

原位聚合法分子复合材料的研究进展

白宗武 冯 威 金日光

(北京化工大学高分子系, 北京, 100029)

摘要 论述了原位分子复合材料的发展及最新研究动态, 重点介绍了近十几年来国内外在原位聚合分子复合材料的制备、结构与性能、增强机理等方面的研究状况, 预示了原位分子复合材料的开发前景。

关键词 刚棒聚合物, 分子复合材料, 原位聚合

1 引言

70 年代末 Takayanagi^[1] 和 Helminiak^[2] 几乎同时提出了分子复合材料的设想, 他们将宏观纤维与树脂的复合概念扩展到分子水平的微观复合, 也就是用刚性高分子链或微纤代替纤维作增强剂, 均匀分散在柔性链高聚物基体中, 其分散程度接近于分子水平, 得到的高模量、高强度的复合材料称作分子复合材料 (molecular composite)。分子复合材料的概念是建立在 Flory 的棒状高分子—无规链状高分子溶液相图理论^[3] 基础之上的, 分子复合材料的形态示意于图 1^[4]。

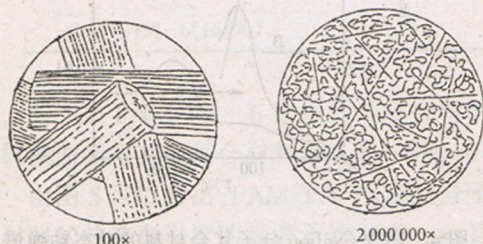


图1 纤维复合材料(左)与分子复合材料(右)结构示意图

分子复合材料与传统的纤维增强复合材料相比, 它具有以下几方面优点。

(1) 由于增强剂和树脂基的界面不是宏观的而是超微观的, 甚至是分子水平的, 其界面的面积非常大, 能减少应力集中, 因而消除了纤维和树脂基间界面粘接问题。

(2) 消除了增强剂和树脂基两种物质热膨胀系数不匹配问题, 能充分发挥增强剂分子内在的优异力学性能、高环境稳定性和高耐热性能。

(3) 分子复合材料不需要预制成型, 能对多种类型的成型加工技术有广泛的选择余地。与传统的“纤维+胶粘剂”复合材料相比, 可能更经济。

近年来, 分子复合材料的研究异常活跃, 关于复合工艺、体系的选择、微区结构与性能表征等都有许多报道^[5~7]。特别是围绕如何将刚性高分子链以分子水平均匀分散在柔性基体中的关键问题, 开展了多种分子复合途径的研究, 并获得新的进展。目前主要的途径有溶液共混、共沉淀法^[8,9]、预聚体共混、共热亚胺化法^[10,11]、原位复合法^[12,13] 和原位聚合^[14,15]。其中原位聚合 (In Situ Polymeriza-



白宗武 男。1961 年 12 月 11 日出生。1983 年 7 月毕业于河北工学院化工系高分子专业, 并留校任教。主要研究方向为耐热聚酰亚胺高分子的合成与应用、功能高分子的合成与改性。作为主要研究人员或课题组长完成过河北省科研课题 3 项, 发表论文 10 篇。

1993 年 9 月进入北京化工大学高分子系, 在金日光教授的指导下攻读博士学位。在学期间发表有关高分子材料合成与改性及分子复合材料等方面的论文。1995 年 12 月赴美国 Akron 大学做博士后研究至今。

tion)是可使刚性分子链均匀分散的一种分子复合的新途径。在挠曲性聚合物(或其单体)中溶解刚直棒状聚合物分子单体,然后就地聚合,生成的刚棒聚合物分子均匀地分散在高分子基体中而形成原位分子复合材料,这种方法称为原位聚合法。也就是将可形成刚性高分子链的单体溶于基体聚合物(或单体)中,在一定条件下就地聚合而对基体起到增强作用,从而达到两种高分子的分子水平的接触。其过程示意于图 2。

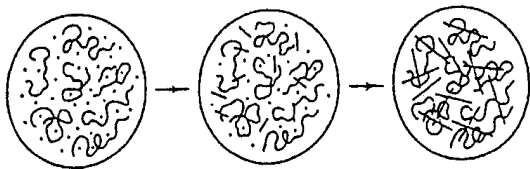


图 2 原位聚合的概念示意图

本文将从不同的复合体系重点介绍原位聚合分子复合材料的制备、性能及研究进展。

2 功能性原位分子复合材料

如果选用刚性的功能高分子进行复合,例如用具有大共轭双键结构有机导体——聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等刚性高分子作为增强剂,与普通热塑性聚合物进行分子水平的复合,得到的分子复合材料不仅能大幅度地提高基体的力学性能,解决有机导体不溶、不熔难加工的问题,还能赋予基体导电功能,又开发了具有广泛应用前景的导电功能的新型复合材料。

