

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.028

羧酸型离聚体的研究进展

于晓璐,徐慧,刘树骏,黄兆阁

(青岛科技大学,山东青岛 266042)

摘要:按照年代顺序综述了羧酸型离聚体研究的发展历史,介绍了羧酸型离聚体的合成方法,阐述了羧酸型离聚体结构和性能的研究进展情况,同时也论述了羧酸型离聚体的应用情况,包括其在相容剂和结晶成核剂以及其它方面的应用情况。

关键词:羧酸型离聚体;合成;结构;性能;应用;相容剂

中图分类号: TQ322.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0142-04

Research Progress of Carboxylic Acid Type Ionomer

Yu Xiaolu, Xu Hui, Liu Shujun, Huang Zhao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : The research development history of carboxylic acid type ionomer was summarized according to chronological sequence. The synthesis methods of the ionomer were introduced and the research progresses of the ionomer structure and properties were elaborated. The application status of the ionomer was expounded at the same time, which including the application status of the ionomer in the compatibilizer, nucleating agent and other aspects.

Keywords : carboxylate ionomer ; synthesis ; structure ; property ; application ; compatibilizer

离聚体是指大分子主链上含有少量悬挂的酸根(其物质的量分数一般低于10%),且酸根又能够络合形成盐类的聚合物。离聚体是物理交联的一种聚合物,结构不同于传统辐射交联、过氧化物交联等化学交联的聚合物,它在常温下具有类似化学交联材料的特性,但在高温下其链段又可通过“离子跳跃”而解离,因而具有热塑性,属于可逆性交联。由于离聚体材料属于非化学交联,因而在环保降解方面有一定的应用价值。

20世纪60年代,美国DuPont公司首先开发出了乙烯/甲基丙烯酸离子交联聚合物 Surllyn(沙林树脂),其比一般聚合物具有更好的力学性能、热性能和透明度。沙林树脂的出现促进了离聚体材料方面的研究探索。

离聚体按金属离子的种类划分,有Zn离聚体、Al离聚体、Na离聚体、Mg离聚体、La离聚体、Cu离聚体等。按其离子化基团的种类分为羧酸型离聚体、磺酸型离聚体、巯基乙型离聚体和膦酸型离聚体,目前研究较多的是羧酸型离聚体。羧酸型离聚体由于存在金属离子键,且多重离子对相互结合后可形成与聚合物基质两相分离的微区结构,从而使离聚体具备一些独特的物理化学性能。鉴于羧酸型离聚体研究的相关综述文献较少,笔者按照年代顺序从其合成方法、聚集态结构、性能及应用几个方面对羧酸型离聚体的研究进展进行综述。

1 合成方法

离聚体的合成主要有以下3种方法。第1种方法是共聚法^[1],是将烯类单体与含酸基(如羧基)的单体进行共聚合,生成的共聚物再与金属的氧化物、氢氧化物或乙酸盐等在溶液中或在熔融状态下反应,即生成离聚体。杨伟等^[2]在50℃下合成了丙烯酸丁酯/丙烯酸(AA)共聚物,随后用碱金属氢氧化物进行中和反应制得离聚体,生成的离聚体具有良好的力学性能和低温性能。第2种方法是接枝法,将含双键或芳基的高聚物用各种试剂进行改性,在双键部位生成羧基,然后再用金属氢氧化物等中和,但此法得到的聚合物离子化程度较低。Wang Baoxing等^[3]将氯化聚乙烯(PE-C)与AA的接枝共聚物(PE-C-g-AA)与NaOH和Al(OH)₃中和反应得到羧酸型离聚体。第3种方法^[4]是将烯类单体与带双键的酯共聚,生成的共聚物再进行部分水解或皂化,使部分酯基变成羧基或盐基。李永鸿等^[5]将乙烯、丙烯酸甲酯在一定条件下进行自由基聚合,利用酯的碱性皂化方法将酯基变成羧基,再与碱金属氢氧化物等反应制得离聚体。

