的研究情况,着重阐述接枝改性对改善聚烯烃的热稳定性、光稳定性、染色性、力学性能及粘接性能等的重要性;阐明了接枝改性的理论意义及它在开发聚烯烃用途上的实际意义。

一、前 言

聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)(统称为聚烯烃PO)是石油化工的最主要产品之一,也是塑料的最大品种。近年来,随着石油化工的迅速发展,它的产量一直居世界塑料工业的首位。它成本低、产量大,具有优良的化学稳定性,并且具有透明、无毒及易于加工成型等优点,日益受到人们的重视。但是,由于它本身软点低,蠕变严重(尤其是PE),还由于它的非极性结构特点,难于与其它材料进行复合,给填充、增强及共混等改性方法带来很大的困难,因此,它在许多领域的应用都受到了限制。接枝改性方法正是从结构上对PO进行适当的改性。只要在PO链上接枝适当的极性基团,不但能使原来非极性的PO具有一定的极性,保证它在填充、增强、共混时与其它极性材料能很好地混溶、复合,而且也能提高PO本身的染色性、吸湿性、热稳定性等性能,起到一举多得的效果^[1]。

PO的接枝改性,国外早在六十年代就有过报道^[2-4],日本和美国在这方面的研究尤其活跃。但是,国内在这方面的报道却很少。

二、改性PO的性能及应用

接枝改性后的PO,其各种性能如极性、染色性、耐热性、亲水性、流动性及力学性能等都发生了较明显的变化,它的应用范围也远比未改性的要广。

1. 耐热性能

接枝改性可以显著提高PO的耐热性,这对开发和利用这种软化点较低的材料无疑是比较有利的。F. Sundardi曾用辐射方法把几种单体分别接到PP纤维上,研究它们的熔点变

本文1987年2月11日收到。

化^[5]。表1是不同接枝单体及接枝度下改性PP的熔点。从表中可以看到,接枝改性后PP纤维的熔点一般都比未改性的要高。但是,不同接枝单体对PP纤维熔点的提高效果不一样,其中以乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸为最佳。只要在PP纤维上接枝18%左右的乙烯基吡咯烷酮或丙烯酸,就可以使它的熔点从163℃提高到300℃以上。

表1 接枝纤维的熔点及其吸湿率

接枝纤维	接枝度(%)	熔点(°C)	吸湿率(相对湿度65%)	接枝纤维	接枝度(%)	熔点(°C)	吸湿率(相对湿度65%)
PPVP ^a	12.0	230	1.50	PPAM ^c	1.2	162.7	3.17
	13.9	233	2.10		2.6	163.7	3.01
	16.8	>300	2.50		3.6	165.6	2.47
	27.8	>300	4.26		7.1	167.0	1.99
					13.4	169.3	2.60
PPAN ^b	1.4	164.1	0.20	PPAA ^d	12.1	223.0	0.70
	6.9	193.7	0.43		18.8	>300.00	1.60
	10.4	197.4	0.32		25.5	>300.00	2.50
	14.1	211.7	0.33	PP	0.0	163.0	0.00
	25.8	217.6	0.26				

注: a——PP纤维接枝乙烯基吡咯烷酮(VP); b——PP纤维接枝丙烯腈(AN); c——PP纤维接枝丙烯酰胺(AM); d——PP纤维接枝丙烯酸(AA)。

另外,接枝改性后的PO其热分解温度也将提高。这是由于一般热分解发生在聚乙烯或聚丙烯的叔碳氢原子及少量双键上。接枝改性后,链上的一部分叔碳氢原子已被稳定的接枝链所代替,从而使热稳定性提高^[1]。

2. 染色性能

聚烯烃是非极性结构,亲水性差,染色性能也很差。利用接枝方法可以把一些极性基团或亲水基团引到PO链上,提高它的极性或亲水性,从而提高它的染色性能。F.Sundardi^[5]曾研究几种不同单体接枝的PP纤维对各类染料的吸附情况。他发现接枝改性PP纤维几乎可染上所有种类的染料,包括直接染料、反应性染料、酸性染料、碱性染料及瓮染料等。表2为几种接枝单体改性PP纤维对几类染料的吸附情况。

