

多相聚合物共混体系增容剂的研究与发展

郑金红* 朱玉俊

(北京化工大学 100029)

摘要 本文综述了多相聚合物共混体系增容剂的研究与发展,介绍了各类增容剂的特点及应用。依据其加入共混体系的方法和与其共混组分间的作用进行了分类。

关键词 聚合物,共混,增容剂,多相聚合物

随着科学技术的发展,对聚合物材料的应用性能提出了日益广泛和苛刻的要求,但如果仅由合成新聚合物来满足所要求的应用性能,则往往会因原材料来源、合成技术、生产成本等诸多因素而受到限制。因此,人们研究由已有的聚合物材料通过共混方法来制备具有崭新性能的多相共混聚合物,以收事半功倍之效。要想获得具有良好性能的共混物,需使共混物的组分之间的物理性能有较大的差异,且它们有较好的相容性,形成在宏观上不分离,而在微观上又是非均相结构的多相体系。在此种微观多相体系中,每一组分均以协调的方式对整个体系提供新的宏观性能,并仍能保持其大部分性能的独立性,从而获得类似合金的优异协同效应。但由于聚合物的分子结构、极性、分子量等的差异很大,即使在强烈的机械作用下,能够达到微观均相体系的共混物也是很少见的。1972年Krause公布了342对聚合物,其中只有32对完全相容,46对部分相容,其余均不相容。因此,如何提高共混聚合物的相容性已成为开发共混材料的关键。

1 增容剂的增容机理简介

当两种相容性较差的聚合物进行共混时,由于分散相和连续相界面的张力大,使两组分间缺乏亲和性,故界面粘合力低,力学性

能大幅度降低,导致在加工或产品使用过程中会出现分层现象。而增容剂就是以界面活性剂的形式分布于共混物两相界面处,使界面张力降低的。增容剂的作用,一方面提高了共混物的分散度,使分散相颗粒细微化和均匀分布;另一方面加强了共混物两相间的粘合力,使不同相区间能更好地传递所受的应力,使呈热力学不相容的共混物成为工艺相容的共混物,故要求增容剂与共混物的两个相均有良好的相容性和粘合力,并优先集聚在两相界面中而不单独溶于共混物中的任何一相。

研究得比较多且较成熟的是嵌段共聚物或接枝共聚物型增容剂。嵌段共聚物的增容作用一般都优于接枝共聚物,因为后者的主要链段被其支链限制住而不易靠近界面,只有当其支链少且长、均聚物分子量小于共聚物主链两支化点之间的分子量时,才能有较好的增容作用。

2 聚合物共混体系的增容剂类型

增容剂按其加入到聚合物共混体系的方式可分为两种,即“就地”生成的增容剂和作为第三组分单独加入的增容剂。

2.1 “就地”生成的增容剂

在共混料混炼过程中,在强烈的机械剪切力作用下,聚合物大分子链有可能形成具有增容作用的接枝或嵌段共聚物,最典型的例子就是HIPS(高冲击强度聚苯乙烯),其抗

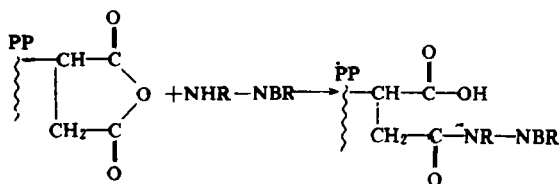
* 现在北京化学试剂研究所工作。

冲击强度之所以比 PS(聚苯乙烯)提高约 10 倍,就是因其在共混过程中,PS 在 PB(聚丁二烯)上形成了接枝物。又如,在过氧化物存在下,用双螺杆挤出机挤出 EPDM/MMA(三元乙丙橡胶/甲基丙烯酸甲酯)共混物,结果产生了 EPDM, PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)及 EPDM-g-MMA(EPDM 与 MMA 的接枝共聚物),后者具有增容作用,共混物的性能明显优于不加过氧化物时所得的共聚物^[1]。然而,仅靠强烈的机械剪切作用而生成的接枝或嵌段物的量是非常少的,难以满足增容要求,因而在共混前还需对共混组分的链段进行化学改性,以促进在共混过程中形成更多的嵌段或接枝共聚物。