2 聚集态结构

离子对的聚集作用,使离聚体形成了独特的聚集态结构,近年来,很多研究探索了离聚体的微观结构形态。

联系人:黄兆阁,副教授,主要研究方向为高分子材料高性能化

收稿日期:2016-11-17

对于离聚体的微区结构模型人们做过大量的研究,大致可以概括成两种观点:一种是 A. Eisenberg 等^[6]提出的多重离子对-离子簇模型,认为随离子含量增加,多重离子对之间距离缩短,当离子对含量达到某一浓度时,会出现离子峰,离子对聚集成离子簇,研究发现,形成离子簇后会出现 2 个玻璃化转变温度 (T_g),即出现相分离行为,这可以很好地解释材料中出现的两相状态;另一种是配位结构模型。早在 1997 年,周健华等^[7]就利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 研究了聚乙烯接枝马来酸盐的结构,发现当中和度增加时,碱金属离子和碱土金属离子离聚体出现了峰移和谱带增宽的现象,而过渡金属离子离聚体并没有出现峰移,说明两者的形成机理和模型结构是有差异的。碱金属离子 Na^+ , K^+ 直接形成离子簇,碱土金属离子 Mg^{2+} , Ca^{2+} 则先形成多重离子对,再由离子对相互结合形成离子簇。 Zn^{2+} 作为过渡金属不同于上述两种金属离子, Zn^{2+} 有很强的配位能力,锌离聚体中每个锌离子能与 4 个氧原子形成四面体的配位络合物。配位化合物的形成是 Lewis 碱 (配体) 和 Lewis 酸 (金属或者金属离子) 间的反应,生成的是金属配位络合物结构^[8]。因此可认为多重离子对-离子簇模型适合于碱金属和碱土金属形成的离聚体,而配位结构模型只适合于过渡金属形成的离聚体。

2007 年,李洪飞等^[9]利用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察了 PE-C 钠离聚体的微观结构,观察发现离聚体重存在许多不规则的聚集体,从而证明了钠离聚体中离子簇的存在。

2008 年, M. A. J. van der Mee 等^[10]采用小角 X 射线散射对三元乙丙橡胶接枝马来酸酐的钾、锌离聚体进行观测,数据显示钾离聚体比锌离聚体在同等中和度下出现更清晰的相分离结构,同样说明钾离聚体中形成了离子簇。

2010 年, R. H. Brown 等^[11]利用丁基-丙烯酸盐和磺基三甲胺乙内酯单体合成了两性离聚体, X 射线小角散射谱图显示,离聚体在 $2\theta=1.5^\circ$ 处出现很明显的特征离子峰,证明该离聚体中离子微区的存在。

同年,冯钠等^[12]利用偏光显微镜观察发现,与聚丙烯 (PP) 形成的大而规整的球晶相比,聚丙烯接枝马来酸锌离聚体形成的球晶不规则,且离聚体接枝率越高球晶受到的破坏程度越高,这是由于离聚体中离子微区的存在使分子链的规整性下降,因而出现晶体破碎现象。

2014 年,邹伟等^[13]采用聚四氢呋喃二醇、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-丁二醇和 2,2-二羟甲基丙酸为原料,乙酸锌为中和剂制备了羧酸型聚氨酯 (PUR) 离聚体,利用 FTIR、差示扫描量热 (DSC) 和原子力显微镜等方法研究了金属离子对 PUR 离聚体的相分离程度、形态结构的影响。

结果表明,加入碱金属后 PUR 离聚体中氢键作用增强, PUR 中软硬段间微相分离程度提高,材料呈现椭圆形微相结构,也证明 PUR 离聚体中离子基团聚集作用的存在。

3 性能

离聚体中含有离子对或离子簇,其中存在的金属离子键具有较大的吸引力,它能把相邻的高分子“表观交联”起来,这种物理交联结构在常温下具有类似化学交联材料的特性,而在高温条件下,仍然具有可塑性。除此之外,离聚体与普通聚合物相比,还具备更好的力学性能、更高的 T_g 和更好的热稳定性等。

金属离子的种类对熔体的黏度也有一定影响。1996 年, P. Vanhoorne 等^[14]利用乙烯-甲基丙烯酸共聚物制得钠离聚体和锌离聚体,在低剪切速率下观察熔体的流变行为,发现所有的离聚体在低剪切速率下都呈现出牛顿特性,同等中和度下, Zn 离聚体的零剪切黏度比 Na 离聚体的高,通过酯化羧酸基团来研究未中和的羧酸基团对零剪切黏度的影响,结果显示,在钠离聚体中的未中和羧酸基团会降低离聚体的黏度,但在锌离聚体中这种影响并不明显。

1997 年,谭晓明等^[15]利用熔融和溶液两种方法制备得到了顺酐化 PP 离聚体,并研究了力学性能。研究发现,用溶液法中和得到的离聚体其拉伸强度比用熔融法得到的离聚体要大。且不同金属离子的离聚体拉伸强度及冲击强度都明显优于纯 PP。