表2 接枝纤维对染料的吸附情况^[5]

染料种类		PP	PPAA	PPVP	PPAN	PPAM
瓮染料	阴丹士林, 亮玫瑰红	C	A	A	C	C
	溶靛红IFBB	C	B	A	C	C
碱性染料	孔雀绿	B	A	A	C	A
	若丹明B	B	A	A	C	A
	甲基紫	C	A	A	C	A
分散染料	紫红FR	B	A	A	A	A

表 2(续)

染料种类		PP	PPAA	PPVP	PPAN	PPAM
反应性染料	普施安黄MR	B	B	A	C	C
	普施安黑MR	C	C	A	C	C
苯酚AS+	α -萘酚	B	A	A	B	A
	β -萘酚	B	A	A	B	A
	β -硝基苯胺	B	A	A	B	A

注: A代表强吸附; B为弱吸附; C为不吸附。

从表中可以看到,不同接枝单体对纤维染色性能改善的效果不同,同一种接枝纤维对不同的染料,其影响情况也不同。如PPAN对紫红FR的染色性比PP好,而对普施安黄MR,染色性则比PP差。但是,我们可以看到,在这种接枝单体中,乙烯基吡咯烷酮对PP纤维染色性的改善效果最佳。

3. 力学性能及其它性能

接枝改性PO,它的抗张强度有所提高而抗冲击强度有所下降,并且在不同接枝度和温度范围内呈现不同的变化规律。断裂伸长率下降及抗张模量提高是改性PO较明显的力学性能变化^[6-7]。接枝改性一般还使PO的熔融粘度提高,流动性下降^[6];吸湿性提高,抗静电性能改善。如表1所示,接枝PP纤维的吸湿率比PP的要大,它们只有极低微的静电行为^[6]。一般亲水单体的接枝度越高,改性PO的吸湿率越大。从表1可知,在不同的接枝单体中,又以乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸对PP纤维吸湿性改善的效果为最佳。另外,如果在PO上接枝含有磷等具有阻燃性能的乙烯基单体,还可以使PO具有一定的阻燃性质^[8]。

4. 粘接性能

接枝改性PO,使其非极性的碳链具有一定的极性。因此,它可以较容易地与其它极性材料混溶、复合。一般可通过短程极性力或化学键合作用提高PO对其它极性材料的粘接性^[6]。如在PE上接枝0.056mol/100g PE的甲基丙烯酸缩水甘油酯时,它与钢板的附着强度可以原来的零提高到 $8.82 \times 10^3 \text{ N/m}^{[9]}$ 。又如在聚乙烯链上接枝适量的不饱和酸或酸酐,能显著提高聚乙烯与聚丙烯的粘接性及聚乙烯与无机填料(玻璃纤维、碳酸钙、粘土等)、极性高聚物(尼龙、聚酯、聚乙烯醇)及具有极性表面的材料(金属、木材、纸、纤维素)等材料的粘接力^[10]。这种具有粘接性的改性PO树脂,可制成各种具有优良性能的复合材料。如在PP上接枝适量的马来酸酐后,与玻璃纤维复合,可制得拉伸强度达 $1.11 \times 10^8 \text{ N/m}^2$,抗冲击强度达 $5.88 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m/m}^2$ 的复合材料^[11]。日本的井手文雄等人对接枝改性PO与各种填料如玻璃纤维、碳酸钙等的复合做了大量的研究工作^[12-15]。他们发现,只要在PO上接枝很少量的不饱和酸或酸酐,就可以使复合材料的各种性能比未改性的有明显的改善。他们曾用混炼接枝方法,在PP上接枝马来酸酐,将它与玻璃纤维进行复合,研究它的各种性能,并与未改性的进行比较^[12]。如图1、2所示,接枝改性后的PP与玻纤复合制得的复合材料,它的抗张性能、耐高温性能及低温抗冲性能比未改性的要好得多。井手文雄等人还运用扫描电镜及红外光谱等手段,研究各种情况下的改性原理^[12]。冯榕荫等人曾用丙烯酸丁酯对等规PP进行接枝改性。他们认为接枝改性可以提高填料比例,能促进填料与树脂的相容能力^[16]。接

