

聚合物合金的原位增容

石楠, 原续波, 盛京*

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 介绍了增容剂的作用和分类, 详细描述了不同反应类型的聚合物合金原位反应增容, 对利用马来酸酐(MAH)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等官能团反应的原位增容体系进行了分类介绍, 同时给出各种原位增容反应的增容机理。

关键词: 增容剂; 原位增容; 综述

引言

开发新型聚合物共混材料需要根据共混理论进行设计, 以到具有特殊性能的某种新材料。聚合物共混物的形态结构对其性能有着重要的影响, 而形态结构又受制于参与共混的聚合物组分之间的热力学相容性。在实际应用时, 我们要求共混体系能够达到部分相容即可。理想的聚合物合金应是宏观均匀而微观相分离的多相共混物, 这种结构能够起到结合共混物各组分的重要特性的作用。通过聚合物组分性能上的互补, 可以制得其综合性能优于任何单一组分的高分子材料^[1]。

聚合物共混物一般分为三种: 完全相容体系、部分相容体系和完全不相容体系。实际上, 很少有两种聚合物混合时可以达到分子水平的相容; 绝大多数聚合物共混物是不相容或部分相容的。对于部分相容和完全不相容的聚合物共混物, 大都是微观相分离的多相体系。

对于多相体系的共混物, 其形态结构一般表现为一种聚合物组分(作为分散相)分散于另一种聚合物组分(作为分散介质或基体)中, 或者两组分构成的两个相以相互贯穿的连续相形式存在。共混物两相之间一般存在过渡区即界面层, 在此区域发生两相的粘合和两种聚合物链段之间的相互扩散。界面层的结构, 特别是两种聚合物之间的粘合强度, 对共混物的性质, 尤其是对力学性能有决定性的影响^[2]。

聚合物合金中, 两相间的界面面积(主要取决于分散性好坏)、界面层厚度及界面粘结张力是决定共混物性能的三要素, 三者相互联系、相互制约^[3]。界面张力的改变可以影响聚合物两相链段的构象从而对共混物的混合自由能也产生一定的影响。得到性能优良共混物的关键是改善组分间的相容性, 从而解决界面张力和两相间粘合力的问题。具有较低界面能的共混物, 其相应的界面张力也较低, 会使材料具有足够小的相尺寸, 可看作是宏观的“均匀”。而两相之间具有足够的粘合强度可使材料有效地在两相之间传递和分配应力与应变, 而不至于破坏已建立的形态。

另外聚合物共混物在应用场合下, 存在组分间力传递和相形态稳定性问题。如果组分间相容性不好, 不但应力传递受阻, 而且共混物相形态也不稳定。由于大部分聚合物合金都是微观相分离的多相体系, 如果没有足够的相容性, 不同聚合物界面层分子间形成不了足够的相互缠结, 共混体系就难以达到所要求的分散程度。即使借助外界条件, 使两种聚合物在共混过程中实现均匀分散, 也会在使用过程中出现分层现象, 导致共混物性能不稳定和性能下降。采用“增容”的方法可以解决上述问题。增容作用有两方面涵义: 一是使聚合物之间易于相互分散以得到宏观上均匀的共混产物; 另一是改善聚合物之间相界面的性能, 增加相间的粘合力, 从而使共混物具有长期稳定的优良性能^[4]。

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (No. 50390090);

作者简介: 石楠 (1980—), 女, 现为天津大学材料科学与工程学院在读硕士研究生, 主要从事高分子材料结构与性能的研究。

*联系人: shengxu@public.tpt.tj.cn.

对共混物进行增容有两种常用方法。第一种方法是将两种组分分别进行化学改性引入极性基团,通过基团间特殊相互作用,产生放热,实现相容。第二种方法是在共混物中加入少量第三组分,通过它在两种界面区域的聚集,降低两组分间界面张力,提高两组分间界面张力,改善组分间界面相容性。加入的第三组分就是增容剂^[4]。

1 增容剂简介

增容剂又称为相容剂、界面活化剂、乳化剂等,是共混物中的重要组分,在高分子合金的研究和开发过程中起着重要作用。增容剂的开发推动了新型高分子合金的研究,而非相容体系聚合物的共混又促进了增容技术的发展,包括新型多功能增容剂的合成、增容剂的作用原理(化学增容和物理增容)、增容剂与聚合物基体的相容化技术(反应挤出、原位增容、动态微交联等),主要的发展趋势是在化学改性与物理改性相结合的同时,实现化学增容和物理增容的结合^[9]。

