

环氧聚合型扩链剂的合成 及其应用研究综述

毛晨曦,李向阳,王克智

(山西省化工研究所(有限公司),山西太原030021)

摘要:对环氧聚合型扩链剂的发展情况进行了介绍,对合成制备技术进行了概况,叙述了其在PA、PET和PLA上的应用情况以及展望了环氧聚合型扩链剂发展的方向。

关键词:环氧聚合型扩链剂;发展概况;合成方法

中图分类号:TQ323.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0033-04

Synthesis and application of epoxy polymer chain extender

MAO Chen-xi, LI Xiang-yang, WANG Ke-zhi

(Shanxi Institute of Chemical Industry (Co., Ltd.), Taiyuan 030021, China)

Abstract: The development of epoxy polymer chain extenders is introduced. The related synthesis technologies are overviewed. The applications of epoxy polymer chain extenders in PA, PET/PBT and PLA are described as well. In the end, the prospects of the epoxy polymer chain extender are proposed.

Key words: epoxy polymer chain extender; development situation; synthesis method

扩链剂是目前改性塑料行业出现的一类新型助剂,通过热稳定性好的多官能团化合物使大分子发生偶联或支化反应提高聚合物的分子质量。扩链反应通常用反应挤出技术完成,具有简便、快速、安全等优点,提高产品性能,改善材料品质,从而提高改性塑料产品的竞争力。迄今扩链剂的研究主要包括环氧官能化聚合物扩链剂、马来酸酐官能化聚合物扩链剂、多异氰酸酯类扩链剂和噁唑啉类扩链剂等,其中环氧扩链剂的开发和应用最为引人注目。

1 发展概况

2006年7月1日,BASF完成了对Johnson聚合物的收购,将其高固体和紫外线树脂纳入BASF性能化学品部分。Joncryl是BASF用在印刷包装、涂料和功能涂料市场上的苯乙烯-丙烯酸酯类固体聚合物系列的产品商标。日本东亚合成公司^[1]从Johnson聚合物公司引进固体级低聚物(SGO)技术,进行了均一官能性低聚物技术的应用开发,开发出多种玻璃化转变温度和分子质量的苯乙烯/丙烯酸系列共聚物和均聚物。为了解决环氧聚合型扩链剂玻璃化转变温度低,在挤出加工中容易在加料口集聚,影响扩链的效果和产品的稳定性的问题,瑞士Clariant(科莱恩)公司与Johnson Polymer公司合作,2005年在底特律举办的SPE全球塑料环境年会(GPEC)上推出了CESA-extend系列扩链母料。

2012年年底山西省化工研究所完成的KL-E系列环氧官能化聚合物扩链剂的开发项目通过了山西省科技厅组织的科技成果鉴定^[2],KL-E系列环氧官能化聚合物扩链剂的开发成功将推动和促进我国生物基塑料和生物可降解塑料行业的技术进步,切实解决企业目前存在的问题,推动和促进我国生物基塑料和生物可降解塑料以及回收塑料行业的技术进步。目前国内外环氧聚合型扩链剂主要的厂家、牌号及其主要指标列于表1。科莱恩的CESA-extend母料系列主要指标见表2。

表1 国内外环氧聚合型扩链剂主要的厂家、牌号及其主要指标

生产厂家	牌号	环氧当量	重均分子质量	玻璃化转变温度/℃
BASF	Joncryl ADR 4300	445	5500	56
	Joncryl ADR 4370	285	6800	54
	Joncryl ADR 4380	450	3300	-41
	Joncryl ADR 4385	450	6000	-37
山西省化工研究所	KL-E4300	430~460	5500~6000	56
	KL-E4370	270~300	6500~7000	61
	KL-E4370B	1330~1530	35000~40000	94
安特洛普化学有限公司	TN4300		6800	55

表 2 科莱恩 CESA-extend 母料系列主要指标

牌号	载体	载体质量分数/%	扩链剂质量分数/%
OMAN 698493	PLA	70	30
OMAN 698502	PLA	90	10
CESA-extend 9930	PET	70	30
CESA-extend 1598	PS	80	20
CESA-extend 1795	PP	70	30

