

· 专 论 ·

通过分子复合超分子方法制备高性能高分子材料*

王 琪** 李 莉 陈 宁 刘 渊 白时兵

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 分子复合可调控聚合物超分子结构和聚集态结构,提高其性能,是高分子材料制备和高性能化的超分子方法.本文介绍了我们研究组近几年来通过分子复合超分子方法制备新型高分子材料的一些研究工作,如实现 PVA 的热塑加工,制备高性能熔纺纤维、吹塑薄膜、中空瓶、注塑制品等;制备新型聚合物无卤阻燃剂 MCA,大大简化其合成工艺,并具有更高阻燃效率;有效改善 POM 的结晶结构,显著提高其缺口冲击性能和摩擦磨损性能等.

关键词 分子复合, 高分子高性能化, 超分子方法

分子化学研究原子与原子由化学键联结生成分子,是化学科学长期研究对象.超分子化学研究分子与分子由分子间作用力联结形成分子聚集体(超分子),自 1987 年由诺贝尔获奖获得者 Lehn 建立^[1]以来,发展十分迅速.我国学者在沈家骢院士等的带领下,在超分子科学领域尤其是分子自组装、图案化、分子识别和器件及其微观结构和机理等基础研究方面取得许多重要的创新性研究成果^[2~10].

超分子科学也为制备可规模应用的新型高分子材料提供新理论、新思路、新方法.因为高分子材料的特征是结构的多层次性,每一结构层次的调控都为高分子材料的改性和研制提供新途径.通过分子化学方法可以研发新单体、合成新聚合物、控制聚合物分子量、立构规整度、序列分布和嵌段接枝长度等,从而设计和调控高分子链结构,改善其性能.通过超分子科学方法可以设计和调控聚合物超分子结构和聚集态结构,从而提高其性能,开发新型高分子材料.

高分子间分子复合是指结构互补的高分子链通过库仑力、氢键、范德华力、电荷转移相互作用等次价键力而缔合,降低组分高分子链的自由度,形成独特的超分子结构和聚集体结构,赋予材料新性能,是高分子材料制备和高性能化的超分子方法^[11~13].分子复合可以改变高分子的构象、流

体力学半径、黏度、结晶行为,影响材料对温度、应力等的响应,还为高分子材料与生物质材料的共混复合以及仿生材料研究提供新思路.

我们将超分子科学原理应用于高分子材料的制备和改性,已通过分子间氢键复合制备自增强聚合物复合材料、新型高分子固体电解质,通过聚电解质分子复合制备新型聚合物驱油剂等^[13~19].本文简要介绍我们近年来通过分子复合研制的数种新型高分子材料,如通过分子间氢键复合实现聚乙烯醇(PVA)的热塑加工,制备新型聚合物无卤阻燃剂;通过立体分子复合调控聚甲醛(POM)/聚氧化乙烯(PEO)晶/晶共混体系的结晶结构,改善 POM 的力学性能和摩擦磨损性能等.

1 通过分子间氢键复合实现聚乙烯醇的热塑加工

PVA 是综合性能优异的可由非石油路线大规模生产的一种高分子聚合物.但 PVA 多羟基强氢键特性使其分解温度(200~250℃)与熔点(226℃)接近,难以热塑加工,目前 PVA 的应用基于溶液法,通过湿法纺丝、流延成膜制备纤维、薄膜等低维制品或用作助、辅材料,应用和发展受限.

根据超分子科学原理,我们选择与 PVA 有互

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿; 2011-04-25 收稿, 2011-05-18 修稿; 国家自然科学基金(基金号 59373140, 29674019, 50673068, 50773041, 50833003, 50903056)、国家高技术研究发展计划(863 计划, 项目号 2002AA333070)、国家“十一五”科技支撑计划课题(项目号 2006BAE03B05-2)资助; ** 通讯联系人, E-mail: qiwang@scu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11135

补结构的含氮化合物 M 和水组成复合改性剂,通过改性剂与 PVA 的氢键复合,控制 PVA 的超分子结构,抑制其结晶,降低其熔点,提高其热分解温度,得到 PVA 热塑加工窗口,解决了 PVA 难以热塑加工的难题^[20-29]。

图 1 是用高压不锈钢坩埚测试的相对密封条件下改性 PVA 的熔融行为。可见,PVA 的熔点降至 130℃ 左右,远低于其起始分解温度 242℃,为 PVA 热塑加工提供了较宽的加工窗口。

