

用于聚合物共混体系的共聚物增容剂*

周庆业 张邦华 宋谋道 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

提要 在不相容多相聚合物体系中, 共聚物增容剂的存在将对共混物的形态结构及力学性能产生极大的影响, 它们的作用是增强相间粘合力, 减小相表面张力。本文系统论述了共聚物增容剂的分子设计及其分子特性对增容效果的影响, 并分别讨论了反应型及非反应型共聚物增容剂的近期发展。

关键词 共聚物, 增容剂, 相容剂, 反应型增容剂, 非反应型增容剂

几十年来, 人们为获得具有新用途、新特性的材料进行了不懈的努力。经过大力开发新单体以合成高聚物的阶段后, 人们的注意力开始集中到多相聚合物体系, 如嵌段或接枝共聚物、聚合物共混和互贯网络等。近年来, 最引人瞩目的则是用最简单的办法把现有的两种聚合物结合起来, 形成高分子共混体系。但是, 由于大多数聚合物共混时形成不相容体系^[1,2], 即当把两种不同的高聚物通过物理方法混合到一起时, 混合组分将分成两个独立的相, 相间粘合力小, 表面张力大, 致使无法得到良好的力学性能, 因而在一定程度上阻碍了聚合物共混改性的发展。为了使共混体系在某一方面具有良好的性能, 关键是如何控制相态结构及相间粘合力。因此, 随着共混理论及实践的不断发 展, 多相聚合物的表面性质已越来越受到重视。

当两种或多种聚合物共混时, 其界面间的物理或化学作用决定了体系的整个力学行为, 两相间的相互作用越强, 两相间的粘合力就越大, 也就能有效地转移相间应力, 使共混物获得良好的力学性能。因此, 如何改进不相容共混体系的相容性, 目前是一个十分活跃的领域^[3,4]。许多作者从多方面对增容作用及方法进行了研究, 如: 共结晶和交联通常可以达到稳定相态的目的, 酸碱或偶极间的相互作用、氢键和

过渡金属络合等都可以增强共混体系的热力学相容性^[5,6]。但作为最常用也是最重要的方法, 是加入第三组分即使用与均聚物具有相同结构或特殊作用的共聚物作为增容剂^[7~9]来增加共混体系的相容性。而实验^[10,11]和理论^[12,13]都证明了共聚物是最有效的增容剂之一, 其作用是与它们富集于相表面的趋势及单个分子贯穿于相应的相中的能力有关的^[9]。对增容剂的研究目前主要集中在组成、结构、链段尺寸对两相共混体系的形态结构及机械性能的影响上。

国内对增容剂的研究在近几年也有很大发展。70年代末, 徐僖^[14]、许承威^[15]研究了氯化聚乙烯对聚氯乙烯/聚乙烯体系的增容作用; 黄葆同^[16,17]用接枝共聚物为增容剂, 研究了其增容作用; 张邦华^[18]用橡胶作为增容剂, 研究了其对聚氯乙烯/聚乙烯体系的增容, 这些研究都



周庆业 生于1964年。1984年毕业于成都科技大学高分子材料系, 1985年在辽化公司研究院从事阻燃聚酯研究工作, 1988年于成都科技大学纺织工学院获工学硕士学位, 毕业后在天津电冰箱工业公司从事外经外贸工作。1990年至今在南开

大学高分子化学研究所攻读博士学位, 现致力于阴离子共聚及高分子合金的研究。

* 国家自然科学基金资助项目。

极大地促进了我国增容剂研究的发展。

1 增容概念及增容剂的分子设计

共聚物在共混体系中的增容作用,可从下面两个方面考察。首先,聚集在相表面的共聚物分子可以起到“桥”的作用,把两相均聚物连在一起,因而增加了相间粘合力^[19]。其次,共聚物可以减小分散相的平均尺寸,许多电镜结果已证实了这一点^[20]。尽管现在还没有粒子尺寸减小的详细机理,但考虑下面几个因素可以获得大概的信息^[21]:(1)当不相容体系熔融共混时,共聚物减小了相间张力,使分散相粒子变小。如在尼龙与橡胶共混挤出时,Wu^[22]发现分散相的粒子直径正比于表面张力。(2)不相容体系经强迫共混后,分散相随时间延长而凝集,粒子尺寸增大,但共聚物的存在可以减缓这种趋势。(3)当共聚物聚集于相表面时,稳定的分散相可以看作是热力学平衡现象。但这种相容结果是与小分子的热力学相容不同的。Gaylord^[2,23]和Coran^[24]等人,对共混体系的增容作用作了科学的阐述,认为共聚物增容作用是与下列条件相关的:

