

氯化聚丙烯乳液的研究进展

赵兴顺, 丁小斌, 张军华, 杜 鹃, 郑朝晖, 张文传, 彭宇行
(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

摘要:氯化聚丙烯乳液是水基聚烯烃专用涂料的重要组成部分。本文综述了它的组成及其制备方法, 并对其前景进行了展望。

关键词:氯化聚烯烃; 附着力促进剂; 乳液

引言

聚丙烯(PP)等聚烯烃类塑料, 因其易加工、可回收以及具有优良的物理性能和相对低廉的价格, 倍受汽车及其他工业的青睐^[1]。然而由于它们表面自由能低、润湿性差、并且缺少可键合的官能团^[2], 因此在对它们表面进行涂装前通常需进行预处理, 以提高涂层对聚烯烃塑料的附着力。提高涂层对聚烯烃塑料附着力的方法常用的有两类, 一是对底材改性; 二是采用专用涂料作底涂层。在第一类方法中, 聚烯烃表面一般须经火焰处理、电晕放电、气体等离子处理、紫外光照射或化学氧化等方法进行氧化处理, 从而提高表面能, 形成键合所需的极性点^[3~5]。上述方法通常存在处理不均一或由于增大底材粗糙度而影响了表面外观等缺点。而采用专用涂料既可以提高对聚烯烃塑料的附着力, 又在一定程度上克服了以上方法所存在的不足。为了保证与底材、面漆都有较好的亲和力, 该种涂料中通常使用与聚烯烃底材结构相类似并且带有一定极性的组分——氯化聚丙烯(CPP)。一般认为 CPP 是通过色散力与聚烯烃底材发生键合而附着的, 其中氯原子一方面增强了 CPP 在不同溶剂中的溶解性, 同时通过极性作用增加了与面漆的结合力, 已有研究表明它可以有效提高涂层对聚烯烃底材的附着力^[6~11]。传统的聚烯烃专用涂料通常是以有机溶剂为分散介质的。然而, 随着各国环保法规的确立和人们环保意识的增强, 涂料中挥发性有机化合物(VOC)的排放愈来愈受到限制。在此背景下, 出现了低污染环保型水基聚烯烃专用涂料, 而该种涂料通常需要使用 CPP 的水乳液。因此, 近年来 CPP 水乳液的研究和应用都得到了极大发展。

1 CPP 乳液的组成

CPP 乳液通常含有改性的 CPP、表面活性剂、pH 调节剂和水, 另外, 在多数情况下还含有共溶剂、其它树脂及助剂。

1.1 改性的 CPP

制备乳液所用 CPP 的分子量通常在 1,000~200,000 之间, 氯化度为 10%~50%, 而以分子量为 10,000~100,000, 氯化度为 15%~35% 的 CPP 最为常用。CPP 中氯含量影响其在普通溶剂中

作者简介:赵兴顺(1974-), 男, 中国科学院成都有机化学研究所读硕士, 主要从事水性涂料的研究
E-mail: zhaoxingshun@hotmail.com

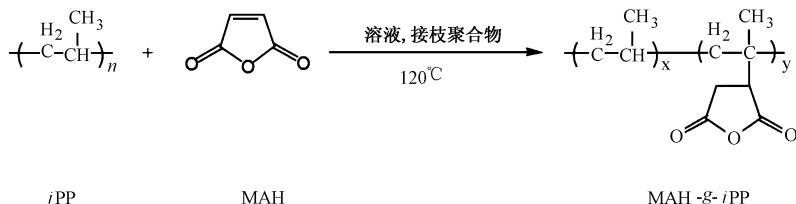
的溶解性,如分子量为 15000,氯含量为 20% 的 CPP 与大多数涂料树脂不相容,最好作底漆;而同样分子量,氯含量为 30% 的 CPP 则与树脂相容,可作为树脂混合使用的附着力促进剂^[12,13]。此外,氯含量还会影响其所形成涂层的表面性能,当 CPP 的氯含量为 20%~23% 时,涂层的性能最好;而当氯含量为 25%~26% 时,涂层的耐水性和耐汽油性都有显著的降低^[14]。