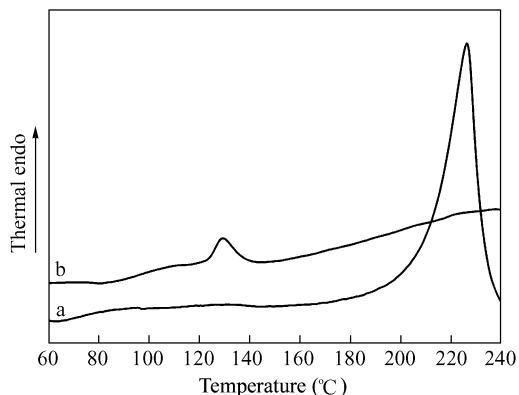


Fig. 1 DSC endotherms of PVA (a) and modified PVA (b) using high-pressure stainless steel pan

表 1 是 PVA 与改性 PVA 红外光谱羟基伸缩振动吸收峰频率^[27]。可见,复合改性剂与 PVA 形成比 PVA 自身更强的氢键作用,使体系羟基伸缩振动吸收峰向低波数移动 11 cm^{-1} 。以 $-\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰为内标峰,计算 $\text{O}-\text{H}$ 峰与 $\text{C}-\text{H}$ 峰的吸光度之比,发现,复合改性剂加入后, $A_{\text{OH}}/A_{\text{CH}}$ 明显增大,表明氢键强度增加。

Table 1 OH stretching frequency ν_{max} for PVA and modified PVA^[27]

Sample	$\nu_{\text{max}}(\text{OH}) (\text{cm}^{-1})$	$A_{\text{OH}}/A_{\text{CH}}$
PVA	3422.50	1.17
PVA/Water/M	3411.94	1.55

水在 PVA 中以自由水、可冻结合水和非冻结水 3 种形式存在。图 2 表明,改性 PVA 中,组分间的氢键作用进一步束缚了体系中的水,使其状态和性质改变:0℃ 左右的自由水熔融峰消失,可冻结合水熔融峰向低温偏移,并且分裂为两个峰(图 2(A),曲线(d)),结合水含量增加,使水需吸收更多能量才能蒸发,水的沸点由本体水的 96℃ 升高至 139.8℃(图 2(B),曲线(d)),沸程变宽,蒸发速率降低,避免了 PVA 熔融加工过程中水剧烈蒸发形成气泡^[25]。这也是实现 PVA 稳定热塑加工的关键之一。

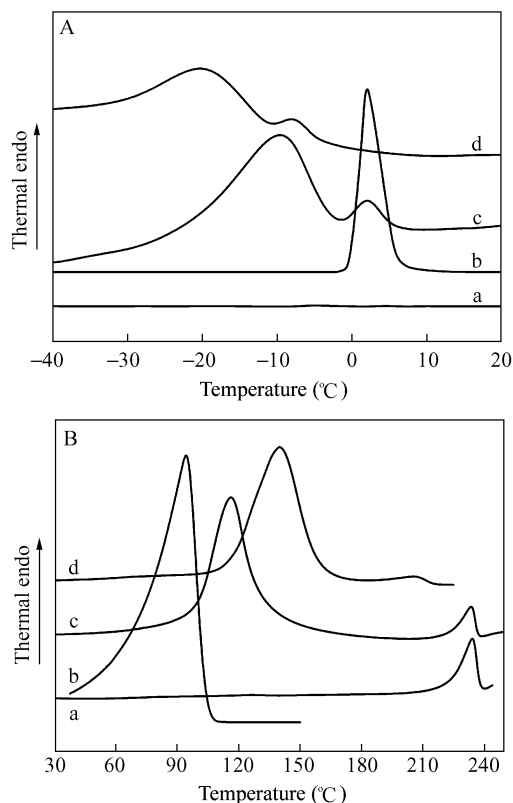


Fig. 2 Melting behaviour (A) and evaporation behaviour of water (B): (a) PVA, (b) water, (c) PVA/water and (d) PVA/water/M^[25] (This material is reproduced with permission of IOM3.)

通过分子复合超分子方法,我们实现了 PVA 热塑加工。通过熔融纺丝制备强度和模量分别达 1.9 GPa 和 39.5 GPa 的 PVA 纤维^[25]以及 PVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、PVA/碳纳米管复合纤维,研究了熔纺 PVA 纤维拉伸过程中的应力诱导结晶和热诱导结晶^[29];通过吹塑或挤出制备力学性能好、透明的 PVA 薄膜^[24, 25]及综合性能良好的高填充量 PVA 复合薄膜;通过注塑和挤出制备 PVA 三维制品,如 PVA 管、PVA 中空容器及哑铃型样条^[28]等(图 3),为开辟 PVA 作为新型塑料的应用新领域提供了理论和实验依据。

