

聚烯烃功能化研究进展

阎卫东 胡友良*

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 在烯烃聚合中, 聚烯烃的功能化是受到人们普遍关注的问题之一。本文综述了国内外用溶液法、熔融法、固相法和辐射法等进行的后功能化研究, 重点介绍了新型的中介物功能化研究进展, 并扼要介绍了功能化聚烯烃的应用情况。

关键词 功能化聚烯烃, 后功能化, 中介物功能化, 应用

前言

聚烯烃具有良好的性能、低廉的价格广泛应用于日常生活、工农业和军事等许多领域。然而由于其表面能低、分子呈化学惰性, 聚烯烃的粘合性、润湿性、印染性、气体渗透性以及与其他物质的相容性等的功能化性能较差^[1,2]。这些缺点限制了它的应用范围的进一步扩大, 难以满足对聚烯烃材料日益增长的要求。因此, 聚烯烃材料的功能化研究越来越被人们所重视。10多年来, 在聚烯烃的后功能化方面(尤其是聚丙烯 PP 的接枝功能化)已经进行了大量的研究^[3]。本文拟对近年来聚烯烃功能化的各种方法作一简单介绍, 特别对中介物功能化方法作比较详细的说明, 以期引起研究人员和生产单位对这个领域的普遍关注。

1 后功能化研究

所谓聚烯烃后功能化是通过适当方法在已聚合了的聚烯烃分子中进行化学反应而引入功能基团的方法。后功能化一般采用自由基接枝反应, 主要单体为马来酸酐(MA)、丙烯酸(A)及其酯类、丙烯酰胺(AM)等^[4~8]。反应实施方法通常有溶液法、熔融法、固相法和辐射法。

溶液接枝进行聚烯烃功能化较为成熟。袁晓燕等人通过研究认为, 当接枝率超过某一定值后, 过多的功能基团对聚烯烃规整性有不利的影响^[9]。在熔融法上, 田崎捻典等人以过氧化

二异丙苯(DCP)为引发剂在 150℃下把含降冰片烯的聚乙烯(PE)与甘油反应, 得到羟基含量大于 5%的羟基化聚乙烯(PE—OH)^[10]。用硅烷接枝聚乙烯并进行水解交联可加强聚乙烯的机械性能^[11]。用羟基化聚丙烯(PP—OH)与线性酚醛清漆接枝得到含酚基功能化聚丙烯^[12]。潘泳康等人用 ESR 研究 DCP 引发马来酸二丁酯(DBM)与乙丙三元胶(EPDM)的熔融接枝反应, 认为较高的反应温度、引发剂产生的过多活性中心使熔融法的反应复杂、副反应较为严重^[13,14]。

固相法是 90 年代新兴的后功能化方法, 由于成本低、后处理简单而受到重视^[15]。童身毅等人通过对聚丙烯固相接枝马来酸酐的研究认为, 固相接枝反应主要发生在聚烯烃的无定形区、晶区微空或缺陷处^[16,17]。Ratzch 等人研究了 PP 粉末形态、PP 颗粒扩散、功能基单体吸附, 以及反应动力学行为, 建立了固相接枝反应的数学模型并指出扩散-吸附平衡在固相接枝反应中起着重要作用^[18]。辐射法主要通过电晕



阎卫东 大庆石油学院石化系, 副教授。1982 年 7 月毕业于吉林大学化学系, 1993 年获大庆石油学院有机化工专业硕士。现为中科院化学所博士生, 师从胡友良研究员进行聚烯烃功能化研究。

* 通信联系人。

放电、等离子体处理、紫外光或 γ 射线来进行^[19~23]。电子射线照射也是引发自由基的方法之一。北村博之用电子射线照射 LLDPE(线性低密度聚乙烯)膜表面进行 N,N -二乙基丙烯酰胺接枝;开米教充把马来酸酐在 180°C 与 PP 共混后进行电子射线照射接枝均受到较好效果。Wirsen 等人用 DSC、X 射线研究了在空气或氩气下 LLDPE 膜在水溶液中电子射线预辐射接枝丙烯酰胺。研究表明,聚烯烃的结晶度与接枝率有关,聚烯烃交联程度影响不同气氛下的反应行为^[7]。Chmela 等人用 UV 引发单线态 O_2 ,在乙丙橡胶上引入 $-\text{OOH}$,继而接枝氮氧化物及其他基团^[6]。张万喜等人以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作抑制单体均聚的阻聚剂,研究了 HDPE(高密度聚乙烯)预辐射的丙烯酸乙酯接枝反应。不仅确定了该反应的反应级数和表观活化能,还得到了实验条件下辐射剂量、反应时间和接枝率之间的数学关系^[24]。

