

一种新型塑料增韧剂——核壳结构聚合物

邱宏斌 董丽松 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

提要 本文综述了核—壳结构聚合物用于通用塑料和工程塑料增韧的最新进展, 并对该领域的研究进行了展望。

关键词 核—壳结构聚合物, 增韧剂, 工程塑料, 通用塑料

1 前言

核壳结构聚合物(Core-shell Latex Polymer, CSLP)是指由两种或者两种以上单体通过乳液聚合而获得的一类聚合物复合粒子。粒子的内部和外部分别富集不同成分, 显示出特殊的双层或者多层结构, 核与壳分别具有不同的功能^[1]。

CSLP 按照核与壳的不同性质可以分为软核—硬壳和硬核—软壳两种。前者主要用于抗冲改性剂, 后者主要用于涂料和粘合剂^[2]。从形貌上又可将这类聚合物分为正常型和异常型两类, 正常型呈圆球形, 具有最小的表面能, 而异常型则是由于反应条件的不同所造成的微相分离形成的特殊形貌, 一般有翻转型、半月形、草莓形、中空形、浆果形等^[3]。

CSLP 出现于 50 年代末, 1957 年美国的 Rohm & Haas 公司首先推出名为 K120 的商品, 60 年代中期日本的东洋纺开发出类似的产品, 到 70 年代德国的 Huls 公司也研制出这类商品^[4]。国内由北京化工研究院于 80 年代中期开发出 ACR-BM 系列产品^[5]。

CSLP 从出现到现在, 一直是人们的研究热点。纵观它的研究过程, 可以大致分为以下几个阶段: 60 年代的研究主要集中在光学性质、电学性质、成膜性质、化学性质等方面^[6, 7]; 70 年代人们借助于电子显微镜探讨了 CSLP 的微观形态结构, 并与它的表观性质结合起来^[8~10]; 进入 80 年代, 对 CSLP 的研究日趋完善, 在以往研究的基础上, 比较系统地探讨了

CSLP 合成过程中各种影响因素的作用, SAXS、NMR、TLC 等手段开始用于 CSLP 形态结构的研究, CSLP 用于抗冲改性剂的研究开始出现^[11~14]; 90 年代以来, 对 CSLP 的研究主要集中在新型结构、新型性能 CSLP 的合成, CSLP 用于抗冲改性剂和加工助剂的研究, 利用先进的表征手段研究 CSLP 的精细结构等方面^[15~19]。

CSLP 以其独特的结构和优良的性能得以广泛应用, 主要归纳如下:

(1) 用作高性能涂料 利用 CSLP 作涂料与一般的涂料相比, 具有粘合力大、阻水能力强、抗蚀力强、涂层美观等优点, 大大拓宽了涂料的应用范围^[20~22];

(2) 用作静电显影调色剂 将 CSLP 用于显影, 可以扩展光吸收范围、抑制染料减感, 从而获得极佳的色彩效果^[23];

(3) 用作阻透材料 一些 CSLP 对水、油以及某些溶剂有良好的阻透能力, 利用这一性质, 可将它用于包装材料, 从而有效地提高材料的阻透能力^[24~25];

(4) 用作防静电和防磁材料 在 CSLP 中引入特殊的官能团, 并将之涂于电器设备的表面, 可以防止静电和磁场对设备的干扰破坏^[26];

(5) 用作塑料抗冲改性剂 通过控制粒子尺寸及改变 CSLP 的组成, 可以获得显著的增韧效果。本文将重点综述 CSLP 用于这方面的研究^[30~49]。

此外, CSLP 还用作防缩剂、防雾剂、染料、填料、皮毛润湿剂等^[27~29]。

2 CSLP 用于塑料增韧的研究

目前, CSLP 的研究掀起了一个高潮, 这类聚合物由于其自身的特点广泛地用在塑料增韧领域。

为大家普遍接受的是, 在橡胶—塑料共混体系中, 橡胶粒子的尺寸、粒子间的距离、粒子在基体中的分散程度以及橡胶与塑料之间的粘合力是影响增韧效果的关键性因素。在以往的研究中, 人们的注意力正是放在控制合适的粒子尺寸、提高粒子在基体中的分散程度、增强橡胶与基体间的结合力上。用一般的橡胶来增韧塑料, 橡胶粒子的大小在共混过程中无法得到有效的控制, 也就影响到粒子在基体中的分散和粒子间的距离等因素, 从而影响体系的增韧效果。

