



聚合物共混

I. 聚合物共混物的制备方法

姜胶东

(北京服装学院纤维材料工程系, 北京, 100029)

摘要 本讲主要介绍聚合物共混物的制备方法, 其中包括熔融共混、溶液共混、胶乳共混、冷冻干燥共混、接枝共聚共混、互穿聚合物网络、就地反应型共混、分子共混等。

关键词 聚合物共混物, 相容剂, 聚合物合金

随着现代科学技术的发展, 人们对高分子材料性能的要求日趋多样化, 单一的均聚物和共聚物往往难以满足各种不同的要求。为了获得具有某种特殊性能或具有良好综合性能的高分子材料, 可以采取如下3种方法: 研制新的单体并使之聚合; 制备聚合物基复合材料; 制备聚合物共混物。

聚合物共混物(polymer blends)是两种或多种聚合物的共混物。在聚合物共混物中, 高分子之间无主价键作用, 只有次价键作用。

当今, 聚合物共混技术已发展成为对现有聚合物进行改性或制备具有崭新性能的高分子材料的重要手段。仅大规模生产的聚合物共混物品种就已超过数十种^[2], 在一些工业发达国家, 聚合物共混物的年产量每年递增15%以上^[3]。

1968年, L. Bohn^[4]发表了关于聚合物共混物的综述文章, 20多年来, 聚合物共混理论有了很大发展, 出版了不少专著和论文集^[1, 5~16]。有关聚合物共混的理论和技術已成为高分子科学的重要组成部分。本讲座将分几个部分介绍聚合物共混技术的基本原理和最新进展, 本文主要论述聚合物共混物的制备方法。

根据高分子材料的化学结构和组成, 可以将其分为4类, 即均聚物、共聚物、聚合物共混物和高分子复合材料(详见表1-1)。根据制备方法的不同, 可以将聚合物共混物分为3类, 即物理共混物、化学共混物和分子复合高分子材料。为了精简篇幅, 对各种共混方法只作简单介绍。

1 熔融共混(melt blending)

这是生产聚合物共混物时最常用的一种共混方法。此法是将两种(或多种)聚合物(一般是粒料)经初步混合后, 送入共混设备中, 例如单螺杆(或双螺杆)挤出机, 加热到聚合物的流动温度以上(对于结晶聚合物, 则加热至熔点以上), 在剪切力作用下进行共混, 得到精细分散、均匀混合的聚合物共混体熔体, 然后冷却、造粒或者直接成型, 例如纺丝或模塑。此种共混方法的优点是: 温度高, 聚合物分子热运动能大, 分子间扩散和对流激烈, 加之强剪切作用, 因此, 分散和混合效果较好; 操作简单迅速, 而且可以采用原有的聚合物加工设备。熔融共混法的缺点是: 共混温度接近聚合物的分解温度, 容易发生热降解及热氧化降解; 当两种聚合物的熔点(或粘流温度)相差较大时, 或两种聚合物熔体粘度相差较大时, 均不易获得理想的共混物。

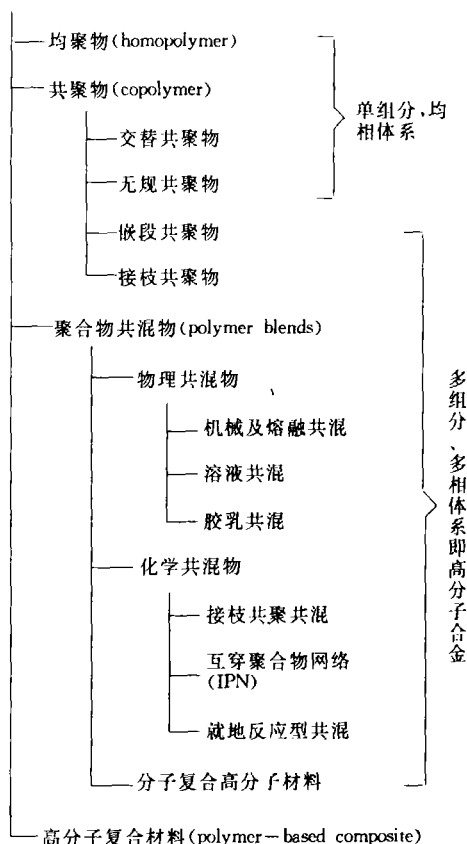


姜胶东 男, 54岁, 北京服装学院纤维材料工程系副教授。1963年毕业于南开大学化学系高分子专业, 自1963年8月至今一直在北京化纤学院任教(1987年改名为北京服装学院), 曾讲授“高分子化学”、“高分子物理”、“聚合物近代测试方法”、“聚合物共混原理”