2 合成方法

自由基聚合反应在高分子合成工业中是应用最广泛的化学反应,环氧聚合型扩链剂的合成都是采用自由基聚合,所得聚合物都是线型高分子化合物。聚合的方法有本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合。

2.1 本体聚合

BASF 公司的 Joncryl ADR 系列都是采用本体聚合合成的。本体法的流程图见图 1。将一定量的甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸环己酯、二甲苯和过氧化物加入到一定容积的连续搅拌槽反应器 (CSTR) 中,控制进料流速使物料在反应器中停留的时间为 10 ~ 15 min,反应温度为 175 ~ 232℃,将反应产物连续泵送到脱挥区,收集产物,分析平均分子质量 (M_n 和 M_w),计算环氧当量。所得到的聚合产物基本上不含凝胶颗粒^[3]。本体法的特点是连续生产,反应温度高,反应时间短,引发剂用量少或者不添加,分子质量可控的范围很广,分布窄,各个聚合单体在聚合物中分布均匀,质量稳定,没有味道。本体法不足的地方是设备投入高。

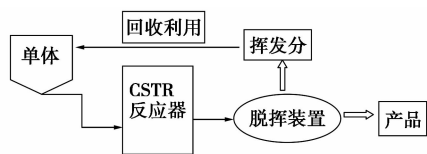


图 1 本体法流程图

2.2 溶液聚合

溶液聚合的优点是溶剂的加入有利于导出聚合热,局布温度容易控制,反应后物料容易输送,低分子物容易去除,能消除自动加速想象,同时有利于降低系统黏度,减弱凝胶效应。国内环氧聚合型扩链剂的合成基本都是采用溶液聚合。笔者所在课题组^[4]以甲苯为溶剂,在 80℃ 下将一定比例的苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯和偶氮二异丁腈混合均匀,4 h 内滴加到甲苯中。滴加完后,再保温 2 h,得到透明的黏稠液体。用甲醇沉淀,丙酮溶解再沉淀,反复 3 次,真空干燥,得到粉末状扩链剂。溶液聚合的特点是反应是间歇的,反应温度一般在 50 ~ 150℃,反应时长一般是数小时到十几小时,引发剂用量大达到百分之几以上,分子质量分布宽,后处理复杂,需要脱除大量的溶剂。

2.3 悬浮聚合

悬浮聚合的优点是聚合热易扩散,聚合反应温度易控制,聚合产物分子质量分布窄,产物为固体珠状颗粒,易分离、干燥。但是悬浮聚合分子质量比较大,一般作相容剂使用,而且悬浮法不可避免地会带入一些水分,微量的水分在加工过程中都能带来缩聚类树脂剧烈地降解。戴郁菁^[5]以苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为反应单体,过氧化二苯甲酰为引发剂,聚乙烯醇为分散剂,反应温度在 70 ~ 80℃,反应时间约为 7 h,合成了环氧当量为 272 的扩链剂。

2.4 母料制备

环氧聚合型扩链剂的玻璃化转变温度在 55℃ 左右,而通常缩聚类聚合物的加工温度在 180 ~ 280℃。因此,当环氧聚合型扩链剂直接添加到加工设备的进料区时,扩链剂熔融并且在均匀分散前就已经与聚合物反应。扩链剂过早反应,局部浓度过大形成凝胶化,反过来影响制品成型。扩链剂母料能阻止扩链剂过早反应,增加分散度,阻止凝胶化,

(上接第 32 页)

- [28] Ohta Y, Shimizu T, Honma T, *et al.* Effect of chelating agents on HDS and aromatic hydrogenation over CoMo- and NiW/Al₂O₃ [M]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999; 161 - 168.
- [29] Klimov O V, Pashigreva A V, Fedotov M A, *et al.* Co-Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 322 (1) : 80 - 89.
- [30] Bouwens S, Vanzon F, Vandijk M, *et al.* On the structural differences between alumina-supported comos type I and alumina-, silica-, and carbon-supported comos type II phases studied by

XAFS, MES, and XPS [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 146 (2) : 375 - 393.