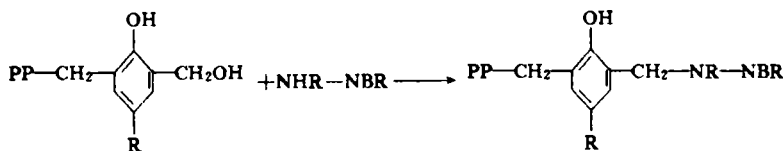
A. Y. Coran^[2,3]系统地研究了利用增容方法制备 NBR/PP(丁腈橡胶/聚丙烯)共混型热塑性弹性体,其方法之一是将 PP 用马来酸酐(MA)接枝改性,并将一部分 NBR 用 ATBN(端胺基液体 NBR)替代(即 NHR-NBR),使其共混过程中生成 PP-g-NBR 增容剂(见反应 1);方法之二是先将 PP 用二羟甲基苯酚改性,然后与 NBR 及少量 ATBN 进行共混,在共混过程中形成了橡胶-树脂型嵌段共聚物而得到增容(见反应 2)。美国 Monsanto 公司生产的热塑性丁腈橡胶

“Geolast”系列产品就是采用这种增容技术开发的。“Geolast”具有优良的耐热老化和耐屈挠疲劳性能,耐油性能与中丙烯腈丁腈橡胶相当,虽然在常温下的压缩变形略大些,但其加工速度比常用的丁腈橡胶快 10 倍,加之密度较低($1.07\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),故可节省生产费用 20%—30%。

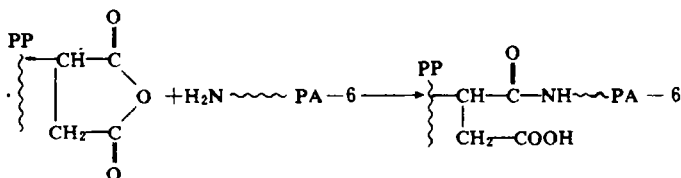
用马来酸酐改性的 PP 与 PA-6(尼龙 6)在共混过程中,PP 上的酸酐基与 PA-6 的端氨基发生反应,就地生成接枝共聚物^[4](见反应 3)。EPDM 经马来酸酐改性后与 PA-66(尼龙 66)共混时,同样能生成共聚物型增容剂(见反应 4)。采用马来酸酐改性的 EPDM 与 NR(天然橡胶)共混^[5],可基本上不损失机械性能而大大提高耐热性和耐老化性,性能的改善是由于马来酸酐的接枝使三元乙丙橡胶的极性增加,提高了硫黄和促进剂在三元乙丙橡胶中的溶解度所致。



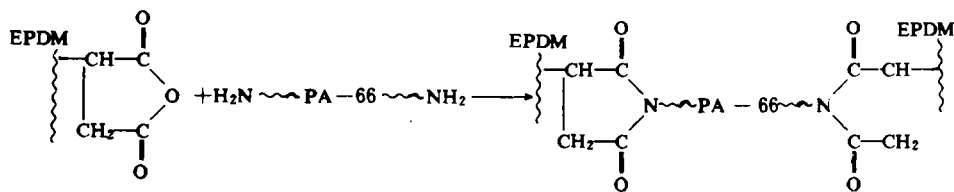
反应 1: PP-g-MA 与 ATBN 反应



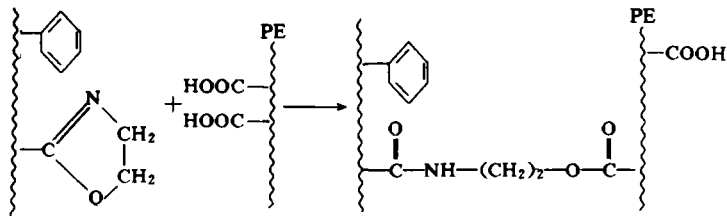
反应 2: PP-g-MA 与 ATBN 反应



反应 3: PP-g-MA 与 PA-6 反应



反应 4: EPDM-g-MA 与 PA-66 反应



反应 5: 噁唑啞化 PS 与羧基化 PE 反应

噁唑啞化的 PS 与羧基化的 PE (聚乙烯) 共混时, 就地生成接枝共聚物 (见反应 5), 所得共混物的形态发生了变化, 表现在扯断伸长率升高^[6]。

经羧酸改性的 EPM (二元乙丙橡胶) 和 PA-66 共混时, 就地生成了接枝共聚物, 它在 280℃ 时的界面张力只有 $2.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 而未改性时的界面张力为 $9.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ^[7]。可见, 只要有少量的这种接枝物或嵌段物生成, 共混物的形态和性能都将发生显著变化。但由于在共混过程中对生成接枝共聚物或嵌段共聚物型增容剂的影响因素较多, 反应复杂又不易控制。因此, 选用适当的接枝共聚物或嵌段共聚物作为第三组分, 单独加入到共混体系进行增容的方法, 已越来越受到重视。