- (1) 链段结构相同;
- (2) 溶解度参数之差小于0.1;
- (3) 具有能够相互作用的官能团。

从共混热力学也可以得到相似的结论。因为只有链段间相互作用产生负的混合热,或者当溶解度参数相近时,才可能得到相容或部分相容的共混体系^[25]。一种性能良好的增容剂,必须同时与两种均聚物相容,才能起到增容作用。

图1表明了增容剂的基本结构和作用机理,其中A-X-B代表具有A、B两种链段的嵌段或接枝共聚物,A、B、C、D则分别表示不同

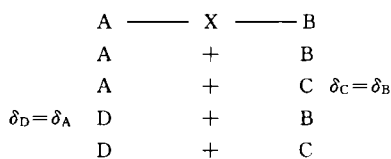


图1 增容剂的基本结构

δ —溶解度参数;+—可形成的共混物组合

的共聚物。毫无疑问,A-X-B将是A/B共混体系的增容剂,即使是结构不同的共聚物,只要A与D或C与B的溶解度参数相同,A-X-B同样可以增容A/C、D/B和D/C共混体系。

AB型嵌段或接枝共聚物的增容效果是与其分子结构密切相关的。不同共聚物在相表面的存在形式示于图2。很明显,由于构象的限制,共聚物结构越简单,它的链段贯穿相应的均聚物越容易。可以预见,嵌段共聚物比接枝共聚

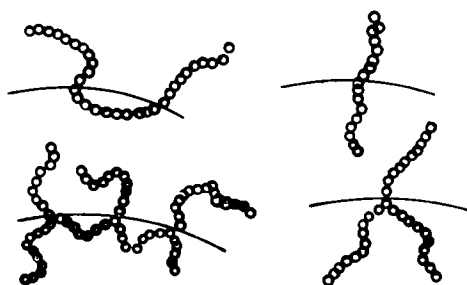


图2 不同类型共聚物作为增容剂示意图

物更有效,而二嵌段共聚物则优于三嵌段共聚物。Riess^[26]和Fayt^[27]已经用实验证明了这一点。Heikens等人^[28]对接枝共聚物与三嵌段和星形共聚物的增容效果作了对比(如表1),发现接枝共聚物比星形和三嵌段共聚物的增容作用

表1 LDPE/PS体系加入6%共聚物后,

$\Delta\sigma_B$ 与 $\Delta\epsilon_B$ 的增加

共聚物结构	20LDPE/80PS		80LDPE/20PS	
	$\Delta\sigma_B, \%$	$\Delta\epsilon_B, \%$	$\Delta\sigma_B, \%$	$\Delta\epsilon_B, \%$
接枝	55	0	75	0
三嵌段	20	0	30	40
星形	20	0	10	130

σ_B —断裂强度; ϵ_B —断裂伸长。

好。相对来说,接枝共聚物的链段受到的限制更少,易于贯穿于相应的均聚物中,同时,其支链受到共混物不同组分的排斥,趋向于聚集在相表面^[29],而三嵌段和星形共聚物的链段受到分子结构的限制,无法有效地增容。许多研究者^[30~32]在这方面进行了深入研究。

二嵌段共聚物与接枝共聚物具有相似的增

容效果,但是由于大多数商品化的嵌段共聚物是由阴离子聚合而成^[33],因此,可以控制并了解共聚物的精确结构。Fayt 等人在这方面作了大量细致的工作。通过丁二烯与苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的阴离子共聚,得到二嵌段共聚物,并将聚丁二烯中的双键加氢还原,形成具有聚乙烯-*b*-聚苯乙烯(PE-*b*-PS)和聚乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PE-*b*-PMMA)结构的共聚物,以此作为增容剂来研究聚乙烯与其他聚合物的共混体系(表2)。在合成 PE-*b*-PS 共聚物时,他用两步阴离子聚合得到了纯 PE-*b*-PS 共聚物,此外,利用丁二烯与苯乙烯竞聚

表2 各种共聚物增容剂

共混体系	共聚物增容剂	文献
PVF/聚烯烃	HPB- <i>b</i> -MMA	[34]
PVF/改性 PPO	PS- <i>b</i> -MMA	[35]
PS/LDPE	HPB- <i>b</i> -PS	[27]
PS/HDPE	HPB- <i>b</i> -PS	[36]
PS/HDPE	HPB- <i>b</i> -PS	[37]