钱人元等^[16]提出了用聚吡咯(PPY)与柔性链聚合物通过原位聚合的方法而获得了具有导电功能的分子复合材料。即将吡咯单体溶胀、扩散到柔性链聚合物基体中,再让吡咯单体在基体中原位就地聚合,则可得到既能使基体力学性能提高又能使基体具有一定的导电性的分子复合材料。他们采用化学氧化的方法研制了一系列分子复合材料:PPY/Nafion、PPY/PA-6(尼龙-6)、PPY/PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)等,并已取得中国专利^[17]。现以 PPY/Nafion 为例将主要结果介绍如下。图 3 是

PPY/Nafion 分子复合材料的应力—应变曲线。

由图 3 可以看到,分子复合材料膜的起始模量比基体模量提高约 3 倍,断裂伸长率大大缩小,强度变化不大。

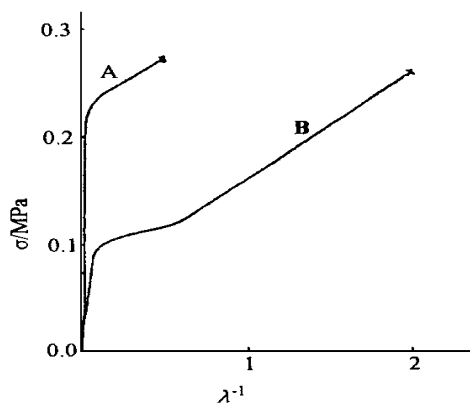


图 3 PPY/Nafion 分子复合材料的应力—应变曲线

A—PPY/Nafion 分子复合材料;B—Nafion 柔性基体

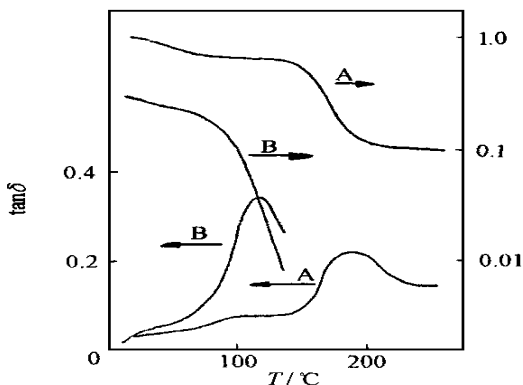


图 4 PPY/Nafion 分子复合材料的动态粘弹谱

A—PPY/Nafion 分子复合材料;B—Nafion 柔性基体

图 4 是分子复合材料膜的动态力学行为。由图 4 损耗峰($\tan \delta$)的变化明显地看到分子复合材料的 T_g (190°C)比基体的 T_g (117.5°C)提高 70°C 以上。模量(E)—温度谱中:在 T_g 以下模量几乎没有变化,当温度高达 200°C 以上时,模量仍保持一定值。以上结果可看到聚吡咯的增强效果,使得基体的模量、耐热性得到大幅度的提高。

Lindsey 等^[18]用微量交联的聚乙烯醇(PVA)作基体,经吡咯水溶液溶胀,再用电化学方法使得吡咯就地聚合,得到PPY/PVA原位分子复合材料。

Niwa 等^[19]以PVC为基体,也用电化学方法获得PPY/PVC分子复合材料膜,电导率在 $10^{-1}\sim 10\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

以上结果说明原位聚合方法为制备功能性原位分子复合材料开辟了一条新的途径,克服了共混复合方法的缺点。

3 以尼龙-6为基体的原位聚合分子复合材料

在分子复合过程中应尽量消除刚直高分子和挠曲性高分子相分离的倾向,使刚直高分子以分子水平分散,目前研究较热门且可以获得较高分散水平的是原位聚合法。目前原位聚合法已扩展到可使得刚性链高分子与基体高分子同时也在原位生成,使初生态的两种聚合物均匀混合在一起,形成原位分子复合材料,而达到真

正的分子复合目的。此外,在无机微粒子或无机聚合物中溶入尼龙-6单体,使其在无机材料的结构中进行原位聚合,也可以得到原位分子复合材料。日本学者山崎^[20]是最早提出以无机微粒子或无机聚合物与有机聚合物形成无机-有机系分子复合材料新概念的。