2.2 作为第三组分加入的共聚物型增容剂

作为第三组分加入的增容剂可分为非反应型和反应型两类。非反应型增容剂与共混组分能发生特定的交互作用, 其相容性通常用溶解度参数 δ 表示; 反应型增容剂与共混物中至少一个组分能发生化学反应形成离子键或共价键。反应型增容剂效果大, 添加量也少。

2.2.1 非反应型增容剂

因为非反应型增容剂与共混组分不具备成键能力, 故主要从溶解度参数和极性的角

度来选择此类增容剂, 一般有以下规则。

(1) 如果 A, B, C, D 代表均聚物, AB 代表嵌段共聚物或接枝共聚物, 当 C 的溶解度参数相似于 B 时, AB 可作为 A 与 C 的增容剂; 当 D 的溶解度参数相似于 A 时, AB 可作为 A 与 D 的增容剂。当上述两种条件均成立时, AB 可作为 C 与 D 的增容剂。

(2) 如果 A, B 两种均聚物共混, 当 C 聚合物同时带有 A 与 B 所特有的极性基团时, 则 C 可作为 A 与 B 的增容剂。

表 1 列出了一些非反应型增容剂的研究实例。Heikens 等^[8]在 PS 与 LDPE (低密度聚乙烯) 共混时加入接枝共聚物 PS-g-PE, 改善了两均聚物的相容性, 共混物相畴尺寸减小, 强度增加。秦川等^[9]在 NR/PE 共混物中加入嵌段共聚物 PE-b-PI (聚异戊二烯), 使共混物的形态结构发生了显著的变化, 力学性能明显地提高。在 PE/PVC (聚氯乙烯) 共混物中加入 5 份的 CPE (氯化聚乙烯), 相畴尺寸由原来的 $10 \mu\text{m}$ 以上减小至 $4 \mu\text{m}$ 左右, 共混物的强度也大大提高^[10]。值得注意的是在采用 CPE 作增容剂时, 应采用悬浮法氯化的 CPE, 而不宜用溶液法氯化的 CPE。因为 PE 用悬浮法氯化时, 氯化反应只发生在 PE 的无定形区, 这种结构上的双重性更类似于含 PE 链段和 PVC 链段的共聚物; 而溶液法

氯化 PE 时,氯化反应发生在 PE 的任意区域,双重结构不明显,故减弱了其增容效果。在 PVC/EPDM 共混物中加入 CPE,则共混物在常温和低温(−12℃)时都具有优良的抗冲击性能^[11]。

表 1 非反应型共聚物增容剂实例

A 组分	B 组分	增 容 剂
PS 或 PE	PE 或 PS	PS-g-PE,S-B-S,S-B
EPDM	PMMA	EPDM-g-MMA
PP 或 PE	PE 或 PP	EPM,EPDM
PS	PMMA 或 PI	PS-g-MMA,PS-g-PI
PDMS	PEO	PDMS-g-PEO
PE	PI	PE-b-PI
SBR	PVC	CR
PVC	SBR 或 BR	NBR
NBR	EPDM	CPE,EVA
PVC	PS,PE,PP,EPDM	PCL-b-PS,CPE
SAN	SBR	BR-b-PMMA

注:S-B(苯乙烯-丁二烯共聚物);PEO(聚氧化乙烯);PDMS(聚二甲基硅氧烷);CR(氯丁橡胶);BR(顺丁橡胶);SAN(苯乙烯-丙烯腈共聚物);PCL-b-PS(聚己内酰胺与苯乙烯的嵌段共聚物)。

增容共混技术不仅在塑-塑共混,而且在橡-塑共混、橡-橡共混中都已获得广泛的应用。PVC 是一种价格低廉、产量仅次于 PE 的通用树脂,SBR 不仅价格低廉,而且是通用型合成橡胶,但 PVC 与 SBR 之间的极性和溶解度参数却相差很大,是完全不相容的。若在两者共混中引入第三组分作为增容剂,通过动态硫化,就可制成具有工艺性相容、性能优良的 TPV(热塑性硫化橡胶),从而大大拓展了橡塑共混热塑性弹性体的应用前景。张隐西等^[12]曾研究了第三组分对 PVC/SBR 共混体系的性能、相容性和形态结构的影响,结果表明,NBR-18 是 PVC/SBR 的优良增容剂,可显著地提高共混物的强度。随后,沙世清等^[13]在研究此类 TPV 时,发现了相似的基本规律,再次证实了 NBR-18 的增容作用。在丁苯橡胶中,掺混 PVC 以改善丁苯橡胶的加工工艺及其化学稳定性,同时降低生产成本,若此时加入一定量的在分子链上既