Heinen 等人通过 ^{13}C -NMR 对 PE、PP 和 EP(乙丙共聚物)的 MA 接枝产物的结构进行分析,发现了多种马来酸酐的结合方式^[25]。这表明后功能化方法难以控制功能化聚烯烃的结构和功能基团的分布,这是该方法难以克服的缺点。

2 中介物功能化研究

借助中介物实现聚烯烃功能化是聚烯烃功能化研究中的新思路和新方法。该方法是选择一种与烯烃聚合催化剂无毒害作用的适当物质,首先通过共聚合进入到聚烯烃分子中,然后借助该物质的化学性质进行各种反应引入相应的功能基团。

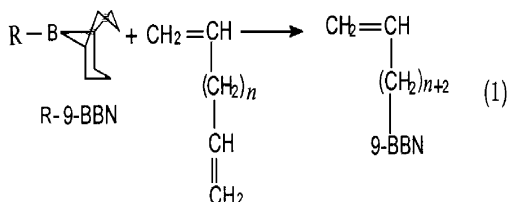
2.1 硼化物法

处于元素周期表金属与非金属交界处的硼元素呈 Lewis 酸性,在聚合过程中不会毒化催化剂。另外,硼原子体积小,不会产生明显的空间位阻,形成的 $\text{C}-\text{B}$ 键与 $\text{C}-\text{C}$ 键大小相当。在适当条件下,共聚生成的有机硼化物易进一步反应引入其他功能基团。Chung 等人利用硼

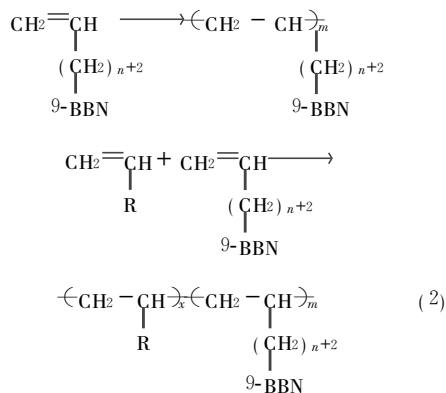
的这些性质,选择 R-9-BBN(烷基 9-硼双环[3,3,1]壬烷)为中介物,成功地合成一系列功能化聚烯烃。

2.1.1 基本合成路线 由于 R-9-BBN 不毒化催化剂并易与双键反应,因此可灵活地采用直接引入法或后引入法。

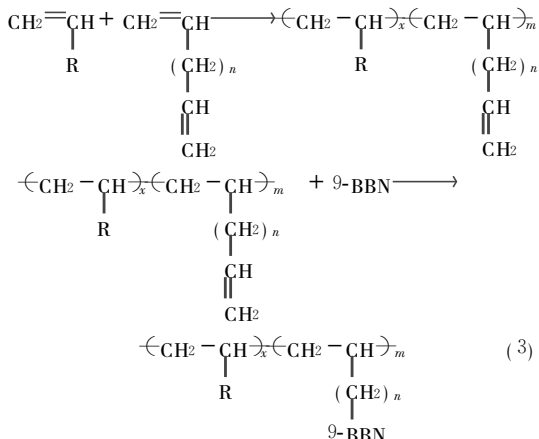
直接引入法:首先, R-9-BBN 与非共轭二烯烃加成生成含硼 α 烯烃^[26]:



在 Ziegler-Natta 催化剂作用下,通过均聚和共聚,把中介物(9-BBN)引入到聚烯烃分子中^[27~31]。

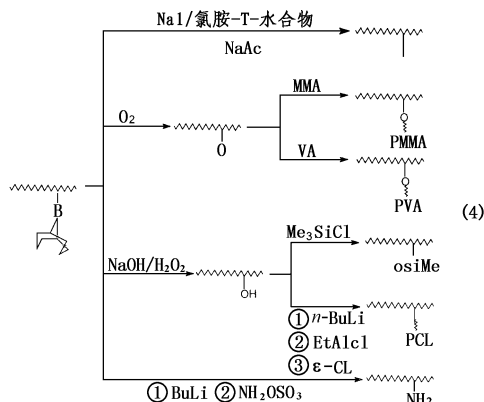


后引入法:非共轭烯烃首先与 α 烯烃共聚,之后未反应的双键与 R-9-BBN 加成^[32~34]。



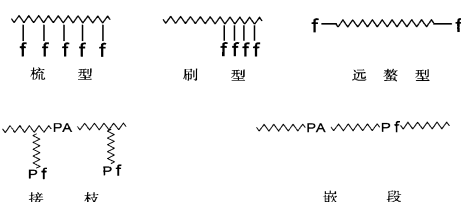
2.1.2 功能化反应及功能化聚烯烃的结构

所得的含硼聚烯烃进一步反应可引入相应的功能基团^[26~36](式4)。



MMA—甲基丙烯酸甲酯;VA—乙酸乙烯酯;
CL—己内酯

所得的功能化聚烯烃的主要结构为:



通过该方法合成的功能化聚烯烃主要有^[1,31~36].

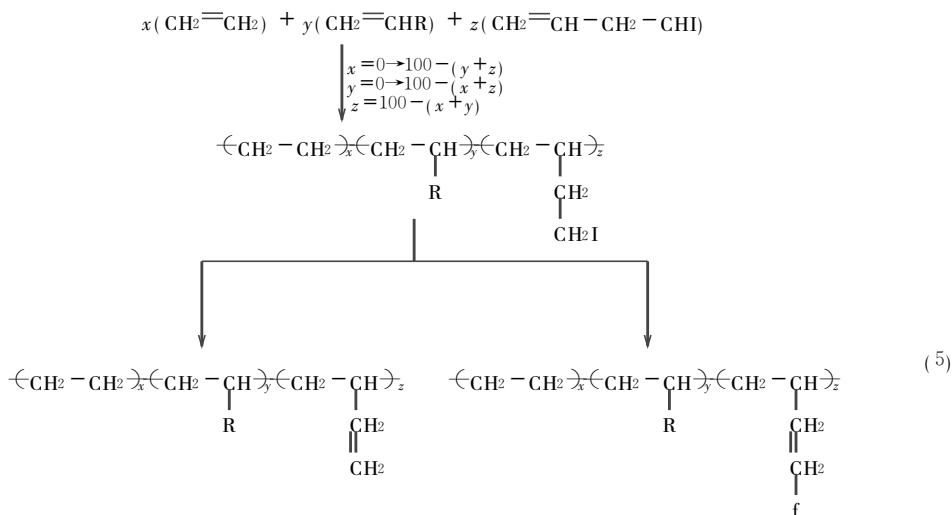
$$\text{LLDPE}-f(f:\text{OH}, \text{NH}_2, \text{COOH}, \text{X}, \text{BR}_2);$$
PE-*g*-EVOH; PE-*g*-PMMA; EP-*g*-PMMA;

PP-OH; PP-*g*-PVA; PP-*g*-PCL; PO-OH

PO-OH: 羟基化聚烯烃(除了 PE、PP 以外的其他烯烃)

2.2 碘化物法

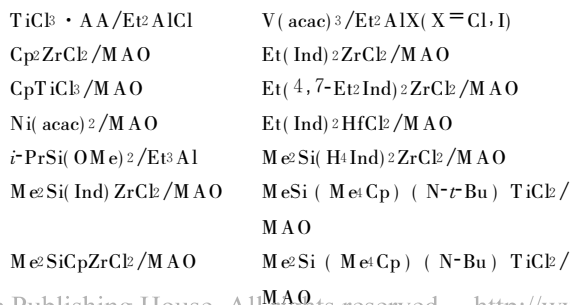
Galimberti 等人以 1-碘-3-丁烯为中介物也成功地合成功能化聚烯烃^[2]。其基本方法是通过烯烃共聚在聚烯烃中引入碘,之后经过反应得到功能化聚烯烃。



f 为 $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{CH}(\text{COOR})_2$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{NR}_2$