作为增容剂的物质应具备以下的特性和作用:

(1) 与聚合物共混时其自身易细化和分散;(2) 可以阻止聚合物相分离和重新凝聚;(3) 能够降低聚合物组分间的界面张力;(4) 能够提高聚合物组分间的界面粘结力^[9]。

按照不同的分类标准增容剂分类有下面几种:(1) 根据增容剂的微相分离行为的差别,可将增容剂分为微相分离型增容剂和均相型增容剂。前者以嵌段共聚物和接枝共聚物为代表,后者包括无规共聚物、官能化聚合物和均聚物;(2) 按增容剂与聚合物基体之间发生的两种作用方式,即物理作用和化学作用分为两类:一类是非反应型增容剂,另一类是反应型增容剂。前者主要是通过增容剂分子和聚合物主链间的物理相互作用,类似于“乳化剂”来降低相界面张力,提高相界面粘接力;后者是利用增容剂上的活性基团与基体主链上的活性基团发生化学反应而达到增容目的,用反应型增容剂的增容过程因为伴随着化学反应的进行,又称为反应增容;(3) 按增容剂分子量的大小分为低分子(小分子化合物)型和高分子型两类,前者一般为反应型增容剂,后者有反应型(酸酐型、羧酸型、环氧型等)和非反应型两种;(4) 按增容剂的形成方法分为添加型和原位反应型两类。添加型增容剂是指增容剂与高分子基体同时共混、熔融挤出;原位反应型是指增容剂的生成和共混同时进行,主要是指以官能化的聚合物基体作为增容剂,在熔融共混过程中它与另一基体的官能团反应生成 AB 型共聚物,从而实现原位增容^[7]。

2 原位反应增容

原位反应增容是近年来随着反应增容和原位聚合技术的发展而发展起来的新型增容技术,其特点是增容剂的生成和共混同时进行,在熔融共混过程中生成共聚物,一般是在界面处发生反应生成接枝或嵌段共聚物,“就地”增容。所以根据界面处发生的反应的类型,参照反应增容的分类方法^[8]可将原位反应增容方法分为三大类:(1) 采用官能化聚合物进行共混,以形成原位复合共聚物,常用的反应性官能团有环氧基、羰基、酸酐、异氰酸基等;(2) 加入第三种大分子组分,该组分至少含有一种能和共混体系中的聚合物发生反应的官能团。相容性的提高主要通过共价键或离子键的形成;(3) 加入低分子组分,使共混体系形成共聚或交联体系。在实际的运用过程中常采用第二种方法,即通过加入大分子增容剂的方法来提高体系的相容性。

根据所发生的增容反应的官能团的结构特征,大致可以分为以下几类。

2.1 以酸酐官能团反应的原位增容

酸酐基团反应活性高,较早就应用于聚合物接枝改性。其中马来酸酐(MAH)反应活性较大并易于被熔融接枝到许多高分子上,在原位增容中应用广泛。经 MAH 官能化的聚合物加入到共混体系后,与共混组分之一发生反应,形成共聚物从而对体系产生增容效果。以马来酸酐接枝的聚丙烯(PP-g MAH)作为聚丙烯(PP)和尼龙 6(PA 6)体系的增容剂为例,MAH 的官能团在两不相容的聚合物组分的界面处发生反应,形成接枝物,提高了界面层厚度,增加界面粘结力,从而达到原位增容的作用^[9]。

由于酸酐基团易与氨基发生反应,所以 MAH 官能化聚合物多用于聚酰胺(PA)改性的共混体系,主要

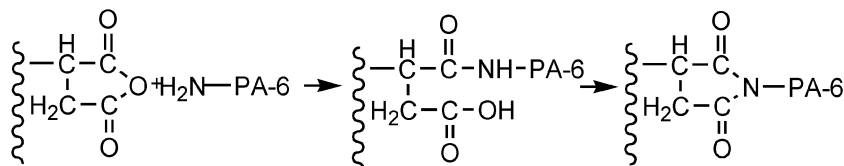


图 1 聚丙烯官能化后作为增容剂的原理示意图

Figure 1 In-situ compatibilize mechanism of of PP-MAH

用于提高聚酰胺类共混物的拉伸强度、冲击强度、渗透性能、结晶性能和热变形温度。

2.1.1 MAH 改性聚烯烃类材料的原位增容 聚乙烯(PE)和 PP 为非极性聚合物,它们与强极性的 PA 不具有热力学相容性。为获得满意的共混改性效果,当前最成功的方法是在 PE、PP 分子链上接枝 MAH,通过原位反应增容,强化聚合物的界面粘结,改善共混物性能。