离聚体中由于存在物理交联作用,分子链间相互作用增强,使其热稳定性较未中和和前大大提高。2008 年,王宝星等^[16]将氯化聚氯乙烯 (PVC-C) 接枝 AA (PVC-C-g-AA) 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中和,制备羧酸型离聚体。然后利用 FTIR 和 DSC 来分析离聚体的结构及性能。结果显示, FTIR 谱图上出现了新的特征吸收峰,且离聚体的 T_g 比 PVC-g-AA 的高 6.6°C 。可能由于中和后的离聚体中形成的离子交联键束缚了分子链段运动,导致 T_g 的升高。

离子化后物理交联的形成降低了分子链的运动性,使得离聚体与未中和前相比具有更高黏度和模量。2010 年, D. D. J. Rousseaux 等^[17]采用氢氧化钠和乙酸钠来中和聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MAH),得到羧酸型离聚体,并通过 RPA2000 型橡胶加工分析仪对离聚体的流变性能进行测试,结果表明,随着中和度的增加离聚体的剪切弹性模量和复数黏度有很大地提升。

由于金属离子的引入破坏了基体分子链段的规整性,出现了晶体破碎现象,因而中和后的结晶度下降。2011 年,邹学良等^[18]在熔融状态下通过线型低密度聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-LLD-g-MAH) 和 SnCl_4 制备了聚乙烯离聚体,研究结果显示,制备的离聚体的力学性能明显优于 PE-LLD-g-

MAH,中和后体系的熔点、结晶度均有降低,同时离聚体的起始结晶温度向高温方向移动。

2012年,Yan Wenbin等^[19]以ZnO作为交联剂中和聚丙烯酸酯得到锌离聚体,然后通过DSC和热重(TG)手段来分析离聚体的热性能。DSC结果显示离聚体的 T_g 随着表观交联结构的增加而升高,TG分析结果也表明ZnO的加入使材料的热稳定性显著提高。

离子簇的物理交联结构能有效传递应力,使得材料的力学性能得到改善,这种物理交联作用足以弥补因结晶破坏而导致的强度降低,甚至可以较大地提升材料的强度。不同金属离子,不同制备方法得到的离聚体力学性能有所差异。

Gao Yan等^[20]采用钠、铝的乙酸盐来中和乙烯-丙烯酸共聚物,研究了不用金属离子对离聚体的力学性能的影响,结果表明钠离聚体的力学性能随钠盐的加入而增加,而铝离聚体的力学性能随铝盐的加入而降低。

4 应用

离聚体作为一种性质特殊的聚合物材料,在粘合材料、吸水材料、增强材料、电气绝缘、聚合物的改性、食品的包装、相容剂等领域都得到广泛应用,特别是在共混物中的相容剂方面越来越受到人们的重视。

4.1 增容作用

相容剂是离聚体的一个重要应用领域。2008年,W. Sinthavathavorn^[21]等使用离聚体作为线型低密度聚乙烯/尼龙6共混体系的相容剂,研究了不同中和度的离聚体对共混物的熔体流变学的影响,研究结果发现,随着离聚体中和度的增加,共混物的剪切黏度增加。

2011年,张静漪等^[22]也选用离聚体作为相容剂,通过FTIR,DSC和热变形温度测试等方法研究了离聚体含量对共混物热性能、结晶性能、流变性能、力学性能的影响。结果表明,加入离聚体改善了共混物间的界面粘接力,提高了共混物间的相容性,这种效果在离聚体质量分数为10%时较佳;并且随着离聚体用量的增加,共混物的热变形温度和结晶性能降低,冲击强度、拉伸强度和弯曲强度增加。

2013年,夏英等^[23]发现聚丙烯接枝马来酸钠(PP-g-MANa)对PP/乙烯乙酸乙烯酯(EVAC)具有良好的增韧增强作用,当PP-g-MANa用量为8份时,共混体系的力学性能最好,冲击强度、拉伸强度、弯曲强度分别提高了3.2 kJ/m²,3.9 MPa和12.3 MPa。

4.2 结晶成核剂

除了用作增容剂,离聚体还有另一大用途是结晶成核剂。2009年,唐仕东等^[24]采用溶液法制备了聚丙烯蜡接枝丙烯酸钠离聚体,并将其与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)熔融共混,通过DSC和SEM等方式考察了该离聚体对PET结