含有丁二烯链段、又含有氯原子基团的氯丁橡胶,即可起到有效的增容作用^[14]。杨文君等^[15]对 PVC/SBR 共混体系进行了共混增容研究,结果表明 NBR-41 是优良的增容剂。

NBR 是一种既耐油、机械性能及加工性能又均较好的胶种,但由于其主链上含有一定量的双键,因而其耐热、耐老化性能欠佳,使其应用范围受到一定的限制。用耐热、耐老化性能优良的 EPDM 与之共混,是有效的一种改性措施。然而,由于 NBR 与 EPDM 两者的不饱和度相差很大,因此,人们主要从提高两者的共硫化程度的角度出发来达到改性的目的,目前虽然取得一定的进展,但提高程度有限,改性效果尚不理想。郑金红等^[16]首次以第三组分增容的方法提高 NBR/EPDM 并用体系的共混改性效果,结果表明,EVA-14(乙烯-醋酸乙烯共聚物)是该体系的优良增容剂,共混物的加工性能、拉伸强度及耐老化性能均得到显著的提高。

2.2.2 反应型共聚物增容剂

反应型共聚物增容剂可以与共混组分发生化学反应,形成键的结合。设 A 与 B 为不相容的两种均聚物,若共聚物 C 与 B 能发生化学反应,则 C 能增容 A 与 B。尽管 C 中非反应链段与 A 在化学组成及结构上不同,但它们之间因有特定的交互作用而相容,表 2 列出了一些实例。

在含有聚酰胺组分的共混物中加入己酸酐化或羧基化的共聚物作增容剂,是反应型增容剂的典型代表。在 PE/PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)共混体系中加入羧基化 PE,虽无化学反应发生,但羧基与 PET 主链上的酯基可形成氢键而增容。在 PPE/PS 共混体系中加入磺化 EPDM 的锌盐和磺化 PS 的锌盐,用挤出机挤出的共混物的抗冲击强度比用 EPDM 作增容剂时高 6 倍,其增容剂和橡胶组分的反应产物为:PS-SO₃⁻-Zn²⁺-O₃S-EPDM。

除共聚物可作为增容剂外,低分子量的

表2 反应型共聚物增容剂实例

A 组分	B 组分	增 容 剂
ABS	PA-6	SAN-MA 共聚物
PP	PA-6	EPM-MA 共聚物
PA-6	PP 或 PE 或 PS	PP 或 PE 或 PS-g-MA
NBR	PP	PP-g-MA 和 ATBN
PA-6	PE 或 PP	羧基化 PE 或 PP
PP 或 PE	EPM 或羧基化 ACM	SMA 或 EPM-g-MA
PPE	PS	磺化 EPDM 和 PS 的 锌盐

注:PP(聚丙烯);ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物);ACM(丙烯酸酯橡胶);SMA(苯乙烯-马来酸酐);PPE(聚苯基醚)。

活性化合物也可通过交联、接枝等反应在相界面生成共聚物而提高共混体系的相容性,如本不相容的PVC/PE共混体系中加入过氧化物,通过过氧化物的交联反应获得分散均匀细致的共混物,提高了共混物的性能^[17]。这是因为共交联产物聚集在相界面,而相当于嵌段共聚物。

3 小结

不相容的聚合物可通过加入增容剂提高其相容性。增容剂主要有嵌段共聚物和接枝共聚物。增容剂在相界面起有机活性剂的作用,按加入到共混物中的方法,它可分为“就地”形成和单独加入两种;根据其与共混物组分间的作用,增容剂又可分为反应型和非反应型两种。另外,低分子量活性化合物也可通过交联、接枝等反应,提高聚合物间的相容性。

参考文献

- 1 Anderson P G *et al.* Graft copolymerization process. US Patent 4476283, 1984
- 2 Coran A Y *et al.* Rubber-thermoplastic compositions part VII: Nitrile rubber polyolefin blends with technological compatilization. Rubber Chemistry and

