

几种反应型相容剂及其在聚合物共混改性中的应用

贾润礼, 明艳*, 万顺

(华北工学院塑料研究所, 太原 030051)

摘要: 反应型增容已经成为提高聚合物相容的一个重要手段。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、马来酸酐(MAH)和丙烯酸(AA)作为主要的接枝单体已得到广泛应用。本文从 GMA、MAH 和 AA 官能化聚合物的作用机理, 以及他们作为反应型相容剂, 通过“原位”反应增容聚合物共混体系, 提高聚合物合金的相容性两个方面, 介绍了国内外在反应型增容这一领域内所取得的进展。

关键词: 反应型增容; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 马来酸酐; 丙烯酸; 共混; 官能化聚合物

引言

聚合物合金在从 20 世纪 70 年代后期以来成为开发新型聚合物材料的重要手段。聚合物共混时存在三种情况: (1) 体系完全相容; (2) 体系部分相容; (3) 体系完全不相容。在聚合物合金化时, 往往要求体系达到部分相容即可。但是, 在 Krausa 公布的 342 对聚合物中, 只有 33 对完全相容, 40 对部分相容, 其余不相容或难相容^[1]。因此, 为了能制备性能优良的聚合物合金体系, 必须解决聚合物之间相容性的难题。常用的方法有以下三种^[2]: (1) 采用官能化聚合物进行共混, 以形成原位复合共聚物, 常用的反应性官能团有环氧基、羰基、酸酐、异氰酸基等; (2) 加入第三种大分子组分, 该组分至少含有一种能和共混体系中的聚合物发生反应的官能团。相容性的提高主要通过共价键或离子键的形成; (3) 加入低分子组分, 使共混体系形成共聚或交联体系。

在实际的运用过程中常采用第二种方法, 即通过加入大分子相容剂的方法来提高体系的相容性。相容剂是由含有和聚合物共混组分相同或相似的链段构成的嵌段或接枝共聚物, 其分子中含有能和共混组分发生化学反应或生成共价键、氢键的基团, 按作用机理可分为反应型相容剂和非反应型相容剂。为制备反应型相容剂, 可通过加入低分子化合物(如: MAH、AA 和 GMA 等含有反应性官能团的单体), 在引发剂作用下, 和聚合物发生反应生成共聚物的方法, 来制备此种反应型相容剂。

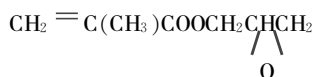
常用的反应方式有熔融接枝、固化接枝、溶液接枝及悬浮接枝。最常用的是熔融接枝。

根据接枝单体数目的种类的不同, 又可分为: 单一单体接枝和多单体接枝。单一单体接枝是指参加接枝反应的单体只有一种, 如: MAH、AA 等; 而多单体接枝则以两种或两种以上的单体实施接枝反应。多单体接枝相对于单一单体接枝来讲, 接枝率较后者高, 且接枝过程中副反应能得到极好的控制。

1 GMA 官能化聚合物及其在共混改性中的应用

GMA 的结构式为:

作者简介: 明艳(1979-), 女, 汉, 安徽宣城人, 华北工学院化工系, 硕士, 研究方向为聚烯烃改性。

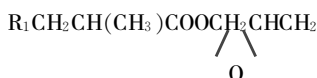


其分子结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键易于和聚烯烃等大分子自由基发生反应,而活性很强的环氧基团则易与羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、胺基($-\text{NH}_2$)等官能团发生开环加成反应,这是 GMA 被用作反应型相容剂接枝物的关键因素。

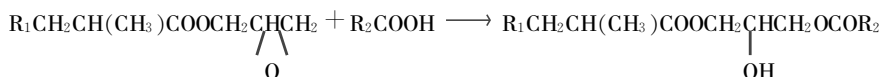
GMA 功能化聚合物主要包括 GMA 接枝改性聚烯烃、GMA 与乙烯、丙烯酸酯等形成的共聚物,具有特殊核壳结构 GMA 功能化共聚物等。