- [31] Medici L, Prins R. Structure of oxidic NiMo/SiO₂ hydrotreating catalyst precursors [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 163 (1) : 28 - 37.
- [32] Fan Y, Xiao H, Shi G, *et al.* Citric acid-assisted hydrothermal method for preparing NiW/USY-Al₂O₃ ultradeep hydrodesulfurization catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279 (1) : 27 - 35.
- [33] Valencia D, Klimova T. Citric acid loading for MoS₂-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 137 - 145. ■

促进均匀扩链。

根据科莱恩公司的专利^[6],母料制备的过程如下:将聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等非反应活性树脂作为载体,扩链剂是 BASF 公司的 Joncryl ADR 系列,质量分数为 10% ~ 25%,在工业中常用的热塑成型设备中熔融混合制备母料。几何形状不限,取决于聚合物所期望达到的性能,母料中还可以添加抗静电剂、发泡剂、阻燃剂等助剂。

3 环氧聚合型扩链剂的应用

3.1 在 PET 中的应用

热塑性聚酯是由饱和二元酸和二元醇通过缩聚反应制成的线性聚合物。PET 是热塑性聚酯中数量最多、应用最为广泛的一种。随着聚酯工业的迅猛发展,相伴而来的是聚酯废料越来越多,目前已成为引起“白色污染”的元凶之一。针对大量废旧 PET 饮料瓶的回收问题,如果单纯使用普通挤出机加工,则在挤出加工过程中很容易发生水解、热解等反应,导致产品的摩尔质量较低,其力学性能不能满足下游制品成型加工的要求,因此在完成 PET 的再生过程中需要提高聚酯的摩尔质量。

通过熔融挤出,环氧聚合型扩链剂 ADR 4370S 可以增加回收 PET 的分子质量。Xiao 等^[7]研究了 ADR 4370S 的用量对回收 PET 的分子质量、分子质量分布、支化和凝胶结构的影响。回收 PET 改性后复数黏度和表观黏度明显增大。随着 ADR 4370S 用量增加,平衡扭矩、反应峰值增加,剪切变稀行为明显。扩链改性后存在长链支化结构导致分子质量分布变宽。给定的损耗模量下,改性的回收 PET 的储能模量向高点漂移。当 ADR 4370 用量达到 1.5% 以上时,形成凝胶结构。随着 ADR 4370S 用量增加,弛豫时间延长。回收 PET 扩链后熔点和结晶温度降低。

有机黏土加速 PET 的热降解是行业面临的巨大挑战,纳米黏土剥离的程度越高对热降解的影响越明显。Ghanbaria 等^[8]在熔融共混过程中添加环氧聚合型扩链剂 ADR 4368F 补偿分子质量的降低。添加扩链剂修复了降解的链,黏弹性显著改善。添加扩链剂的纳米复合材料,黏土分散性更好,提高了阻隔性,增加了杨氏模量。

反应温度和扩链剂的种类对 PET 扩链效果影响很大。王勋林等^[9]发现在保证加工的条件下,温度越低 PET 降解越少,扩链效果也就越明显。缩水甘油类环氧效果最好,ADR 4380 居中,双酚 A 型环

氧效果最差。李斌等^[10]用自己合成的环氧聚合型扩链剂 260℃ 下对回收的 PET 进行了改性,提高了分子质量和特性黏度,降低了端羧基的量,扩链效果明显。

3.2 在聚酰胺 PA 中的应用

PA 是一种具有优良综合性能的热塑性工程塑料,其产量已位居五大通用工程塑料之首。开发制备高分子质量尼龙和尼龙再生是科研工作的重点。

佟鑫等^[11]研究不同扩链剂对 PA66/GF 回收料的扩链增黏作用,几种扩链剂都能降低 PA66/GF 回收料的熔融指数,其中 TN4100 效果最好,ADR 次之。扩链后熔融指数仅为未改性前的 11%。体系平衡扭矩显著增大、塑化时间延长,而且材料的机械性能也有很大的改善。

