

氯化聚丙烯研究进展

范忠雷¹ 唐四叶² 刘大壮² 朱冬生¹

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510641; 2. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:在叙述氯化聚丙烯合成与改性的基础上, 综述了氯化聚丙烯的氯化度、分子结构和分子质量与其溶解性能、热行为、相容性等性能的关系; 并按照氯化聚丙烯的研究过程, 将其对聚烯烃塑料的附着机理研究分为分子结晶性相互作用机理、色散机理和分子缠结机理 3 个阶段, 并进行了总结; 同时对氯化聚丙烯应用的新进展和研究开发方向也作了评述。

关键词:氯化聚丙烯; 结构; 附着机理; 应用

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)12-0016-04

Research progress of chlorinated polypropylene

FAN Zhong-lei¹, TANG Si-ye², LIU Da-zhuang², ZHU Dong-sheng¹

(1. College of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The relationship of molecular structure, molecular weight and chlorine content of chlorinated polypropylene (CPP) and its physical and chemical properties such as its solubility, heat-proof behavior, miscibility and so on were reviewed on the basis of description of synthesis and modification of chlorinated polypropylene. And three phases of its adhesion mechanism of polyolefins are divided according to the process of its research and development, in the concrete the molecular crystallinity, dispersion force and molecular entanglement theory. At the same time, the application and future development of CPP are also described.

Key words: chlorinated polypropylene; structure; adhesion mechanism; application

氯化聚丙烯 (CPP) 具有优良的耐磨性、耐老化性以及耐酸碱等性能, 它对聚烯烃具有优良的附着特性, 因此 CPP 在聚烯烃涂料、黏合剂、油墨载色剂和相容性助剂等方面得到了广泛应用^[1-3]。

氯化聚丙烯的研制开发工作始于 20 世纪 60 年代初, 美国的 Hercides Powder 公司于 1961 年投产, 随后日本的东洋合成工业株式会社 (Toyo Gosei Co., Ltd.)、旭电工业株式会社 (Asahi Denka Co., Ltd.) 等公司也相继工业化生产。由于日趋严格的环保要求, 目前国外氯化聚丙烯厂家的生产工艺主要采用环保型水相悬浮法。我国 CPP 的研制开发工作始于 20 世纪 80 年代初, 先后有广州金珠江化学有限公司、山西忻州市地方国营化工厂和江苏盐城市黄海化工有限公司等厂家投入生产。所生产的 CPP 产品主要用于油墨载色剂、涂料、黏合剂及皮革处理剂等方面, 其中油墨载色剂的消费比例占一半以上。近几年, 随着聚烯烃塑料的广泛应用, 氯化聚丙烯新的合成技术、功能化改性、结构与性能关系以及附着机理等方面的研究也越来越受到重视。笔者在叙述氯化聚丙烯合成与改性的基础上, 对氯化聚丙烯溶解性能、热行为、相容性、附着机理以及应用进展进行了系统的综述。

1 合成与改性

CPP 的生产方法主要有溶液氯化法、水相悬浮氯化法和固相氯化法^[1-2]。目前国内大多数企业由于技术原因多采用传统的溶液法生产工艺, 在生产过程中使用大量四氯化碳溶剂, 污染严重, 并且产品所含溶剂不易脱除, 从而影响产品质量。为了减少污染, 山西忻州市地方国营化工厂采用半水相法工艺——水析法, 该法减少了四氯化碳的消耗量, 但工艺技术仍不完善。安徽省化工研究院是国内最早开展水相法生产 CPP 工艺研究的单位之一, 研究工作取得了阶段性进展。

随着聚丙烯用途的多样化, 对 CPP 的要求也相应系列化、专用化和精细化, 因此, 氯化接枝聚丙烯 (CGPP) 越来越受到重视^[4]。目前改性的方法有 2 种, 一是先接枝后氯化, 二是先氯化后接枝。聚丙烯改性的主要物质有乙烯及 C_{4~20} 的 α -烯烃改性丙烯共聚物, 不饱和酸或酸酐改性聚丙烯, 例如将相对分子质量 1 万 ~ 10 万, 含有质量分数 1% ~ 10% 的 α -不饱和羧酸或其酸酐的聚丙烯进行氯化, 将此 CGPP 制成的涂料用在硬质 PP 上显示有优良的黏合性、耐水性、耐油性和优良的表面特性。