枝PO与粘土的相容性也得到改善,因为PO上的接枝酸或酸酐等可能与粘土中的某些成分形成氢键或发生酯化反应^[1, 18]。

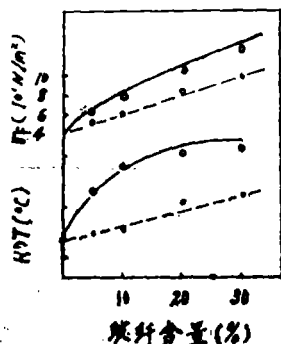


图 1 填充PP性质与玻纤含量的关系

.....未改性PP; ——接枝0.069%
丙烯酸PP; δ, ——抗张强度;
HDT——热变形温度。

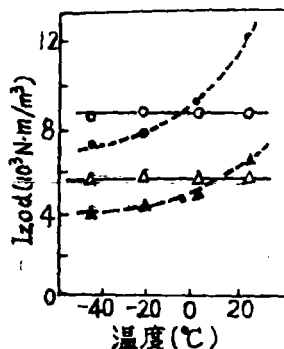


图 2 填充PP的低温抗冲性能

.....未改性PP; ——接枝0.069%
丙烯酸PP; ▲, △——玻纤含
量10%; ·, ○——玻纤含量20%。

总之,接枝改性PO,已大大扩展了它在复合材料方面的应用范围。它可以做成金属防锈涂料,牢固又耐久;做成热熔胶,对金属的粘接或聚烯烃之间的粘接具有很好的效果;还可以做成成本低、性能优越的填充增强材料、层压材料。以上这些适用于汽车零件、家具及包装材料上^[19],如钢管涂料、铝合金海底电缆绝缘层,汽车车身上用的轻量化、抗震隔音性钢、铝合金夹层板,汽车上发动机罩、油盘、减震器等零件;洗衣机、检波器、记录仪、电视机外壳等电器材料,以及门、窗、壁、柜、屋顶、隔音层和电梯内材料等。

改性PO在食品包装上的应用具有独特的优势。改性PO可与其它极性材料很好地复合形成多层次层压材料,如聚酯/改性PE/铝箔/改性PE等,用于食品包装既卫生又有足够的机械强度。目前,聚烯烃与金属的粘合一般使用聚氨酯胶,在常温下要达到足够的剥离强度一般需要大约一周时间,即使在50—60℃下也要几天,而且粘合部分常有气泡产生,使用性和卫生性都不甚理想。但是,如果用改性PO,只要经过很短的时间进行处理便可达到要求^[20]。

5. 在功能材料等方面的应用

接枝改性PO在功能材料及其它方面的应用也很广泛。吴锦远、杨超雄曾用丙烯酸和甲基丙烯酸在聚丙烯上接枝^[21],研制出具有较大容量、较高洗脱速率和较佳再生效率的离子交换树脂,适用于二价金属离子的回收和富集。他们还以接枝法来改性pp纤维,提高pp纤维的吸湿性和手感^[22]。如在pp纤维上接枝6.5%的甲基丙烯酸(钠型),其吸湿率可达2.3%,相当于维纶;接枝度为17.2%时,吸湿率达7.4%,相当于原棉。刘兆起等人曾用马来酸酐在低分子量聚乙烯上接枝,制备乳化型聚乙烯,可用在纺织品的表面处理、硬PVC的填充等方面^[23]。国外也有不少文献报道改性PO在离子交换树脂、交换膜、半透膜、催化剂载体等方面的应用,如在电池内隔膜、废水处理及在生物化学等领域的应用。

三、接枝改性方法及其原理

根据接枝引发机理不同,接枝方法大致可分为光化学引发、高能辐射引发及化学引发接枝三类:

