

无机粒子对聚合物共混物相容性及相结构的影响^{*}

于清泉 黄亚江 杨 其

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 综述了无机粒子的引入对部分相容聚合物共混体系相行为和相结构演变的影响,同时介绍了无机粒子的引入对不相容聚合物共混体系热力学相容性和相结构演变(包括分散相的尺寸和形状、相转变及共连续结构的稳定性)的影响,并指出了今后研究中需要解决的一些问题。

关键词 聚合物共混物 相容性 相结构 无机粒子

自20世纪80年代以来,聚合物共混作为针对单一聚合物材料性能不足而合成设计新材料周期长且投入大这一工业界难题的有效解决方法得到了材料学界的广泛关注和研究。聚合物共混物研究与应用的核心目标是通过不同的手段(组分性质、加工参数等)来调控得到特定的共混物形态结构,以获得所需的材料性能。在众多影响共混物最终性能的因素中,共混物的形态是最为关键的因素,因此理解聚合物共混体系的相行为及形态演变的机理,有助于控制聚合物共混物的形态,从而找到制备性能优良的聚合物共混物的新方法。

多组分多相聚合物共混体系的相行为及相结构演变不仅与热力学因素有关,而且在无机粒子的存在下还能够呈现出丰富多彩的动力学响应。国内外已有一些学者开始注意到粒子填充对聚合物共混体系相行为及相形态影响的重要性,并且从多方面进行了广泛的研究。笔者现就无机粒子对部分相容聚合物共混体系的相行为,以及对不相容聚合物共混体系的相容性、相结构演变的影响进行综述,并指出今后研究中需要解决的一些问题。

1 无机粒子对部分相容聚合物共混体系相行为及相结构演变的影响

1.1 热力学

活性无机粒子的引入会对二元聚合物共混体系的热力学相容性产生不容忽视的影响。K. Nikos^[1]最早利用动力学分析(DMA)和差示扫描量热(DSC)研究了炭黑、云母、超细硅石等无机粒子种类及含量对部分相容聚氨酯(PUR)/聚氯乙烯(PVC)、聚己内酯(PCL)/(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)体系相容性的影响。对于PUR/PVC体系,在某些无机粒子与基体相的界面处能够形成边界层,导致PUR分子链在更高的温度才能松弛,而对PVC组分却无明显的影响。而在PCL/SAN体系中没有发现类似的现象。他认为这种差异是由于具有酸碱性质的无机粒子表面对共混组分的选择性吸附导致的。但K. Nikos认为选用的无机粒子对考察的体系没有实质上的增容效果。Y. S. Lipatov、A. E. Nesterov等^[2-5]利用光散射等技术系统地研究了无机粒子对二元部分相容聚合物共混体系相容性的影响,发现SiO₂的引入可以改变部分相容聚乙炔醇(PVAL)/聚甲基丙烯酸甲酯(PM-

MA)体系浊点曲线的形状和位置,可能会使PVAL/PMMA体系的热力学稳定性增加^[4]或降低^[4,6],这取决于SiO₂的含量及其与聚合物的共混比。他们把实验结果归因于两个方面:一是在聚合物组分和无机粒子界面上聚合物边界层的形成;二是无机粒子对其中一种聚合物的选择性吸附作用。

A. Karim等^[7]用光散射法研究了SiO₂对部分相容聚苯乙烯(PS)/聚丁二烯(PB)共混体系(具有最低临界共溶温度,LCST)相稳定性的影响。结果发现,如果SiO₂未经表面处理,浊点温度上移,使体系的相稳定性变差;如果SiO₂表面经少量PS接枝处理,浊点温度会稍微下降;如果用硅烷偶联剂处理SiO₂则会使浊点有较大的下降,导致体系的相稳定性大幅度提高,而且SiO₂的含量越高,变化幅度越明显,基本呈线性关系。但是他们没有从物理化学的本质解释所得到的实验结果。