Technology, 1983; 56(5): 1045—1060

- 3 Coran A Y *et al.* Compatibilized polymer blends. US Patent 4355139, 1982
- 4 Ide F *et al.* Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. Journal of Applied Polymer Science, 1974; 18(3): 963—974
- 5 顾 军. 天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶共硫化的研究. 北京化工学院, 1990
- 6 Xanthos M. Interfacial agents for multiphase polymer systems; Recent Advances. Polymer Engineering and Science, 1988; 28(21): 1392—1400
- 7 Wu S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends; interfacial and rheological effects. Polymer Engineering and Science, 1987; 27(5): 335—343
- 8 Heikens D. Mechanical properties and morphology of copolymer modified polymer blends. Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 1978; (62): 309—341
- 9 秦 川等. 聚乙烯-聚异戊二烯嵌段共聚物对天然橡胶/聚乙烯共混体系的增容作用. 中国化工学会高分子委员会筹备委员会编. 中国化工学会全国高分子学术论文, 武汉, 1987: 1127
- 10 许承威等. 聚氯乙烯/聚乙烯共混体系的研究. 中国塑料, 1988; 2(1): 53—60
- 11 Yu-Der-Lee *et al.* Properties of PVC/CPE/EPDM polyblends. Journal of Applied polymer Science, 1987; 33(4): 1231—1240
- 12 张隐西等. 非极性橡胶/聚氯乙烯共混物的研究. 合成橡胶工业, 1992; 15(5): 286—289
- 13 沙世清等. 动态硫化聚氯乙烯/丁苯橡胶共混型热塑性弹性体的研究. 橡胶工业, 1993; 40(5): 297—300
- 14 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 第一版, 北京: 北京科学技术出版社, 1992: 263
- 15 杨文君等. 聚氯乙烯/顺丁橡胶共混改性及其应用. 聚氯乙烯, 1993; (2): 6—11
- 16 郑金红等. 丁腈橡胶/三元乙丙橡胶的增容共混研究. 弹性体, 1993; 3(1): 24—30
- 17 Yoshiro Nakamura *et al.* Co-crosslinking blend of incompatible polymers VI: Poly (vinyl chloride) toughened with polyethylene via a co-crosslinking technique. Journal of Materials Science, 1986; 21(12): 4485—4488

收稿日期 1994-07-04

Research and Development of Compatibilizer in Multiphase Polymer Blends

Zheng Jinhong and Zhu Yujun

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The research and development of the compatibilizers in multiphase polymer blends were reviewed. The characteristics of various compatibilizers and their application were described. The compatibilizers were classified according to the way in which they incorporated into the blends and their effects on the different components of the blends.

Keywords polymer, blend, compatibilizer, multiphase polymer

(上接第 726 页)

下降;操作油用量增加可以增大橡胶分子的扩散作用,但会降低胶料初始强度;硫黄、石蜡、增塑剂迁移至胶料表面起了隔离作用,会使胶料表面丧失粘性。从加工条件看,塑炼对橡胶分子的破断程度不仅是决定炭黑分散的关键,也是决定胶料粘性的重要工艺条件;湿度和温度都会引起胶料粘性下降,其中湿度作用更为明显,SBR 胶料粘性下降在相同湿度和温度陈化条件下比 NR 胶料更为迅速;氧化作用被认为是陈化条件下引起胶料粘性下降的根本原因,而 TKO 或 TKB 系列树脂比普通石油树脂具有良好的粘性保持性,是由于它们具有抗氧剂作用的缘故。改善胶料粘性的辐照法、干混法和涂浆法,都离不开 TKO 或 TKB 型增粘剂的有效作用。含有 TKO 或 TKB 的 NR, SBR 和 BR3 种胶浆,可以用作轮胎成型中的胎面-胎体、胎面-带束层和胎面接头的粘接,以改善各种半成品胶件硫化前的初始粘性和粘性保持性、硫化

后的粘合强度和整胎机械协调性。TKO 或 TKB 增粘树脂含量高的压敏胶可以快速产生有效的粘性。

参考文献

- 1 Rhee C K and Andries J C. Rubber Chem. Technol., 1981;54:101
- 2 Forbes W G and Mcleod L A. Transaction I. R. I., 1958;30(5):154
- 3 Hamed G R. Rubber Chem. Technol., 1981;54:576
- 4 Schlademan J A. Paper No. 13, Rubber D. of ACS, October 4—7, 1977
- 5 James T W. Rubber World, 1984;189(5):41
- 6 US 3 342 238(1967)
- 7 US 3 310 508(1967)
- 8 US 3 060 989(1962)
- 9 US 3 421565(1969)
- 10 US 3 514 423(1970)
- 11 US 4 539365(1985)
- 12 UK 2 137 212(1984)

· 收稿日期 1994-09-24