

高分子材料的应力诱导反应

徐 僖

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065;
上海交通大学高分子材料研究所, 上海 200240)

摘要: 本文是作者所在科学研究群体借助超声波、高速搅拌、微波和研磨应力诱导反应制备一些难以用一般方法合成的嵌段/接枝共聚物和高分子纳米材料, 探索高分子材料高性能化高效途径等方面研究工作简介。

关键词: 超声波; 高速搅拌; 微波; 研磨; 应力诱导反应; 高分子材料流变行为; 形态结构; 高分子纳米材料

1 超声波(Ultrasonic Wave)应力诱导反应

高分子溶液在超声波辐照作用下由于空化作用产生的强烈的瞬时高温、高压冲击波可导致聚合物分子链断裂, 形成大分子自由基。产生的大分子自由基可以再复合, 或作为引发剂引发单体的聚合或与其它自由基偶合生成线型、支链、交联或共聚物。我们研究了辐照强度、反应温度、聚合物浓度对不同聚合物断链反应和共聚反应的影响, 通过超声辐照从聚合物-聚合物或聚合物-单体合成了以下嵌段/接枝共聚物:

PEO-AN	PEO-HMA	PEO-NaMAA	PAM-PEO	HEC-PEO	PVAc-PEO
PVAc-HPAM	HPAM-AN	MC-AN	PVA-AN	PVA-MA-PEGA	HEC-AOP-AM
HEC-AOP-OA	HEC-AOP-St	CMC-AEO	CMC-AEO-AM	CMC-AEO-St	PB-AA

(PEO: poly(ethylene oxide), AN: acrylonitrile, HMA: hexyl methacrylate, PAM: polyacrylamide, HEC: hydroxyethyl cellulose, PVAc: poly(vinyl acetate), HPAM: partially hydrolyzed polyacrylamide, MC: methyl cellulose, PVA: poly(vinyl alcohol), MA: methacrylic acid, PEGA: poly(ethylene glycol), AOP: octyphenoxy poly(ethylene glycol) acrylate, OA: octylacrylate, St: Styrene, CMC: carboxymethyl cellulose, AEO: dodecyloxy poly(ethylene glycol) acrylate, PB: polybutadiene, AA: acrylic acid)

以上共聚物中有些是难以从其单体合成的, 可用作不相容聚合物的增容剂, 油、气田勘探开发化学品和金属冷加工润滑剂等。通过超声辐照合成的聚乙烯醇-丙烯腈(PVA-AN)嵌段/接枝共聚物兼具聚乙烯醇棉型吸湿性和聚丙烯腈毛型良好染色性; 通过调节超声波功率、辐照时间、PVA/AN 配比等, 可制得强度高、染色性好、吸湿性和穿着性均好的棉毛型纤维。

羟甲基纤维素(CMC)和部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)是油田勘探开发常用化学品。油田化学品的主要性能指标是其耐剪切性和抗盐性。经超声辐照的 CMC/HPAM 由于在辐照过程中有嵌段/接枝共聚物生成, 相容性得到改善, 耐剪切性和抗盐性明显得到提高。

2 高速搅拌(High Speed Stirring)应力诱导反应

我们研究了聚环氧乙烷/聚丙烯酰胺(PEO/PAM)体系在高速搅拌下力化学降解和共聚合反应以及高速搅拌对 PEO/PAM 的增容作用。PEO/PAM 水溶液在转速 20000r/min, 20±3℃, N₂ 气保护下搅拌 10 min, PEO 和 PAM 均将断链产生大分子自由基, 通过偶合反应生成能就地增容 PEO/PAM 共混物的 PEO-PAM 嵌

段共聚物,共聚物产率高达 66.6%,使 PEO/PAM 共混体系的断裂强度提高了 18 倍。

3 碾磨(Pan-Milling)应力诱导反应

根据高分子力化学原理,我们设计的磨盘形力化学反应器(Pan-Mill Type Mechanochemical Reactor)产生的挤压、剪切和环向应力对材料具有强大的分散、混合功能,不仅可以粉碎脆性高分子材料,同样可以有效粉碎一般设备难以粉碎的韧性高分子材料,并能诱导引发固相力化学反应,改变被碾磨聚合物的微观形貌和结构。茂金属聚乙烯(Metallocene Catalyzed Polyethylene, mPE)、超高分子量聚乙烯(Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE)和聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)等一些难以加工的聚合物通过碾磨,熔体流动性和制品性能皆获得了改善和增强。

茂金属聚乙烯 经过 20 次(室温,2~3 min)碾磨处理可使 mPE 粘均分子量从 1.38×10^5 降至 1.02×10^5 ,熔体流动指数(230℃,2.16 kg,10 min)从 1.91 提高到 4.16,制品在保持 mPE 制品优异的冲击强度(高于 80 kJ/m^2)的同时,外观质量得到显著改善,断裂强度和杨氏模量亦皆有所提高。

超高分子量聚乙烯 经过 20 次碾磨处理可使其粘均分子量从 2.65×10^6 降至 1.43×10^6 ,熔体流动指数(250℃,21.6 kg,10 min)从零增至 0.11,制品冲击强度保持在 80 kJ/m^2 以上,杨氏模量略有提高,断裂强度变化不大。

聚氯乙烯 PVC 具有不同于一般无定形聚合物的多层次石榴状结构,其加工性与其微观形貌和微观结构有关。经过 2~3 min 碾磨处理,粒径从 $160 \mu\text{m}$ 降至 $3.3 \mu\text{m}$,微晶结构基本消失,粘均分子量从 8.16×10^4 降至 7.24×10^4 ,塑化时间和平衡扭矩分别从 132 s 降至 33 s,22.1 Nm 降至 18.4 Nm,加工性能得到明显改善,制品力学性能亦高于未经碾磨处理的 PVC 试样。