晶性能和形态的影响。结果表明,加入离聚体后促进了PET的成核,提高了PET的熔融结晶温度,因为接枝的丙烯酸钠基团形成的离子对会诱导PET晶核的生成,使PET结晶速率加快。并且与PET/聚丙烯蜡相比,聚丙烯蜡接枝丙烯酸钠与PET也有更好的相容性。

2011年,仲小亮等^[25]将苯乙烯-甲基丙烯酸钠与PET进行熔融共混,考察了该离聚体对PET结晶性能的影响,结果表明,加入苯乙烯-甲基丙烯酸钠后PET的冷结晶峰温度降低、熔融结晶峰温度升高,说明苯乙烯-甲基丙烯酸钠对PET的结晶具有促进作用。

4.3 包装材料

与其它种类的包装材料相比,羧酸型离聚体薄膜的透明性好且具有耐油耐腐蚀等优点,很适合作为食品包装材料。除此之外,离聚体也用作热稳定剂、纳米复合材料和涂料等。

5 结语

自20世纪60年代以来,研究者对离聚体的结构和性能进行了大量的研究,发现了其不同于基体的许多独特性质,在许多领域都有其应用价值,同时期可重塑可回收的特点也使其具备在环保方面的应用价值。随着人们对离聚体的研究深入,离子聚集状态和结构模型理论会日趋完善,相信应用价值也会逐渐扩展到更多领域。

参考文献

- [1] Xie Dong, et al. Dental Materials, 2007, 23(4):395-403.
- [2] 杨伟,等.合成橡胶工业,1991,14(4):268-272.
Yang Wei, et al. China Synthetic Rubber Industry, 1991, 14(4):268-272.
- [3] Wang Baoxing, et al. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(8):625-633.
- [4] Luo Xiaoming, et al. Polymer, 2012, 425(1):19-28.
- [5] 李永鸿,等.化工进展,1990,3(6):32-35.
Li Yonghong, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 1990, 3(6):32-35.
- [6] Eisenberg A, et al. Macromolecules, 1990, 23(18):4098-4107.
- [7] 周建华,等.功能高分子学报,1997,10(2):265-271.
Zhou Jianhua, et al. Journal of Functional Polymers, 1997, 10(2):265-271.
- [8] 兰浩,等.延边大学学报,2003,29(3):1-2.
Lan Hao, et al. Journal of Yanbian University, 2003, 29(3):1-2.
- [9] 李洪飞,等.离聚体型氯化聚乙烯热塑性弹性体的制备、表征及性能[D].青岛:青岛科技大学,2007:28-29.
Li Hongfei, et al. The preparation, representation and properties of chlorinated polyethylene thermoplastic elastomer ionomer[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2007:28-29.

- [10] van der Mee M A J, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(14):5 493–5 501.
- [11] Brown R H, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(2):790–796.
- [12] 冯钠, 等. 合成树脂及塑料, 2010, 27(2):11–12.
Feng Na, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2010, 27(2):11–12.
- [13] 邹伟, 等. 机械工程材料, 2014, 38(8):2–3.
Zhou Wei, et al. *Material of Mechanical Engineering*, 2014, 38(8):2–3.
- [14] Vanhoorne P, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(2):598–604.
- [15] 谭晓明, 等. 华中科技大学学报: 自然科学版, 1997, 25(10):71–73.
Tan Xiaoming, et al. *Journal of Huazhong University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 1997, 25(10):71–73.
- [16] 王宝星, 等. 现代塑料加工应用, 2008, 20(5):12–15.
Wang Baoxing, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2008, 20(5):12–15.
- [17] Rousseaux D D J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(3):363–368.
- [18] 邹学良, 等. 现代塑料加工应用, 2011, 23(6):25–28.
Zou Xueliang, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2011, 23(6):25–28.
- [19] Yan Wenbin, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2012, 21(9):631–639.
- [20] Gao Yan, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 12(4): 2 908–2 918.
- [21] Sinthavathavorn W, et al. *Polymer Bulletin*, 2008, 61(3):331–340.
- [22] 张静漪, 等. 中国塑料, 2011, 25(11):22–26.
Zhang Jingqi, et al. *China Plastics*, 2011, 25(11):22–26.
- [23] 夏英, 等. 现代塑料加工应用, 2013, 25(4):33–36.
Xia Ying, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2013, 25(4):33–36.
- [24] 唐仕东, 等. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2009, 35(4):4–5.
Tang Shidong, et al. *Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2009, 35(4):4–5.
- [25] 仲小亮, 等. 中国塑料, 2011, 25(11):56–59.
Zhong Xiaoliang, et al. *China Plastics*, 2011, 25(11):56–59.

