

聚合物反应加工过程中的原位合金化

马春宝, 匙文雄, 王 亚, 盛 京^{*}

(天津大学材料学院, 天津 300072)

摘要:用反应加工方法将具有不同性能的高分子材料通过共价键或离子键组装在一起, 制备具有各共混组分优良性能的新型高分子合金材料, 是当前高分子材料科学发展较快的领域之一。本文分别就聚合物/聚合物共混体系和聚合物/可聚合性单体共混体系原位合金化问题进行了讨论, 简要概括了国内外该领域研究取得的最新成果。

关键词: 反应加工; 原位合金; 反应共混; 聚合物合金

反应加工是指在聚合物和/或可聚合单体混炼过程中完成一系列化学发应的过程。反应物的物理状态必须适合于混炼加工。化学反应在熔体状态聚合物和/或液态单体中发生和完成。用反应加工方法制备高分子合金材料的关键是共混组分必须含有能产生相互间反应的官能团或在共混体系中加入能使组分间产生化学反应的小分子化合物, 如交联剂、引发剂等^[1,2]。根据共混组分不同, 可将反应加工体系分为聚合物/聚合物反应加工体系和聚合物/可聚合性单体反应加工体系。

1 聚合物/聚合物反应加工体系

1.1 体系特点

聚合物/聚合物反应加工体系的原位合金化主要是通过反应加工过程中原位形成链间共聚物来实现的。链间共聚物的形成可以定义为两种或两种以上聚合物形成共聚物的反应^[3]。链间共聚物的形成可根据其形成过程分为如表 1 所示五种类型^[4~13]:

表 1 在反应加工过程中形成链间共聚物的化学反应过程

Table 1 The reaction of link-link copolymer formation during reactive processing

类 型	过 程	所得共聚物的类型
I	链断裂-再结合	嵌段和无规共聚物
II	第一种聚合物的端基+第二种聚合物的端基	嵌段共聚物
III	第一种聚合物的端基+第二种聚合物的侧基	接枝共聚物
IV	共价交联; 第一种聚合物的侧链+第二种聚合物的侧链或第一种聚合物的主链+第二种聚合物的主链	接枝共聚物(交联网络结构)
V	形成离子键	一般为接枝共聚物(通常具有交联结构)

此外, 聚合物/聚合物反应加工体系的原位合金化, 还可以通过聚合物的偶联/交联反应来实现。主要包括以下类型: (1) 动态硫化; (2) 过氧化物存在下的交联反应; (3) 利用氧化剂的交联反应; (4) 机械应力引发的交联反应; (5) 利用双官能团偶联剂的交联反应。

聚合物/聚合物反应加工体系形态结构演变与共混组分粘度比、共混组分含量、混炼温度、混炼时间、混炼设备结构参数等因素有关^[14~16]。共混过程中分散相在机械力作用下破碎而分散。在分散相界面形成的链间共聚物对分散相形态结构有细化和稳定作用。形成链间共聚物的数量主要受共混体系界面层体积影响。

1.2 研究进展

Gao 等^[17]以 Lewis 酸引发剂 AlCl_3 引发 LDPE 和 PS 或 HIPS 之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应。研究发

基金项目: 国家自然科学基金重大项目资助(编号: 50390090);

作者简介: 马春宝(1981—), 天津大学, 硕士研究生, 从事聚合物反应加工过程中的原位合金化研究;

^{*} 通讯联系人, Email: machunbao0306@sina.com.

现,由于原位形成了 LDPE-*g*-PS 和 LDPE-*g*-HIPS,共混物冲击强度和断裂伸长率较 LDPE/PS 有很大提高。SEM 研究发现,加入 AlCl₃ 后,LDPE/PS (80/20)共混体系的分散相尺寸由 4~5μm 减小到 1μm 以下,而且分散相尺寸与 AlCl₃ 浓度有关。LDPE 的熔融热和熔融温度随 AlCl₃ 用量增加而下降,这可能是 LDPE 结晶能力受到限制造成的。

Ding 等^[18]采用烯丙基(3-异氰酸酯-4-甲基苯)胺基甲酸酯(TAI)官能团化的 EPM-*g*-TAI,对 EPM/PA-6 共混体系进行了研究。结果表明,EPM-*g*-TAI/PA-6 反应共混物中 PA-6 结晶度低于 EPM/PA-6 物理共混物。EPM-*g*-TAI/PA-6 反应共混物的复数粘度和储能模量比 EPM/PA-6 物理共混物高。EPM-*g*-TAI/PA-6 反应共混物分散相分布均匀,且出现分散相与基体部分粘合的情况。共混过程中形成了 EPM-*g*-PA-6 共聚物,其对共混体系起到增容作用。力学性能研究表明,EPM-*g*-TAI/PA-6 反应共混物的 Izod 冲击强度高于 PA-6 和 PA-6/EPM 物理共混物。