1.2 动力学

无机粒子的引入不仅能改变聚合物共混体系的热力学稳定性,而且在聚合物共混物相分离过程中的图案选择和生成动力学方面起到控制作用,其中较为关键的因素是无机粒子的浓度和可迁移性。H. Tanaka等^[8]发现填充玻璃微珠的可移动性对苯乙烯齐聚物(OS)/己内酯齐聚物(OCL)共混体系形态结构的形成和演变具有很大的影响。当粒子不可移动时,由于粒子的牵制,相区的粗化在相分离初期被终止,最终形成“海-岛”结构;含有浓度较低的可移动粒子时,共混体系也形成“海-岛”结构,但相区会随时间缓慢增长;粒子浓度稍高时,共混体系形成共连续结构,并随时间粗化;粒子浓度更高时,共连续结构的粗化受到粒子的牵制,相区中的粒子甚至能够自组织形成规则聚集体。A. Karim等^[9]利用原子力显微镜研究了低浓度硅酸盐粒子对PS/聚乙烯基甲基醚(PVME)在两相区内的相分离图案,发现在相分离的早期,无机粒子可以引发体系瞬态的靶形组成波动。

利用计算机模拟技术来研究粒子对聚合物共混物相分离图案的影响也有大量的报道。Qiu Feng等^[10]利用模拟技

^{*} 国家基础研究专项(973)经费资助项目(2005CB623800)、教育部科学技术研究重点资助项目(106133)

收稿日期:2008-03-22

术考察了可移动的粒子对二元共混流体图案生成动力学的影响。他们发现,体系早期的相分离动力学依然符合经典的 Lifshitz-Slyozov 机理(生长指数为 1/3),但晚期相分离的速度明显减慢。这是由于粒子抑制了组分的扩散及界面张力导致的流体力学效应。另外, Qiu Feng 等^[11]还发现,含有无规移动粒子的共混体系的相区在剪切流动下并不能像不加粒子的体系那样沿剪切流动方向取向。Peng Gongwen 等^[12]的模拟则表明,少量的具有排斥作用的棒状粒子的加入能够使相分离的非临界体系的形态由“海-岛”结构转变为层状结构,甚至得到非常稳定的共连续结构。Zhu Yuejin 等^[13]的模拟研究表明,周期性震荡的粒子的引入还将导致相分离体系中取向结构的生成。

2 无机粒子对不相容聚合物共混体系相容性及相结构演变的影响

由于聚合物长链本身固有的性质,绝大多数聚合物在热力学上是不相容的,共混产生不均匀多相形态结构。过于粗化的结构往往导致共混材料在性能上不能达到取长补短的目的,因此控制共混体系的形态结构就成为共混物研究与应用的核心目标。在以往的研究中,无机填料主要作为增强剂、增韧剂或成本控制组分加入到聚合物基体中,最近越来越多的文献表明,填料粒子对多组分基体的热力学稳定性和多相结构的生成也具有重要的影响,从而为多相结构的控制开辟了一条道路。

2.1 无机粒子对不相容聚合物共混物的热力学增容

近来在不相容聚合物共混物中引入无机纳米粒子作为增容剂来控制共混物的形态结构受到广泛的关注^[14-18]。S. S. Ray 等^[14]将有机粘土的增容机理总结为 3 个方面:①有机改性剂与两种共混组分的相容性作用;②粒子表面对共混组分的吸附导致的自由能增加;③迁移到界面处的粒子改变了两相之间的界面张力。他们详细研究了有机改性层状硅酸盐对不相容共混体系 PS/聚丙烯(PP)和 PS/马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)的增容作用。他们通过 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)发现有机改性层状硅酸盐分布在两相界面上,降低了共混物之间的界面张力和分散相的粒子尺寸,同时极大地提高了共混物的力学性能。他们还发现,有机改性层状硅酸盐对于 PS/PP-g-MAH 的增容效果更加明显,他们认为这是由于接枝后的 PP 与无机粒子表面的一 OH 相互作用更强的缘故。而 Wang Yong 等^[19]研究表明,两种不相容的聚合物(PS/PP)链都插入有机粘土的片层之中,能够起到接枝或嵌段共聚物的增容作用,从而能使共混物的相尺寸减小。F. Gubbels 等^[20]则研究了炭黑选择性分布在聚乙烯(PE)/PS 共混物界面处的动力学控制和热力学控制。他们发现,当炭黑粒子占据两相界面区域时,聚合物共混物形态的稳定性有显著的提高。J. Clarke 等^[21]也发现炭黑分布于天然橡胶/丁腈橡胶共混物界面处时对共混体系有强有力的增容效应。纳米碳酸钙填料对不相容的 SAN/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)共混物也能起到较好的增容效