3D 打印技术日渐成熟, 生物医疗应用前景广阔

数据显示, 2015 年全球 3D 打印行业市场规模达到 52 亿美元, 年复合增长率超过 30%。机构预计, 全球 3D 打印市场规模将呈现快速增长态势, 到 2018 年市场规模将超过 110 亿美元。2015 年我国 3D 打印市场规模达到 78 亿元, 年复合增长率接近 70%, 预计到 2018 年市场规模将超 200 亿元。虽然我国 3D 打印产业起步较晚, 但拥有全球最大的 3D 打印潜在市场, 未来我国 3D 打印市场增速有望高于全球水平。

近年来, 3D 打印技术应用从最初的科研发展逐渐延伸至医疗、工业、汽车和航空航天等领域。随着市场需求提升以及技术的不断创新, 医疗领域中的生物 3D 打印应用优势将日益凸显。市场研究公司 P & S Market Research 认为, 未来全球生物 3D 打印市场年复合增长率将达 35.9%, 药物测试、器官移植以及整容手术等对生物 3D 打印市场发展将起到明显的支撑作用。

生物 3D 打印技术是与医疗技术的深度结合, 未来将逐步发展到成熟的人工组织器官体外制造技术。其中, 3D 打印人造器官是以活细胞为原料打印活体组织的一种技术, 目前该技术已经在主动脉瓣、种植手术导板、人工下颚等领域得到应用。研究表明, 3D 打印人造器官以自身成体干细胞经过体外诱导分化的活细胞为原料, 在体外或体内直接打印活体器官组织, 通过替换失去功能的器官或组织, 一定程度上解决了移植供体不足等问题。

从全球来看, 2016 年英国《自然·生物技术》报告显示, 研究人员利用新开发的 3D 生物打印系统打印出了人造耳朵、骨头和肌肉组织。美国韦克福雷斯特大学再生医学学院的研究团队改进了现有 3D 生物打印技术, 开发出了“组织和器官集成打印系统”。该系统可将含有活性人体或动物细胞的水基凝胶与可生物降解的聚合物材料结合作为打印材

料, 有助于人造器官形成稳定结构, 并能在人造器官中打印出许多类似血管的微小通道, 通过这些通道获取氧气和营养物质, 这是保证器官移植后存活的关键。

从国内来看, 近几年生物 3D 打印技术在我国迅速发展。杭州电子科技大学徐铭恩教授团队研发的生物 3D 打印机, 成功打印出人类肝脏单元、脂肪组织, 其细胞存活率高达 90%。该团队打印的肝单元、脂肪和肿瘤等组织在体外药物筛选和临床前试验中表现出良好的应用前景。此外, 清华大学研究团队利用心肌细胞和生物材料模拟打印了动物心脏, 打印出的细胞能够有节奏地跳动。(上海证券报)

固瑞特收购巴斯夫 PET 结构泡沫塑料业务

瑞士复合零部件制造商固瑞特宣布, 其已经收购了巴斯夫的 PET 结构泡沫塑料业务。该笔交易涉及到巴斯夫在意大利沃尔皮亚诺的整个 PET 运作, 包括员工、营业资产、拥有知识产权的产品等。2016 年, PET 在该地区的销售额仅为几百万法郎。通过此次收购, 固瑞特将扩大其在中国现有的 PET 运营范围, 从而增加 PET 产能。另外, 还将添加 Kerdyn 品牌, 用于海洋、交通、建筑等相关行业。固瑞特首席执行官 Rudolf Hadorn 表示, 非常欢迎来自巴斯夫的团队与其合作共同开发业务。

固瑞特在瑞士、英国、匈牙利、西班牙、波兰、加拿大、美国、巴西、厄瓜多尔、澳大利亚、新西兰、印度和中国都设有生产基地和办公室。(中塑在线)

2016 年 1~11 月我国橡塑制品业工业增长 7.8%

据国家统计局统计显示, 2016 年 1~11 月份, 中国规模以上工业增加值同比增长 6.0%。分行业看, 11 月份, 41 个大类行业中有 30 个行业增加值保持同比增长。其中 1~11 月橡胶和塑料制品业增长 7.8%, 11 月当月增长 7.8%。

(CPRI 中国塑料橡胶)