Macosko 等^[19]用三种不同官能团化 PP(PP-*g*-MA、PP-*g*-NH₂、PP-*g*-NHR)与热塑性聚氨酯(TPU)共混,通过流变学、热力学、力学、形态结构研究了不同官能团化 PP 与 TPU 的相容性。研究发现,不同官能团化 PP 与 TPU 的相容性按下列顺序递减:PP-*g*-NHR ≥ PP-*g*-NH₂ > PP-*g*-MA,这是由官能团之间的不同反应能力造成的。与 TPU/PP-*g*-MA 相比,TPU/PP-*g*-NHR 和 TPU/PP-*g*-NH₂ 共混物拉伸强度和断裂伸长率较高且相形态结构较稳定。

最近关于高能超声波在聚合物共混中的应用也有报道。超声波是一种振动频率在 10⁴~10⁸Hz 的弹性机械波。在超声波作用下,C—C 键断裂可以在聚合物中产生长链自由基,通过不同长链自由基的偶联可以形成不同共聚物。Chen 等^[20]用在机头和模口间安有超声波发生器的挤出机,对超声波对 PP/EPDM 合金的增容作用进行了研究。研究发现,超声波可以使分散相粒径变小,随物料在超声波作用区域停留时间增加,共混体系均匀性提高,界面张力减小,PP 和 EPDM 的玻璃化转变温度相互靠近。FTIR 研究表明,共混体系中原位生成了 PP-*g*-EPDM 接枝共聚物,对共混体系起到增容作用。

2 聚合物/可聚合性单体反应加工体系

随着纳米科学技术的发展,越来越多的科研人员意识到纳米材料独特的物理、化学性能对材料高性能化的重要性。研究发现,采用聚合物/可聚合性单体反应加工体系,通过合理选择起始原料、合理控制加工条件(如温度、剪切速率、混炼时间、组分配比等)可以制备分散相尺寸在 10~100nm 的聚合物/聚合物纳米合金。通过反应加工制备聚合物/聚合物纳米合金,并对其组成-结构-性能 关系进行研究,成为当今聚合物反应加工领域新的研究热点。

2.1 体系特点

与聚合物/聚合物反应加工体系相比,该体系特点可从以下几点阐述:

2.1.1 化学反应的复杂性 与聚合物/聚合物反应加工体系以形成链间共聚物的反应或偶联/交联反应为主不同,聚合物/可聚合性单体反应加工体系可能同时进行如表 2 所示的几种类型的反应。

表 2 聚合物/可聚合性单体反应加工体系化学反应类型
Table 2 Reactive type of polymer/polymerizable monomer reactive processing system

类 型	说 明
本体聚合	由单体或低分子量预聚制备高分子量的聚合物
接枝聚合	由聚合物和单体反应生成接枝聚合物
链间共聚物的形成	两种或多种聚合物通过离子键或共价键反应生成无规、接枝或嵌段共聚物
偶联/交联反应	聚合物与多官能度的偶联剂或支化剂反应,使大分子链增长、支化,从而提高了分子量;或聚合物与缩合剂反应,使分子链延长,从而获得较高的分子量;或聚合物与交联剂反应,通过交联而提高聚合物的分子量
可控降解反应	使高分子量聚合物发生分子量可控降解,生成低分子量聚合物或单体
官能团化/官能团改性	将官能团引入聚合物主链、端基、侧链,或对原有的官能团进行改性

以 Gang 等^[21]研究的聚丙烯(PP)/高度支化酰氨基丙烯酸酯(HUA)反应加工体系为例,体系中同时进行的化学反应有:(1)PP 降解反应;(2)HUA 固化反应(本体聚合反应);(3)HUA 及其齐聚物在 PP 上的接