等课程, 编写“高分子物理学”教材, 并从事有关聚酯纤维及高分子材料结构性能方面的研究, 发表论文10余篇。

表 1-1 高分子材料的分类

高分子材料 (polymer-based material)



2 溶液共混 (solution blending)

此种共混法是将两种聚合物溶于一种共同溶剂,制成均匀的溶液,溶液浓度一般为 5%~15%,然后将溶液倒在玻璃板上,使溶剂蒸发,最后得到的聚合物共混物薄膜可以直接用于分析测试,因此在实验室中常用此种共混方法。但是,作为工业化生产,由于需要增加溶剂回收等工序,显然是不利的。然而,如果聚合物共混物是在溶液状态下使用,例如油漆、涂料、粘合剂等,则采用此种共混方法是有利的。溶液共混法的优点是:简单,共混温度低,不会发生聚合物降解,只需少量试样即可共混,而且所得共混物膜可直接用于热分析、红外光谱、电子显微镜以及动态力学分析等的试样。

溶液共混法也存在若干问题。首先,并非所有聚合物都能找到合适的溶剂,例如芳香聚酯和芳香聚酰胺只能溶于浓硫酸等强酸;其次,溶剂的性质、溶液浓度以及溶剂的蒸发过程都可能影响最终共混物的相形态。例如两种相容的聚合物当用一种共同的溶剂浇铸成膜时,未必得到均相混合物,如图 1-1(a)所示三元相图中可能存在两相区,如果溶剂的蒸发过程沿 AB 线进行,中间经过两相区,尽管随着溶剂的进一步除去,其组成会离开两相区,但因体系粘度过高,最终得到的仍可能是两相形态。图 1-1(b)是一种更常见情况,即两种不相容聚合物在一种共同的溶剂中可以生成均相体系,当沿 CD 线除去溶剂成膜时,由于溶剂的性质和除去溶剂的动力学过程不同,最终得到的聚合物共混物膜可能呈现两相连续、单相连续或层状交替等 3 种不同的相分离形态。

为了避免在除去溶剂过程中形成浓度梯度和温度梯度,最好浇铸成较薄的膜,而且应当缓慢除去溶剂。若想得到厚度十分均匀的膜,可以将溶液浇铸在水银面上成膜。此外,若溶液共混的目的只是为了使两种聚合物混合,则可以采用加热或抽真空方法,以便使溶剂快速除去,或将溶液倒入沉淀剂中,使共混物沉淀出来。

为了实现精细分散和均匀混合,在熔融共混时应注意以下几点:

如果两种聚合物是完全不相容的,在共混过程中很难达到精细分散和均匀混合,为此可考虑添加第三组分,即相容剂;

两种聚合物在共混温度和所用的切变速度下,应具有相近的粘弹性;

根据物料特征(如熔体粘度、共混比例、相容程度等)合理选择共混设备,如是否选用双螺杆挤出机及是否增加静态混合器、动态混合器等;

延长共混时间或增加共混操作次数,在一定范围内虽然可以提高分散程度和混合均匀性,但是应考虑聚合物可能发生过度降解并由此而导致共混物性能变劣。

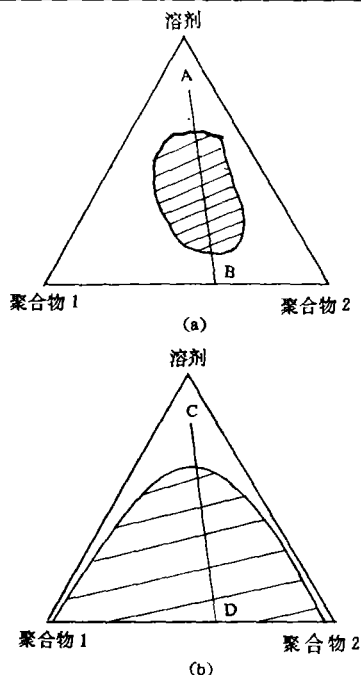


图 1-1 聚合物 1/聚合物 2/溶剂体系相图
(a)两种相容聚合物加溶剂导致相分离；(b)两种不相容的聚合物；AB及CD线为溶剂蒸发途径

3 胶乳共混(latex blending)