新近发展起来的高分子复合乳液技术, 使我们可以对高聚物进行粒子设计。利用这一技术, 人们合成了许多用于增韧塑料的 CSLP。它们大多以低交联弹性体为核, 弹性体粒子的尺寸分布较均匀, 以接枝到核上的玻璃体为壳, 壳层往往含有反应性基团。在与塑料共混的过程中, 壳层一方面起到保护核的作用, 使得核在共混前后基本保持原来的形态和大小; 另一方面, 壳层与基体作用, 起到连接核与基体的作用, 使弹性体粒子充分地分布于塑料基体中, 达到增韧的目的。这样的增韧剂可控性强, 可以根据不同的需要设计出合适的 CSLP, 以获得所希望的效果。

2.1 CSLP 用于通用塑料增韧的研究

2.1.1 PVC 适应材料发展的需要, PVC 已从初期的软制品向硬制品方向发展。但是, 由于硬质 PVC 的耐冲性能不够理想, 影响了它的进一步开发使用, 因而对它的增韧研究很有实用价值。国内外在这方面进行了大量的工作。

在硬质 PVC 的抗冲改性剂中, 丙烯酸酯类 CSLP 占据很重要的位置^[30]。这类聚合物以其优良的耐候性和抗冲性著称, 美国的 Rohm &

Haas 公司生产的 K120 以及 KM-323^B 就是这样的一类聚合物^[5]。这种 CSLP 以 PBA(聚丙烯酸丁酯)为核, 以 PMMA 为壳(本文记作 PBA/PMMA, 以下同)。在 PVC 中加入这种 CSLP, 可得到抗冲耐候、美观大方的制品。国内由北京化工研究院研制的 ACR-BM 系列商品同国外同类产品相比, 各项性能指标达到或超过 KM-323^B, 是一种很好的抗冲改性剂, 具有十分广阔的发展前景。

在橡胶—塑料共混体系中, 由于弹性体的引入, 在使体系的韧性得以提高的同时, 强度有不同程度的下降。而利用 CSLP 增韧塑料, 可以获得韧性和强度的协同效果, 甚至在较高的橡胶含量(20%~60%)条件下, 能够在强度下降不大的前提下, 使体系的抗冲击强度得以显著的提高^[31]。

张保龙等的研究表明, 在 PBA/PMMA/PGMA(聚甲基丙烯酸缩水甘油酯)三层结构 CSLP 与 PVC 捏合时, 加入少量固化剂及环氧树脂可提高橡胶粒子与基体的结合力, 提高了 PVC 的抗冲强度^[32]。这是由于在混炼和压制过程中, 橡胶粒子外层的环氧基团及分散于 PVC 中的环氧树脂共同与固化剂发生交联作用, 使分散于 PVC 中的颗粒通过环氧树脂交联网络连接起来, 从而达到增韧目的。

张会轩等在 CSLP 增韧 PVC 方面作了大量工作^[33]。从 CSLP 的合成到中试进行了系统的研究。利用分步乳液聚合法合成出一系列不同粒径、不同核壳比的 CSLP, 研究了合成过程中各种因素的影响, 利用 TEM 观察了 CSLP 的形态, 摸索出控制粒径的一般规律。将之用于 PVC 增韧, 所得材料的抗冲强度超出仪器的测试范围。中试结果比较理想, 可望实现工业化生产。

CSLP 不仅可以作为 PVC 的增韧剂, 它还可以用作 PVC 的加工助剂^[34]。以 PBA 为核, 以 PMSAN(聚甲基苯乙烯和聚丙烯腈共聚物)为壳的 CSLP 与 PVC 共混, 在提高 PVC 抗冲强度的同时, 降低了 PVC 的加工温度和熔流粘

度,可作为PVC加工的一种优良助剂。

2.1.2 PS HIPS(高抗冲聚苯乙烯)是第一种实现工业化生产的增韧塑料,对于它的增韧机理研究较多。为大多数人所接受的是Bucknall的银纹机理^[35]。他认为,只有当粒径大于 $1\mu\text{m}$ 时才能有效地引发银纹。1968年,由Gilbert和Donald提出“基体层”模型^[36]:将两条相邻银纹间的基体称为“基体层”,当橡胶含量高时,银纹随之增多,于是“基体层”变薄,当“基体层”厚度小于 $3\mu\text{m}$ 时,材料由于发生屈服形变而表现出较高的韧性。