枝反应。

2.1.2 共聚物形成机理 聚合物/可聚合性单体反应加工体系与聚合物/聚合物反应加工体系不同,前者反应加工过程中形成链间共聚物的数量不受界面层体积的限制,而后者形成链间共聚物的数量主要受界面层体积影响。这主要是由两者链间共聚物形成机理的不同造成的^[22,23]。以马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)/尼龙-6(PA-6)共混体系与异氰酸酯接枝聚丙烯[(PP-g-TMI)/(ε-己内酯(ε-CL)+己内酯钠盐(ε-NaCL))]反应加工体系对比来说明(ε-CL 聚合生成 PA-6, ε-NaCL 为聚合反应催化剂)^[22]。

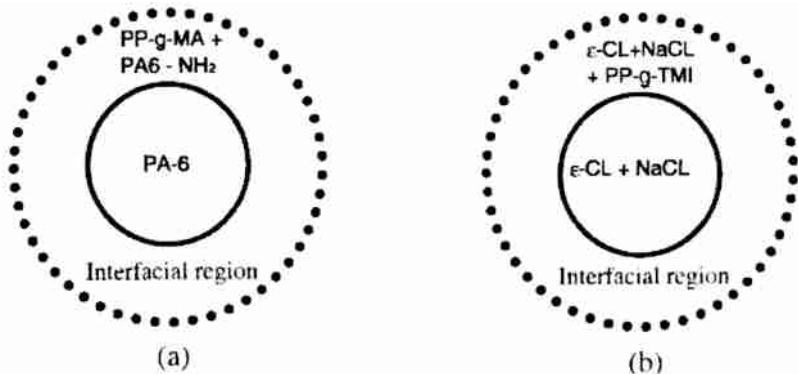


图 1 共聚物形成机理

(a)PP-g-MA/PA-6, (b) PP-g-TMI/(ε-CL+ε-NaCL)

Figure 1 Formation Mechanism of copolymers

(a)PP-g-MA/PA-6, (b) PP-g-TMI/(ε-CL+ε-NaCL)

对于 PP-g-MA/PA-6 共混体系,PA-6 分散相被 PP-g-MA 包裹,反应加工过程中形成接枝共聚物 PP-g-PA-6。形成接枝共混物的数量主要受界面层体积限制。对于 PP-g-TMI/(ε-CL+ε-NaCL)共混体系,由于(ε-CL+ε-NaCL)与 PP 不相容,因此只能以单液滴混合物的形式分散在基体中,界面层为 PP-g-TMI/(ε-CL+ε-NaCL)。共混过程中由单体反应原位生成接枝共聚物,将原位生成的 PA-6 分散相包围,起到对聚合物合金的原位增容作用。我们把这一过程称为原位聚合-原位增容。在这种情况下界面层体积对原位共聚物形成的影响变得不再重要,起决定作用的是异氰酸酯基团与 ε-CL 的反应能力和反应速率。

2.1.3 相形态结构演变特性 与聚合物/聚合物反应加工体系一样,聚合物/可聚合性单体反应加工体系相形态结构演变与共混体系相容性、化学反应(聚合反应、接枝反应等)速率、体系粘度、界面张力等因素有关。但是聚合物/可聚合性单体反应加工体系形态结构演变也有其特殊性。

由于聚合物/可聚合性单体反应加工体系分散相在反应加工过程中原位生成,因此化学反应诱导相分离对相结构形成和演变具有重要影响,简要介绍如下:

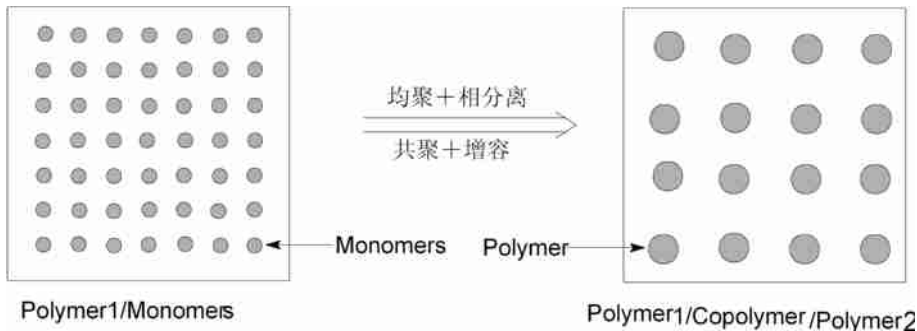


图 2 原位聚合-原位增容体系形态结构演变过程

Figure 2 Morphology development of in-situ polymerization-in-situ compatibilization system

反应加工过程中,聚合物/聚合物反应加工体系分散相尺寸减小;而聚合物/可聚合性单体原位反应-原位增容体系分散尺寸增大。这主要是由聚合反应诱导相分离和相归并过程造成的。为了简便起见,首