Wiff 等^[21]采用原位聚合的方法,使刚性链高分子聚甲亚胺(PAM)在基体的单体中聚合,高分子基体(PA-6)同时原位聚合从而达到分子复合,得到原位分子复合的高分子合金材料。其方法是将对苯二甲醛(TPA)单体熔化在 ϵ -己内酰胺中,同时将对苯二胺(p -PDA)也熔在 ϵ -己内酰胺溶液中,然后将两溶液混合使 p -PDA与TPA发生聚合,在己内酰胺熔体中生成聚甲亚胺刚性链,最后加入催化剂使 ϵ -己内酰胺聚合,得到原位分子复合材料,最后成型。其性能列于表1。

表1 PAM/PA-6 原位分子复合材料的力学性能

组 成	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	拉伸模量 /MPa	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	弯曲模量 /GPa	弯曲强度 /GPa
PAM/PA-6(5/95)	1.17	2.95	0.082	4	4.32	0.123
PA-6(100)	未测	1.37	0.075	5	2.06	0.112
CaCO ₃ /PA-6(10/90)	1.19	2.95	0.081	5	3.77	0.123

图5是PAM/PA-6原位分子复合材料的热机械曲线与其他复合材料及尼龙-6的比较。

由图5可以看出,PAM/PA-6原位分子复合材料的热变形温度明显高于纯尼龙-6,且也比CaCO₃/PA-6复合材料的热变形温度高。

Wiff制备的原位分子复合材料,增强剂和基体是同时或伴随聚合反应而产生,接近或达到了真正的分子水平复合,且使基体得到意想不到的改进。从其结果可以看出刚性棒分子在基体分子中含量低,但性能却有飞跃,其含量远低于原位复合材料(物理混合)的比率,同时改善了材料的力学性能,耐湿性,耐溶剂性和耐温性。该方法生产的原位分子复合材料可适于普

通的挤出机加工。

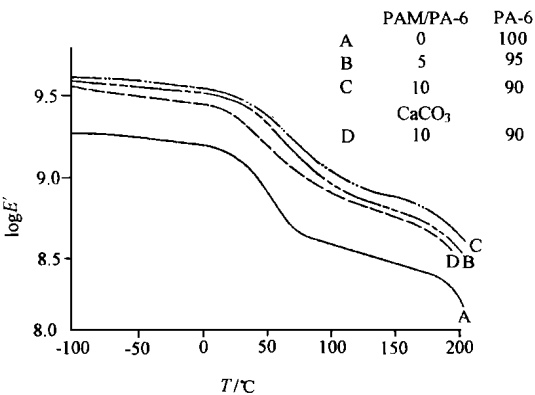


图5 PAM/PA-6 原位分子复合材料储能模量与温度的关系

笔者用较低分子量尼龙-6 作为基体树脂, 用芳香族二醛和芳香族二胺原位缩聚(In Situ Direct Polycondensation)形成的刚性链高分子聚西夫碱(P SBS)作为增强剂增强尼龙-6 制备了分子复合材料^[22]。由于刚性链高分子带活性端基, 在加工过程中与尼龙-6 的端基或活性点发生化学反应而进行接枝或扩链, 使得刚性链高分子与基体达到分子级复合; 且由于在刚性链高分子与基体间存在化学键, 使得界面粘接力增加。研究表明, 此种分子复合材料的拉伸强度均有所提高, 模量可提高 50%; SEM 的观察发现, 刚性链高分子均匀分布于基体树脂中, 呈无规则排列; TEM 的观察发现, 刚性链高分子与基体不存在明显界面, 在基体与刚性链高分子间存在较大的灰区, 拉伸后的试样中刚性链高分子有沿拉伸方向取向的倾向。

无机-有机复合体系的分子复合材料最典型的例子是 PA-6/粘土混合体系^[23]。目前所说的 PA-6/粘土复合物(有机-无机复合系列), 可以认为是无机的粘土成分分散在有机的 PA-6 之中而形成的一种分子复合材料。这一

形成模式可以用图 6 说明。

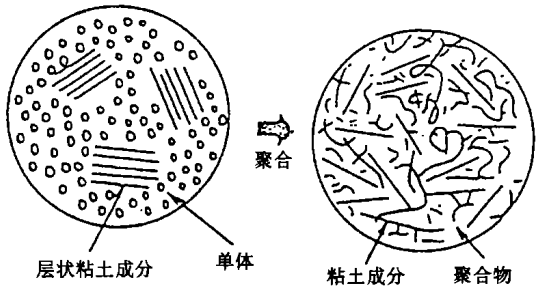


图 6 PA-6/粘土复合物形成示意图

首先, 制成掺有 12-氨基月桂酸的层状粘土组分(蒙脱石), 再与 ε-己内酰胺混合聚合。在此过程中, 粘土成分一层层展开分散在 PA-6 中, 从而形成 PA-6 与粘土成分的分子复合材料。粘土成分每层厚约 1nm, 分子量估计约 2 亿, 层长约 100nm (一般玻璃纤维长约 3 × 10⁵ nm, 厚约 13 × 10³ nm)。