虽然氯基团增加了 CPP 的极性,但在使用时仍需对其进行改性,目的在于:(1)增强 CPP 与涂料中其它成分的相容性;(2)提高涂层的表面性能;(3)增加 CPP 的亲水性,使其易于乳化。在专利中报道较多的是 CPP 与丙烯酸酯类单体的接枝改性物,采用的方法多是溶液接枝法。O'Callaghan 等^[15]先将 CP343-1(Eastman Chemical)溶于 80℃ 的甲乙酮,再在此温度下滴加含有引发剂过氧化辛酸特丁酯的甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸酯类混合单体,反应得到了丙烯酸酯改性的 CPP。也有报道采用乳液聚合法对 CPP 进行改性。Ashihara 等^[16]先于 80℃ 将 CPP(氯含量 27%)与甲基丙烯酸-2-乙基-环己酯、AW-6S(端基为异丁烯酰的苯乙烯-丙烯腈大分子单体,50% 的甲苯溶液)混匀后除去甲苯,待冷却到室温后,再加入甲基丙烯酸、十二碳硫醇及引发剂 Niper BO(NIHON YUSHI CO·LTD·)得到混和单体溶液。将上述混合单体溶液与含有聚乙烯醇、羟丙基纤维素、阴离子表面活性剂 Neocall-P 和非离子表面活性剂 Noigen EA-190D 的水溶液混合均匀后过滤得到预乳液。最后将预乳液滴加到 63℃ 的水中进行反应得到了改性的 CPP。

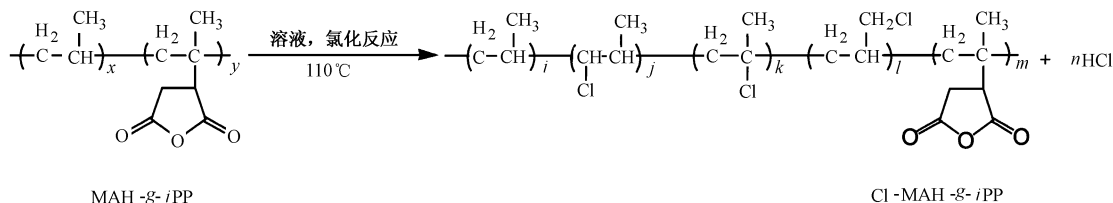
此外,也可以无需借助溶剂,直接将 CPP 溶于接枝单体中进行自由基聚合得到 CPP 的改性物。Martz 等^[17]将 CP343-1(Eastman Chemical)溶于长链酸中(如十一碳烯酸、油酸、月桂酸等),在 90℃ 加入过氧化苯甲酰进行自由基聚合得到长链酸改性的 CPP。

马来酸酐(MAH)改性的氯化等规聚丙烯(Cl-*i*PP)是较为常用的一类改性物,工业上的生产方法多是将等规聚丙烯(*i*PP)用马来酸酐改性,再氯化得到马来酸酐改性的氯化等规聚丙烯(Cl-MAH-*g-i*PP),反应式如下^[14]。

(1)聚丙烯的马来酸酐接枝反应



(2)氯化反应



1.2 表面活性剂

制备 CPP 乳液使用的表面活性剂既可以是非离子型的,如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇缩合物等;也可以是离子型的,如烷基酚磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、季铵盐等。另外,同种类型的不同乳化剂或不同类型的乳化剂可以混合使用,在一些情况下也可使用具有反应性的表面活性剂^[18,19]。

在选择表面活性剂时，一方面要考虑它的乳化能力，另外还要考虑它可能对涂层性能造成的影响。以非离子表面活性剂为例，通常 HLB 值大的，其乳化能力强，但所形成涂层的耐水性和耐汽油性较差；相反，HLB 值小的，涂层的耐水性和耐汽油性好，而乳化能力相对较弱^[14]。