先考虑静态条件下, 聚合物 A 与可聚合性单体 MB 组成的共混体系由聚合反应诱导相分离导致的形态结构演变过程。如图 2 所示, 聚合开始前, 单体分散相在聚合物基体中分散均匀。如果聚合产物 B 与聚合物 A 不相容, 随着聚合反应的进行, 体系发生相分离, 分散相尺寸随聚合反应进行而增加。如果反应加工体系中不存在或不能原位生成增容剂, 共混物形态相结构可能十分粗糙且不稳定; 如果反应加工过程中能够原位生成 A、B 共聚物 A-g-B, 则能对形态结构起到细化和稳定作用。如果在反应加工过程中能够实现对聚合反应的控制, 将有可能得到聚合物/聚合物纳米合金。然而, 对于大多数聚合物/可聚合性单体反应加工体系, 聚合物与单体不相容, 且单体加入量较少, 因此很难实现单体在聚合物基体中的良好分散, 在剪切场作用下, 经反应原位生成的聚合物/聚合物合金形态结构并不规整。而且, 由于共混体系的特殊性(高粘度的聚合物熔体与低粘度的单体共混), 可聚合性单体在聚合开始前在聚合物基体中的分散性成为影响最终产物形态结构的重要因素。

此外该体系形态结构发展还与相归并^[24]和/或蒸发-凝聚过程(Evaporation-Condensation Process)有关^[25]。相归并是指两个或多个小分散相粒子相互碰撞, 并结合成为一个大的分散相粒子的过程。众所周知, 共混体系最终形态结构是相分散和相归并达到平衡的结果。在聚合物/反应性单体共混过程中, 由于新生成的分散相粒径小于平衡时粒径, 因此, 在达到平衡以前, 相归并对形态结构发展起主导作用。蒸发-凝聚过程, 又叫 Ostward Ripening 过程, 是由于大粒子的形成而导致的小粒子的溶解或消失。这个过程是由于共混体系有减小界面面积的趋势所致。事实上, 对于良好分散的粒子, 粒子尺寸越小, 曲率半径越小, 相互间溶解(或相容性)越好, 越容易聚集。因此, 随共混过程进行, 分散相粒径增大, 数量减小。

2.2 研究进展

目前对聚合物/可聚合性单体反应加工体系研究较少, 且相关研究主要集中在可聚合性单体为能够进行热量交换较少的开环聚合和聚加成反应的单体的共混体系上。

Fenouillot 等^[25]对含有 60%(wt)PS 和 40%(wt)低反应活性的热塑聚氨酯单体 MDEA 的反应体系进行了研究, 实验分别在可控温的油浴和密炼机中进行。他们分别对静态和动态条件下的反应诱导相分离进行了研究。研究发现尽管静态和动态反应条件下的反应动力学没有什么不同, 但动态反应条件下的相结构却因剪切力存在而与静态条件下相结构产生很大不同。在静态条件下得到了粒径约为 3 μ m 的球形分散相, 而在剪切场作用下的动态试验条件下得到的分散相尺寸较大且共混物形态结构不规则。

Parnall 等^[26]采用原位聚合-原位增容方法制备 PVC/TPU 合金。反应加工时同时发生以下两个过程: TPU 与多羟基化合物的偶合/交联反应和 PVC/TPU 原位合金的形成。原位反应的结果之一就是反应诱导相分离。研究发现, 原位合金具有多相、多组分的相结构, 其拉伸强度在 PVC 和 TPU 之间。

Min^[27]用 DSC 对 PVC/TPU 原位合金体系的反应动力学进行了研究。结果发现, PVC 的存在加强了 TPU 硬段相分离的热力学驱动力, 加快了反应诱导相分离过程, 聚合反应速率因 PVC 的存在而加快。当 TPU 硬段与 PVC 相分离之后, PVC/TPU 反应加工体系存在物理交联。TPU 在 PVC 存在下原位反应动力学为扩散控制。

马访中^[28]用原位聚合-原位增容的方法成功制备了 PS/PA-6 纳米合金。通过对不同混炼方法研究发现, 直接将 PS 和 ϵ -CL 共混时由于物料在混炼机中分散不均匀, 很难得到分散均匀的纳米复合物; 如果先将两者制成分散均匀的溶液而后再进行反应加工, 则可得到分散相均匀的 PS/PA-6 纳米复合物。