张会轩等将CSLP(PBA/PEMA)用于HIPS的增韧^[33],这种CSLP的粒径为 $0.12\mu\text{m}$,发现HIPS抗冲强度提高了56%。他们认为,这是由于在HIPS中,随着基体中银纹的增多,“基体层”变薄,小粒径橡胶粒子在较薄的“基体层”中引发HIPS产生剪切屈服,从而达到增韧的效果。

然而,在Cook利用CSLP(PBA/PS)来增韧PS的工作中,他们发现当粒径小于 $2\mu\text{m}$ 时没有增韧效果,获取最佳效果的粒径应控制在 $2\sim 3\mu\text{m}$ ^[37]。他认为较大的粒径对于引发和终止银纹都必不可少。但是,橡胶交联度、橡胶与塑料间的结合力决定着增韧效率的高低。他们的结论与Bucknall的机理相吻合。

2.2 CSLP用于工程塑料增韧的研究

2.2.1 EPOXY(环氧树脂) 同热塑性塑料相比,热固性塑料环氧树脂具有许多优越性能,模量高、粘度低、抗溶剂和抗蠕变能力强,然而由于它自身的脆性和切口敏感性,大大限制了它的使用。为提高它的韧性,人们进行了大量的工作,但是,这些研究未能取得令人满意的结果,即在增韧的同时,材料的 T_g 明显下降、模量降低、抗蠕变能力降低。

与传统的橡胶增韧环氧树脂法相比,利用CSLP来增韧环氧树脂可在获得韧性的同时保持其他的优良性能^[38]。利用相容性弹性体与EPOXY共混,在增韧的同时,体系的 T_g 下降达 20°C ,与之形成鲜明对比的是,不容性的

CSLP与EPOXY共混,在取得很好的效果的同时, T_g 基本上保持不变,而利用相容性的CSLP则可以获得更好的结果^[39]。

利用CSLP增韧塑料可能动地控制产物的结构和性能。通过选择合适粒径及结构的CSLP可以得到所需的产物。Rekkers等在CSLP的壳层引入反应性基团,结果得到了很好的增韧效果^[40]。

2.2.2 尼龙 尼龙是历史最悠久的工程塑料,它以其强韧、自润滑、耐磨、耐油、耐蚀等优良性能得到广泛的应用,它的缺点在于干态和低温抗冲强度较低。为克服这一弊端,开展了超韧尼龙的研究。

Udipi利用CSLP与尼龙的反应注射成型来实现尼龙的增韧^[41]。他们认为,获得最佳效果应满足以下条件:CSLP呈胶体态分散于酰胺单体中;在酰胺单体聚合过程中这种分散很稳定;橡胶中杂质不抑制单体聚合;分散于酰胺中的橡胶粒子粘度应足够低;壳层应能有效增加界面结合力。在此前提下,CSLP粒子十分均匀地分散于基体中,并改变了基体的结晶行为。

Lefelar利用WAXD和SAXS分析了基体结晶行为的改变^[42],发现结晶度稍有下降。粒子分散程度可用有效体积来衡量,当粒子分散程度高时,粒子有效体积大,反之则小。当粒子分散很均匀时,这些粒子基本为尼龙所包围。连接方式可能是壳层与尼龙以共价键相连。

为促进CSLP在尼龙中的分散和增强界面结合,Lu等人在尼龙-6与CSLP共混过程中,加入SAA(Styrene/Acrylic Acid)。它一方面能与尼龙反应;另一方面又能与壳层相容,于是将橡胶粒子-尼龙有机地联系起来。将第三组分换为反应性更强的SMA(苯乙烯马来酸酐共聚物),增韧效果优于SAA^[43,44]。这一方法用于尼龙-6,6体系效果不理想。这是由于尼龙-6,6有两个反应端基,与第三组分的反应情况复杂,反而限制了CSLP的有效分散。