1.3 pH 调节剂

pH 调节剂的作用是为了中和组分中的酸性基团以稳定乳液体系，中和后体系的 pH 值一般在 7~10 之间。常用的 pH 调节剂有无机氨类(如氨水)、有机胺类(如二乙胺、三乙胺等)及其衍生物(如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等)。有学者^[20,21]考察了四种不同 pH 调节剂对 CPP 乳液的稳定性及所形成涂层的性能的影响(见表 1)，结果表明，使用 2-氨基-2-甲基-1-丙醇作为 pH 调节剂效果最好。虽然具体的原因尚不清楚，但可以看出 pH 调节剂既对乳液的稳定性有影响，又对其所形成的涂层性能有一定的影响。因此，pH 调节剂的选择也是非常重要的。

表 1 pH 调节剂对涂层性能及乳液稳定性的影响

pH 调节剂	涂层性能	乳液的稳定性	
		-5℃	+50℃
三乙胺	好	差	一般
2-氨基-2-甲基-1-丙醇	好	好	好
三乙醇胺	好	差	好
氨水	一般	差	一般

此外，为了有助于 CPP 的分散，通常需要有机共溶剂，常用的有醇类、二醇醚类、酯类、酮类、芳烃等(见表 2)。对于挥发性的共溶剂可以采用适当的方法(如真空抽提等)将其大部分除去。除了共溶剂外，也常在体系中引入水性环氧树脂、聚氨酯的水分散体等水稀释性树脂，其目的主要是为了进一步改善涂层的性能^[22,23]。

表 2 常用的有机共溶剂

醇类	二醇醚类	酯类	其他
正丁醇	乙二醇单己醚	醋酸丁酯	甲苯
异丙醇	丙二醇单甲醚	碳丙烯酸酯	二甲苯
二甘醇	二乙二醇丁醚	癸二酸二丁酯	甲乙酮
乙二醇	丙二醇单甲醚	聚己二酸乙二醇酯	氯化石蜡
丙二醇	丙二醇单苯醚	邻苯二甲酸二丁酯	二氧六环
四氢化糠醇	一缩二乙二醇丁醚	邻苯二甲酸二己酯	N,N'-二甲基丙烯酰胺

2 CPP 乳液的制备

有关 CPP 乳液的制备研究最早始于 20 世纪 80 年代初，但这一时期的报道较少。随着人们对环保的重视，到 20 世纪 80 年代后期相关的报道才逐渐增多。从文献的报道来看，其制备方法大致分为物理混合法和化学混合法两种。

2.1 物理混合法 该法主要是借助表面活性剂和 pH 调节剂，采用强制乳化的方式，将 CPP 分散

到水中或其他树脂的乳液中制得。

2.1.1 将 CPP 分散到水中 Masahide 等^[24]以聚氧乙烯壬酚醚作为乳化剂,将 CPP 的甲苯溶液在水中预先乳化,然后再用超高压式乳化器将上述预乳液进行分散乳化,得到了稳定的 CPP 乳液。Lawiczak 等^[25]将 40 克 CPP(氯含量为 18%~22%,分子量为 9,000~16,000,软化点为 80~95℃)与 10g 二甲苯混合,升温至 100℃左右,待树脂溶胀、软化成流体后,在强搅拌下趁热加入 5g 聚氧乙烯壬酚醚及 150g 水,制得的 CPP 乳液经过 5 个冻融试验循环后仍然稳定。

伊士曼化工公司的产品 CP310W、CP347W 和日本的 EH-202 都是借助 pH 调节剂和表面活性剂,将含马来酸酐接枝的 CPP 的二甲苯溶液直接分散到水中制得的 CPP 乳液,它们的平均粒径小于 1 μ m。其中 CP310W 使用的中和剂为氨水,而 CP347W 使用的中和剂为 2-氨基-甲基-1-丙醇(AMP-95)^[6]。在一些发达国家,这几种产品已作为聚烯烃底材的附着力促进剂应用到工业中。