先氯化后接枝是一种更为方便灵活的改性方法^[5-7]。比如杨启彪和杨自善^[6]采用“架桥剂”的方法,在氯化聚丙烯链上接枝聚甲基丙烯酸,方法是先在氯化聚丙烯上接架桥剂巯基乙酸(TGA),即将氯化聚丙烯(10 g)、巯基乙酸(2 g)、过氧化二特丁基醚(0.5 g)反应得 CPP-g-TGA;另将甲基丙烯酸甲酯(MMA)(9.36 g)、巯基乙醇(0.19 g)与偶氮二异丁腈(0.12 g)在四氢呋喃(20 mL)中聚合得 PMMA-OH;最后将 CPP-g-TGA 和 PMMA-OH 接枝在一起。万敏等^[7]用金属钠与聚乙二醇作用,生成醇钠,再与氯化聚丙烯作用,得到聚乙二醇接枝的氯化聚丙烯。可见,接枝改性研究为氯化聚丙烯的应用开拓了更大的空间。

2 结构与性能

通过对结构和性能的多方面研究,发现 CPP 的性质主要取决于 3 个方面的因素:一是氯化度,即在聚丙烯分子中氢原子被氯取代后,氯在分子中所占的质量分数;二是结晶度,就是氯化聚丙烯的结晶程度;三是相对分子质量。

2.1 氯原子的取代位置

李伟生等^[8]用核磁共振(C^{13} -NMR)研究了一系列氯化无规聚丙烯,结果表明,在 0~52.84% 的氯化度范围内,主要为单氯取代,二氯取代很少,其中伯、仲、叔 3 种氢的相对氯化活性为 $R-(CH) > R-(CH_2) > R-(CH_3)$,并且氯化反应比较均匀地发生在无规聚丙烯分子链上。等规聚丙烯的结构与性能的关系也有人作过研究^[1,9],其氯化活性顺序依次为 $R-(CH_2) > R-(CH) > R-(CH_3)$,这表明等规聚丙烯的氯化活性除与键能有关外,还与大分子链的构型有关,这可能是在等规聚丙烯分子链中,由于 $-CH_3$ 的规整排列削弱了 $-CH-$ 中氢的反应活性,提高了一 CH_2 中氢的活性。

2.2 热行为

含氯聚合物在加工和使用过程中,容易脱除氯化氢气体,这会直接影响到材料的性质和使用性能,因此研究氯化聚丙烯的热行为备受关注。当温度低于 100℃ 时,随着氯化度的增加,CPP 的熔点(软化点)急剧下降,这是由于其结晶度因氯原子的引入而下降的结果。在氯化度为 30% 时,熔点最低;此后,随着氯化度的增加,其熔点又急剧升高,这是由于无定形 CPP 的熔点随分子中氯原子增多而增加的结果。当 CPP 在 100~238℃ 热降解时,CPP 发生脱氯化氢过程是按离子型机理进行,超过 250℃ 还会发生聚合物主链的 C-C 断裂。

朱诚身等^[10-11]用热重(TG)、导数热重(DTG)、差示扫描量热(DSC)等方法研究低氯化聚丙烯的热降解时,发现在空气、氮气气流中性升温时,随含氯量的增加,主链脱氯化氢的失重率增大,而主链的降解失重率减少;同时,他们还结合反应热效应讨论了反应的机理。

2.3 溶解性

氯化聚丙烯通常以溶液的形式进行使用,因此氯化聚丙烯的相对溶解度是一个重要的参数。通常氯化聚丙烯不溶于极性溶剂中,可溶于芳烃、氯代烃和脂肪烃等溶剂中,但极性溶剂如酮、酯也能够作为溶解性好的溶剂的稀释剂。但针对具体 CPP 产品,在相同氯化度和相对分子质量的条件下,均相反应(溶液法)制得的氯化聚丙烯要比非均相反应所得产品有更好的溶解性能。范忠雷等^[12]曾对氯化度 30% 的氯化聚丙烯的溶解性能进行了系统的测定,并用三维溶解度参数处理所得结果,给出了此 CPP 的溶解区域图。另外,氯化聚丙烯的凝胶行为与其溶解度密切相关,取决于 CPP 的结构,并且也与温度有很大关系,存在氯化度越低,其凝胶温度就越高的现象。