更有特色的是Rosch等人的工作^[45]:在马

来酸酐化弹性体存在下, 70%的 PP 与 30%的 PA-6 反应共混, 得到 PP 为连续相、PA-6 为核、弹性体为壳的体系。弹性体在 PP/PA-6 界面的聚集以及弹性体与 PA-6 的反应使 PA 的分散程度更好, 是获得协同效果的关键^[45]。这一研究给我们提供了一个新颖的思路, 对于得到更新更好的材料有重大的指导意义。

2.2.3 PC 董丽松等人将 CSLP (PBA/PMMA)用于 PC 的改性^[46], 由于作为壳组分的 PMMA 与 PC 有一定的相容性, 从而使 CSLP 能够很好地分散于 PC 基体中, 并具有良好的界面结合, 使得 PC 的加工性能在得到改善的同时, 其韧性得以大幅度的提高, 当 CSLP 的含量在 10%左右时, 共混物的抗冲强度为纯 PC 的十几倍。

2.2.4 多组分体系 CSLP 用作多组分体系的研究主要集中在 PBT-PC (PBT 为聚对苯二甲酸丁二醇酯)或 PET-PC (PET 为聚对苯二甲酸乙二醇酯)共混体系中, 由于体系中另外两组分与 CSLP 的相容性的区别, CSLP 与各组分间的作用方式、作用大小产生差别。通过选择不同的体系和不同的共混顺序可达到控制 CSLP 在体系中的分布, 从而达到不同的增韧效果。Lin 用这种方法研究了 CSLP 在 PC、PET 共混体系中的分布对增韧的影响^[47], 结果表明, CSLP 分布于 PC 中效果最佳, 同时分布于 PC、PET 中次之, 而分布于 PET 中效果最差, 这说明 CSLP 与 PC 的有效结合是取得增韧效果的关键。

在多组分体系中, 随某一组分含量变化, 其相结构也发生了变化, 这一变化将导致不同结果的产生。Hobbs 等人将 CSLP 用于 PC、PBT 体系的增韧^[48], 利用不同的染色手段可观察到这种变化。当 PC 含量低时, CSLP 处于 PC “岛”上; 当 PC 含量升高时, 分散相的存在方式发生明显改变, 体系形成互相渗透的网络结构, 这使得界面结合更加紧密, 从而提高材料的韧性。

在壳为 PMMA 的 CSLP (PBA/PMMA 或

PBT/PMMA)与 PBT 共混时, 由于 PMMA 壳与 PBT 之间的相容性差而得不到增韧效果。Brady 等人向体系中加入 10%PC 作为 PBT、PMMA 的增容剂, 利用 PC 与 PMMA 和 PBT 之间很好的亲和力把壳与基体有机地结合起来, 实现增容增韧^[49]。

3 结束语

CSLP 以其独特的结构和优越的性能越来越引起人们的兴趣。关于它的基础理论研究, 还有许多问题需要进一步的工作去解决。从应用的角度来看, CSLP 具有一般聚合物、机械共混物难以得到的优越性能, 使它在开发高性能新型材料方面具有现实意义和实用价值。今后的工作将主要集中在以下几方面。

(1)合成方法的改进 由于 CSLP 通常以乳液聚合法制得, 乳液需要经过破乳、洗涤、脱水、干燥等诸多步骤, 产品中的杂质不易除尽。对 CSLP 的力学性能、热学性能产生影响, 应在 CSLP 制备上进行多方面的探讨。

(2)结构方面的研究 CSLP 的核、壳之间到底以何种方式连接对它的性质起十分重要的作用, 关于这一点存在着不同的看法。目前, 又出现了蜂窝状、海绵状的 CSLP^[50-51], 对这些新颖结构及其性能的研究有待于深入展开。

(3)增韧机理的研究 橡胶-塑料体系的增韧机理已有许多研究, 但是缺乏严格的数学处理。利用 CSLP 共混前后核基本保持不变这一特点, 可望在增韧机理量化方面有所突破。