PVF—聚氟乙烯; LDPE—低密度聚乙烯;

HPB—氢化丁二烯; HDPE—高密度聚乙烯;

MMA—甲基丙烯酸甲酯; PPO—聚苯醚。

率的不同,使其在共聚过程中形成一段丁二烯与苯乙烯交替共聚产物,得到所谓渐缩共聚物(Tapered Copolymers)。无论从力学性能还是形态结构上都发现,渐缩型共聚物具有比纯共聚物更好的增容作用。因为纯共聚物在与均聚物共混时,分子聚集于相表面,而链段贯穿于相应的均聚物中,使 PS 与 PE 两相连在一起,起到了一种固定作用。而渐缩共聚物与均聚物共混时,共聚物中的无规共聚段阻碍了增容剂在两相界面上的重排,使得界面间形成一种“溶液”,因此,渐缩共聚物在相间起到了一种“溶剂”的作用,而不只是一种“固定剂”的作用。

影响增容效果的另一重要因素是共聚物分子量。对于可以起到增容作用的极限分子量,目前尚未有统一说法,但一般认为,当共聚物中链段的分子量大于15万时,由于分子间与分子内的链缠结,使链段难以进入到相应的均聚物中去,因而难以起到有效的增容作用^[38,39]。

MaGLio^[8]和 Riess^[40]认为,只有当共聚物链段分子量大于或等于相应的均聚物分子量时,共聚物才能有较好的增容作用。

Riess^[40]详细地研究了 PS/PI/COPSI 三元共混体系,并绘制了相图(图3)。

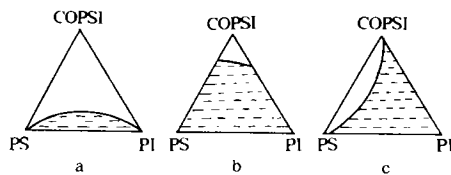


图3 PS/PI/COPSI 共混物三元相图

PI—聚异戊二烯; COPSI—异戊二烯与苯乙烯共聚物

a: $\bar{M}_{COPSI} > \bar{M}_{PS} \geq \bar{M}_{PI}$; b: $\bar{M}_{PS} \geq \bar{M}_{PI} > \bar{M}_{COPSI}$;

c: $\bar{M}_{PI} > \bar{M}_{COPSI} > \bar{M}_{PS}$

亮区与阴暗区分别代表透明与不透明。透明度是与共混物中微区尺寸大小有关的,当微区尺寸小于100nm时,对应于亮区。共聚物对减小微区尺寸的效果是十分明显的。当均聚物分子量比相应的嵌段共聚物链段分子量小时,少量的共聚物存在就可以得到透明的共聚物(图3, a, b);当 $\bar{M}_{PI} > \bar{M}_{COPSI} > \bar{M}_{PS}$ (图3, c)时,只有当 PS 为富相时,才可能得到相容性体系。

Fayt^[41]对不同分子量的共聚物在聚苯乙烯/低密度聚乙烯中的增容作用也作了研究,认为不论共聚物中链段的分子量大于或小于相应的均聚物分子量,都可以起到很好的增容作用。当共聚物分子量低于均聚物分子量时,在 PS 为富相的聚苯乙烯/聚乙烯体系中,体系的力学性能增加显著,而高分子量的增容剂对伸长影响明显。

Sharma^[38]和 Norman^[39]则认为,当齐聚物含有10~15个单体单元,而其特性又与相应的高分子量均聚物相同时,则这个具有10~15个单体单元的嵌段或接枝共聚物就可以起到良好的增容作用。

不同的研究者得到了不同的结果,表明该领域有待于更加深入的研究。事实上,共聚物作为一种增容剂存在于共混体系中,它不仅受热

力学因素方面因素的影响,而且又与它的动力学因素密切相关。这些问题目前尚未完全搞清楚^[8]。

可以看出,在对增容剂进行分子设计时,至少有两个方面是可以肯定的:(1)应使共聚物的结构简单化,使其具有最少的构型。(2)分子量是一个十分重要的因素,尽管其影响作用尚未有完全统一的认识,但毫无疑问,它将对增容效果产生重要影响。

2 非反应型共聚物增容剂

接枝和嵌段共聚物作为共混体系的增容剂,可以分为非反应型和反应型两种。非反应型共聚物的链段与相应的共混组分具有特殊的相互作用,其相容性受到溶度参数的制约。在反应型共聚物中,链段至少可以同共混体系中的一个组分形成很强的共价键或离子键。