回收尼龙中含有大量的阻燃剂,阻燃剂在加工过程会释放出酸性物质,这些酸性释放物会与环氧官能团反应,降低扩链剂的效能。笔者所在课题组^[12]研究了扩链剂 KL-E4370 对回收尼龙的改性。经环氧官能化扩链剂 KL-E4370 扩链后,回收尼龙的熔融指数变小,熔体黏度增大,流动性变差。通过添加吸酸剂,吸收掉阻燃剂分解释放出的这些酸性物质,大大提高扩链剂 KL-E4370 的效率。

3.3 在聚乳酸 PLA 中的应用

PLA 是一种具有广阔前途的生物基和生物可降解基聚合物材料。尽管 PLA 已经投入商用,但是为了拓展其应用领域,需要对这种生物基聚酯的某些属性进行改进。环氧扩链剂与 PLA 反应挤出提高其熔体强度,改变这种半结晶聚合物的分子质量和支化结构影响其热行为。

Yves-Marie 等^[13]用科莱恩公司的环氧扩链剂 Cesa-Extend OMAN698493 对半结晶 PLA 3051D 进行改性,扩链后 PLA 摩尔质量增加,摩尔质量分布变宽。扩链不改变 PLA 的玻璃化转变温度,但对结晶行为影响很大。随着扩链剂用量增加,冷结晶温度和熔融温度降低。在等温结晶中,扩链的 PLA 整个结晶过程显著加快,而结晶率降低。Mihai 等^[14]报道添加扩链剂能提高 PLA 样品的结晶行为,但是最终的结晶度是下降的。Mohammadreza 等^[15]用 BASF 公司的环氧扩链剂 Joncryl ADR-4368C 对 PLA Ingeo 8051D 进行改性。滑石粉对改性后的 PLA 的结晶度影响很小,这表明支化主导结晶。等温结晶时数据与前面几位的结论一致。

控制加工过程中 PLA 的热降解是行业面临的一个巨大的挑战,Najafi 等^[16]比较了 3 种扩链剂聚

碳化二亚胺 PCDI、三(壬基酚)亚磷酸酯 TNPP 和 Joncryl ADR 4368 的扩链效果。添加扩链剂限制了 PLA 的降解,在某些情况下甚至能提高分子质量。聚碳化二亚胺 PCDI 和三(壬基酚)亚磷酸酯 TNPP 改性的 PLA 是长直链结构,而环氧扩链剂 Joncryl ADR 4368 扩链的 PLA 是长链支化结构。

Racha 等^[17]研究了环氧扩链剂 Joncryl ADR 4368 对 PLA 的热稳定性、流变性和机械性能的影响。通过反应挤出,Joncryl ADR 4368 扩链支化 PLA,改善其热稳定性。由于这一过程存在支化和降解相竞争的关系,环氧官能团的添加量非常重要。扩链形成支化结构,PLA 的分子质量、本征黏度和黏弹性得到改善。Srikanth 等^[18]研究了扩链 PLA 的微孔注射成型。使用的扩链剂是科莱恩公司的 CESA-Extend OMAN698502,以 PLA 为基体含 10% 的 ADR 4368。加入扩链剂提高了 PLA 的分子质量,但是降低了结晶度;降低了泡孔尺寸,增加了泡孔密度;分解温度和拉伸性能都得到了提高。