1.1 GMA 官能化聚合物的作用机理

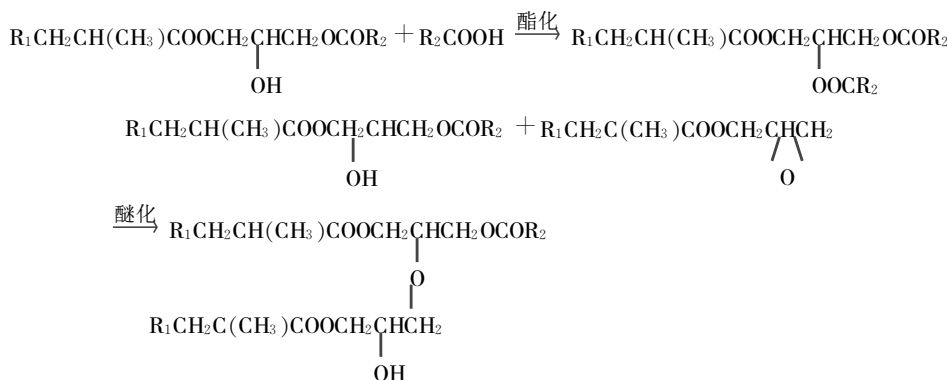
在引发剂的作用下,GMA 和聚合物发生反应,生成:



其中的环氧基团可以和羟基、羧基、胺基等官能团发生开环加成反应,而达到增加共混体系相容的目的。具体的作用机理(以与羧基作用为例)可以用以下方程式表示如下:



在发生上述反应的同时,可能还会发生酯化、醚化以及二次开环加成反应:



在 GMA 与聚丙烯(PP)的接枝反应过程中,GMA 的接枝率往往很低。且常用的接枝聚合物 PP 易发生降解。为了提高接枝率,减少 PP 的降解,可通过加入第二单体(如:苯乙烯)来解决上述问题。Sun^[3]等比较了加有苯乙烯(St)和未加 St 两种体系。发现 St 的加入显著地提高了 GMA 的接枝率;未加 St 的体系的 PP 的重均分子质量为 220000 g/mol,而加有 St 的 PP 的重均分子质量则为 350000 g/mol。原因是 St 以更快的速度和大分子链自由基发生反应,生成了相对比较稳定的苯乙烯自由基,附着在 PP 碳链上,然后,St 自由基再和 GMA 发生反应。另外,GMA 的单体的浓度、引发剂的浓度以及合适的工艺条件对接枝率都有很大影响。

接枝反应对聚合物的结晶行为也有一定的影响。在 GMA/St 多组分单体接枝 PP 的过程中,由于 GMA-co-St 支链的存在,使结晶温度大幅度提高,总结晶速率显著增大,晶核密度也得到大幅度提高^[4,5]。在 GMA 接枝乙丙共聚物体系中,也发现了类似的规律^[6]。

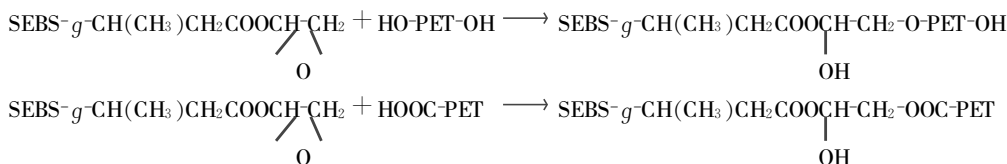
影响 GMA 接枝率的因素有单体(GMA、St)用量、引发剂(DCP)和工艺参数(如:反应时间、反应温度、螺杆转速等)。阳范文等^[7]研究发现,当 DCP 含为 0.2 份时,接枝率达到最大;接枝率随着 GMA 含量的增加而增加,但是接枝效率则在 GMA 含量超过 2 份时即开始降低;St 和 GMA 用量之比

小于 1:1 时,接枝率较低,当两者用量之比大于 1 时,接枝率明显提高。反应时间的延长也可提高接枝率。

1.2 GMA 官能化聚合物在聚合物共混改性中的应用

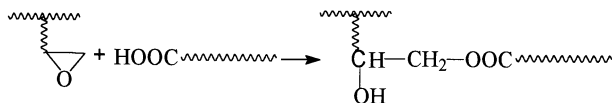
GMA 共聚物主要用于聚酯类[如:聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)]的改性,其效果比 MAH 接枝共聚物效果明显,原因是环氧基团比酸酐更容易与聚酯末端的羧基或者羟基反应。