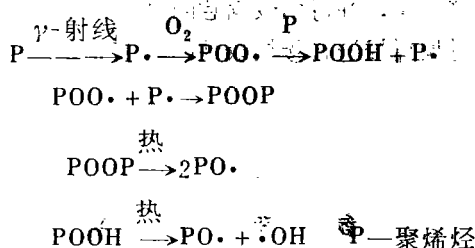
1. 光化学引发接枝

在紫外或可见光照射下,聚合物大分子被激发产生活性自由基点,用它来引发各种单体而接枝。这种方法一般需要外加光敏剂^[24],最常用的光敏剂为二苯甲酮。常见的接枝单体有苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺、甲基丙烯酸等,接枝反应可在溶液中也可在气相中进行。一般认为,活性自由基点是由于三线态光敏剂夺取聚合物上的氢原子而产生的^[25]。

2. 高能辐射引发接枝

高能辐射接枝是利用高能加速电子或钴-60或铯-137的 γ 射线对聚合物进行辐射,产生自由基点或离子活性点,以它与单体反应接枝。它可分为直接辐射接枝和预辐射接枝。

直接辐射接枝是在绝氧的情况下,把聚合物和单体一起暴露在辐射源下,直接进行引发接枝。这方面的研究报道很多^[26, 27],一般认为接枝与聚合物薄膜厚度(纤维细度、粉末粒度)、浸润溶胀情况、辐射剂量、剂量率、接枝温度、单体及介质的链转移能力等因素都有一定的关系。预辐射接枝法则是预先把聚合物在氧气中或在无氧下进行高能辐射,产生聚合物过氧化基团或大分子自由基点,用它们或其分解物与单体反应接枝。这方面的研究报道也有不少^[1]。如PP在氧气中的预辐射引发机理如下:



上述热分解产生的游离基将引发单体接枝或发生均聚反应。

引发 $\text{PO}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{POM}\cdot$ M—单体

$\text{OH}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{OHM}\cdot$

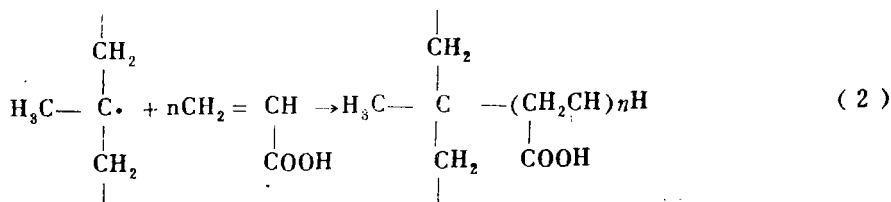
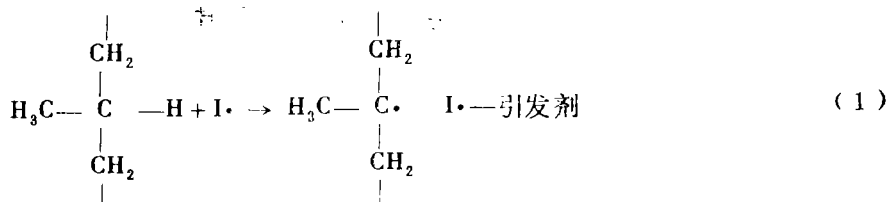
增长 $\text{POM}\cdot + n\text{M} \rightarrow \text{POM}\cdot_{n+1}$

$\cdot\text{OHM} + m\text{M} \rightarrow \text{OHM}\cdot_{m+1}$

3. 化学引发接枝

化学引发接枝就是用化学引发剂去引发PO,使产生活性自由基点而与单体反应接枝。它的依据在于化学引发剂的分解物能夺取PO上的叔碳氢原子或少量的烯丙基氢原子。化学引发接枝,根据其引发机理不同也可分为链转移引发和反应性官能团引发。前者是在自由基引发剂存在下,通过链转移机制与单体进行接枝共聚;后者则是把由引发剂引发得到的大分子自由基与氧气或卤素作用,得到氢过氧化物或卤化物,再与单体反应接枝^[1]。如聚丙烯通

过链转移机制与丙烯酸的接枝过程^[12].