果^[22]。

L. Elias 等^[23]分别将两种不同的纳米 SiO₂(一种亲水性的,一种疏水性的)填充到 PP/PS (70/30)中,研究了不同表面性质的纳米 SiO₂对不相容聚合物共混物相容性及形态结构的影响。他们发现,仅仅加入质量分数 3% 的纳米 SiO₂就能使分散相尺寸从 3.5 μm 减小到 1 μm 左右,亲水性的纳米 SiO₂比疏水性的效果稍好。亲水性的纳米 SiO₂选择性填充在 PS 相中,而疏水性的纳米 SiO₂则倾向于分布在两相界面处和 PP 相中。他们认为亲水性纳米 SiO₂的稳定机理是界面张力的降低,而疏水性的纳米 SiO₂则是通过在界面处形成硬层结构阻止 PS 液滴的聚集。而 Zhang Qin 等^[24]认为,分散相尺寸的减小属于 A. E. Nesterov 等^[25]提出的动力学增容的范畴。

K. Cheah 等^[26]和 C. Calberg 等^[27]则分别研究了无机粒子的引入对聚合物共混体系共连续结构的影响。两个研究组都发现,当无机粒子分布在界面处时,共连续结构在退火或加工过程中更加稳定。C. Calberg 等把这种现象解释为无机粒子的填充降低了聚集速率。K. Cheah 等则把稳定性的提高归因于一种未详细说明的无机粒子的界面增容效应。

2.2 无机粒子对不相容聚合物共混物形态的动力学控制

(1) 对分散相尺寸和形状的动力学控制

无机粒子分布在两相界面处不仅能够起到增容作用,而且能够在动力学上有效阻止分散相的聚集,从而减小分散相尺寸、稳定相形态结构。而当无机粒子选择性地分布在其中一相时就失去了增容的作用,而主要是从动力学方面控制共混体系的形态结构。

J. S. Hong 等^[28-29]发现,有机粘土对液滴尺寸减小的影响是受有机粘土的分布控制的,而有机粘土的分布取决于有机粘土与共混组分之间的亲和力。有机粘土分布在两相界面处,能够有效阻止液滴的聚集,从流体动力学方面稳定形态结构,使得形态结构具有热-机械稳定性。

无机粒子的选择分布改变了两相的流变特性,从而影响分散相在流场中的变形和破碎,进而影响最终的分散相尺寸和形状。M. W. Lee 等^[30]发现在 PP 基体相中加入 SiO₂能够提高液晶聚合物(LCP)分散相的变形程度,使 LCP 相更容易形成纤维状;提高 SiO₂的含量还能使 LCP 分散相的尺寸变小。他们认为这是由于 SiO₂的加入改变了 PP 基体相的粘度,使体系的毛细数(表征流体的稳定性,为液滴剪应力与界面回缩张力的比值)变大,从而使分散相更易变形。Zhang Baoqing 等^[31]发现在尼龙 6(PA6)基体中加入少量(小于质量分数 3%)纳米粘土时, LCP 分散相尺寸变小。同时当纳米粘土的质量分数仅为 5%~7% 时, LCP 分散相就能够形成纤维相,远低于在聚碳酸酯(PC)中 LCP 分散相形成微纤结构需要添加的玻璃微珠量(质量分数 30%)^[32]。他们认为纳米粘土的加入改变了体系的微观流变性能,包括分散相与基体相的粘度比及体系毛细数与临界毛细数(液滴将要破碎的值的比值)的比值。