2.4 与其他树脂的相容性

在进行氯化聚丙烯的结构和性能研究时,发现相对分子质量和氯化度对 CPP 和其他树脂的相容性有显著影响。Clemens 等^[13]指出,当氯化聚丙烯的氯质量分数为 20%,相对分子质量为 1.5 万时,与大多数树脂不相容,只宜作为底漆使用,但当氯质量分数为 30% 时,与一些树脂具有一定的相容性,把它与这些树脂混合,得到的混合物与聚丙烯基材有很好的附着力。因此适宜制成底面合一漆。但若将氯化度 30% 的氯化聚丙烯作为底漆,效果并不好,因为底漆与面漆有一定相容性,底漆会被面漆溶解,出现咬底现象,并且还会使底漆在聚丙烯界面上的浓度降低,附着力下降,徒然增加涂漆工艺的复杂性。Fan 等^[14]用稀溶液黏度法研究了氯化度 30%,重均相对分子质量 18 万左右的氯化聚丙烯与醇酸树脂的复配物的相容性,发现在 CPP 与醇酸树脂的质量比大于 1 时,二者是相容的,质量比小于 1 时二者是不相容的。另外的研究工作也表明 CPP 的相对分子质量和氯化度是影响相容性的重要因素。

3 附着机理

氯化聚丙烯之所以得到重视和发展,关键在于它和聚烯烃表面有良好的附着力^[13,15-20]。关于氯化聚丙烯附着力机理的研究很多,主要有色散、结晶

性、扩散、分子缠结等理论,但从其发展过程看,大体可分为 3 个阶段。

早期的研究以 Aoki^[15]的工作为代表。文献指出,氯化聚丙烯对聚丙烯的高粘结能力,主要来自其自身所具有的结晶性,而 CPP 链的规整度和氯化度是影响这种结晶性的主要因素。采用 X 射线研究 CPP 与聚丙烯薄膜黏合时,发现 CPP 在烘烤过程中晶体会在等规聚丙烯的晶体上外延生长,成为一体,分析认为是 CPP 的单位晶体尺寸与等规聚丙烯的晶体尺寸相近引起的。

中期的工作以 Clemens 等^[13]的工作为代表。作者用化学分析用电子能谱(ESCA)、飞行时间次级离子质谱(ToFSIMS)和透射电子显微镜(TEM)等表面测试方法测定了氯、氧、氮等元素在面漆层、底漆层和基材间的分布情况,研究了 CPP 在聚丙烯和热塑性聚烯烃上的附着机理。研究认为,氯化聚丙烯通过在基材上形成良好的表面湿润,与底材键合,或是通过充分的色散作用和晶格堆积与底材相互作用,然后再与极性较高的面漆混合或键合。在施工条件下,氯化聚丙烯并未深度渗入聚烯烃底材中。

近期的工作^[16-20]则是大量的实验测定,认为氯化聚丙烯在聚烯烃基材上的附着是氯化聚丙烯向基材内部扩散,造成 2 种高聚物分子相互缠绕,形成附着层。为了考察这个附着层的厚度,人们使用 X 光电子能谱、透射电镜和 Ramman 光谱等仪器测定了氯化聚丙烯和基材界面之间的组成分布情况。Tang^[16]用扫描电镜、透射电镜对氯化聚丙烯和汽车用热塑性聚烯烃(TPO)基材之间的界面结构和形变进行了表征,结果显示基材的橡胶相和 CPP 可以相互扩散,扩散的厚度约为 200 nm。Mirabella 和 Ndi-ba^[17]在热力学和扩散动力学基础上建立了 CPP 与聚烯烃基材的扩散模型,用此模型预测的界面厚度是:热塑性聚烯烃/氯化聚烯烃(TPO/CPO)界面厚度最小是 11 nm,最大是 400 nm。同时文献也给出了透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)、X 光扫描透射显微镜(STXM)的表征结果,实测厚度为 340 nm ± 80 nm,与理论分析符合。Prater 等^[18]把负载有荧光分子的 CPP 涂在 TPO 基材表面,在 121 °C 烘烤 30 min,发现含有荧光分子的 CPO 涂膜层从 5 μm 变成了 15 μm。Morris 等^[19-20]在实验中也发现了类似的现象。

4 应用

4.1 胶粘剂

黄世强和杨自善^[21]在自由基引发剂的作用下,

对氯化聚丙烯进行溶液自由基接枝共聚,分别合成了氯化聚丙烯-聚甲基硅氧烷-丙烯酸丁酯三元共聚胶粘剂。实验表明这种胶粘剂对聚烯烃基材有良好的粘接性能。邹丽霞和曾兰萍^[22-23]也报道了氯化聚丙烯与丙烯腈及苯乙烯基二氧基硅烷接枝共聚制备胶粘剂和氯化聚丙烯-丙烯腈-丙烯酸苯酰氧甲基乙酯三元胶的方法,该胶粘剂不仅对聚丙烯材料有优良粘接性,对钢、铝等材料也有十分理想的粘接效果,且两者粘接聚丙烯的最大剪切强度都达到了 5.0 MPa 以上。2000 年,黄光佛等^[24]也报道了用有机硅改性氯化聚丙烯制备聚丙烯用胶粘剂的实验方法。