Marku Heino^[8]等从微观和宏观的角度对比了苯乙烯、乙烯、丁二烯嵌段共聚物(SEBS)、SEBS-*g*-GMA 和 SEBS-*g*-MAH 三种相容剂对 PET/PP 共混体系的影响。三种相容剂均能提高 PET 和 PP 之间的相容性,但是 SEBS-*g*-GMA 的增容效果最好,使分散相能更加均匀、细小地分散于连续相中;宏观上则表现为冲击强度有大幅度地提高,原因是 SEBS-*g*-GMA 中的环氧基团和 PET 的端基发生了反应,如下所示:

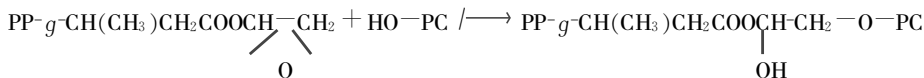


孙东成等^[9]采用茂金属聚乙烯(mPE)接枝 GMA 改性 PET/mPE 体系,从微观上分析发现接枝物的加入显著地提高了体系的相容性和力学性能。采用 GMA 接枝物用于增容 PET/PS 体系,也取得了较好的效果^[10]。

由于环氧基可以和 PBT 的端羧基或端羟基发生化学反应,而主要是与前者发生反应,其速率常数为与后者反应的 10 倍以上,其反应如下:



采用 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 作为 PP/PBT 体系的相容剂, 使体系的力学性能得到较大的提高, 并从微观的角度分析了原因^[11]。在 PP-*g*-GMA 用作 PC/PP 共混体系的相容剂中^[12], PP-*g*-GMA 和 PC 发生了如下反应:



反应减少了界面张力,提高了 PP 和 PC 的截面粘结,从而进一步提高了合金的缺口冲击强度和拉伸强度。刘万军等^[13]采用 HIPS-*g*-GMA 作为 HIPS/PC 共混体系的相容剂,由于 HIPS-*g*-GMA 中的环氧基团和 PC 的端羟基发生了反应,增强了两相间的界面结合力,提高了聚合物间的相容性,使共混物形态分布更为均匀。采用 HDPE-*g*-GMA 作为 PC/UHMWPE 的相容剂可明显提高体系的力学性能^[14]。

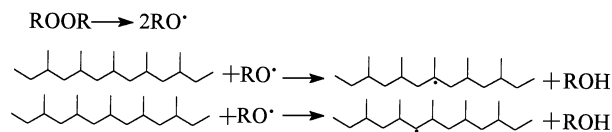
2 MAH 官能化聚合物及其在聚合物共混改性中的应用

酸酐类单体是最早用于聚合物接枝改性的官能化单体。最早开发于 1987 年,马来酸酐是最常用的接枝单体。马来酸酐被用来作为主要的接枝改性单体是因为马来酸酐较其他的接枝单体更容易发生接枝反应。

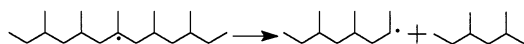
2.1 MAH 接枝聚合物的作用原理

马来酸酐接枝反应的机理可用以下方程式表示(以聚丙烯为例)^[15, 16]:

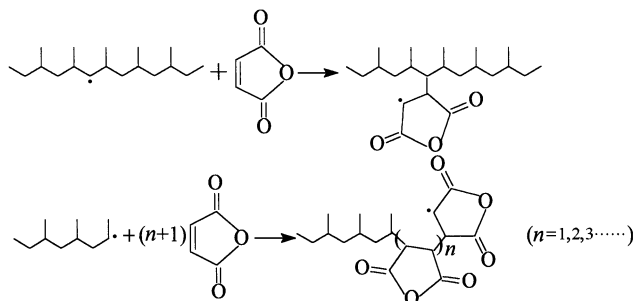
引发剂引发:



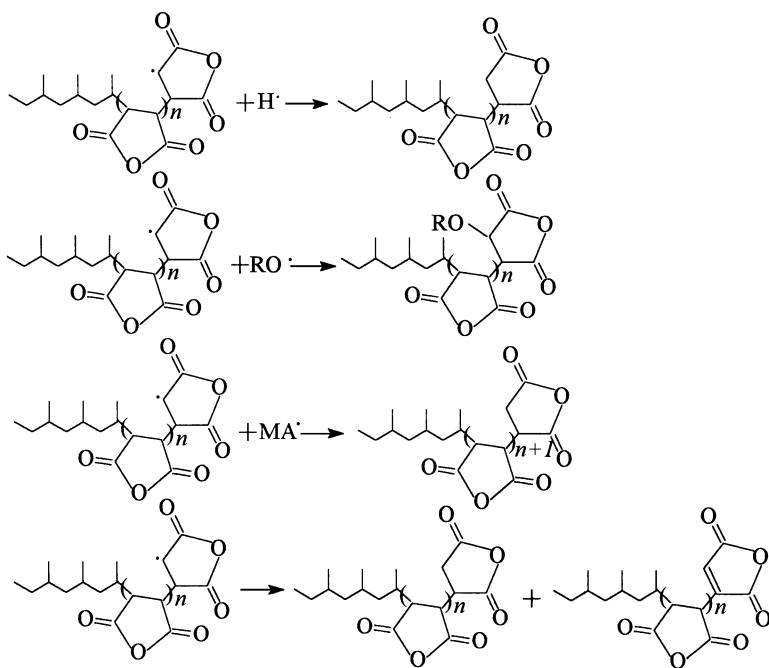
β -键断裂:



接枝马来酸酐:



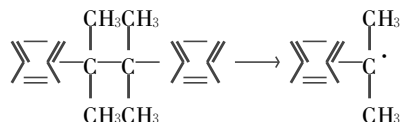
链终止反应:



在 MAH 接枝聚烯烃的过程中,发生了较为复杂的反应,很难确切地说明挤出过程中发生了何种反应。

在 MAH 接枝过程中,存在着 MAH 接枝率较低,极易发生副反应的问题。为了解决上述问题可通过加入第二单体的方法来提高接枝率,减少副反应。对 PP 接枝 MAH 体系来讲,主要的副反应是 PP 易发生 β -键断裂,导致 PP 的降解,从而影响接枝物的性能;而对于 PE 接枝 MAH 体系,主要的副反应则是 PE 的交联,如果不能很好地控制 PE 的交联,凝胶含量过高,影响体系的加工性能。经过若干次的尝试,发现第二单体苯乙烯的加入,可很好地遏制上述反应,提高接枝率^[6,17~20]。另外,也可通过加入其他单体,如:亚磷酸二苯酯^[21]、己内酰胺^[22]、来遏制副反应,提高接枝率。

除了通过加入第二单体来降低副反应外,张云灿^[23]等采用超声波的方法熔融挤出接枝物,聚合物在超声波的强烈机械振动下,发生大分子链断裂,形成自由基,从而与 MAH 发生反应,生成接枝物,此法可避免交联等副反应的发生。而丁永红等^[24]则采用新型引发剂 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(DMDPB)作为引发剂。在加热条件下,DMDPB 发生分解反应:



生成叔碳自由基。实验结果证实采用 DMDPB 作为引发剂的体系几乎没有凝胶生成,原因是 DMDPB 是一种高温引发剂,生成的自由基相对稳定,在 MAH 存在条件下,大大减少了大分子自由基之间发生偶合的可能,但是它也存在一定的缺点,如引发温度高,接枝率低。

影响聚合物接枝速率的因素有单体 MAH 和 St 用量之比(针对多单体熔融接枝体系)、单体 St 和 MAH 的用量、引发剂 DCP 用量以及反应时间、反应温度等加工工艺。