Kelar 等^[10]利用不同类型的反应加工设备制备了马来酸酐接枝的线性低密度聚乙烯(MAH g LDPE),并作为 LDPE/PA6 的增容剂。共混中生成接枝共聚物 LDPE g PA6,受加工条件的影响,进而影响体系的相容性。在增容剂含量均为 5%的条件下,利用成形机头加工的合金其相容性没有明显的提高,界面粘结力很低;而利用动态密炼机加工的合金,其相容性却有明显改善。

Teng 等^[11]对 PP、己内酰胺(ϵ CL)、MAH g PP 共混,进行 PP/PA6 原位增容。不但增容效果比传统方法要改善许多,而且在加工过程中通过控制聚合方式和发生的增容反应,可以调整 PP 和 PA 组分相畴的大小。

Seo 等^[12]利用 MAH g PP 作为 PP 与 PA6 体系的增容剂,体系断裂韧性随键合时间和温度先上升,到达最大值后开始降低。出现这种现象的原因主要是低温时 MAH g PP 与 PP 的链段相互缠结,官能团的反应较少,随着升温的进行 MAH 官能团的反应几率增加,界面粘结强度得到了提高,但是 MAH g PP 与 PP 的链段间的缠结变弱,黏附强度降低,所以材料的韧性出现峰值。体系的界面强度得到了提高。

2.1.2 MAH 改性聚酯类材料的原位增容 聚酯类和聚酰胺类进行共混可有效改善材料的韧性。Jacob 等^[13]利用自由基聚合制备马来酸酐接枝聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT g MAH)共聚物,并以此作为 PBT/PA66 共混物的增容剂,仅添加很少量增容剂所得的共混物,其机械性就有明显的提高。

Kim 等^[14]利用 MAH 进行反应增容 PBT 与乙烯 醋酸乙烯酯(EVA)共聚物体系。在过氧化二异丙苯(DCP)下熔融自由基接枝制备 EVA g MAH,并同 PBT 与 EVA g MAH 进行共混。体系的界面粘结力得到了加强,并且共混物的冲击强度比 PBT/EVA 提高了三倍。

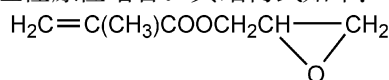
2.1.3 MAH 改性其它聚合物的原位增容 Cañone 等^[15]以含 MAH 的 PA6 与天然橡胶(NR)进行共混。共混时 MAH 即可以与 NR 反应又可以与 PA6 反应,从而生成接枝共聚物。NR 添加了 MAH 后分散相的颗粒尺寸有显著下降。

Jeon 等^[16]以邻苯二甲酸酐端基终止聚苯乙烯(PS An)和苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)做增容剂,对 PA66/PS 体系进行共混。利用荧光标记法,发现在共混过程中有嵌段或接枝共聚物形成,共混物的形态和界面稳定性得到了提高。

此外,MAH 官能化的聚合物还常用于热致液晶聚酯类复合材料的原位增容。

2.2 由环氧基团反应生成共聚物的原位增容

环氧树脂的末端环氧基赋予其固有的反应活性,环氧基在高温下具有很高的反应活性。将环氧基引入聚合物中,通过开环反应可形成增容性聚合物。目前研究应用较多的是甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝的各种高聚物用于共混物的反应性原位增容。其结构式如下:



其分子结构中的 C=C 双键易于和聚烯烃等大分子自由基发生反应,而活性很强的环氧基团则易与羟基(-OH)、羧基(-COOH)、氨基(-NH₂)等官能团发生开环加成反应,这是 GMA 被用作反应型增容剂接枝物的关键因素。

2.2.1 GMA 改性聚酯类共混体系的原位增容 GMA 共聚物主要用于聚酯类,如 PBT、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的改性,其效果比 MAH 接枝共聚物效果明显,原因是环氧基团比酸酐更容易与聚酯末端的羧基或者羟基反应。虽然 GMA 同样可以用于聚酰胺类的改性,但效果较 MAH 差。