4.2 聚烯烃塑料用涂料

随着聚烯烃塑料的广泛应用,氯化聚丙烯作为涂料的附着力促进剂或涂料树脂广泛用于汽车工业中。前述 Clemens 等^[13]的工作就是针对涂料进行的。Tang^[16]在研究氯化聚丙烯和汽车用热塑性聚烯烃基材间的界面结构时,发现提高烘烤温度和减少相对分子质量可提高氯化聚丙烯的扩散厚度,改善涂层对 TPO 基材附着力。郭志光等^[25]研究了以氯化聚丙烯和热塑性丙烯酸树脂为主要原料并添加附着力促进剂的聚丙烯专用涂料。

4.3 相容性助剂

氯化聚丙烯是聚丙烯的氯化产品,自身结构使其与聚烯烃树脂具有良好的相容性;分子中引入的氯又使其具有一定的极性,使其与极性树脂也具有一定的相容性。潘炯玺等^[26]考察了普通氯化聚乙烯(CPE)、高氯化聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯及复合氯化聚丙烯(CPP)等相容剂对丁腈橡胶/聚丙烯共混体系性能的影响。试验结果表明, CPP 是此共混体系的理想相容剂,其最佳用量与丁腈橡胶/聚丙烯的质量比为 6:100 时,共混体系具有优良的热塑性。Peng 等^[27]研究了 CPP 作为刚性粒子、CPE 作为弹性体改性聚氯乙烯(PVC)对共混体系机械性能的影响。试验结果表明, CPP 可以增韧 PVC,提高复合材料的耐冲击性能和加工性能,当 CPP 与 CPE 质量比为 6:1 时,复合材料的性能最佳。此外,为扩展 CPP 的应用领域并延长其使用寿命,人们采用共混、填充等手段改性氯化聚丙烯。

4.4 其他应用

氯化聚丙烯在其他方面也得到了应用。江建明^[28]用溶液法将三氯化铁均匀分散在氯化聚丙烯溶液中,干法成膜,再与吡咯单体进行气-固相反应,在聚合物薄膜原位生成导电吡咯,然后水洗干燥可制得氯化聚丙烯-聚吡咯高电导率的导电膜。万

敏等^[7]以氯化聚丙烯与聚乙二醇为原料,在金属钠作用下,合成了以氯化聚丙烯为主链、聚乙二醇为支链的梳形两亲性高聚物。研究表明:两亲性高聚物的吸水性能随着聚乙二醇含量的增加而增强,水在其表面的接触角随着聚乙二醇含量的增加而减小,它的乳液分散性能与其浓度及支链聚乙二醇相对分子质量有关。该方法在疏水性主链上接枝亲水性的链节,拓宽了高聚物的使用范围。

5 结语

总的来说,我国氯化聚丙烯产业和世界先进水平相比还有一定差距。从生产工艺上看,采用环保型水相悬浮法代替传统的溶液法已是迫在眉睫。从基础研究看,国外在合成和表征、附着机理、微观结构与性能等领域取得了很大的进展,为氯化聚丙烯的合成、材料改性和应用提供了必要的基础。而国内这方面的研究则比较薄弱,这也限制了我国氯化聚丙烯产业的发展。从应用角度看,氯化聚丙烯的功能化和系列化产品日益受到许多著名公司的关注。相比之下,我国的氯化聚丙烯产品主要用于油墨联结料,产品种类单一,附加值低,因此开展产品功能化研究也是一条带动我国氯化聚丙烯工业走上快速发展的必由之路。

参考文献

- [1] 李军.[J].现代化工,1996,16(6):20-23.
- [2] 葛发祥.[J].安徽化工,1993,(2):5-12.
- [3] 路胜利,叶胜荣,杨慕杰.[J].科技通报,2002,18(5):402-408.
- [4] 何勇,刘海龙,刘晖.[J].中国氯碱,2003,(12):16-18.