笔者所在课题组^[4]研究了自己合成的环氧扩链剂 KL-E4370 在 PLA 中的应用。添加扩链剂影响 PLA 的流变行为,随着扩链剂 KL-E4370 含量的增加,扭矩出现了一个朝上翘的趋势,达到最高点后基本保持水平。扩链后 PLA 的分子质量和熔体强度都得到了提高。吴笛青等^[19]研究了环氧扩链剂 ADR 4370S 对回收 PLA 的扩链改性。扩链剂用量和反应温度是影响扩链效果的主要因素。经过扩链后分子质量大幅提高,相应的熔体流动速率明显下降;同时材料的冲击强度提高了 182%,拉伸强度提高了 62%,扩链效果明显且反应过程中几乎未发生交联。

4 发展趋势

环氧聚合型扩链剂通过与树脂中的羧基、氨基、羟基等官能团反应,改善和提高树脂的性能。为了进一步推动其应用,环氧聚合型扩链剂研究和开发将主要集中在以下几个方面:①价格低廉,性价比高才能引起市场的关注;②为了方便操作,实现稳定的扩链效果,扩链剂一般都应该以母料的形式加入;③改变扩链剂链段上非官能团的部分,使其与改性树脂的相容性更好,提高分散性。

参考文献

[1] 柏森松,木村次雄.低成本制造无溶剂型丙烯酸系聚合物的 UFO 技术[J].丙烯酸化工与应用,2001,14(2):32-36.

- [2] 山西省化工研究所.环氧官能化聚合物扩链剂项目通过鉴定[J].中国胶粘剂,2013,22(2):17.
- [3] Marco A Villalobos, Warunee Srisiri-Sisson, Alan J Pekarik, *et al.* Process for the continuous production of epoxytated addition polymers, and powder and liquid coating applications containing epoxytated addition polymers; US, 6605681 [P]. 2003-08-12.
- [4] 王四海,毛晨曦,李向阳,等.扩链剂的合成及其在聚乳酸中的应用[J].塑料工业,2013,41(12):108-110.
- [5] 戴郁菁.新型环氧类扩链剂合成[J].南京师大学报:自然科学版,2012,35(4):48-51.
- [6] William G, Blasius J R. Solid concentrate composition for polymeric chain extension; US, 20040147678 A1 [P]. 2004-07-29.
- [7] Xiao Liren, Wang Hai, Qian Qingrong, *et al.* Molecular and structural analysis of epoxide-modified recycled poly(ethylene terephthalate) from rheological data[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(10): 2127-2133.
- [8] Ghanbaria A, Heuzeya M C, Carreau P J, *et al.* A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation[J]. Polymer, 2013, 54(4): 1361-1369.
- [9] 王勋林,孙文佳,杜宏伟.环氧树脂对 PET 扩链的研究[J].塑料工业,2009,37(12):19-21.
- [10] 李斌,吕云伟,邹嘉佳,等.环氧类扩链剂的合成及对回收 PET 的扩链效果[J].高分子材料科学与工程,2009,25(12):20-22.
- [11] 佟鑫,葛铁军.扩链技术对尼龙玻纤再生料的增黏研究[A].创新沈阳文集 A[C].沈阳:辽宁科学技术出版社,2009:272-275.
- [12] 毛晨曦.环氧聚合型扩链剂的合成及应用[J].工程塑料应用,2013,41(12):98-103.
- [13] Yves-Marie Corre, Abderrahim Maazouz, Joël Reignier, *et al.* Influence of the chain extension on the crystallization behavior of polylactide[J]. Polymer Engineering & Science, Article First Published Online: 30 MAY 2013.
- [14] Mihai M, Huneault M A, Favis B D. Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid) [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(3): 629-642.
- [15] Mohammadreza Nofar, Wenli Zhu, Chul B Park, *et al.* Crystallization kinetics of linear and long-chain-branched polylactide[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(24): 13789-13798.
- [16] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J, *et al.* Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4): 554-565.
- [17] Racha Al-Itry, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(10): 1898-1914.
- [18] Srikanth Pilla, Seong G Kim, George K Auer, *et al.* Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender [J]. Polymer Engineering & Science, 2009, 49(8): 1653-1660.
- [19] 吴笛青,温变英.回收聚乳酸树脂的扩链改性[J].高分子材料科学与工程,2013,29(9):48-52. ■