Tedesco 等^[17]利用 PP/MAH 和 PP/GMA 做增容剂对 PP/PA6 体系的增容作用,通过 DSC 和 SEM 手段分析共混物的性能和结构,发现利用 MAH 改性的 PP 对此体系有较好的增容效果。

Martin 等^[18,19]利用乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E/MA/GMA)作为增容剂,对 PBT/E/EA(乙烯-丙烯酸乙酯)进行共混改性。共混物颗粒的尺寸直接与界面处原位生成的共聚物的含量有关。

Champagne 等^[20]用 PP-g-GMA 增容 PP/PET 混合体系,研究发现材料拉伸强度提高了约 10%,扫描电镜显示 PP 平均分散尺寸下降到微米/亚微米级尺寸。GMA 接枝量低的 PP 的增容效果相对更好。

Pracella 等^[21]制备了 iPP-g-GMA,以及 iPP-g-GMA/PET 共混物,发现 PET/iPP-g-GMA 的相分散性、界面粘结力有显著提高。

2.2.2 GMA 官能团对热致液晶复合材料的原位增容 利用 GMA 改性的聚合物也可用于增容液晶复合材料,可以明显改善此类共混材料的相容性,提高性能。

Huang 等^[22]研究了一系列含量 GMA 的苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(SAG)增容苯乙烯-丙烯腈/热致液晶的共混物(SAN/LCP),在熔融过程中生成 SAG-g-LCP,降低了界面张力,提高了界面粘结力。共混物中的纤维更多、更好,机械性能也有所提高,加入催化剂乙基三苯基溴化磷(ETPB)将进一步促进接枝反应的发生和提高增容效果。

2.2.3 其它环氧化合物的原位增容 Tseng 等^[23]制备了聚环氧丙烯酸酰胺接枝聚丙烯(PP-g-MA-co-POP),并将其作为 PA6 和 PP 共混物的增容剂。共混过程中其与 PA6 反应原位生成 PP-g-MA-co-POP/PA6、PP-g-MA-co-POP-co-PA6 和 PP-g-MA-co-PA6 等共聚物,当 POP 的分子量由低到高时,PA6 分散相颗粒的尺寸也随之减小。PP-g-MA-co-POP 增容后,提高了共混物机械性能,其 Izod 冲击强度和拉伸韧性都高于普通的增容剂增容的共混物。

Haralabakopoulos^[24]在双环氧化物与 PET 反应性共混研究中也取得了很大的突破。

2.3 通过羧酸官能化反应生成共聚物的原位增容

羧酸官能化的反应性高聚物主要有丙烯酸(AA)接枝的 PP,AA 和甲基丙烯酸(MAA)共聚的 PE、PS、丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR)以及羧基封端的丁腈橡胶(CTBN)、PA6、PET 等。其羧基官能团(—COOH)与聚酰胺和环氧树脂等带有官能团的聚合物共混,官能团间发生酰胺化、亚酰胺化、酯化等反应,在熔融共混中原位形成增容剂,显著提高共混物的冲击强度、拉伸强度、形态结构和渗透性能。

2.3.1 利用 AA 官能团的原位增容 丙烯酸反应活性高,双键易与聚合物发生接枝反应,而羧基仍可以与其它官能团发生反应,因此可用于共混体系的原位增容。丙烯酸接枝物是一类发展很快的增容剂。

郭少云等^[25]以乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)作为 PP/乙烯-辛烯共聚物(POE)/伊利石三元共混体系的增容剂,EAA 中的羧基与伊利石中的金属氧化物和填料表面的羟基反应,发生化学粘接。由于 EAA 中的乙烯基链段又与 PP 相似,在共混体系内部形成了一个新的界面层,从而加强了 PP 与填料之间的界面相互作用,有效地改善了填料与基体之间的界面粘合,促进了填料在基体中的有效分散,提高了体系的力学性能。

Subramanian 等^[26]制备了 PS-g-AA,并分别对 PS/N 66 和 PS-g-AA/N 66 两种体系进行共混。对比两种共混物,PS-g-AA 代替 PS 后的共混物的分散相粒子尺寸明显减小,模量和强度也有明显的提高。

Moussaif 等^[27]利用甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸共聚物(MMA-co-AA)增容聚碳酸酯/聚偏氟乙烯体系(PC/PVDF),利用锌阳离子控制共混物呈中性,反应中原位生成 PMMA-g-PC 共聚物,有效的改善了共混物的形态和力学性能。