(上接第11页)

4 结语

(1)煤气化是煤化工的龙头和基础。氧气气化取代空气气化,利用粉煤代替块煤,气流床和流化床代替固定床是煤气化工艺未来发展的必然趋势。既要重视 Shell 等国外先进气化工工艺的引进、消化、吸收,也要重视具有我国自主知识产权的灰熔聚、多喷嘴对置水煤浆气化等国内开发的先进煤气化技术的工业化推广。

(2)甲醇燃料代替汽油对保障国家能源安全及经济可持续发展具有重大意义,前景良好。中国的甲醇工业必须发展“大甲醇”观念,新建装置除尽可能采用先进技术外,一定要有规模效应。同时对目前出现的甲醇“过热”,相关部门应组织专家进行讨论,正确引导,防止一哄而上,又一哄而下。

(3)调整焦炉结构,控制焦炭总量,加强焦化企

- [5] 赵兴顺,张军华,郑朝晖,等.[J].功能高分子学报,2003,16(1):77-80.
- [6] 杨启彪,杨自善.[J].高分子材料科学与工程,1994,(2):30-33.
- [7] 万敏,张良均,童省毅.[J].武汉化工学院学报,1998,20(3):1-4.
- [8] 李伟生,施良和,沈德言.[J].高分子学报,1989,(3):291-297.
- [9] Park I H, Jung J C.[J].Polym(Polymer, Korea),1986,10(1):52-66.
- [10] 朱诚身,张宜红,陈建勋,等.[J].高分子材料科学与工程,1997,13(1):75-78.
- [11] 张宜红,朱诚身,王经武,等.[J].高分子材料科学与工程,1995,11(6):86-89.
- [12] 范忠雷,刘大壮.[J].中国胶粘剂,2003,12(3):10-13.
- [13] Clemens R J, Batts G N, Lawniczak J E, et al.[J].Progress in Organic Coatings,1994,24(1-4):43-54.
- [14] Fan Z L, Liu D Z, Wang J J.[J].Physics and Chemistry of Liquids,2003,41(4):391-397.
- [15] Aoki Y.[J].Journal of Polymer Science Part C,1968,23:855-864.
- [16] Tang H.[J].Journal of Materials Science,2002,37(22):4783-4791.
- [17] Mirabella F M, Ndiba D.[J].Polymer Engineering and Science,2000,40(9):2000-2006.
- [18] Prater T J, Kaberline S L, Holubka J W, et al.[J].Journal of Coatings Technology,1996,68:83-91.
- [19] Morris H R, Turner J F, Munro B, et al.[J].Langmuir,1999,15(8):2961-2972.
- [20] Morris H R, Munro B, Rytz R, et al.[J].Langmuir,1998,14(9):2426-2434.
- [21] 黄世强,杨自善.[J].塑料工业,1990,(3):28-30.
- [22] 邹丽霞.[J].华东地质学院学报,1997,20(4):380-383.
- [23] 邹丽霞,曾兰萍.[J].山东化工,1998,(6):18-19.
- [24] 黄光佛,孙争光,李盛彪,等.[J].胶体与聚合物,2000,(3):40-42.
- [25] 郭志光,顾卡丽,李健,等.[J].现代涂料与涂装,2003,(3):10-12.
- [26] 潘炯玺,刘拥政,黄兆阁,等.[J].橡胶工业,1997,44(6):327-332.
- [27] Peng J, Wei G S, Zhang Y D.[J].Journal of Applied Polymer Science,2003,88(10):2478-2483.
- [28] 江建明.[J].合成纤维,1996,25(4):14-18. ■

业的环保治理是中国焦化工业面临的一系列任务。国外许多先进的焦化技术,如干熄焦、煤调湿等在国内已基本具备推广的条件,应加强这方面的工作。

参考文献

- [1] 卢正滔.[J].化肥工业,2001,28(6):5-8.
- [2] 唐宏青.[J].煤化工,2004,32(1):1-3.
- [3] 吴枫,阎承信.[J].大氮肥,2002,25(5):313-316.
- [4] 黄成介,房倚天,王洋.[J].燃料化学学报,2002,30(5):18-21.
- [5] 贺永德.[J].煤化工,2003,31(6):13-16.
- [6] 谭可荣,韩文,于广锁.[J].煤炭转化,2001,24(1):36-38.
- [7] 任照彬,宋甜甜,路文学.[J].化工科技市场,2004,(3):18-20.
- [8] 李大尚.[J].煤化工,2004,32(1):4-7.
- [9] 郑承献.[A].2004年全国甲醇及下游产品生产、技术、市场及发展研讨会论文集[C].昆明,2004年4月17-19日.45-50.
- [10] 方德巍,房鼎业.[J].煤化工,2004,32(2):6-9.
- [11] 李好管.[J].煤化工,2002,30(2):1-5.
- [12] 张星原.[J].煤化工,2004,32(1):8-11.
- [13] 郑文华.[J].燃料与化工,2002,33(1):1-4. ■