

接枝技术在塑料改性中的应用及其研究进展

杨 林¹ 姚巧玲¹ 徐向前² 徐通策² 张 蓓¹

(1. 焦作大学生物与环境工程系, 焦作 454001; 2. 河南沁阳市第四中学, 焦作 454584)

摘要 综述接枝技术在热塑性弹性体制备中的应用, 在基体树脂改性与塑料填充、共混改性等塑料增韧中的应用, 以及在填料表面改性中的应用及研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

关键词 接枝技术 塑料改性 应用

改性可赋予高分子材料更好的物理、化学、力学性能。高分子材料改性借助于接枝技术取得了重大进展。改性新材料不断出现, 并朝着系列化、专用化和高性能化的方向快速发展。笔者对近年来国内外接枝技术在高分子材料特别是塑料改性中的应用及进展情况进行综述, 并对其发展前景进行展望。

1 接枝技术在热塑性弹性体(TPE)制备中的应用

接枝技术的发展和接枝物的应用, 有力地推动了 TPE 的发展^[1], 并使其成为制取高性能韧性材料的新兴产业。TPE 在汽车、家电、飞机、管材、防水材料、包装材料、机械密封、电缆甚至医用材料、婴儿物品等方面都已得到广泛应用。最近, 美国 Goodyear Tire & Rubber 公司采用新型第三单体丙烯酸羟烷基酯衍生物成功制取了乳液聚合丁苯橡胶。该产品不仅可用于制造轮胎胎面胶料, 而且可使牵引特性得到提高, 开辟了 TPE 应用的新天地。

接枝物常作为增容剂增容热力学不相容的弹性体-树脂混合体系, 进而提高其物理、力学性能。田明等^[2,3]分别研究了动态硫化条件下酞醛树脂(PF)与聚丙烯(PP)的接枝物(PF-g-PP)及马来酞酐(MAH)与茂金属(乙烯/辛烯)共聚物(POE)的接枝物(POE-g-MAH)在 PP/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)体系中的行为。发现 PF-g-PP 能够提高 PP/EPDM 的 100% 定伸应力和拉伸强度; POE-g-MAH 能够提高 PP/EPDM 的拉伸强度和扯断伸长率等。且接枝率越高, PP/EPDM 的拉伸强度和扯断伸长率也越高。

用聚丙烯酸酯(PAK)类橡胶与树脂熔融共混制取 PAK 类 TPE, 是目前各国特种橡胶开发的一个热点。热固性 PAK 类橡胶/树脂动态硫化型 TPE 尚在研发中, 其困难之一就是相容性问题。焦书科等^[4]对热塑性 PAK 类 TPE 进行了较为详细的研究。发现当 PAK 类橡胶和树脂的极性相差太大时, 如不加入某些接枝物增容, 材料组分相严重, 或相结构很不稳定, 难以制取有使用价值的 TPE。俞强等^[5]在用扫描电子显微镜(SEM)等方法对 PP/PAK 共混物的结构形态进行观察时发现, 共混时在两相间形成了接枝物(PP-g-PAK), 相畴尺寸很小, 相界面模糊。该接枝物对组分的分散和相结构的稳定起到了至关重要的作用。材料性能测试结果表明, PP/PAK 的冲击强度高于 PP/POE 的冲击强度, 扯断伸长率随 PAK 用量的增加而提高。

PAK 类接枝物的合成是发展此类 TPE 的关键。目前已成为人们研究的一个重点和热门课题。廖桂英等^[6]通过聚苯乙烯(PS)大单体和丙烯酸辛酯自由基溶液聚合反应制得一种性能良好的规整接枝共聚物。这种含有主链、支链不相容的分子内分相型接枝物, 可广泛应用于增容剂、乳化剂、表面活性剂、粘合剂等。C. H. Sung 等^[7]从改变催化方法和聚合方法入手, 利用后过渡金属催化法和原子转移自由基聚合方法并用制得聚乙烯(PE)与丙烯酸正丁酯的接枝共聚物。通过控制反应条件还可获得具有较窄分子量分布的接枝物。该方法是将烯烃与极性单体进行共聚的一个新研究热点, 并为人们带来许多新启示。