非反应型共聚物增容剂一般都是以第三组分的形式加入到共混体系中。表3例举了各种增容共混体系。对于大多数聚烯烃/PS体系来说,

表3 非反应型共聚物增容剂

共混体系	增容剂	文献
PE/PS	S-B,S-EP, S-I-S,S-I-HBD S-EB-S,S-B-S, PS-g-PE	[42~46]
PP/PE	EPM,EPDM	[43,47,48]
PET/HDPE	S-EB-S	[49]
PVC/PS 或 PE 或 PP	PCL- <i>b</i> -PS,CPE	[44,50,14]

PP—聚丙烯; PVC——聚氯乙烯; B—丁二烯;
EP—乙烯/丙烯; I—异戊二烯; HBD—氢化丁二烯;
EPM—乙丙弹性体; EPDM—三聚乙丙橡胶;
PCL—聚己酸内酯; CPE—氯化聚乙烯。

氢化的丁二烯或异戊二烯与苯乙烯的二嵌段和三嵌段共聚物都是比较好的增容剂,氢化了的橡胶链段与烯烃骨架具有良好的相容性。在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与高密度聚乙烯(HDPE)共混中^[49],苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(S-EB-S)三嵌段共聚物也是有效的增容剂。

这可能是 PET 的芳香特性与 PS 作用的结果。对于 A-C 型共聚物与 A/B 共混,由于 C 与 B 的相互作用,则 A-C 仍是有效的。如表3中的 PVC 与 PS、PE、PP 共混时,PCL 与 PVC 有良好的相容性,故 PCL 与 PS 的嵌段共聚物是 PVC/PS 共混体系的增容剂。

HeiKens 等人^[28]研究了 PS/PE/PS-g-PE 共混体系,接枝共聚物明显地增加了 PS/PE 二相体系的抗冲击强度(图4)。但是,在某一

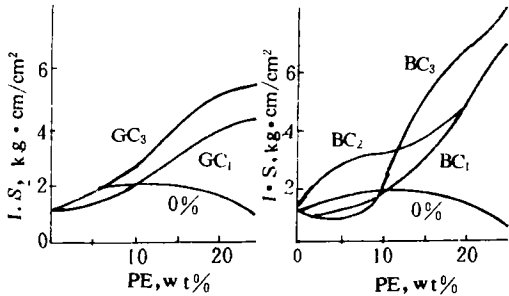


图4 5%共聚物对 PS/PE 共混体系
抗冲击强度的影响

GC₁—规则的 PE-g-PS 接枝共聚物,PS 含量53%(重量,下同);

GC₃—部分交联的 PE-g-PS 接枝共聚物,PS 含量71%;

BC₁—PE-PS 两嵌段共聚物,PS 含量58%;

BC₂—一部分嵌段 PS-(PS/PE)_{无规}-PE 共聚物,PS 含量25%;

BC₃—一部分嵌段 PS-(PS/PE)_{无规}-PE 共聚物,PS 含量48%;

0%—无共聚物体系

组成下出现最大值。相应地,当接枝共聚物有部分交联时,增容效果增加,因为此时不只是被增容剂固定的弹性粒子起到增加抗冲击强度的作用,交联的弹性粒子同样起到了增韧作用。对于已知结构的二嵌段共聚物,发现了同样的结果。当加入5%的嵌段共聚物时,PS/PE 的抗冲击强度得到很大改善。

3 反应型共聚物增容剂

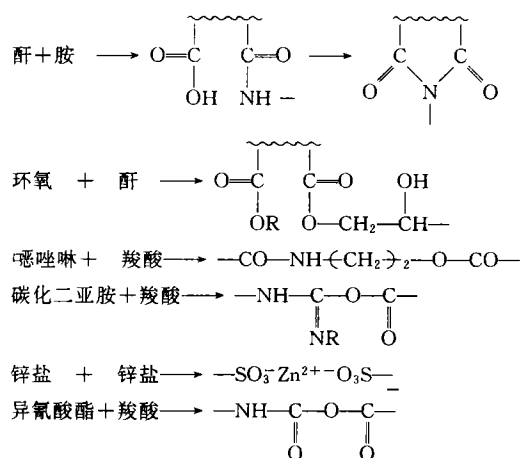
当具有可以反应的功能基的两种聚合物熔融共混时,分子间就可以生成一定量的接枝或嵌段共聚物,这种共聚物是通过两种聚合物的官能团形成离子键或共价键而得到的。在加工过程中生成的增容剂,其化学结构与未反应的