2.3 共聚用催化剂

由上述可知,聚烯烃中介物功能化过程可分为两个步骤。第一步为烯烃与含中介物的 α -烯烃共聚,第二步是功能基团的引入。其中共聚反应决定了功能化聚烯烃的结构和功能基团的分布,是关键步骤。主要共聚催化剂如下^[1,2,37~47]。



(TBP) TiCl₃/MAO CpTiBz₃/B(C₆F₅)₃
AA—活性铝; acac—乙酰丙酮; Ind—茚基; Bz—苄基; TBP—
二齿 2, 2'-硫双(6-叔丁基-4-甲氧基) 二氯化钛; Cp—茂基
在不同催化剂体系作用下, 乙烯与 1, 4-己二烯

共聚得到的结果列于表 1。从表 1 可以看出催
化剂对共聚起着关键作用。

表 1 乙烯(m₁) 与 1, 4-己二烯(m₂) 聚合结果^[1, 28]

催化剂 类 型	共单体配比		反应温度 /℃	反应时间 /min	催化活性 /kg · mol ⁻¹ · h ⁻¹	共聚物中 二烯烃含量 /mol %
	m ₁ /MPa	m ₂ /mol · L ⁻¹				
I	0.31	0.244	30	70	0.67	0
II	0.31	0.244	30	70	606	2.0
III	0.31	0.244	30	70	2320	3.3

TiCl₃ · AA/Et₂AlCl(I) ; Cp₂ZrCl₂/MAO(II) ; Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO(III)

3 应用研究

近年来, 功能化聚烯烃的应用研究范围在
不断扩展, 出现了一些新的应用。

3.1 相容剂与粘合剂

国内外一些学者将 PP-*g*-PBA(聚丙烯酸
丁酯)、PE-*g*-PANa(丙烯酸钠)、PP-*g*-PMA 等
功能化聚烯烃作为相容剂进行 PP 与尼龙-6
(NY-6) 或尼龙-1010(NY-1010) 的共混研究,
使共混尼龙的机械性能增强、吸湿性下降^[48~50]。
研究表明, 这些功能化聚烯烃降低了
PP 与 NY 的界面自由能, 从而改善了彼此的相
容性^[51, 52]。杨景兴等人把 PP 与云母在偶联剂
过氧化二苯甲酰(BPO) 处理后共混, 得到了强
度高、耐热性好的汽车用 PP 复合材料^[53]。

Lee 等人用“刷型”PP-OH 作 PP 与玻璃
表面的粘合剂, 使玻璃表面膜的剥离强度达到
1100~1500N · m⁻¹^[54]。Lin 以 PP-*g*-PMA 为
粘合剂使 PP 在铝材、钢材表面粘结, 明显提高
了剥离强度^[55]。其原因主要是功能基团与金属
表面的成键作用^[54, 55]。

3.2 其他应用

邓庆仪等人用 EPR-*g*-PMA/PB(EPR: 乙
丙三元共聚物, PB: 聚丁烯) 复合膜进行富氧研
究, 发现该膜的 O₂、N₂ 分离系数高于轻度硫化
PB 膜^[56]。PP-*g*-PMA 用于粉末涂料的研究表

明, 在一定的接枝率范围内涂层硬度、附着力、
柔韧性和抗冲击强度均得到明显的改善^[57, 58]。
接枝含氮化合物的 PP 在抗氧耐油上受到了较
好的应用效果^[59]。Chung 等人用 PP-OH 作
Lewis 酸催化剂 AlCl₃ 和 BF₃ 的载体, 表现出
高催化活性的化学与物理稳定性^[60, 61]。