(2) 对相反转的动力学控制

无机粒子的加入不仅可以改变分散相的尺寸和形状,而且在一定的条件下甚至可以影响相反转。Zou Hao 等^[33]通过调整不同的加工方法,发现在不相容共混体系聚苯硫醚(PPS)/PA66 中加入粘土不仅能够改变不相容共混体系的形态,而且能够影响其相反转,少量组分的 PA66 形成连续相,而主要组分 PPS 则形成分散相,如图 1 所示。他们认为这是由于粘土层状结构对相形态发展的锁定作用。这个结论非常有趣和重要,它提供了一种用粘土控制相形态和相反转的新方法。

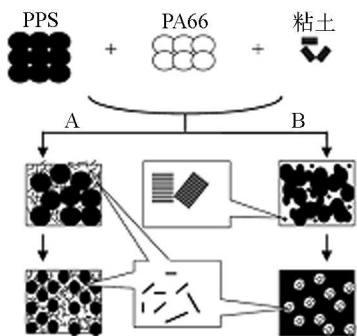


图 1 两种不同相形态可能形成机理示意图

图 1A 表明,粘土在剥开的同时使 PA66 形成连续相,早期的相反转被锁定;由图 1B 可知,粘土剥离插入熔融的 PA66 发生在 PPS 连续相形成之后,PA66 相破碎成液滴后,剥离和插入才发生,早期的形态结构被破坏^[24]。

无机粒子含量的变化对不相容聚合物共混体系的相反转也具有重要影响,但影响比较复杂,不同的共混体系其变化规律也不同。Feng Meng 等^[34]发现,在 PP/PA6/粘土体系中,在低的粘土含量(质量分数 3%~5%)下,含有粘土的 PA6 相在 PP 基体中呈连续的层状结构,与未填充的 PA6 在 PP 中的分散一样;而在高的粘土含量(质量分数 10%)下,含有粘土的 PA6 相在 PP 基体中仅呈椭球或拉长的椭球结构。而 Li Yongjin 等^[35]则发现,加入少量(质量分数 2%)的粘土到聚苯醚(PPO)/PA6 共混物中能引起分散相尺寸的显著减小,而当粘土质量分数达到 5% 时,PPO/PA6 共混物则形成了双连续结构。Li Yongjin 等把这种形态变化归因于在高含量时组分粘度比的变化。他们在 PA6/ABS 纳米复合材料中也发现了类似的双连续结构^[36]。

(3) 对共连续相结构稳定性的影响

共连续的两相结构彼此交织在一起能够产生真正的协同效应,有利于材料性能的提高,比简单加和规则得到的性能要好^[37]。具有共连续结构的聚合物共混物是一种非平衡体系,在热、界面张力的作用下将发生静态粗化、相反转、甚至破碎形成分散结构的转变^[38-41]。到目前为止,关于无机粒子对不相容聚合物共混物相形态影响的文献资料还不多,而关于共连续相形态的就更少。

无机粒子的引入不仅能够改变二元共混物的共连续组

成的范围,而且能够大大提高共连续结构的动力学稳定性。S. Steinmann 等^[42]研究了亚微米的玻璃微珠对熔融共混的 PS/PMMA 二元体系相反转过程的影响。他们发现玻璃微珠完全分布在 PMMA 相中,使 PS/PMMA 共混体系两端的相反转组成都得到了扩展,共连续结构的组成范围扩大。他们认为,无机粒子的加入降低了粘度比和弹性比,但弹性比下降得更大。共连续范围的扩大是由于与共连续结构破坏有关的松弛过程大大减缓,即在零剪切速率下,选择性填充的 PMMA 相的熔体粘度和弹性的大大增加减缓了微纤的松弛断裂过程,从而使共连续结构能够保存下来。无机粒子分布在其中一相,且相分离到一定程度时该相将出现凝胶化,使体系结构不再粗化。

F. Gubbels 等^[43]研究了炭黑填充的 PE/PS 共混体系,发现填充体系的共连续区域的组成范围比未填充体系扩大。同时,在 PE 的熔点以上进行退火时,与未填充体系相比,填充体系的共连续区间的宽度被保持下来。这与 S. Steinmann 的研究结果是一致的。F. Gubbels 等认为该现象是由于在退火过程中炭黑填充 PE 相的熔体粘度的增加导致了液滴聚集动力学的减缓。