4 高分子纳米材料(Polymer Nanomaterials)的制备

借助超声波(Prepared through Ultrasonic Irradiation) 超声波具有分散、粉碎、活化和引发作用,借助超声波我们合成了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)和聚苯胺纳米粒子。通过超声诱导微乳液聚合制得的 PMMA 的分子量比按常规制得的产品高 3~4 倍。借助超声辐照,还制备了聚丙烯酸丁酯/纳米 SiO_2 、聚甲基丙烯酸丁酯/纳米 Al_2O_3 、导电聚苯胺/纳米 TiO_2 和聚合物/碳纳米管复合材料。

借助微波(Prepared through Microwave) 微波具有分子搅拌效应(Molecular Stirring Effect),能促使极性高分子转动和离子迁移。微波热效应具有三维、瞬时、均一和选择性,借助微波诱导催化效应我们合成了 PMMA 纳米粒子,分子量 4×10^5 ,粒径 45~67 nm。

借助碾磨(Prepared through Pan-Milling) 聚酰胺 6/聚丙烯纳米粒子(PA6/PP Nanoparticles)经过 35 次(室温,30~50 min)碾磨处理,PA6/PP(70/30)混合粉料的平均粒径降至 30~50 nm。由于在碾磨过程中有接枝共聚物生成,就地增容,使 PA6/PP 共混体系的屈服强度和冲击强度从 23.2 MPa 和 4.62 kJ/m^2 分别提高到 29.3 MPa 和 6.34 kJ/m^2 。

PP/Fe 纳米复合材料(PP/Fe Nanocomposite) 经过 25 次(室温,20 min)碾磨处理,可使铁粉(100~150 μm)粒径降至 40~80 nm,用以填充 PP(填充量 10%)可使 PP 的拉伸强度和冲击强度从 35.1 MPa 和 3.02 kJ/m^2 分别提高到 36.7 MPa 和 4.52 kJ/m^2 。

PP/碳纳米管复合材料(PP/Carbon Nanotubes Composite) 经过 20 次碾磨处理,可使 PP/CNTs (3%)的屈服强度、杨氏模量和断裂伸长率分别从 24 MPa, 911 MPa 和 716%提高到 27 MPa, 926 MPa 和 791%。

参与研究人員

李惠林 陈克强 沈 堃 刘启溶 徐 闻 徐 坚 李文端 曹志强
胡星琪 王 琪 孔祥安 刘才林 黄金贵 张晓东 陈 哲 夏和生
李侃社 敖宁建 刘长生 张爱民 包建军 卢灿辉 邹华维 徐 僊

参考文献:

[1] Xu X, Structure Development and Change in Properties of Polymers during Mechanical Degradation Macromol Sym., 1997, 118, 189~194.

- [2] 徐僖, 王琪· CNP ZL 95242817.2, CNP ZL 95111258.9.
- [3] 徐 僖, 陈克强, 刘启溶· CNP ZL 88105885.8.
- [4] Xu X, Wang Q, Kong X G, Zhang X D, Huang J G· Pan Mill Type Equipment Designed for Polymer Stress Reactions; Theoretical Analysis of Structure and Milling Process of Equipment· Plastic, Rubber and Composites, Processing and Applications, 1996, 25(3), 152~158.
- [5] Zou H W, Xu W, Feng Q F, Xu X· Effect of Stress-Induced Reactions on Morphological Structure and Processability of PVC during Pan-Milling· Chin J Polym Sci, 2005, 23(2): 227~234.
- [6] Chen Z, Wang Q· Pan-Milling Mixing - A Novel Approach to Forming Polymer Blends and Controlling Their Morphology· Polym Int, 2001, 50(9): 966~972.
- [7] Xia H S, Wang Q, Li K S, Hu G H· Preparation of Polypropylene/Carbon Nanotube Composite Powder Using a Solid State Mechanochemical Pulverization Process J Appl Polym Sci, 2004, (93)1, 378~386.
- [8] Lu C H, Wang Q· Preparation of Ultrafine Polypropylene/Iron Composite Powders through Pan-Milling J Materials Processing Technology, 2004, 145, 336~344.

Stress-Induced Reactions of Polymers

XU Xi

(The State Key Lab. of Polymer Materials Engineering of China, Polymer Research Institute of Sichuan University Chengdu 610065, China;
Research Institute of Polymer Materials of Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200240, China)

Abstract: A brief survey of work done by the author and author's colleagues on the effect of ultrasonic wave, high speed stirring, microwave and pan-milling on structure and properties of polymer in hopes of gaining an innovations route to enhance the physical and mechanical properties of polymer materials and synthesis some new kind of polymers via polymer stress-induced reactions is given in this paper.

Key words: Stress-induced reactions; Ultrasonic wave; High speed stirring; Microwave; Pan milling; Rheological behavior of polymer material; Morphological structure; Polymer nanomaterial

(上接第 41 页)

Polymerization and Copolymerization of Olefins with High Active Catalysts

WU Qing^{*}, LIN Shang-an

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Researches on polymerization and copolymerization of olefins with Ziegler-Natta catalyst and metallocene catalyst from our laboratory are summarized in this paper. The design for catalyst and effects of the structure of transition metal catalyst and polymerization conditions on homo- and co-polymerizations of ethylene, propylene, 1-butene, butadiene and styrene have been discussed.

Key words: Ziegler-Natta catalyst; Metallocene catalyst; Olefin polymerization; Copolymerization