表 2 是这种分子复合材料(NCH-5)、单纯的混合物料(NCC-5; PA-6 和粘土经双螺杆挤出机混炼挤出物)及一般 PA-6 之间的物性比较。

表 2 PA-6/粘土复合材料的性质

项 目	NCH-5 (复合材料)	NCC-5 (混合物料)	N-6 (PA-6)
蒙脱石含量/%	4.2	5.0	0
拉伸强度/MPa	107	61	69
弹性模量/GPa	2.1	1.0	1.1
Charpy 冲击强度/kJ·m ⁻²	6.1	5.9	6.2
热变形温度(1.84MPa)/℃	152	89	65
吸水率(23℃, 24h)/%	0.51	0.90	0.87
透光率/%	40	—	10
热膨胀系数 横向/×10 ⁻⁵ mm·(mm·℃) ⁻¹	6.3	10.3	11.7
纵向/×10 ⁻⁵ mm·(mm·℃) ⁻¹	13.1	13.4	11.8
密度/g·cm ⁻³	1.15	1.15	1.14
层间距离/nm	20	1.2	0

NCH-5 的粘土成分 4.2%, 而拉伸强度约为 PA-6 的 1.5 倍, 弹性系数约为 2 倍, 热变形温度也上升约 90℃, 透明度亦有明显提高。就单纯的混合物料 NCC-5 而言, 几乎没有如此效果。

目前, 此方法的应用均有文献报道, 可以说这是分子复合材料的重大成果。此方法可能是制备分子复合材料的最佳途径之一。

4 以弹性体为基体的原位聚合分子复合材料

在热塑性弹性体等挠曲性聚合物中溶解刚

性棒状聚合物分子单体,然后就地聚合,合成分子复合材料的研究近年来发展较快。

日本学者绪光^[24]在SB(S26,苯乙烯—丁二烯二元共聚物,苯乙烯含量 26%)、SIS(苯乙烯—异戊二烯—苯乙烯三元共聚物)中溶解 10%(质量分数)的 PPHB(2—苯基—4—羟基苯甲酸,其聚合物简称 P—1)、PHB(对羟基苯甲酸,其聚合物简称 H—1)单体,然后使之聚合,得到可在高温领域中应用的分子复合材料,其强度、弹性模量显著提高,其性能见表 3。

Ogata 等^[25]将刚棒高分子单体溶解在挠曲性聚合物溶液中,使得单体在溶液中直接缩聚,然后浇铸成膜,结果得到了刚性高分子在挠曲性基体中分散良好的复合材料。其具体方法如下:用 3—氢或苯基—4—羟基苯甲酸作为直接聚合的刚性链单体,将其溶解在 SBS(S44,苯乙烯—丁二烯—苯乙烯三元共聚物,苯乙烯含量 44%)中,在室温下以三苯基磷等为引发剂,使单体聚合,得到分散良好的分子复合材料。其性能列于表 4。

表 3 刚性聚酯/SB(S26)或 SIS 分子复合材料的力学性能

温度	项 目	SB	SB/H—1	SB/P—1	SIS	SIS/H—1	SIS/P—1
23℃	屈服强度/MPa	2.4	2.8				
	拉伸强度/MPa	7.6	10.0	6.3		1.8	1.0
	拉伸模量/MPa	66.5	95.7	218.0	21	1.6	15.2
	断裂伸长率/%	640	693	440	1600	107.0	180
50℃	屈服强度/MPa	1.4	1.8	4.0	0.5		
	拉伸强度/MPa	1.3	1.4	2.9	0.5	0.5	0.6
	拉伸模量/MPa	28.9	45.0	121.0	0.8	1.0	5.6
	断裂伸长率/%	411	370	77	582	657	66
70℃	屈服强度/MPa	0.7	0.9	2.3	0.2	0.2	
	拉伸强度/MPa	0.3	0.6	1.7	0.1	0.1	0.3
	拉伸模量/MPa	7.9	16.6	74.0	0.5	0.8	3.4
	断裂伸长率/%	220	111	31	328	510	80