如果聚合物共混物是以胶乳(乳液)状态使用,采用此种共混法是最适宜的,即将两种聚合物的乳液直接混合,前提是两种乳液的乳化剂类型应当相同,以免在共混时发生凝聚。

4 冷冻干燥法(freeze drying)

此种共混方法是将两种聚合物与一种共溶剂组成的溶液滴加到液氮中,使溶剂迅速冻结为固态。由于冻结过程很快,聚合物来不及发生凝聚作用而被无规地冻结在固态的溶剂中。然后,通过升华作用可以干净地除去溶剂。由于共混物始终处于固态,在溶剂升华过程中不会发生凝聚作用,因此,只要在冻结之前溶液是单相的,最终所得共混物的结构将基本上与溶剂性质无关。但是,这种共混方法只能采用较稀的溶液,而且溶液量不能太大,以保证迅速冻结。因此,这种方法只适用于少量试样的共混。

5 接枝共聚共混(graft copolymerization blending)

这是一种化学共混法,它是先将一种聚合物溶解在另一种(或两种)单体中,然后加入引发剂使其聚合,在聚合过程中同时发生接枝共聚反应,生成少量接枝共聚物。以ABS为例,其共混过程可简单表示为:

聚丁二烯(PBD, polymer 1)
↓
溶解于苯乙烯(S)和丙烯腈(AN)中,
引发剂
↓
加热搅拌 S 与 AN 发生共聚及接枝反应
↓
PBD/SAN/PBD-g-SAN(ABS 工程塑料)

其中 PBD-g-SAN 作为相容剂分布在 PBD 和 SAN 的相界面(关于“相容剂”作用将在下讲详述),对提供 ABS 力学性能有重要作用。

6 互相贯穿聚合物网络(IPN)

互相贯穿聚合物网络(interpenetrating polymer networks)简称 IPN,是 1960 年 L. H.

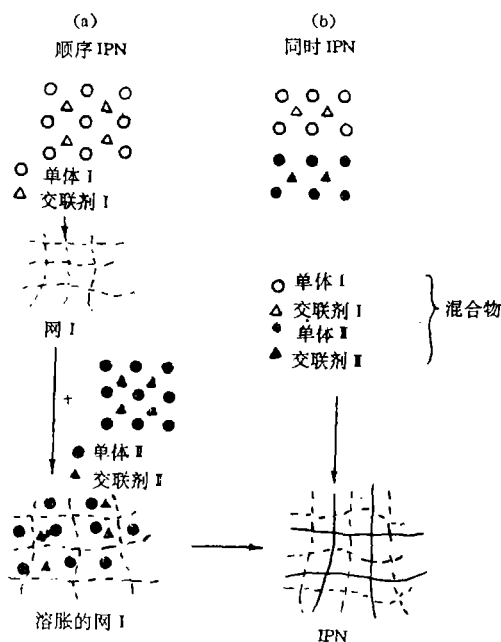


图 1-2 IPN 合成方法示意图

Sperling^[17]首先提出的一种制备聚合物共混物新方法。IPN 是两种聚合物以网络的形式混合,虽然两种网之间并无化学键交联,但是却无法使它们分开,因为 IPN 是不溶不熔的。

根据 IPN 的合成方法,可以分为同时 IPN 和顺序 IPN 两种。前者是两种网同时生成,后者是两种网是顺序依次生成(如图 1-2 所示),由于在 IPN 生成时发生交联反应,两个网紧密贯穿相互缠结。因此 IPN 不会像一般的聚合物共混物那样发生明显的相分离。多数 IPN 具有两相连续形态。