Philiooe 等^[29, 30]采用改进的流变仪(如图 3 所示)对 ϵ -CL 本体聚合和含有 40%(wt) ϵ -CL 的 ϵ -CL/EVA 反应加工体系进行了研究。研究发现, 虽然 ϵ -CL 在 EVA 中的分散速率要比共混速率慢, 但是 ϵ -CL 分散相的反应动力学与 ϵ -CL 本体聚合动力学没有什么区别。分散相 ϵ -CL 聚合物(PCL)的分子量分布要比本体聚合物宽, 而平均分子量却比本体聚合物小。分子量分布变宽, 是由 ϵ -CL 单体被 EVA 和 PCL 分区, 而导致反应体系单体浓度不均匀造成的。此外, 他们还对 PS/(环氧树脂单体+氨基固化剂)反应加工体系进行了研究。结果表明, 由于氨基在界面处扩散比环氧树脂快, 导致化学反应非等当量。当聚合反应在剪切场作用下进行时, 聚合物反应动力学不受剪切场强度的影响。然而, 共混体系形态结构却不同, 分散相表现出明显的相归并和变形行为。

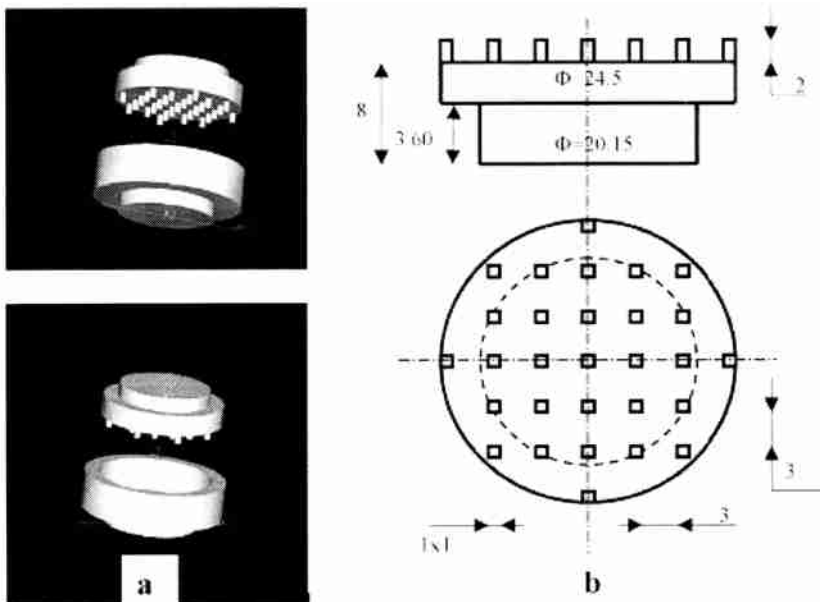


图 3 Philiooe 等改进的流变仪示意图

Figure 3 Sketch map of rheometer modified by Philiooe

在聚合物熔融基体中进行开环聚合制备的聚合物原位合金,具有不同于传统聚合物合金的性能。Todd 等^[31]用原位反应-原位增容法制备了大环状聚碳酸酯(PC)为分散相,PP 为连续相的 PP/PC 原位合金。研究发现,通过改变碳酸酯的用量可以制备分散相粒径为 150nm 的 PP/PC 原位合金。NMR 和 TEM 研究发现,PC 分散相的存在不会影响 PP 的结晶度。

Malaika 等^[32]对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/二元乙丙橡胶(EPR)/甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)原位增容共混体系进行了研究。研究发现 PET/EPR/GMA 反应共混物粘度比 PET/EPR 物理共混物高,且该共混物粘度提高与 GMA 均聚反应、GMA 接枝 EPR 反应和 GMA 上环氧基团与 PET 上羧端基反应有关。研究发现,PET/EPR/GMA 共混体系界面张力和分散相粒径均小于 PET/EPR-g-GMA 共混体系。用 DMA 研究表明,与 PET/EPR-g-GMA 体系相比,PET/EPR/GMA 反应共混体系 PET 和 EPR 玻璃化转变温度相互靠近。FTIR 研究表明,PET/EPR/GMA 反应共混过程中形成了 EPR-g-GMA 和 PET-g-GMA。