3 结语

聚合物材料中无机粒子特别是纳米无机粒子的引入不仅能够降低成本、提高性能,而且对聚合物共混物的相容性和相结构演变也产生了深刻影响,对决定共混体系相态反转和共连续结构稳定的诸因素产生了积极作用,这有利于提高共混物的性能和扩大其应用。因此,研究与揭示无机粒子对聚合物共混物相容性及相形态的影响和作用机理,对开发高性能的新材料及新型成型加工设备具有重要的理论意义和实验意义。

聚合物共混物研究已有很长的时间并取得了丰硕的成果,但无机粒子对共混物相行为及相形态影响的研究直到近年来才受到重视,仍然有许多课题需要解决:①将共混物形态结构与性能联系起来;②进行在线研究,实时跟踪形态演变过程;③从定性的研究上升到定量的研究,为应用研究提供理论支持;④在理论研究的基础上,大力进行应用研究。

参考文献

- [1] Nikos K. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 5247-5259.
- [2] Lipatov Y S, et al. Polymer, 2002, 43: 875-880.
- [3] Nesterov A E, et al. Polymer, 1999, 40: 1347-1349.
- [4] Lipatov Y S, et al. Polym Eng Sci, 1992, 32: 1261-1263.
- [5] Lipatov Y S. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2006, 45(5): 871-888.
- [6] Nesterov A E, et al. Polymer, 1992, 33: 619-622.
- [7] Karim A, et al. Polymer, 2000, 41: 8455-8458.
- [8] Tanaka H, et al. Phys Rev Lett, 1994, 72: 2581-2584.
- [9] Karim A, et al. Macromolecules, 1999, 32: 5917-5924.
- [10] Qiu Feng, et al. J Chem Phys, 2001, 115: 3779.
- [11] Qiu Feng, et al. Langmuir, 1999, 15: 4952-4956.

[12] Peng Gongwen, et al. Science, 2000, 288: 1 802 – 1 804.

[13] Zhu Yuejin, et al. J Chem Phys, 2002, 117: 10 207.

[14] Ray S S, et al. Polymer, 2004, 45: 8 403 – 8 413.

[15] Ray S S, et al. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 1 639 – 1 646.

[16] Austin J R, et al. Polym Eng Sci, 2006, 46(11) : 1 491 – 1 501.

[17] Wahit M U, et al. J Reinf Plast Compos, 2006, 25(9) : 933 – 955.

[18] Si Mayu, et al. Macromolecules, 2006, 39(14) : 4 793 – 4 801.

[19] Wang Yong, et al. Macromol Rapid Commun, 2003, 24(3) : 231 – 235.

[20] Gubbels F, et al. Chem Mater, 1998(10) : 1 227 – 1 235.

[21] Clarke J, et al. Plast Rubber Compos, 2001, 30: 39 – 44.

[22] Hrnjak-Murgic Z, et al. Macromol Mater Eng, 2002, 287: 684 – 692.

[23] Elias L, et al. Polymer, 2007, 48: 6 029 – 6 040.

[24] Zhang Qin, et al. Polymer, 2004, 45: 1 913 – 1 922.

[25] Nesterov A E, et al. Polymer, 1999, 40(5) : 1 347 – 1 349.

[26] Cheah K, et al. J Polym Sci: Polym Phys, 2000, 38(23) : 3 106 – 3 119.

[27] Calberg C, et al. J Phys Appl Phys, 1999, 32: 1 517 – 1 525.

[28] Hong J S, et al. Polymer, 2006, 47(11) : 3 967 – 3 975.

[29] Hong J S, et al. Rheol Acta, 2007, 46: 469 – 478.

[30] Lee M W, et al. Acta Mater, 2006, 54(12) : 3 359 – 3 367.

[31] Zhang Baoqing, et al. Polymer, 2005, 46(14) : 5 385 – 5 395.

[32] Chen Peng, et al. J Polym Sci Pol Phys, 2006, 44(6) : 1 020 – 1 030.

[33] Zou Hao, et al. Polymer, 2006, 47: 6 – 11.

[34] Feng Meng, et al. Polym Int, 2004, 53(10) : 1 529 – 1 537.

[35] Li Yongjin, et al. Polymer, 2004, 45(22) : 7 381 – 7 388.