7 就地反应型共混

(in situ reactive blending)

这种共混方法是使两种聚合物在熔融共混过程中发生适量的相互反应,生成接枝或嵌段共聚物,从而改善两种聚合物的相容性和共混效果。由于起相容剂作用的共聚物是在熔融共混过程中就地产生的,便称为就地反应型共混。例如,当用乙丙橡胶(EPR)与尼龙 6 共混时,若添加少量马来酸酐(MA)和自由基型引发剂,则在共混时由于链转移反应使 EPR 分子上引入少量 MA,并发生如图 1-3 所示反应:

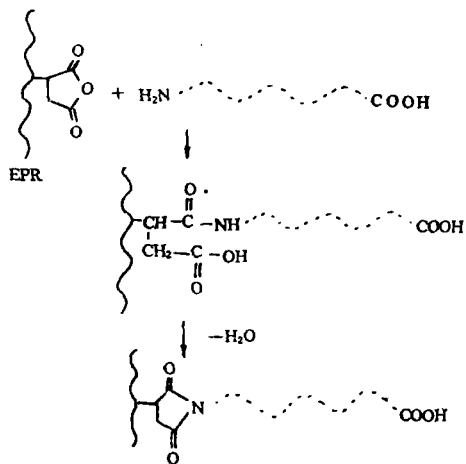


图 1-3 EPR-g-MA 与尼龙 6 在共混中的反应

即通过 MA 使 EPR 和尼龙 6 之间发生反应,生成少量乙丙橡胶接枝尼龙 6(EPR-g-尼龙 6)并

作为相容剂。

图 1-4(a)、图 1-4(b)分别为 PP/尼龙 6 (50/50)和添加少量 MA 后熔融共混物断裂表面的扫描电镜照片。可以看出,前者分散相粒子尺寸大,两相界面粘着差;后者分散相粒子尺寸很小,无明显的相界面,说明两相间粘着力增强。

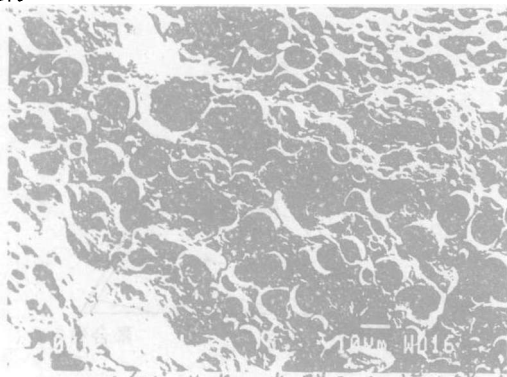


图 1-4(a) 聚丙烯/尼龙 6 断裂表面扫描电镜照片
(无相容剂)

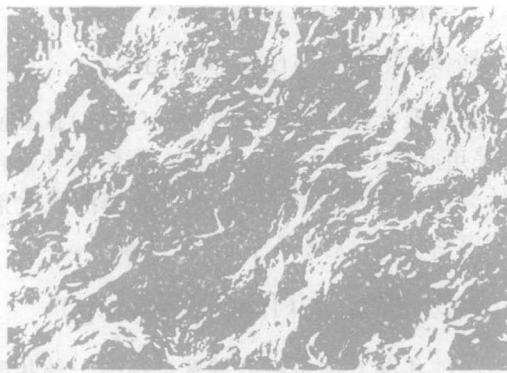


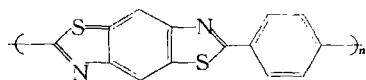
图 1-4(b) 聚丙烯/尼龙 6 断裂表面扫描电镜照片
(含 3% PP-g-MA)

8 分子共混技术(molecular blending)

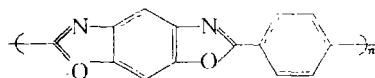
此种共混技术始于 1975 年,但是 80 年代才真正开始研究。这是一种用刚性棒状高分子与韧性热塑性聚合物在分子水平上复合的技术,因此又称为“分子复合”或“就地复合”。这种共混技术是受了纤维增强高分子复合材料的启发,因为这种材料的增强效果与纤维自身的长径成正比,若能实现在分子水平上的复合,由