2.1.2 将 CPP 分散到树脂中 文献中报道较多的 CPP 乳液是将 CPP 分散在其他树脂的乳液中制得,用该方法制成的乳液中,CPP 与树脂间一般不发生化学反应。

Zezinka 等^[22]借助表面活性剂 PGNP-15(Shell Corporation)及其他助剂将分子量为 10,000~100,000,氯含量为 10%~50%的 CPP 的二甲苯溶液强制分散在聚氨酯(分子量 1000~10,000)的水分散体中制得了含 CPP 的乳液,其中 CPP 占 1%~40%,聚氨酯占 40%~99%。

Diener 等^[23]在强搅拌(9000rpm)下将 CPP 的有机溶液分散到水稀释性环氧树脂中,得到的乳液可与水性多元胺组成双组分的涂料。该方法要求 CPP 的分子量为 700~70,000,氯含量为 15%~45%。所得乳液的最终组成为 10%~70%的环氧树脂;5%~50%沸点为 100~160℃的有机溶剂(如甲苯、二甲苯等);10%~70%的水;CPP 与环氧树脂的重量比为 10:0.5~10:4.5。

Saito 等^[26]以二甲苯为溶剂、过氧化二异丙苯为引发剂对 PP 进行马来酸酐接枝,产物经处理后再氯化得到马来酸酐接枝率为 2.9%(wt)、氯化度为 30%的 CPP。将 12g 上述改性物溶于 150ml 二甲苯中,再将其分散到 400g 丙烯酸酯-苯乙烯的共聚物乳液(固含量 40%)中,最后加入 80g 水,制得的乳液对 PP 有较好的附着力。此外,也有报道将 CPP 的十二烷基苯或甲苯溶液分散到醋酸乙烯酯-乙烯共聚物或 1-丁烯-乙烯共聚物的乳液中^[27,28]。

上面介绍的 CPP 乳液的制备都是借助挥发性有机溶剂完成的,所以得到的 CPP 乳液一般含有 10%~50%的挥发性有机溶剂(如甲苯、二甲苯等),从严格意义上讲,仍未达到环保的要求。为进一步降低乳液中 VOC 的含量,Jazombek 等^[29]先将 CPP 溶于含有表面活性剂 Triton X45 的低挥发溶剂(如邻苯二甲酸己二酯、聚己二酸乙二醇酯、癸二酸二丁酯等)中,再将其分散到含有表面活性剂 Dextrol OC-50(Dexter Chemical)、胶体保护剂 Elvanol 90-50(Du Pont Company)和三乙醇胺的热水中,得到了零 VOC 的 CPP 乳液。Laura 等^[30]将 CPP 溶于含有乳化剂(如 Triton N-101)的多元醇(如 Ethylene glycol)中,再加入胺(如 AMP-95)及热水,制得的 CPP 乳液中 VOC 的含量低于 5%。该方法所用的多元醇以分子量 62~500、官能度 2~6 的亚烷基多元醇(如乙二醇、二甘醇、三甘醇等)为佳,另外几种多元醇可以混合使用;CPP 以分子量 10,000~30,000,熔点 65~121℃为佳。所得乳液中 CPP 的含量在 0.5%~30%之间。

2.2 化学混合法

该法通常先将 CPP 与其他不饱和单体共聚得到含有 CPP 的树脂,再借助 pH 调节剂、乳化剂制成乳液,该方法制成乳液的特点是 CPP 与树脂间存在一定的化学键。

O'Callaghan 等^[15]于 80℃将含有引发剂过氧化辛酸特丁酯的甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯混合单体滴加到 CPP 的甲乙酮溶液中进行自由基聚合,所