4 参考文献

- 1 Chung T C, Lu H L, Li C L. *Plym Intern*, 1995, 37: 197~205
- 2 Galimberti M, Giannini U, Albizzati E, et al. *J Mol Catal A: Chem*, 1995, 101: 1~10
- 3 Xu G, Lin S. *J M S-REV Macromol Chem Phys, Part C*, 1994, 34: 555~606
- 4 薛峰, 赵建青, 黄涛, 等. *塑料工业*, 1996, (4) : 58~61
- 5 开米教充, 久野贵雄, 上夷孝. *JP*, 07-278317. 1995
- 6 Chmela S, Teissedre G, Lacoste J. *Macromolecules*, 1996, 29: 3055~3059
- 7 Wirsén A, Linberg K T, Albertsson A C. *Polymer*, 1996, 37: 761~769
- 8 北村博之. *JP*, 07-238125. 1995
- 9 袁晓燕, 沈宁祥, 盛京. *塑料工业*, 1996, (4) : 69~71
- 10 田崎捻典. *JP*, 07-70250. 1995
- 11 蒋涛, 曾邦禄. *塑料工业*, 1996, (1) : 56-58
- 12 Borve K L, Kotler H K. *WO*, 29949. 1995
- 13 潘泳康, 周达飞. *功能高分子学报*, 1995, 17(1) : 1~6
- 14 李卫华, 王静媛, 张少毅, 等. *功能高分子学报*, 1995, 18(3) : 373~377
- 15 Rengarajan R, Vicié M, Lees S. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 1783~1791

16

童身毅,解孝林,张良均 . 合成树脂与塑料,1994,11(4) : 15~17

17

解孝林,童身毅 . 高分子材料科学与工程,1994,10(6) : 51~54

18

Ratzsh M, Bucka H, Hesse A, et al· J M S Pure Appl Chem,1996, A 33:913~926

19

Gawish S M, Kantouch, A, Nagger A M, et al· J Appl Polym sci,1992,44:1671~1678

20

Nho Y C, Garnett J L, Dworjanyan P A, J Polym Sci, Polym Sci, Polym Chem Ed,1993,31:1621~1623

21

Nowak P· Interface Anal,1995,23:873

22

(a) Hamann S D· J Ploym Sci, A-1, 1967, 5: 1539 (b) Tazuka S, Kimura· J Plym Sci, Polym Lett, 1978, 16,497 (c) Decker C, Mayo F R· J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1973,11:2847

23

Wisern A· J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1995,33: 2039~2047

24

张万喜,石洪泉 . 高分子材料科学与工程,1995,11(5) : 11~15

25

Heinen W, Rosenmoller C H, Wenzel C B, et al· Macro- molecules,1996,29:1151~1157

26

Chung T C· Macromolecules,1988,21:865~869

27

Chung T C, Rhubright D· Macromolecules,1994,27:1313 ~1319

28

Chung T C, Lu H L, Li C L· Macromolecules,1994,27: 7533~7537

29

Chung T C, Chen F J, Stanat JE, et al· US, 5 288 677. 1994

30

Chung T C, Jiang G J, Rhubright D· US, 5 286 800. 1994

31

Chung T C· Polym Prepr,1994,35:674~675

32

Chung T C, Janvikul W, Bernard R, et al· Macro- molecules,1994,27:26-31

33

Chung T C, Jiang G J, Rhubright D· US, 5 401 805. 1995

34

Chung T C, Rhubright D· J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1993,31:2759~2763