(4)对 CSLP 进行粒子设计的研究 可在壳层中引入具有特殊功能(如导电、导热、导磁)的组分, 从而在得到增韧的同时获得其他优越性能。

CSLP 用于塑料增韧的研究在我国才刚刚开始, 可以预言, 这一领域的前景将十分广阔。

致谢: 感谢邢佩祥、陆丹二同志提供部分文献。本工作得到国家自然科学基金(59433010)资助。

4 参考文献

1 Eliseeva V I. Russ Chem Rev, 1988, 57: 174

2 Zhao J, et al. J Appl Polym Sci 1994, 53: 1447

- 3 Iwhan C , et al. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 1903
- 4 武利民等. 高分子学报, 1990, 2: 71
- 5 霍金生等. 聚氯乙烯, 1986, 1: 37
- 6 Hughes L J, et al. J Appl Polym Sci, 1961, 5: 580
- 7 Muroi S. J Appl Polym Sci, 1966, 10: 713
- 8 Dickle R A, et al. J Appl Polym Sci, 1973, 17: 65
- 9 Williams D J, et al. J Appl Sci Polym Chem Edn, 1973, 11: 143
- 10 Yamazaki S. Kobunshi Ronbunshu, 1976, 33: 663
- 11 Okubo M, et al. J Polym Sci Polym Lett Edn, 1980, 16: 349
- 12 Muroi S , et al. J Polym Sci Polym Chem Edn, 1984, 12: 1365
- 13 Vanderhoff J W, et al. Polymer, 1994, 35: 3658
- 14 Wai M , et al. Polymer , 1987, 28: 918
- 15 Li Z et al. J Appl Polym Sci, 1994, 54: 1395
- 16 Nzudi D T, et al. Macromol Chem Rapid Commun, 1991, 14: 251
- 17 Saito S , et al. Polymer, 1994, 35: 1747
- 18 Dingenouts N, et al. Acta Polymer , 1993, 44: 178
- 19 Lovell P A, et al. Polymer , 1993, 34: 61
- 20 Yoshida M, et al. JP, 05271362. 1993
- 21 John L. US, 5026782. 1991
- 22 Masao K, et al. JP, 0234671
- 23 Matsunura Y, et al. JP, 02161461. 1990
- 24 Borden. BP, 1009486
- 25 Gehelein L G. US, 329176827
- 26 Tokuzo K, et al. JP, 01292199. 1989
- 27 Osamu M, et al. JP, 03103458. 1991
- 28 Lee P, et al. Polim o, 1992, 16: 8
- 29 Brown A, et al. US, 4916171. 1990
- 30 阮吉敏等. 现代塑料加工应用, 1995, 7: 14
- 31 武利民等. 塑料, 1992, 21: 14
- 32 张保龙等. 高等学校化学学报, 1993, 4: 578
- 33 张会轩. 博士后出站报告. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1994
- 34 Hobbs S Y, et al. J Mater Sci, 1988, 23: 1219
- 35 Bucknall C B. J Mater Sci, 1972, 7: 202
- 36 Gilbert D G, et al. J Mater Sci, 1986, 21: 1819
- 37 Cook D G, et al. J Appl Poly Sci, 1993, 48: 75
- 38 Sue H J. Polymer Blends . Proceeding of the International Chinese Symposium on Polymer Blends . Hsin Chu, Taiwan , Republic of China ; Chang F. 1995, 150
- 39 Yang P C, et al. Polym Mater Sci Eng , 1990, 63: 315
- 40 Rekkers M J, et al. J Mater Sci, 1988, 23: 1225
- 41 Udipi K, et al. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 117
- 42 Lefelar J A, et al. Polym Commun, 1989, 30: 38
- 43 Lu M, et al. Polym Eng Sci, 1994, 34: 33
- 44 Lu M, et al. Polymer 1993, 34: 1874
- 45 Rosch J, et al. Polym Bull, 1994, 32: 697
- 46 董丽松等. 高分子材料科学与工程, 1995, 6: 9
- 47 Lin K, et al. Polym Net Blends, 1994, 4: 51
- 48 Hobbs S Y, et al. J Mater Sci, 1988, 23: 1219
- 49 Brady A J, et al. Polymer , 1994, 35: 3665
- 50 Saiko R, et al. Polymer, 1994, 35: 1580
- 51 Lee K, et al. Korea Polym J, 1994, 2: 40

A New Plastic Toughening Agent :Core—shell Latex Polymer

Qiu Hongbin , Dong Lisong, Feng Zhiliu

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences , Changchun 130022)

Summary A review on the latest work of core—shell latex polymer used for toughening commodity and engineering plastics and a prediction of its future developments are made.

Key words Core—shell latex polymer , Toughening agent , Engineering plastic, Commodity plastic