随着环保材料研究的不断兴起, 接枝物对废旧胶粉与 TPE 的增容研究引起了科研人员的极大兴趣。继庞永新等^[8]以废旧硫化胶粉作为活性填料增韧不饱和聚酯树脂(UP)取得进展后, 冯予星等^[9]对轮胎胎面废胶粉(WRP)TPE 的制取又进行了大量研究。发现 WRP 用 PF 改性后, 分别采用丁苯吡橡胶包覆 WRP/PP-g-MAH/PP、原位接枝胺基 WRP/PP-g-MAH/PP、动态接枝 WRP/PP 等方法均可制取性能优良的 TPE。这为解决废旧轮胎污染这一世界性难题又开辟了一条途径。

2 接枝技术在塑料增韧中的应用

塑料增韧是塑料改性中极其重要也是卓有成效的领域。许多品种已经产业化, 如 PP/POE 共混物目前已普遍用作空调器外壳及汽车仪表盘。对改性规律的认识, 如增韧机理、影响增韧效果的因素等都上升到了理论的高度。改性方法也已发展为共聚法、交联法、接枝法、填充法、共混法等多种。由于接枝物具有分子设计灵活、易于合成(形成)等特点, 所以接枝技术已成为常用的改性方法之一。

2.1 基体树脂的改性

增韧是热塑性基体树脂改性的一项重要内容。在此方面, 接枝物独树一帜。在树脂分子链上接枝某些链段, 可分别提高其韧性或耐溶剂性、耐低温性等性能, 也可降低加工残余收缩力。

这类接枝物用作弹性体增韧剂时, 其结构对增韧效果有重要影响。王经武^[10]将 PP、乙丙烯橡胶(EPR)、(苯乙烯/

丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)等通过聚合桥接、动态硫化等技术处理后,制得一种用于PP热-机共混的增韧母料(TMB)。在TMB中,部分PP大分子与弹性体通过桥接或直接键合而适度交联,并呈香肠状结构。这种结构的增韧剂可产生非常好的增韧效果,赋予材料优良的综合力学性能。这种TMB对PP具有极好的增韧增强效果,如TMB改性PP的冲击强度达76.2 kJ/m²,拉伸强度达41.1 MPa,断裂伸长率达653%,弯曲弹性模量达1.08 GPa。

孙成东等^[11]采用熔融接枝法,以茂金属PE(mPE)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在引发剂过氧化二异丙苯(DCP)存在下,制备了mPE-g-GMA,并用其增韧聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。mPE-g-GMA质量分数在15%~20%时,虽然增韧PET的拉伸强度和弯曲强度有所降低,但冲击强度提高很快,最高达873 J/m。

董丽杰等^[12]在引发剂存在条件下,使用EPDM、苯乙烯(St)和GMA熔融共混制备出EPDM-g-GMA(St)。用其增韧聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)后,材料的冲击强度为纯PBT的30倍,达到49.7 kJ/m²。

2.2 塑料的共混、填充改性

增容剂可提高界面反应、润湿能力及分子贯穿、缠结、形成互穿网络(IPN)的能力,从而增加相界面的结合力。接枝物增容剂的研究和应用是塑料共混、填充改性的一项重要内容。根据增韧体系的特点,预先合成出特定分子结构的接枝物,然后用其增容树脂/增韧剂体系,是一种目的性强、成功率较高的增韧方法。这种方法既适合柔性增韧剂也适合刚性增韧剂(刚性粒子)。

孙峰等^[13]以丁苯胶乳(SBRL)为原料与PS、丙烯腈单体接枝,用凝聚法制得了粒径约0.9 mm的粉末丁苯橡胶(PBRL),并用其增容聚氯乙烯(PVC)。经SEM观察,发现PBRL在PVC中分散性很好,相界面模糊,并形成网状结构。材料的冲击强度、弯曲强度、耐热性能等都优于氯化聚乙烯(PE-C)改性PVC,并且其加工性能也得到了改善。