在实施接枝反应时可以有多种不同的方法,但基本上可归纳为:熔融法、溶液法和非均相法三种。熔融法可以在混炼机上进行,快速简便,易于工业产生,但是由于温度较高降解严重;溶液法改枝较均匀,效果好,但溶剂用量大,回收工作量大;非均相法较为理想,易于分离洗涤,生产周期短,在工业上较有实用价值。

四、结 束 语

综上所述,接枝改性对改善聚烯烃的各种性能,扩大其用途确实是一种较有效的方法。我们也正进行这方面的研究工作,并得到较满意的结果。我们认为,在当前聚烯烃产量不断大幅度增长的情况下^[28],对聚烯烃进行接枝改性的研究无疑是一个具有理论和经济意义的重要课题。

参 考 文 献

- [1] Mukherjee, A.K., Gupta, B.D., J. Macromol. Sci-Chem., A19, 7(1983), 1069—1099.
- [2] French Patent, 1,429,618, (1966).
- [3] Gabara, W., Porejko, S., J. Polym. Sci., A1, 5(1967), 1544.
- [4] Ide, F., Hasegawa, A. and kamada, k., Kobunshi Kagaku, 25(1968), 167.
- [5] Sundardi, F., J. Appl. Polym. Sci., 22(1978), 3163.
- [6] James, K.R., J. Polym. Sci., Part C, 1(1963), 117—133.
- [7] James, K.R., J. Polym. Sci., Part C, 4(1963), 589—604.
- [8] Hartmann, M., Schulz, B., Z. Chem., 20, 4(1980), 146.
- [9] Japanese Patent 58,152,009, (1983).
- [10] Unite States Patent 4,477,532, (1984).
- [11] Japanese Patent 81.59,848, (1981).

- [12] 井手文雄等, 高分子论文集, 38, 2(1981), 67—74, 75—83.
- [13] 井手文雄等, 高分子论文集, 33, 3(1976), 122—130.
- [14] 井手文雄等, 高分子论文量集, 32, 11(1975), 645—652.
- [15] 井手文雄等, 高分子化学, 25, 275(1979), 759—765.
- [16] 冯榕荫、林燕宜等, 具非晶态接枝链的等规聚丙烯超分子结构研究, 中山大学学报(自然科学版), 1(1983).
- [17] Gaylord, N. G., J. Macromol-Sci-Revs. Macrol. Chem., C13, 2(1975), 235—261.
- [18] Unite States Patent 3,645,939(1972).
- [19] Japanese Patent 59,149,943,(1984).
- [20] Japanese Patent 58,118,240,(1983).
- [21] 吴锦远、杨超雄, 羧化聚丙烯复合离子交换树脂, 高分子通讯, 5(1982).
- [22] 吴锦远、杨超雄, α 、 β -不饱和羧酸-聚丙烯接枝共聚的研究, 合成纤维, 1(1984).
- [23] 刘兆起、王梅丽、陈德滨, 马来酸酐接枝共聚法合成乳化型聚乙烯, 石油化工, 8(1985).
- [24] Ang, C. H., Garnett, J. L., J. Appl. Sci. Polym. Lett. Ed., 18(1980), 471.
- [25] Tazuke, S., Himura, H., Makromol. Chem., 179(1978), 2603.
- [26] Krul, L. P., Matusevich, Yu. I., Prokopchuk, N. R., J. Polym. Sci. polym. Lett. Ed., 22, 11(1984), 611—615.
- [27] Busfield, W. K., Morley-Buchanan T., Eur. Polym. J., 19, 12(1983), 1131—1136.
- [28] 高继志, 我国将大幅度增产的HDPE及其产品开发方向, 塑料科技, 2(1985).

A Review on Graft Modification of Polyolefine

Chen Guohua Yan Wenli Gong Hulren

Abstract

This paper summarises the studies on graft modification, home and abroad, in recent years. It puts stress on the importance of graft modification for improving the thermal stability, photostability, dyeability, mechanical properties and adhesion of polyolefine. It reveals the theoretical significance of graft modification and its practical significance in widening the use of polyolefine.