均聚物相同,并聚集在相表面,降低表面张力,同时由于缠结作用改进了共混物的机械性能。

在加工过程中,参加反应的功能基在加工条件下应是稳定的,但功能基间的反应应在瞬间完成并且不可逆。适用于反应型增容剂的功能基及反应类型列于表4。

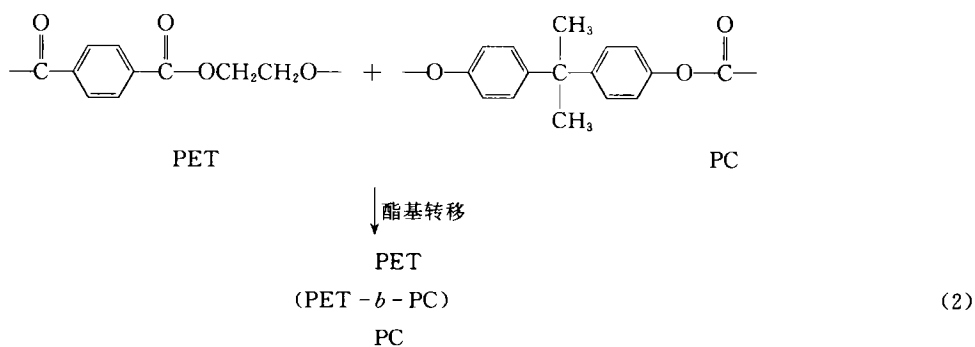
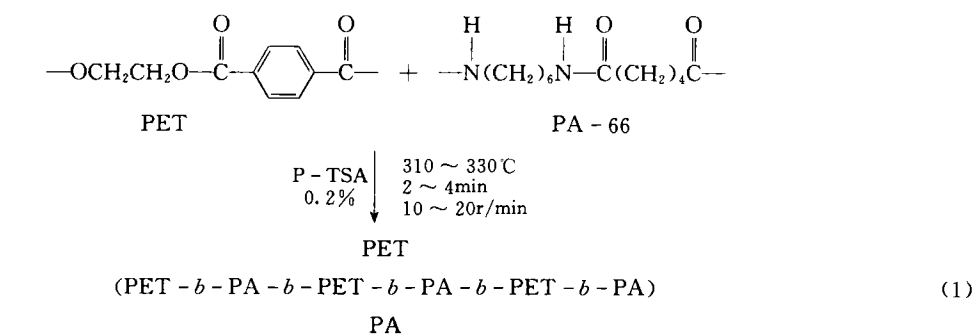
我们知道,脂肪族聚酰胺的抗冲击性很差,

表4 具有功能基的共混组分间的增容反应



因此,用聚烯烃与其共混,可以改进这一缺点。许多专利已经报道^[51,52],在剪切力作用下,聚酰胺与聚烯烃可以发生机械化学反应,产生接枝共聚物,改善聚酰胺与聚烯烃的相容性。但是,对多数共混体系,是应用功能基化的聚烯烃与聚酰胺反应生成共聚物增容剂。如将不饱和的酸酐(二羧酸、二酯等)接枝到烯烃的链上,然后与聚酰胺的氨基进行反应^[53~55]。

在过氧化物存在下,EPDM 与 MMA 共混可以生成 EPDM - *g* - MMA 接枝共聚物^[56]。含有羧基、马来酸酐和环氧基的弹性体,可以与聚酰胺和聚酯共混,增加韧性。毫无疑问,通过功能基间的反应生成的共聚物,可以大大改进共混体系的相容性。带有噁唑啉的 PS 与羧酸化的 PE 共混,可以获得良好的伸长率和断裂强度,共聚物的增容作用十分明显^[57]。在聚酯与尼龙(PA)的共混过程中,由酯基与胺基反应生成 PET - *b* - PA 共聚物,可以增容 PET - PA 共混体系^[58],见式(1)。生成的增容剂可能是多嵌段共聚物。