表 4 刚性聚酯/SBS(S44)分子复合材料的力学性能

温 度	项 目	S44	S44/H32	S44/H41	S44/P40
23℃	屈服强度/MPa	—	—	—	14.3
	拉伸强度/MPa	30.4	10.8	11.8	15.9
	拉伸模量/MPa	308.7	448.8	1222.1	930.1
	断裂伸长率/%	647	340	0.5	127
50℃	屈服强度/MPa	4.9	4.9	3.9	9.9
	拉伸强度/MPa	12.7	5.9	4.9	13.2
	拉伸模量/MPa	196.0	304.8	499.8	602.6
	断裂伸长率/%	729	460	30	309
70℃	屈服强度/MPa	2.7	2.2	2.2	—
	拉伸强度/MPa	1.9	1.6	2.0	6.2
	拉伸模量/MPa	87.2	76.2	93.6	398.4
	断裂伸长率/%	260	131	26	200

从表 4 中可以看到,分子复合材料的拉伸强度与 S44 相比有所降低。另一方面分子复合材料拉伸模量随刚性链的含量的增加而提高,断裂伸长率降低。但是,含苯取代基的刚性聚酯对 S44 不能起到改性的作用,它的加入使得复合材料的性能变得很差。

综上所述,自从提出分子复合材料的设想到现在,仅十几年的时间,它已成为高分子材料研究的热门课题。为了达到分子复合的目的,已开辟了多种分子复合的途径,并开发出了多种一般纤维增强难以达到的高强度、高模量甚至高抗冲的新型复合材料。特别是原位聚合方法是一种最有希望获得理想分子复合材料的途径。如果我们能进一步从高分子化学结构、超分子结构进行巧妙的分子设计,将多种功能高分子复合起来,一定能在不久的将来使高分子材料成为理想的结构材料。

5 参考文献

- 1 Takayanagi M, et al. GB, 2008598A. 1977
- 2 Helminiak T E, et al. WO, 79/01029. 1978
- 3 Donald R W, et al. In: High Modulus Polymer. Ed by Anagnostis E Z, Roger S P. New York: Marcel Dekker. 1988. 225
- 4 Hwang W F, et al. J Macromol Sci, Phys, 1983, B22(2): 231

- 5 Takayanagi M, et al. J Macromol Sci, Phys, 1980, B17(4): 591
- 6 Takayanagi M, Katayose T. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1981, 19: 1133
- 7 Helminiak T E. Contemporary Topics in Polymer Science, 1989, Vol. 6 Multihase Macromolecular System. by Culberston B M. Plenum Press, 17
- 8 Yamada K, et al. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 5231
- 9 Takayanagi M, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 2547
- 10 Kochi M, et al. J Polym Sci, Polym Lett, 1987, 25: 441
- 11 Yokota R, et al. J Polym Sci, Part C, 1988, 26: 215
- 12 谢萍, 何嘉松. 高分子通报, 1988, 2: 21
- 13 Kiss G, et al. Polym Eng Sci, 1987, 27: 410
- 14 Wu G C, Tanaka H, et al. Polym J, 1982, 14: 571
- 15 Yasuda A, Wu G C, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1983, 21: 2609
- 16 Qian R, Chen Y. Rubberplastic '86 Plastics Conferece. 12~15 May, Singapore, 1986
- 17 钱人元, 陈雨萍等. CN, 86101389. 1986
- 18 Lindsey S E, et al. Synt Met, 1984, 10: 67
- 19 Niwa O, et al. J Chem Commun, 1984, 817
- 20 (日)山崎. 机能材料, 1988, 8(10): 22
- 21 Wiff D R, et al. EP, 0408166A. 1991
- 22 白宗武, 金日光. PSBS/PA-6 分子复合材料的制备与性能研究. (待发表)
- 23 中条澄. フラスチックスエーション, 1991, 1: 184
- 24 绪光直哉. 化学, 1990, 45: 350
- 25 Ogata N, et al. J Polym Sci, Part A, 1993, 31: 597

Research and Advance of in Situ Polymerization Molecular Composites

Bai Zongwu, Feng Wei, Jin Riguang

(Department of Polymer Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

Summary This paper describes new research and development of in situ polymerization molecular composites. The synthesis, structure and properties, reinforced mechanism of a several typical in situ polymerization molecular composites systems are introduced, for the recent 10 years. The prognosis of the development processes for commercial viability appears very good.

Key Words Rigid rod polymer, Molecular composites, In situ polymerization