宋波等^[14]研究了PVC与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在水中的超声辐照化学非均相共聚反应。得到的接枝共聚物对PVC/聚甲基丙烯酸酯体系有增容作用,可提高体系的冲击强度和拉伸强度,且耐候性、加工性能也得到改善。

(乙烯/乙酸乙酯)共聚物(E/VAC)是一种常用的增韧树脂。它与MAH的接枝共聚物[(E/VAC)-g-MAH]作为合金的反应性增容剂具有很好的增容效果,并能显著提高体系的冲击强度。刘安祥等^[15]将其用于PA6/(E/VAC)体系后取得了良好的增容效果。材料的韧性也大大提高,冲击强度可达32.8 kJ/m²。

陈玉胜等^[16]用(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、引发剂DCP、MAH制备了ABS-g-MAH,并用其增容ABS/PC合金。该合金的缺口冲击强度提高1.5~2.5倍。

此外,接枝物也可“就地反应”形成增容体系。在熔体热-机共混技术中,强烈的机械剪切力场和热能作用可使偶

联剂等与基体树脂发生接枝。同时少量高分子断链所形成的大分子自由基也可形成少量的接枝物或共聚物。这些接枝物均匀分布在相界面上形成增容体系。

郑昌仁等^[17]在PVC/EPDM共混体系中加入硫醇类化合物,通过巯基与PVC的接枝反应来强化二者的界面作用。该接枝物的一端与PVC发生键合,另一端则与EPDM分子紧密缠绕,因而相容性良好。经测定,其缺口冲击强度比PVC提高了6倍以上。

在树脂的填充增韧改性方面,接枝物具有灵活有效地改善界面相互作用的特点。它作为重要的界面改性剂在有机、无机刚性增韧剂(刚性粒子)填充增韧塑料方面占有举足轻重的地位。

用脆性粒子(如PS、PMMA等)填充增韧时,界面作为两相间应力传递的基础,其粘结强度对增韧效果有很大影响。冷拉机理体系和空穴增韧机理体系对粘结力具有不同的要求。就每一体系而言,界面粘结力的微小变化将会对材料性能的改变产生微妙的影响。

(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS)对PA6无增韧效果。其原因是界面粘结力小于屈服应力。拉伸时分散相AS粒子的两极首先脱粘,无法达到使AS屈服冷拉的要求。K. K. Koo等^[18]在PA6/AS共混物中添加增容剂,消除了分散相粒子两极脱粘现象,使合金的韧性得到显著提高。

用“核-壳”型共聚物(如交联PS/PMMA、PAK/PMMA等)填充增韧时,含有轻度交联弹性核的粒子是应力的集中点。它既可诱发银纹和剪切带吸收能量,又可终止银纹,弹性体粒子与树脂界面脱粘时,还能释放其弹性应变能,因而是一类较好的增韧剂。PMMA壳与某些溶解度参数及表面能相近的树脂可构成稳定的PMMA-树脂中间相,从而强化相界面的相互作用,产生良好的相容性,使体系增韧。当壳与基体树脂相容性差时,利用接枝物类增容剂可改善界面粘结性。美国Du Pont公司推出的一种(乙烯/PAK)共聚物新型改性剂,对改善多数工程塑料的韧性具有很好效果,而且成本低,有较高的熔体强度,热稳定性优于E/VAC,可接受相对较多的无机填充物。

对于热固性树脂,由于树脂内含有反应性或有润湿能力的基团,对它改性的目的则是降低固化收缩力及适当地提高韧性。采用特定结构的接枝物可较好地达到增韧的目的。M. R. Valeria等^[19]将柔性聚硅氧烷链段通过接枝共聚对含GMA的UP改性,得到了冲击性能很好的玻纤增强UP。曾庆乐等^[20]利用PAK和马来酸两种活性基团封端的液体橡胶对UP增韧,当增韧剂质量分数为30%时,增韧UP的冲击强度提高了31.9 kJ/m²。