35

Chung T C, Janvikul W, Lu H L· J Am Chem Soc,1996, 118:705~706

36

Chung T C· Polym Mater Sci Eng,1995,73:463

37

宫田宽,矢野明,山口政之,等 JP,07-278230. 1995

38

朝贺裕之,早川辙男,井山司 JP,07-1575225. 1995

39

Peifer D, Hseih D T, Wang S C· WO, 07945. 1995

40

Sernetz F G, Mulhaupt P· Macromol Chem Phys,1996, 197:1071~1083

41

Arnold M, Henschke O, Knorr J· Macromol Chem Phys, 1996,197:563~573

42

Endo K, Masaki K· Macromol Rapid Commun,1995,16: 779~784

43

Rossi A· Macromolecules,1996,29:2331~2338

44

Oliva L, Caporaso L, Pellecchia C, et al· Macromolecules, 1995,28:4665~4667

45

Aoltonen P, Seppela J· Eur Polym J,1995,31:79~83

46

Pellecchia C, Peppalardo D, D'Arco M, et al· Macro- molecules,1996,29:1158~1162

47

Dallocco T, Resconi L, Balbonti G, et al· WO, 3533. 1995

48

Sathe S N, Rao G S, Rao K V, et al· J M S Pure Appl Chem,1996, A 33:459~476

49

李锦春,俞强,林明德 . 应用化学,1996,13(4) :38~40

50

胥伟清,田军,林晓 . 应用化学,1996,13(4) :11~13

51

Lin J S, Shen E Y, Jois Y H R· J Appl Polym Sci,1995, 55:655~666

52

曲桂杰,刘景江 . 应用化学,1996,13(4) :71~73

53

杨景兴,陆光明,段玉丰,塑料工业,1996,(1) :72~74

54

Lee S H, Li C L, Chung T C· Polymer,1995,35:2980~ 2984

55

Lin C W· J Mater Sci Lett,1993,12:612~614

56

邓庆仪,陈学信,林尚安 . 中山大学学报,1996,35(5) :51 ~54

57

De Roover B, Schlavons M, Carlier V· J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1995,33:829~842

58

张良均,陈金芳,童身毅 . 涂料工业,1995,(6) :1~3

59

唐薰,胡晓明,陈丰明 . 塑料工业,1996,(4) :97~98

60

Chung T C, Kumar A· Polym Bulletin,1992,28:123~128

61

Chung T C, Kumar A, Rhubright D· Polym Bulletin, 1993,30:385~391

(下转第 62 页)

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》为 16 开本,季刊,自 1998 年起增至 96 页。邮发代号:10-109;定价:7 元 /期,全年 4 期,共计 28 元。每季末出版,欢迎到各地邮局订阅。

23

Nevell T P, Zeronian S H. Cellulose Chemistry and Its Applications, New York: Wiley, 235, 1985

24

Semsarzadeh M A, Lotfali A R, Mirradeh H. Polym Comp, 1984, 5(2) : 141~142

25

Gatenholm P, Bertilsson H, Mathiasson A. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 197~208

26

Shukla S R, Rao G V, Athalye A R. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1423~1430

27

Kabay N, Katakai A, Sugo T. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 599~607

28

Ghosh P, Biswas S, Datta C. J Mater Sci, 1989, 24: 205~212

29

Kroschwitz J I. Polymers: Fibers and Textiles. New York: Wiley, 1990

30

Eromosele I C. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1709

31

Sathe S N, Rao G S, Devi S. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1239

32

Saha A K, Mitra B C. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 733~742

33

Felix J M, Gatenholm P. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 609~620

34

Collier J R, Lu M, Fahrurozi M. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1421~1430

35

Wendler S L, Frazier C E. J. Appl. Polym. Sci. , 1996, 61: 775~782

36

Maldas D, Kokta B V, Daneaulf C. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 751~775

37

H . 马克等著, 水佑任译 . 纺织物的化学整理 . 北京: 纺织工业出版社, 1984

38

Hua L, Zadorecki P, Flodin P. Polym Comp, 1987, 8(3) : 199~202

39

Schneider M H, Brebner K I. Wood Sci Technol, 1995, 19: 67~73

40

Devi L U, Bhagawan S S, Thomas S. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1739~1748

Modifications of Natural Fiber and its Applications in Composite Materials

Tang Jianguo^{1,2}, Hu Keao¹
(1. *Institute of Composite Material, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030*)
(2. *Department of Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071*)

Summary In this paper, the means of modification of natural fibers, such as jute, flax, wood, and cotton, et al, and its applications of these modified fibers to composite materials were reviewed with 40 references.

Key words Modification, Natural fiber, Composite

(上接第 55 页)

Progress in the Functionalization of Polyolefin

Yan Weidong, Hu Youliang^{*}
(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080*)

Summary Recently, in the field of olefin polymerization people pay more attention to the functionalization of polyolefins based on its good properties. In this paper, the post-functionalization by the solution, melting, solid phase and irradiation methods, and the intermediated-functionalization were reviewed. Some applications of functionalized polylefins were mentioned as well.

Key words Functionlized polyolefins, Post-funtionalization, Intermediated-functionalization, Application