于刚性棒状高分子的长径比远大于增强纤维,因而可以大大提高材料的力学性能。目前,这种共混技术已用来制备工程塑料、高性能纤维、复合增强树脂等^[18,19]。

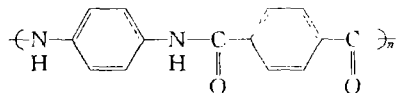
作为分子复合用的刚性棒状高分子多为芳杂环类,例如:



聚对苯基苯并噻唑(PBPT)



聚对苯基苯并恶唑(PBO)



聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)

被增强的树脂可以是聚酰胺(如尼龙6)、聚苯醚、聚酰亚胺、聚砜等。由于上述棒状高分子是溶致性液晶高分子(SLCP),因此只能采用溶液共混方法。例如:可以采用于喷湿纺技术,将共混物稀溶液喷入凝固浴中,凝固后加热脱溶剂固化。关键是在各加工成型阶段如何防止发生相分离和棒状分子间的凝聚。

也可以用热致性液晶高分子(TLCP)与热塑性高分子进行分子共混。由于TLCP在熔体状态受外力作用时易发生取向并生成液晶相,使熔体粘度降低,有利于加工成型。TLCP以原纤状存在,因而可以更有效地增强基体树脂。共混可以在螺杆挤出机中进行。常用的TLCP为聚芳酯或聚酯酰胺,如:由对羟基苯甲酸(HBA)、2,6-羟基萘甲酸(HNA)与PET共聚

酯,以及(HNA)、对苯二甲酸(TPA)与4'-羟基乙酰替苯胺共聚的聚酯酰胺,美国 Celanese 公司生产,商品名为 Vectra。

9 参考文献

- 1 Paul D R, Newman S. Polymer blends. New York: Academic Pr. 1978
- 2 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性原理及工艺. 北京:轻工业出版社,1984
- 3 Utracki L A, Weiss R A. Multiphase polymer: blends and ionomers. Washington: American Chemical Society. 1989
- 4 Bohn L. Rubber Chem. Technol, 1968, 41:495
- 5 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer-polymer miscibility. New York: Academic Pr. 1979
- 6 Mamson J A, Sperling L H. Polymer blends and composite. New York: Plenum Pr. 1976
- 7 Sperling L H. Recent advances in polymer blends, grafts and blocks. New York: Plenum Pr. 1974
- 8 Platzner N A J. Multicomponent polymer systems. Washington: American Chemical Society. 1971
- 9 Paul D R, Sperling L H. Multicomponent polymer materials. Washington: American Chemical Society. 1986
- 10 Klampner D, Frisch K C. Polymer alloys. New York: Plenum Pr. 1983
- 11 Walsh D J, Higgins J S, Maconnachie A. Polymer blends and mixtures. Washington: Mitinus Nijhoff Publishers. 1985
- 12 Ottenbrite R M, Utracki L A, Inoue T. Current topics in polymer science. New York: Hanser Publishers. 1987
- 13 Solc K. Polymer compatibility and incompatibility: principles and practice. New York: Harwood Academic Publishers. 1982
- 14 井上 隆,市原祥次. ポリマ-アロイ. 东京:共立出版,1988
- 15 秋山三郎,井上 隆,西敏夫. ポリマ-ブレンド. C M C 出版,1979
- 16 日本高分子学会. ポリマ-アロイ. 东京:东京化学同人,1981
- 17 Sperling L H. Interpenetrating polymer networks and related materials. New York: Plenum Pr. 1981
- 18 横田力勇. 机能材料. 1988,10
- 19 Schaefer D W, Mark J E. Polymer based molecular composites. Pennsylvania: Materials Research Society Pittsburgh, 1990

Preparation Methods of Polymer Blends

Jiang Jiaodong

(Department of Fiber Material, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Summary The preparation methods of polymer blends, which consist of melt blending, solution blending, latex blending, freeze dry blending, graft copolymerization blending, interpenetrating polymer networks, in situ reactive blending, molecular blending etc., are presented in this chapter.

Key words Polymer blends, Compatibilizer, Polymer alloy