[36] Li Yongjin. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(9) : 710 – 715.

[37] Shonaike G O, et al. Polymer blends and alloys[M] . New York: Marcel Dekker Publishers, 1999: 263 – 289.

[38] Yuan Zhenhua. AIChE Journal, 2005, 51(1) : 271 – 280.

[39] Willemsse R C, et al. Polym Eng Sci, 1999, 39(9) : 1 717 – 1 725.

[40] Willemsse R C. Polymer, 1999, 40(8) : 2 175 – 2 178.

[41] Willemsse R C, et al. Polymer, 1998, 39(24) : 5 879 – 5 887.

[42] Steinmann S, et al. Polymer, 2002, 43(16) : 4 467 – 4 477.

[43] Gubbels F, et al. Macromolecules, 1995, 28: 1 559 – 1 566.

EFFECTS OF INORGANIC PARTICLES ON MISCIBILITY AND PHASE STRUCTURE OF POLYMER BLENDS

Yu Qingquan, Huang Yajiang, Yang Qi

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The effects of inorganic particles on miscibility and phase structure of miscible polymer blends were reviewed, and the effects of inorganic particles on miscibility and phase structure(including size and shape of dispersed phase, phase inversion and stability of co-continuous phase structure) of immiscible polymer blends were mainly reviewed. In addition, some intractable problems in the study were pointed out.

KEYWORDS polymer blend, miscibility, phase structure, inorganic particle

环境友好型聚酯生产新技术

近日, 帝人株式会社对聚酯(PET) 产品的化学循环再生技术经过了近 10 年的基础研究, 现已投入使用。目前以使用过的 PET 纤维为原料生产纤维产品的“从纤维到纤维”, 及以使用过的 PET 瓶生产 PET 原料——PET 聚合物的“从瓶到瓶”已经分别在日本松山和德山投产, 产能分别为 1 万 t/a 和 5 万 t/a。以回收产品为原料采用循环再生技术生产 PET 原料(DMT) 和以石油为原料生产 DMT 相比, 产品的品质完全相同, 另外, 前者的能源消费量与二氧化碳的排放量较后者可减少约 80%。

传统的 PET 生产过程一般使用重金属锑作为聚合催化剂, 帝人集团开发了利于环保的主要成分为钛的非重金属催化剂, 帝人将扩大这种不含重金属的 PET 产品的生产并开始技术转让, 现在, 帝人已经开始与日本国内和海外的几家企业开始接洽探讨技术转让事宜。(芳)

罗地亚改性聚酰胺 6 新系列

罗地亚聚酰胺(Rhodia) 最近新推出改性聚酰胺 6(PA6) 新系列 TECHNYL XT, 用于满足挤塑和吹塑成型工业对 PA 加工更高生产率和节能的需求。

由于具有独特的流变性能, TECHNYL XT 高生产率 PA 能在确保材料性能不受损失的前提下提供卓越的加工质量。与传统的 PA6 材料相比, TECHNYL XT 具有相同的力学性能、耐热性和耐化学药品性, 大大提高的冲击性能。

TECHNYL XT 要求的加工温度比通用 PA6 所要求的低 20℃左右。这一特性带来了多种好处, 如降低能耗, 缩短冷却循环周期, 增加生产周转数。TECHNYL XT 已被数家不同的客户试用过, 并显示出优越的产品质量稳定性, 且最多能达到高于标准 40% 的模塑产量。

这一新系列首先推出的品种: TECHNYL C502XT、TECHNYL C507XT(经热稳定处理)、TECHNYL C52XT(防火等级 UL V-2) 和 TECHNYL C536XT(吹塑成型), 是作为挤塑和吹塑用途产品专用的一体化解决方案体系而开发的。其用途范围包括波纹管、罐中袋、摩托车燃料箱及电动工具等。

TECHNYL XT 具有如下模具供应商和 OEM 厂商最感兴趣的性能: 高加工稳定性、一致的壁厚、较低的挤出温度, 能够同时提供卓越的高冲击性和高刚性、质量轻、良好的阻隔性能、达到 UL V-2 防火等级和外观美观。(工塑网)