3 接枝技术在填料表面改性中的应用

无机材料填充改性的基本目的是为了材料的冲击强度或者改善材料的其它力学性能。如用少量的纳米复合材料或高分子复合材料(如用通过“纳米反应器”制备的聚合物纳米微球、“壳-核”型共聚物的复合材料)来改性塑

料,即可同时赋予材料较高的强度、模量、韧性、耐热性和尺寸稳定性。

填充改性研究的着眼点是如何均匀分散填料及如何提高相界面结合强度,防止相分离。

对无机填料进行表面改性,可提高相界面的相容性、反应性、润湿性、分散性等性能,从而防止或减缓分相。接枝物是有机、无机刚性粒子填充增韧增强材料的重要相界面改性剂。它可灵活有效地改善界面的相互作用。

田明等^[2,3]研究了 POE-g-MAH 对 POE/凹凸土纳米复合材料性能的影响。发现先用 5% 硅烷偶联剂改性处理凹凸土,再用 POE-g-MAH 增容 POE/凹凸土复合材料,凹凸土的增强效果更为显著;并且接枝率越高,增强效果越显著。SEM 观察发现,凹凸土仍然以微米级尺寸分散于复合材料中。当接枝率为 0.89% 时,材料的 100% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比 POE 分别提高 104%、65%、25%。

余剑英等^[21]在对具有“绿色材料”之称的玻纤毡(GMT)增强 PP 的界面粘结状况与动态疲劳关系的研究中发现,加入一定量的 PP-g-MAH 并经紫外辐照改性 PP,可使 PP 与 GMT 反应,从而有效改善 GMT 与 PP 界面的粘结性,复合材料的层间剪切强度显著提高。

低分子类偶联剂在高填充量或提高材料某些特殊性能方面存在一定不足,而含有极性基高聚物接枝链的高分子偶联剂则具有独特优势,在固体表面接枝高分子链可提高相界面的浸润性。浸润性越好,粘结强度就越大。因此近几年来越来越受到人们的重视。这类偶联剂通过提高界面反应性或界面润湿性等途径,可对界面粘结强度产生重大影响。

对纳米材料,一般采用偶联剂处理其表面,经过自由基聚合或阴离子聚合的方法来设计大分子结构。M. L. C. M. Oosterling 等^[22]将纳米级 SiO₂ 表面处理后进行阴离子聚合,得到了接枝嵌段聚合物。当然还有其它方法。吴春蕾等^[23]以辐射接枝法在纳米 SiO₂ 表面分别接枝丙烯酸乙酯(PEA)及 PS,并用接枝物 SiO₂-g-PEA 和 SiO₂-g-PS 分别填充 PP。复合材料的拉伸强度及冲击韧性都比改性前提高了许多。

片状填料(如云母、蒙脱土等)具有显著的增强作用,但增韧效果较差。吴唯等^[24]为了进一步提高其增韧效果,首先用 KH-570 偶联剂对云母进行表面改性处理,并在 PP/云母中加入 10% 的 PP-g-MAH,通过熔融制得了一种复合材料。其力学性能比 PP/改性云母普遍提高,冲击强度随云母粒径减小而提高,弯曲弹性模量则随之降低。这表明该接枝物的 MAH 端与改性云母发生了很好的偶联作用,而 PP 端则与基体树脂有很好的湿润互溶作用,因而提高了界面强度。

在填料表面接枝某些链段可增强界面作用或改善相界面结构。陈鹏^[25]对 PA6/风化煤腐植酸共混体系的结构和性能进行了研究。经 SEM 观察和红外光谱分析,发现腐植酸与 PA6 发生了强烈的化学作用,其表面接枝了聚酰胺链。结果使复合材料的强度和模量都得到了提高,提高幅度达

1.3 倍之多。

环氧树脂(EP)/碳纤维(CF)复合材料有较高的比强度、比模量,但冲击强度不高。因此需在界面间加入韧性中间层以吸收能量。利用 CF 表面的羧基、羟基等基团,通过电聚合接枝丙烯酸(酯)系、MAH、丙烯腈、St、乙烯基酯及环状化合物等可形成不同厚度的接枝层膜。这一层膜在 CF 与 EP 复合时既可提高相界面结合强度,使层间剪切强度提高,又可有效引发和终止银纹而大量吸收冲击能。这样可提高体系的剪切强度和冲击强度。张复盛等^[26]的研究证实了这一点。