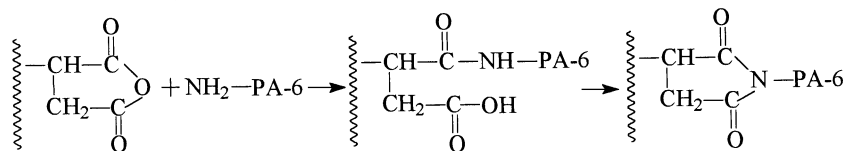
在 MAH:St 的用量之比为 1:1 时,St 和 MAH 可通过自由基生成 St-MAH 共聚物(SMA),体系以 SMA 对 PP 接枝为主,因此接枝物的接枝率最大。当 MAH 的用量多于 St 用量时,MAH 可直接与 PP 大分子自由基发生反应,起到链终止的作用。在 MAH 与 St 之比分别固定为 1:1 和 1:0.5 时,前者的接枝率随着单体用量的增加而增加,而后的接枝率没有显著变化。对于 MAH 和 St 的用量之比分别为 1:0.5 和 1:1.5 的体系来说,DCP 的含量增加会使前者的 MAH 接枝率增大而使后者的接枝率减少。而对于 MAH 和 St 的用量之比为 1:1 的体系来说,DCP 用量的增加使 MAH 的接枝率先增加后减少^[25~32]。

王益龙^[33,34]等则比较了溶液接枝、密炼机接枝、普通挤出机接枝和反应式挤出机接枝等四种不同的生产方法的优缺点。反应式挤出机具有以下两个优点,一是增加了熔体的停留时间;二是在 PE-g-MA 仍处于熔融状态下,将未反应的单体 MA 和挥发组分除去,从而得到较纯净的产品。

2.2 MAH 官能化聚合物在聚合物共混改性中的应用

因 MAH 易接枝的特点,使其成为官能化单体中应用最广的一种。

MAH 接枝聚烯烃被广泛用作聚烯烃和聚酰胺共混体系的相容剂。PP-g-MAH 能作为 PP/PA-6 体系的相容剂的原因是 PP-g-MAH 和 PA-6 发生了如下反应:



Duval 等^[35,36]比较了高酸酐接枝率(HAC)的 PP 和低酸酐接枝率(LAC)的 PP 对 PN/PA-66 体系的影响。通过比较不同含量的 LAC 和 HAC 对共混体系的影响,认为影响分散相 PA 的粒子尺寸的是马来酸酐的含量,而不是相容剂的含量。1%(wt)HAC 和 11%(wt)LAC 使 PA 的分散相尺寸相同。

如图 1(a)所示,对于 2.5%(wt)LAC 来讲,所有的 LAC 分子都参加了反应,生成嵌段共聚物,且位于两相的界面处。随着 LAC 分子含量的增加,LAC 只有部分参加反应,而未反应的 LAC 分子则分布于 PP 相中;当 LAC 含量高于 7.5%时,粒子尺寸的测量结果不稳定,粒子尺寸很小的改变就会产生很大的影响,稳定的截面积为 $90\sim 100\mu^2$,大约有一半的 LAC 分子反应生成了共聚物[图 1(b)]。而 HAC 在分散相 PA 中比 LAC 更加有效,0.8%HAC 产生稳定的相界面是相同 LAC 含量所产生的 3 倍。即如果所有的 HAC 的分子链都位于界面的话,平均每个分子将有三个接枝物位于界面[如图 1(c)]。对于含有 3.75%HAC 的体系来讲,只有四分之一的酸酐基团参加反应,即一半 HAC 分子位于界面,而另一半没有酸酐参加反应的分子则位于 PP 相中[如图 1(d)]。

从宏观上讲 LAC 可以和 PP 形成共晶结构,而 HAC 则不能和 PP 形成共晶,其模型如图 2、3 所示。从模型上看,LAC 中马来酸酐基团位于链端,大部分和 PA 的端胺基发生了反应;而 HAC 只有部分马来酸酐基团和 PA 发生了反应,且 HAC 的分子量低和高浓度的链取代基均使得 HAC 作为分散相而结晶。

而 Pirjo 等^[37]则认为 PP 和 PA-6 的粘度比对相转变没有多大影响,虽然说 PP-*g*-MAH 的加入显著地减少了分散相的粒子尺寸,但未能改变相转变的组成。

采用 SEBS-*g*-MAH 作为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和 PE 共混体系的相溶剂,也得到了极好的效果^[38]。