Sun 等^[28]在单螺杆挤出机中利用 AA、MAH、GMA 为催化剂,对 PP 和 PBT 共混物进行一步反应挤出。三种官能团单体在挤出过程中通过自由基反应接枝 PP,与 PBT 中的羧基或者端羟基反应,进而对共混物

进行增容。利用 GMA 改性的共混物对 PP/PE 共混物的增容效果最好, MAH 次之, 在此加工条件下的共混体系的中 AA 的增容效果最差。

2.3.2 其它羧酸化聚合物的原位增容 Manning 等^[29]对 PP/PA66 体系分别用羧酸化 PP 和酸酐化 PP 进行反应增容, 官能化 PP 的加入影响了 PA66 的结晶成核, 减小了分散相尺寸, 体系的力学性能有明显提高。羧酸化的 PP 的增容效果相对较好。

Ilukli 等^[30]研究了三种不同官能化的聚砜(PSU)对 PSU/PA 共混体系的增容效果。在相同分子量和官能团含量的条件下, 原位反应增容体系的分散相颗粒尺寸明显低于普通共混物, 其中邻苯二甲酸酐端基终止的聚砜(PSU-PhAH)的颗粒尺寸最小, 羧酸接枝的聚砜(PSU-COOH)增容的体系颗粒较小, 三种官能化体系中马来酸酐接枝的聚砜(PSU-MAH)增容的体系的颗粒最大。

2.3.3 含羧酸衍生物的原位增容 在聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚苯醚等的共混体系中, 含有羧酸衍生物基团的反应性聚合物与共混组分之间通过酯交换、氨酯交换、开环等反应形成嵌段或接枝共聚物增容剂, 使不相容聚合物体系相容性大大提高。羧酸衍生物类官能化的聚合物中, 用 EPR 接枝己内酰胺可以提高 PA6 的冲击性能, 端基为碳化二亚胺的 PPE 以及端基为异氰酸酯的 PA6 已分别用于增韧 PBT 和 PET。用酯基接枝的 PE 也用于 PA6 和 PS 共混物的增容。

2.4 由氨基官能团反应生成共聚物的原位增容

含有氨基官能团的聚合物通过与混合体系发生开环、酰胺化或酰亚胺化、氨解等反应而起到增容作用。该类反应性聚合物除了 PA 自身带有的末端氨基直接参加反应(如: PA-66/PS 体系开环反应, PA-6/PE 体系酰胺化反应等)外, 还有利用合成过程中的封端技术所得到的端氨基聚合物来反应性增容。

Wildes 等^[31]在 PC/SAN 共混形态学研究发现: SAN-NH₂ 增容的 PC/SAN 体系平均粒子分散尺寸几乎是非增容体系的一半。

Lyu 等^[32]在界面反应增韧聚合物共混研究中采用 PS-NH₂ 和 PMMA-ah 反应, 降低了界面张力, 使体系粒子在几百纳米范围内获得极大增韧效果。

2.5 由羟基官能团反应生成共聚物的原位增容

含羟基的反应性聚合物, 除了带端羟基的 PET、PBT(例如 PET/PP、PBT/EPR 等)外还有羟基改性的 PP、PS 等, 其反应的主要类型为酯化反应。

Su 等^[33, 34]利用不同的多羟基官能化的苯乙烯(PS-Fs)实现了 PS 和 PET 的原位增容。PS-F 和 PBT 之间发生了缓慢的醇解反应, 促进了共混过程中原位共聚反应和增容的发生。控制 PBT 的降解程度是提高反应共混物的机械性能的关键。利用 TNBT 和 TPP 可以控制反应和降解的程度, 添加 TNBT 后提高 PS-F/PBT 的相容性, 使用较为稳定的 TPP, 不仅可以防止 PBT 的热降解, 而且由于耦合反应可以促进 PS-Fs 和 PBT 之间的反应。在改性的 PS 中引入的官能团的量越多, 其对共混物的增容效果越显著。

将端羟基 NBR 橡胶或聚砜加入环氧树脂中, 可以大大提高环氧树脂的冲击性能; 羟基官能化的 EPR 对 PP/EPR 共混物以及羟基接枝的 PP 对 PP/端氨基丁腈橡胶(ATBN)共混物的增容都具有较好的效果。

2.6 由低分子组分引发共聚或交联反应的原位增容

向共混体系中添加某些起催化作用的低分子化合物, 可能使共用组分在熔融共混过程中形成共聚物或产生交联, 因而增加了体系的相容性。过氧化物是较常使用低分子化合物。过氧化物可以分解使聚合物产生大分子自由基, 从而形成接枝或嵌段共聚物。