4 结语

接枝技术使高分子材料改性焕发出新的生机。借助于分子设计的灵活性、易得性,接枝技术在高分子材料特别是塑料改性等方面发挥了独特作用。随着人们对材料性能要求的不断提高,今后的研究和应用应当注意以下问题:

(1) 要以合金化思想从分子结构、微相结构、结晶形态等角度,更深层地研究接枝物在界面二维乃至三维空间上的静态和动态作用规律,认真解决相结构形态和性能之间的关系问题。

(2) 研究工作要建立科学规范的材料结构设计、性能测试评价体系,并抓住关键环节,重点研究材料表面改性剂的合成,解决纳米材料分散性问题。同时要积极发展低温等离子体表面接枝、插层接枝等技术。

(3) 品种开发要以市场为导向,加快技术的实用化,不断拓展应用新领域。要重点开发汽车、机电、建筑用改性材料,生态环境材料,新概念特种功能材料等。

参考文献

- 1 G. 霍尔登. 热塑性弹性体. 傅志峰译. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- 2 田明, 等. 合成橡胶工业, 2003(3): 144
- 3 田明, 等. 中国塑料, 2002, 16(3): 26
- 4 焦书科, 等. 合成橡胶工业, 2003(3): 129
- 5 俞强, 等. 合成橡胶工业, 2003(6): 368
- 6 廖桂英, 等. 合成橡胶工业, 2003(4): 208
- 7 Sung C H, et al. Journal of Polymer Science (Part A): Polymer Chemistry, 2002, 40(16): 2736
- 8 庞永新, 等. 复合材料学报, 1998, 27(1): 7
- 9 冯予星, 等. 合成橡胶工业, 2003(1): 32
- 10 王经武. 塑料改性技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 11 孙东成, 等. 中国塑料, 2001, 15(5): 39
- 12 董丽杰, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 104
- 13 孙峰, 等. 合成橡胶工业, 2002(6): 335
- 14 宋波, 等. 现代塑料加工应用, 2003(1): 1
- 15 刘安详, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 88
- 16 陈玉胜, 等. 中国塑料, 2000, 14(5): 32
- 17 郑昌仁, 等. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 28
- 18 Koo K K, et al. Polym Eng Sci, 1985(43): 119

19 Valeria M R, et al. J Appl polym Sci, 2001(81) : 3 272

20 曾庆乐, 等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5) : 67

21 余剑英, 等. 复合材料学报, 2001, 18(2) : 32

22 Oosterling M L C M, et al. Polymer, 1992, 33(20) : 4 394

23 吴春蕾, 等. 复合材料学报, 2002, 19(6) : 61

24 吴唯, 等. 塑料工业, 2000, 28(6) : 13

25 陈鹏. 煤炭科学技术, 1995, 23(1) : 41

26 张复盛, 等. 复合材料学报, 1997, 14(2) : 12

APPLICATION AND RESEARCH PROGRESS OF GRAFT COPOLYMERIZATION TECHNOLOGY
IN PLASTIC MODIFICATION

Yang Lin¹, Yao Qiaoling¹, Xu Xiangqian², Xu Tongce², Zhang Bei¹

(1. Department of Biochemical and Environmental Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo 454001, China;
2. Qinyang No.4 Middle School, Jiaozuo 454584, China)

ABSTRACT The application of graft copolymerization technology in thermoe elastomer preparation plastic toughening and filler surface modification are reviewed, and the development prospect is given.

KEYWORDS graft copolymerization, plastic modification, application

欢迎订阅 《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0. 825	13. 2	19
1990 ~1992	12	1. 4	16. 8	23
1993、1994	10	2. 4	24	30
1995	6	2. 8	16. 8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3. 5	21	27
1998	12	3. 5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5. 5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6. 5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7. 5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		745. 8	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3. 5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7. 5	45	
2006	6	8	48	240(优惠)
合计	53		282	