得的共聚物用氨水中和, 再加入适量水分散, 最后真空抽提除去甲乙酮, 即制得了丙烯酸改性的 CPP 乳液。该方法所用的 CPP 的氯含量为 5%~35%, 分子量为 1,000~200,000; 所得的丙烯酸聚合物的分子量为 2000~2,000,000; 改性物的酸值为 10~250mg KOH/g。

Ashihara 等^[31]先在甲苯溶液中, 以过氧化二异丙苯为引发剂, 于 140℃ 将等规聚丙烯、马来酸酐、丙烯酸进行接枝共聚, 产物经处理后再氯化得到酸改性的 CPP 树脂(氯化度为 5~50%, 酸值为 50mg KOH/g)。将上述树脂与环氧树脂 Denalol EX-141(重量比为 100:4)的甲苯溶液分散到含有阴离子表面活性剂 Neocol P 及非离子表面活性剂 Neugen EA-190D 的水中, 得到粒径为 0.22 μ m 的乳液, 乳液的 pH 用氨水调制到 8 左右。

Martz 等^[15]在 100℃ 将 CPP 溶于长链酸(7~40 个碳, 如十一碳烯酸、油酸、月桂酸等), 待溶解后加入适量引发剂过氧化苯甲酰进行改性反应, 2h 后温度降到 90℃, 在此温度下加入正丁醇、乙二醇单乙醚、乙二醇胺和水的混合物, 分散得到 CPP 乳液。该方法使用的 CPP 的氯含量为 10%~40%, 改性物酸值为 50~100mg KOH/g。此外, 也可在反应体系中引入其他不饱和单体如不饱和有机硅、苯乙烯等^[18,32]。

上述制备 CPP 乳液的方法主要是借助有机溶剂来完成的, 虽然采用真空抽提可将其除去, 但总的来讲既不利于环保, 又会造成浪费。而 Ashihara 等^[16]采取乳液聚合的方法制得了 CPP 乳液。他们于 80℃ 将 200g CPP(氯含量 27%)、465g 甲基丙烯酸-2-乙基-环己酯、220g AW-6S(端基为异丁烯酰的苯乙烯-丙烯腈大分子单体, 50%的甲苯溶液)混匀后除去甲苯, 待冷却到室温后, 再加入甲基丙烯酸 17g、十二碳硫醇 0.7g 及引发剂 Niper BO(NIHON YUSHI CO. LTD.) 11g 得到混和单体溶液(a)。另外将 1300g 水、54g 聚乙烯醇、8g 羟丙基纤维素、15g 阴离子表面活性剂 Neocall-P、30g 非离子表面活性剂 Noigen EA-190D 混合均匀得到水溶液(b)。利用强搅拌将上述两种溶液(a)、(b)混合均匀后过滤得到预乳液(c)。用 3h 将预乳液(c)滴加到 200g 63℃ 的水中, 并在此温度下继续反应 7h, 经过滤得到固含量 37.5%、室温下可稳定存放 3 个月以上的 CPP 乳液。

3 展望

采用聚烯烃专用涂料是提高涂层对聚烯烃底材附着力的有效方法之一, 被广泛应用于汽车工业等诸多领域。为满足绿色环保的要求, 近 10 年来, 该种专用涂料正朝向水性化发展, 而其水性化的关键在于 CPP 乳液的研制。在日本、美国等发达国家从事这一研究的人员较多, 并且取得了一定的成果, 目前他们已成功地将水基 CPP 附着力促进剂应用在 PP 底材上^[33]。随着世界各国对 VOC 限制的日益严格和日趋统一, 研制开发 VOC 含量更低, 涂层性能更优越的 CPP 乳液是这一领域今后发展的方向。而在我国相关的研究较少, 为争取在这一领域短时间内赶上甚至超过发达国家的水平, 我国有必要投入足够的人力和财力。

参考文献:

- [1] Rogers J K. Modern Plastics, 1991, (5): 86~91.
- [2] Mark B S. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 1985, (13): 464.
- [3] Cleuvenbergen M. Poly(propylene) and Painting Technology in the Automotive Industries. CESAP Symp. Himont Italia Milan, 1991, 4.
- [4] Ryntz R A. J Coat Technol, 1991, 63: 63~68.
- [5] Garbassi F, Occhiello E, Polato F, J Mater S, 1987, 22: 207~222.
- [6] Clemens R J, Batts G N, Lawniczak J E, et al. Progress in Organic Coatings, 1994, 24: 43~54.

- [7] Lawniczak J, Sass C, Soffer J O, et al. Polym Mater Sci Eng Prepr, 1998, 28; 28~29.
- [8] Dechent W L, Giles J A, McMillan C A, et al. Polym Mater Sci Eng Prepr, 1994, 70; 172~173.
- [9] Dechent W L, Stoffer J O. Polym Mater Sci Eng Prepr, 1993, 69; 380~381.
- [10] Dechent W L, Stoffer J O. Polym Mater Sci Eng Prepr, 1995, 72; 365~366.
- [11] Dechent W L, Giles J A, McMillan C A, et al. Polym Mater Sci Eng Prepr, 1994, 71; 617~618.
- [12] Aoki Y. J Polym Sci Pt. C, 1968, 23; 855~864.
- [13] Fujimoto F. Paint Resin, 1986, (2); 36.
- [14] Teruaki A, Tadanori F. 日本接着协会志, 1999, 35(12); 582~586.
- [15] O'Callaghan K J, Riddick W T, Coad M D, et al. US, 6225402. 2001.
- [16] Ashihara T, Tone S, Saito T, et al. US, 5349022. 1994.
- [17] Martz J T, Verardi C A, Swarup S. US, 5319032. 1994.
- [18] Kazuo A, Tsutomu M. JP, 2000104011. 2000.
- [19] Kimura S. US, 5916948. 1999.
- [20] 大久保政芳, 高松厚, 和村常生, 等. 日本接着协会志, 1989, 25(3); 95.
- [21] 松本恒隆, 中昭宏. 日本接着协会志, 1968, 4(5); 25.
- [22] Zezinka E W, Vicha S K, Kania C M. US, 5300326. 1994.
- [23] Diener W, Obloh R, Windmann R. US, 5753739. 1998.
- [24] Masahide M, Takashi M. JP, 05059188. 1993.
- [25] Lawniczak J E, Evans R P. WO, 9303085. 1993.
- [26] Saito J, Nakai T, Chiku S, et al. US, 5319016. 1994.
- [27] Borghi A, Giannella V. US, 5298552. 1994.
- [28] Tadashi I, Tadashi S, Makoto N, et al. JP, 2000281960. 2000.
- [29] Jarzombek R E, Yapp W J, Helms D W. US, 5288780. 1994.
- [30] Laura A E, Easton R J, Frisch C K, et al. US, 5227198. 1993.
- [31] Ashihara T, Funasaka T, Maekawa S, et al. US, 6277917. 2001.
- [32] Katsumi M, Sachiko I, Tsuyoshi N, et al. WO, 9907758. 1999.
- [33] Teruaki A, Shoji M, Susumu O, et al. 日本接着协会志, 1999, 35(5); 266.

Progress in the Research of Chlorinated Polypropylene Emulsions

ZHAO Xing-shun^{*}, DING Xiao-bin, ZHANG Jun-hua, DU Juan,

ZHENG Zhao-hui, ZHANG Wen-chuan, PENG Yu-xing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Emulsions of chlorinated polypropylene are the important composition of water-borne coatings for polyolefin specially. The composition and preparation of chlorinated polypropylene emulsions were reviewed in this paper. Certainly, its foreground is prospected also.

Key words: Chlorinated polyolefin; Adhesion promoter; Emulsion