Xie 等^[35, 36]研究了在 DCP 存在下利用双螺杆挤出机一步反应制备 PP/PS 合金。与机械共混物相比由于形成了原位增容剂 PP-g-PS 接枝共聚物, 体系中分散相的颗粒明显变小。为了抑制反应中存在的 PP 降解的问题, 在加入 DCP 的同时还加入了含双键的多功能单体如亚油酸三甘酯(GTL)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、一缩二乙二醇二丙烯酸酯(DEGDA)和二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA), 并深入研究了这些多功能单体的加入量以及碳-碳双键对接枝反应的影响。结果表明碳-碳双键可有效抑制 PP 的降解, 多功能单体所含的双键越是靠近分子末端, 分子链越长, 结构越简单, 增容效果越好。

另外廉价的 Friedel Crafts 烷基化反应也在低分子化合物原位反应增容中得到广泛应用, 这类反应常

常用于含 PS 的热塑性共混体系。

Diaz 等^[37, 38]先后以无水 AlCl₃ 作为引发剂,由 Friedel-Crafts 烷基化反应对 PE/PS、PP/PS 共混进行原位增容。在 PE/PS 体系中共混时形成了 PE-g-PS 接枝物,并且没有引发 PS 的交联和 PE 降解这类副反应的发生。分子量低的 PE 在 PS 上可接枝更多的短链,PE 的分子量对接枝反应有影响。PP/PS 体系的 Friedel Crafts 烷基化反应除用无水 AlCl₃ 为引发剂,还需以苯乙烯单体作为共催化剂。PP 大分子碳正离子与 PS 的苯环发生芳环亲电取代反应。在界面处所生成的接枝共聚物 PP-g-PS 有较高的乳化作用,原位增容 PP/PS 体系,改善了共混物的形态。

徐建平^[39, 40]利用 Friedel-Crafts 烷基化反应原位增容的 PE/PS 体系,获得了较高力学性能的合金。加入低分子组分的反应性共混增容方法适用面很广,但对混合工艺控制要求严格,应避免混合过程中过渡交联而损坏设备。

Sun 等^[41]利用 Friedel Crafts 烷基化反应改性聚烯烃/聚苯乙烯共混物。在共混过程中同时存在两种反应:PE 和 PS 的接枝反应和 PS 的降解反应,这两种反应相互竞争,影响共混物的最终性能。

2.7 其它类型的原位增容

2.7.1 利用其它官能团的原位增容 如咪唑官能团与聚合物分子上的羟基、羧基及氨基等反应,生成无规共聚物或接枝共聚物,从而达到增容的目的。

2.7.2 利用超声波原位增容 除以上的官能团反应的原位增容体系,另外有其它方法促进原位反应增容,如利用超声波引发自由基原位增容。

Feng^[42]在挤出过程中引入高能超声波处理物料制备不同组成的 iPP/EPDM 的共混物。退火后原位增容的共混物可以明显观察到更稳定的形貌、并且机械性能也有所提高。超声引起材料的热机械降解,从而提高界面处分子的传递和化学反应的发生。

Oh^[43]在利用超声处理原料之后挤出制备 PP/NR 共混物。经过超声处理共混物的界面粘结力以及机械性能有明显的提高,这种改善是由于两种不相容的聚合物经超声处理后在界面处原位形成了共聚物的结果。

3 展望

原位增容是近几年发展起来的一种崭新的聚合物合金的改性方法。它可以有效的改善不相容聚合物共混体系的相容性,根据组分的特性选择适宜的反应类型和条件,从而生成有效的接枝或嵌段共聚物,对合金体系进行增容改性。

今后应从实际应用的角度出发,利用原位增容的方法,提高不相容共混物的力学性能,改善形态结构,开发出更多高性能聚合物材料,和适宜的工业生产的工艺流程,降低生产成本。

参考文献:

[1] 杜仕国. 现代化工, 1994, (5): 20
[2] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996, 47.
[3] 封朴. 聚合物合金. 上海: 同济大学出版社, 1997. 75.
[4] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2001, 246
[5] 金日光. 中国化工信息, 1996, 42
[6] Paul D R, Bucknall C B. 聚合物共混物 组成与性能. 殷敬华, 韩艳春, 安立佳等译. 北京: 科学出版社, 2004, 512
[7] 冯威, 武德珍, 金日光, 等. 高分子通报, 1998, (2): 70.
[8] Xanthos M, Dagli S S. Polym Eng Sci, 1991, 31(13): 929
[9] 贾润礼, 明艳, 万顺. 高分子通报, 2003, (3): 71
[10] Kelar K, Jurkowski B. Polymer, 2000, 41(3): 1055.
[11] Teng J, Otaigbe J U, Taylor E P. Polym Eng Sci, 2004, 44(4): 648.
[12] Seo Y, Ninh T H. Polymer, 2004, 45(25): 8573.
[13] Jacob J, Mrinal B. Polymer Inten, 2000, 49(8): 860.
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [14] Kim S J, Shin B S, Hong J L, et al. Polymer, 2001, 42(9): 4073
- [15] Carone J E, Kopcak U, Goncalves M C, et al. Polymer, 2000, 41(15): 5929
- [16] Jeon H K, Feist B J, Koh S B, et al. Polymer, 2004, 45, (1): 197
- [17] Tedesco A, Barbosa R V, Nachtigall S M B, et al. Polymer Testing, 2002, 21 (1): 11.
- [18] Martin P, Devaux J, Legras R, et al. Polymer, 2001, 42(6): 2463
- [19] Martin P, Gallez C, Devaux J, et al. Polymer, 2003, 44(18): 5251.
- [20] Champagne M F, Huneault M A, Roux C, et al. Polym Eng Sci, 1999, 39(6): 976.
- [21] Pracella M, Chionna D. Macromol Symp, 2003, 198(1): 161.
- [22] Huang J M, You M F, Chang F C. J Appl Poly Sci, 2001, 82(13): 3321.
- [23] Tseng F P, Lin J J, Tseng C R, et al. Polymer, 2001, 42(2): 713.
- [24] Haralabakopoulos A A, Tsiourvas D, Paleos C M. J Appl. Poly. Sci., 1999, 71(13): 2121.
- [25] 文力, 李震, 郭少云. 塑料工业, 2003, 31(6): 9
- [26] Subramanian S, Lee S. Polym Eng and Sci 1999, 39(11): 2274.
- [27] Moussaïf N, Pagnouille C, Jerome R. Polymer, 2000, 41(15): 5551.
- [28] Sun Y J, Hu G H, Morand L. Polymer, 1996, 37(18): 4119.
- [29] Manning S C, Moore R B. Polym Eng Sci, 1999, 39(10): 1921
- [30] Hukli J, Charoensrisomboon P, Chiba T, et al. Polymer, 1999, 40(3): 647.
- [31] Wildes G, Keskkula H, Paul D R. J Polym Sci B, 1999, 37(1): 71.
- [32] Lyu S P, Cemohous J J, Bates F S, et al. Macromolecules, 1999, 32(1): 106.
- [33] Su W Y, Wang Y, Min K, et al. Polymer, 2001, 42(12): 5107
- [34] Su W Y, Min K, Quirk R P. Polymer, 2001, 42(12): 5121
- [35] Xie X M, Zheng X. Material and Design, 2001, 22(1): 11.
- [36] 郑斌, 谢续明. 合成树脂及塑料, 1999, 16(6): 34.
- [37] Monica D F, Silvia B E, Numa C J. Polymer, 2002, 43(18): 4851.
- [38] Monica F D, Silvia E B, Numa J C. J Polym Sci B, 2004, 42(3): 452
- [39] 徐建平, 龚方红, 孙海鑫, 等. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12(4): 8
- [40] 徐建平. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 77.
- [41] Sun Y J, Willense R J G, Liu T M, et al. Polymer, 1998, 39(11): 2201.
- [42] Feng W, Isayev A I. Polymer, 2004, 45(4): 1207.
- [43] Oh J S, Isayev A I, Rogunova M A. Polymer, 2003, 44(8): 2337.

Review on in situ Compatibilization of Polymer Blends

SHI Nan, YUAN Xu bo, SHENG Jing

(School of materials science and engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this review, functions and classification of compatibilizer were introduced. And several kinds of in-situ reactive compatibilization for polymer blends were described in detail. We also introduce some kinds of function group reaction in-situ compatibilization system such as the system with maleic anhydride and the system with glycidyl methacrylate. At the same time, the in situ compatibilization mechanisms were demonstrated.

Key words: Compatibilizer; in-situ Compatibilization; Review