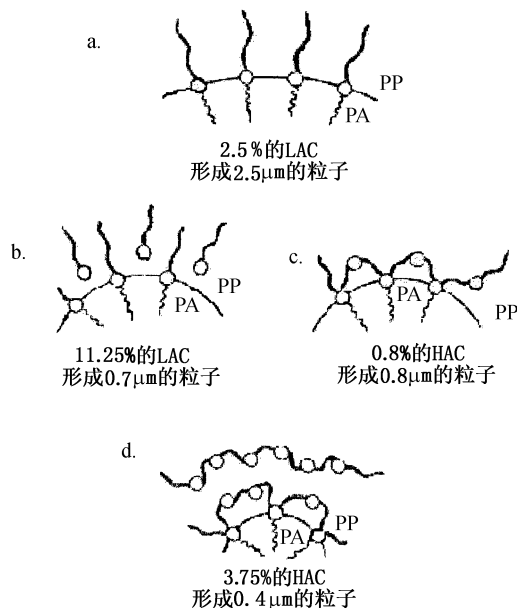


图 1 不同含量的 HAC 和 LAC 所产生的界面
(a)2.5%LAC;(b)11.25%LAC;(c)0.8%HAC;(d)3.75%HAC

张金柱^[39]等采用乙烯/辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-MAH)作为 PA-66/PP 共混体系的相容剂,接枝物的加入使分散相粒子尺寸减小,增加了两相间界面粘合作用,从而提高了体系的相容性。