3 结 语

近年来,聚合物/聚合物反应加工已不再是一种新奇的加工技术,它已经成为非常活跃的研究主题。在工业和学术领域聚合物/聚合物反应加工概念导致无数商业用工艺和产品研制成功。然而对聚合物/反应性单体反应性加工研究较少。对聚合物/可聚合物性单体进行反应加工,有望提高共混体系的热力学稳定性,为制备聚合物/聚合物纳米合金提供新的途径;有望同时提高共混物的拉伸强度和冲击强度;有望提高共混物的透明性、蠕变性能、耐溶剂性。总而言之,聚合物/可聚合性单体反应加工,将原位聚合和传统聚合物反应加工相结合,为将来研制新颖的聚合物产品和工艺提供了广阔的发展空间。

参考文献:

- [1] 殷敬华,莫志深.现代高分子物理学.北京:科学出版社,2001,186~206.
- [2] 董建华,马劲,殷敬华.中国科学基金,2003,12~15.
- [3] 马里诺·赞索斯·反应挤出原理与实践·李光吉·北京:化学工业出版社,1999,126~173.
- [4] Pascault J P, Williams R J J. Polymer blends·vol.1 New York: Wiley- Interscience, 2000. 379~425.
- [5] 吴培熙.聚合物共混改性.北京:中国轻工业出版社,1996,1~6.
- [6] 王经武.塑料改性技术.北京:化学工业出版社,2004,39~122.
- [7] 周持兴,俞伟.聚合物加工理论.北京:科学出版社 2004,3~8.

[8] Feng W, Isayev A I. Polymer Engineering and Science, 2004, 44,2019~2028.

[9] Tan H, Li L, Chen Z, Zheng Q. Polymer, 2005, 46,3522~3527.

[10] 柏晓红,于静,张艳玲. 炼油与化工,2005,2,16~21.

[11] Wu X H,Gui Z, Yuan H, Wang Z Z. Polymer International, 2005,54,442~447.

[12] Sarkissova M, Harrats C, Groeninckx G. Composites, Part A,2004,35,489~499.

[13] Ramos V D, Helson M, Pereira A. Polymer Testing,2004,23,949~955.

[14] Moly K A, Radusch H J, Androsh R, Bhagawan, Eur Poly J, 2005,41,1410~1419.

[15] Chuai C Z,Almdal K, Johannsen I. Polymer,2001,42, 8217~8223.

[16] Guo Q, Figueiredo P, Thomann R. Polymer,2001,42, 10101~10110.

[17] Gao Y, Huang H L,Jinghua Yin J H. J Polym Sci ; Part B: Polym Phys,2003,41,1837~1849.

[18] Ding Y T, Xin Z R, Yin J H. Macromol Mater Eng,2003, 446~454.

[19] Macosko C W, Lu Q W. Polymer,2004,45,1981~1991.

[20] Chen Y, Li H. Polymer,2005,46,7707~7714.

[21] Gang Xu,Shi W F,Gong M. Eur Polym J. 2004, 40, 483~491.

[22] Hu G H,Herve C. Macromolecules,1999,32, 4713~4718.

[23] Hu G H,Herve C. Polymer,2001, 41,8807~8816.

[24] Jansen B J P, Meijer H E H, Lemstra P J. Polymer,1999,40, 2917~2927.

[25] Fenouillot F, Meynie L,Pascault J P. Polymer, 2004,45,1867~1871.

[26] Parnall S. The reactive blending of a thermoplastic polyurethane in situ with poly(vinyl chloride) .USA.University of Akron.2002.

[27] Min K, Parnell S. Polymer,2005,46,3649~3660.

[28] 马访中,李文刚,马敬红. 塑料,2004,33,77~80.

[29] Philiooe C, Fenouillot F. Polymer,2004, 45, 8031~8041.

[30] Cassagnau P, Fenouillot F. Polymer 2004,45,8019~8030.

[31] Todd M A,Tang H,Sun W, Radosz M. Polymer, 2005,46,12467~12479.

[32] Malaika S, Kong W. Polymer,2005,46,209~228.

Polymer Alloying During Reactive Blending

MA Chun-bao, SHI Wen-xiong, WANG Ya, SHENG Jing*

(School of Materials science and Engineering, Tianjin university, Tianjin 300072, China)

Abstract: Reactive blending is one of the fastest developed field in polymer material science, which assembles polymers with different performance by covalent bond or electrovalent bond to obtain new materials at reduced costs. In this paper, the alloying of the polymer/polymer and polymer/ polymerisable monomers blending systems is discussed, further, generalize the research advance in this field is also summarized.

Key words: Reactive processing; In-situ alloy; Reactive blending; Polymer blends