- 24 Coran A Y, Pate R. Rubber Chem. Technol, 1985, 56: 1045
- 25 Paul D R, Barlow J W. J. Macromol. Sci. — Rev, Macromol. Chem, 1980, C18(1): 109
- 26 Riess G. Colloidal and morphological behaviour of block and graft copolymers, New York: Plenum Press, 1971
- 27 Fayt R, Jerome R, Teyssie Ph. J. Polym. Sci, Polym. Lett. Ed, 1981, 19: 79
- 28 Heikens D, Hoen N, Barentsen W, Piet P, et al. J. Polym. Sci, Polym. Symp, 1978, 62: 309
- 29 Molau G E. J. Polym. Sci, Part A: 1965, 3: 1267
- 30 Ide F, Hasegawa A. J. Appl. Polym. Sci, 1974, 18: 963
- 31 Locke C E, Paul D R. J. Appl. Polym. Sci, 1973, 17: 2791
- 32 Wollrab F, Declerck F, Dumoulin J, et al. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr, 1972, 13(1): 499
- 33 Noshay A, McGrath J E. Block polymers, New York: Academic Press, 1977
- 34 Ouhadi T, Fayt R, Jerome R, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1986, 32: 5647
- 35 Ouhadi T, Fayt R, Jerome R, et al. J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys, 1986, 24: 973
- 36 Fayt R, Jerome R, Teyssie Ph. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1981, 19: 1269
- 37 Fayt R, Hadjiandreou P, Teyssie Ph. J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed, 1985, 23: 337
- 38 Sharma K. Chem. Age. India, 1987, 38(4): 149
- 39 Norman G. Copolymers, polyblends and compositions, Adv. Chem. Ser, 1975, 142
- 40 Riess G. Polymer blends, processing, morphology and properties, New York: Plenum Press, 1980
- 41 Fayt R, Jerome R, Teyssie Ph. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys, 1989, 27: 775
- 42 Rutkowaka M, Eisenberg A. Macromolecules, 1984, 17: 821
- 43 Barlow J W, Paul D R. Polym. Eng. Sci, 1987, 24: 525
- 44 Fayt R, Jerome R, Teyssie Ph. Polym. Eng. Sci, 1987, 27: 328
- 45 Bywater S. Polym. Eng. Sci, 1984, 24: 104
- 46 Fayt R, Jerome R, Teyssie Ph. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1982, 20: 2209
- 47 D'orazio L. Polym. Eng. Sci, 1982, 22: 536
- 48 D'orazio L, Greco R, Martuscelli R, et al. Polym. Eng. Sci, 1983, 23: 489
- 49 Traugoff T D. J. Appl. Polym. Sci, 1983, 28: 2947
- 50 Wook E M, Barlow J W, Paul D R. Polymer, 1985, 26: 763
- 51 Illing G, Zeffler D. BE. 633017. 1963
- 52 Chompff A J. US. 3880948. 1975
- 53 Amstring R G. US. 3374222. 1968
- 54 Davies J H. UK. 1403797. 1975
- 55 Du Pont de Nemours. US. 1552352. 1979
- 56 Andersun. US. 4476283. 1984
- 57 Baker WE. Saleem M. Polym. Eng. Sci, 1987, 27: 1634
- 58 Pillon L Z, Utracki L A. Polym. Eng. Sci, 1984, 24: 1300
- 59 Hanrahan B D, Angell D R. Runt J. Polym. Bull, 1986, 15: 455
- 60 Rees R W. US. 3437718. 1969
- 61 Mitsui Petrochemical Industries Ltd, JP. 59149940. 1984
- 62 Subramanian P M, Mehra V. Polym. Eng. Sci, 1987, 27: 663
- 63 Cimmino S, et al. Polym. Eng. Sci, 1984, 24: 48
- 64 Mizuno S, Sugie T. US. 4165307. 1979
- 65 Golovoy A, Cheung M F, Van Oene H. Poly. Eng. Sci, 1987, 2: 1642
- 66 Ide F, Masagawa A. J. Appl. Polym. Sci, 1974, 18: 963
- 67 Curto D, Valenza A, Mantia F P. J. Appl. Polym. Sci, 1990, 39: 865
- 68 Brown S B, Mcfay D J. Am. Chem. Soc., Polym. Prep, 1986, 27: 333

Copolymer Compatibilizer in Polymer Blend

Zhou Qingye, Zhang Banghua, Song Moudao, He Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Summary The copolymer compatibilizer influence strongly the morphologies and properties of immiscible polymer blends. Their functions are to enhance the adhesion and decrease the interfacial tension between two phases. This paper deals with molecular design of compatibilizers and their influences on compatibilizing effects. The recent advancements of reactive and nonreactive copolymer compatibilizers also are discussed separately.

Key words Polymer blends, Copolymer, Compatibilizer, Miscibility