3 丙烯酸功能化聚合物及其在聚合物共混中的应用

丙烯酸类接枝物是一类新发展起来的相容剂。常用来作为接枝单体的物质有:丙烯酸、甲基丙

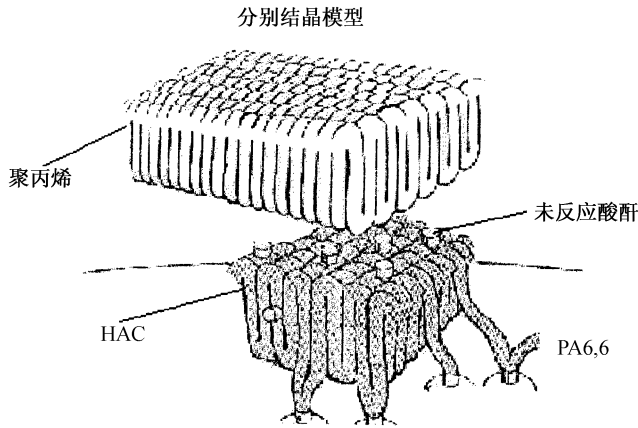


图2 PP 和 HAC 在 PA-66 表面形成共晶的模型

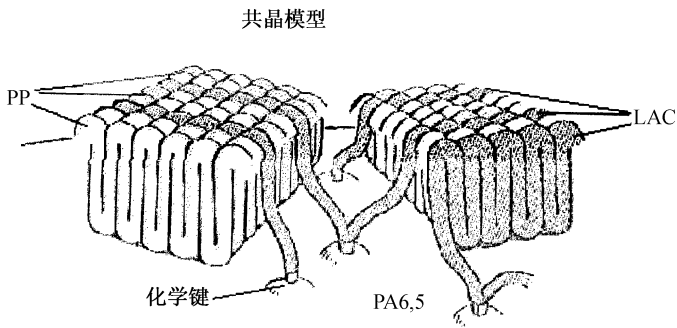


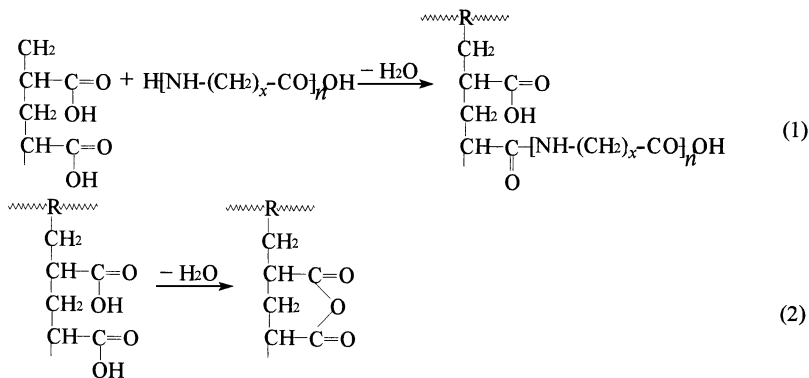
图3 LAC 和 PP 在 PA-66 的表面形成共晶

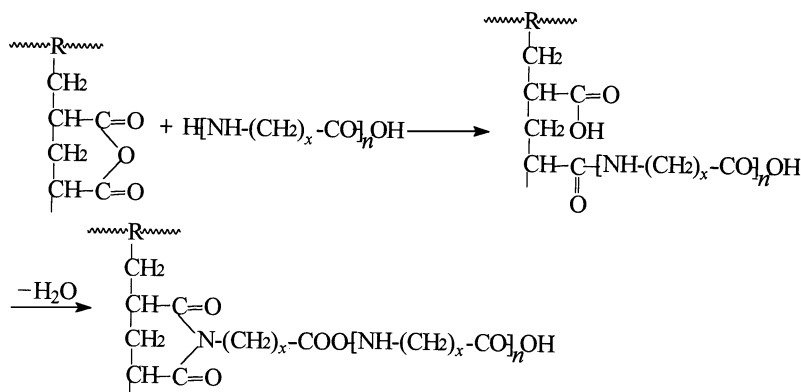
烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)及丙烯酸酰胺四种单体。下面就从丙烯酸的接枝原理以及其在聚合物共混改性中的应用的角来介绍一下国内外的的发展状况。

3.1 丙烯酸官能化聚合物的作用原理

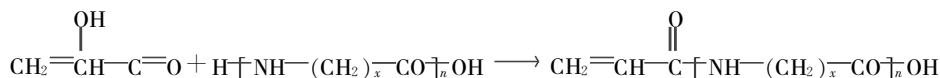
丙烯酸的结构式为:CH₂=CHCOOH, 其中的双键极易和聚合物发生接枝反应, 而羧基(-COOH)则可以和聚酰胺发生脱水反应, 所以可用来作为官能化单体使用。

丙烯酸接校物的作用机理可表示如下:





除了上述三种主要的反应之外,还可能发生丙烯酸和聚酰胺反应生成亚胺



由于上述反应的发生及氢键的形成增加了聚烯烃和极性聚合物(如:尼龙)之间的相容性,从而使得制备一些性能优异的合金成为可能。和 MAH、GMA 官能化反应相比,饱和聚合物和 AA 发生接枝反应时,不会发生降解或交联反应。

3.2 AA 官能化聚合物在聚合物共混中的应用

Dagli^[40]等采用 PP-g-AA 作为 PP 和 PA-6 的相容剂,制得了性能优异的产品。采用了两种加料顺序:(1)将组分一次性加入;(2)先加入 PP,然后加入 PP-g-AA 和 PA-6。从形态和力学角度的来讲,加料顺序对实验的结果影响不大,但是,采用第二种加料方法可避免 PP 的降解,同时也能让 PP-g-AA 和 PA-6 更好地发生反应。

郭少云^[41]等利用乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)可与尼龙 6 发生反应的特征,用 EAA 作为 HDPE 和 PA-6 的相容剂,通过断面微观分析发现 EAA 的加入使分散相颗粒尺寸明显减小,分布更加均匀,界面相互作用增强。但 EAA 的添加量有一最佳值,并不是越多越好。

通过测定极性液体与不同的 LLDPE-g-AA 含量的 LLDPE/LLDPE-g-AA 共混物膜表面的接触角发现,随着 LLDPE-g-AA 含量的增加,极性液体与共混物表面的接触角减小,从而证明共混物的表面能随着 LLDPE-g-AA 含量的增加而增加,有利于其与极性聚合物的相容性的提高^[42]。

参考文献:

[1] 吴培熙,张留成,等编. 聚合物共混改性. 北京:轻工业出版社,1996.

[2] Xanthos M, Dagli S S. Polym Eng Sci, 1991, 31(3): 929~935.

[3] Sun Y J, Hu G H, Morand L. J Appl Polym Sci, 1995, 57(9): 1043~1054.

[4] 张景明,谢续明. 高分子学报, 2002(1): 13~17.

[5] Zhao X M. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1933~1939.

[6] Hu G H, Flat J. J Macromol Symp, 1993, 75: 137~157.

[7] 阳范文,赵耀明,高茜裴,等. 中国塑料, 2001, (7): 58~61.

[8] Marku H. et al. J Appl Polym Sci, 1997, 65(2): 241~249.

[9] 孙东成,王志,何慧,等. 中国塑料, 2001(5): 39~41.

[10] Chyn T M, Feng C C. J Appl Polym Sci, 1993, 49(5): 913~924.

[11] Riittam H M, Markku T H, Jukka V S. J Appl Polym Sci, 1995, 57(5): 573~586.

- [12] Yin Z H, Zhang X M, Zhang Y J, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 63(13): 1857~1863.
- [13] 刘万军, 王苗, 杨慧丽, 等. 高分子学报, 2001, (4): 545~548.
- [14] 阳范文, 赵耀明, 高茜裴. 中国塑料, 2002, (2): 37~39.
- [15] Huang H, Liu N G. J Appl Polym Sci, 1998, 67(11): 1957~1963.
- [16] Deroover B, Sclavons M, Carlier V, Devaux J, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 33(5): 829~842.
- [17] Sun Y J, Hu G H, et al. Macromol, Chem, 1995, 229: 1~13.
- [18] Cartier H, Hu G H, et al. J Polym Sci, Part A, 1998, 36: 1053~1063.
- [19] Wu C H, Su A C. Polymer, 1992, 33: 1987.
- [20] Wu C H, Su A C. Polym Eng Sci, 1991, 31(23): 1629~1636.
- [21] 李明, 章长明, 黄风华, 等. 中国塑料, 2001, 15(8): 44.
- [22] 欧玉春, 蔡维真, 钟宇, 等. 高分子学报, 1991, (3): 301~307.
- [23] 张云灿, 李惠林. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 159.
- [24] 丁永红, 承民联, 何明阳, 等. 中国塑料, 2002, (10): 71~74.
- [25] 李颖, 谢续明. 高等学校化学学报, 2000, 21: 637~642.
- [26] Li Y, Xie X M. Polymer, 2001, 42: 3419~3425.
- [27] 谢续明, 李颖, 张景春, 等. 高分子学报, 2002(1): 7~12.
- [28] Yin Z H. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 1565~1569.
- [29] Zhang X M, Yin Z H, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 61(13): 2253~2257.
- [30] 谢续明, 陈年欢, 李松. 高分子学报, 1999, (5): 527~530.
- [31] 陈年欢, 谢续明. 材料研究学报, 1997, (11): 141~144.
- [32] 陈年欢, 谢续明等. 功能高分子学报, 1998, 11(1): 11~116.
- [33] 王益龙, 陈常明, 沈千新, 等. 中国塑料, 2001(4): 65~67.
- [34] 王益龙, 郭继宁, 张航空, 等. 现代塑料加工应用, 2000, 12(1): 34.
- [35] Duvall J, Sellitti C, Myers C, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 52(2): 207~216.
- [36] Duvall J, Sellitti C, Myers C, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 52(2): 195~206.
- [37] Pirjo T H, Riitta M H M, Jukka V S, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 54(11): 1616~1623.
- [38] Theresa L C, Abdelsamie M. J Appl Polym Sci, 1993, 48(4): 611~624.
- [39] 张金柱, 汪信, 李丹, 等. 中国塑料, 2001, (6): 39~41.
- [40] Dagli S S, Xanthos M, Biesenberger J A. Polym Eng Sci, 1994, 34(22): 1720~1730.
- [41] 郭少云, 王泽琼, 冯金茂, 等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(5): 114~118.
- [42] 姚占海, 殷敬华. 工程塑料应用, 2001, 29(8): 33~35.

Reactive Compatibilization and its Application in Polymer Modification

JIA Run-Li, MING Yan, WAN Shun

(Institute of Plastics, North China Institute of Technology, Tai Yuan 030051, China)

Abstract: Reactive compatibilization has been a important way to improve compatibilization among polymers. Glycidyl Methacrylate (GMA), Maleic Anhydride(MAH) and Acrylic acid (AA) are main monomers. On the basis of mechanism of functional polymers of GMA, MAH, AA and using in polymer modification, this paper introduces worldwide progress in reactive compatibilization.

Key words: Reactive compatibilization; GMA; MAH; AA; Functional polymer