2 通过分子间氢键复合制备新型聚合物无卤阻燃剂

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是一种重要的氮系无卤阻燃剂,由三聚氰胺(ME)和氰尿酸(CA)反应而成,是典型的氢键复合自组装体。如图 4 所示,ME 和 CA 为平面三嗪环分子,有 9 个氢键活性点。氢键复合过程中,复合体氢键活性点数目分散性增加,通过氢键复合构成大平面氢键网络结



Fig. 3 PVA products prepared by thermal processing

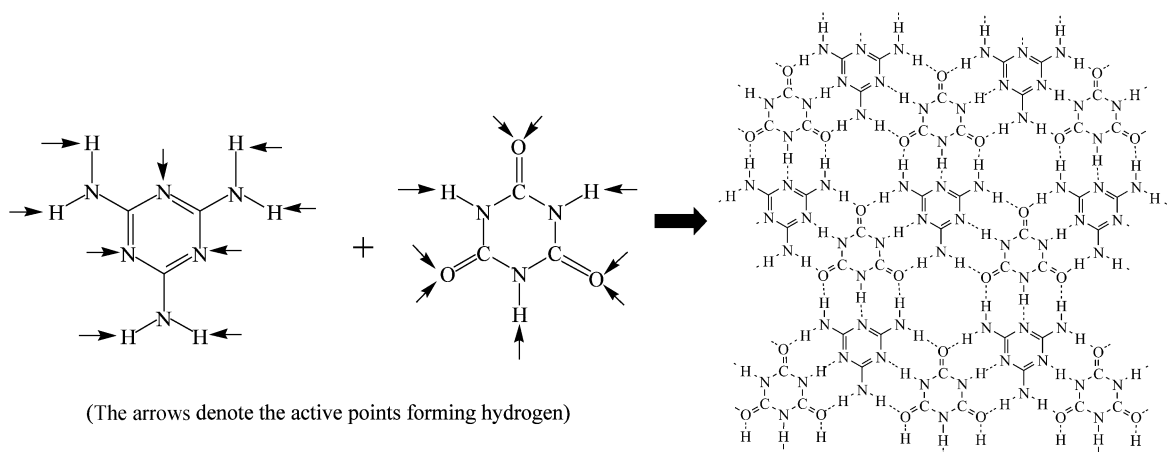


Fig. 4 Formation of MCA self-assembly structure

构,反应体系呈高黏性,水/反应物配比高,反应时间长,需催化剂,产物需洗涤过滤等,生产过程复杂^[30]。

我们根据超分子科学原理,在 MCA 反应体系中引入具有独特立体构型的分子复合改性剂 WEX,参与 ME 与 CA 的氢键复合,干扰大平面氢键网络的形成,限制氢键网络无限扩展,从而大幅度降低体系黏度。由图 5 可见,当水/反应物配比为 2/1 时,改性体系黏度仅为 $2.65 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,比传统反应体系 $2 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 下降两个数量级,与水/反应物配比 5/1 时传统体系黏度值 $1.15 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 相当,从而可大幅度减小水/反应物配比。分子复合改性剂可加速 ME 与 CA 的氢键复合,使达到最大转化率的时间由传统反应的 2 h 降到 30 min^[30]。改性 MCA 的制备不用碱金属化合物催化剂,不需洗涤过滤,从而大大简化 MCA 合成工艺,已形成千吨级规模生产能力。

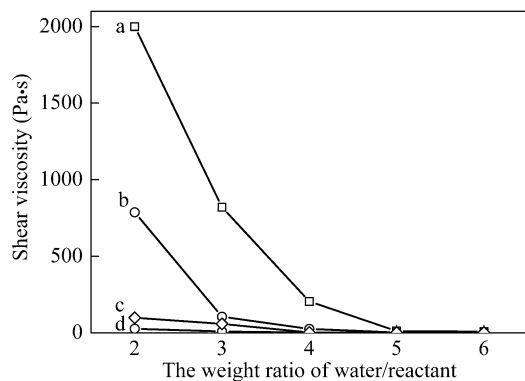


Fig. 5 The influence of water/reactant ratio on viscosity of (a) reaction system without modifier, (b) with 10% modifier content in MCA, (c) with 15% modifier in MCA and (d) with 25% modifier in MCA (shear rate: 1 s^{-1})

所制备的改性 MCA 与传统 MCA 相比,具有相同的分子结构和不同的超分子结构。两者红外谱图(图 6)特征峰基本一致。传统 MCA 420°C 左

右升华分解,而改性 MCA 熔点下降 100°C ,在加热过程中有熔融相变(图 7). 传统 MCA 为不规则片状粒子,而改性 MCA 为较大长径比的纤状结构(图 8).

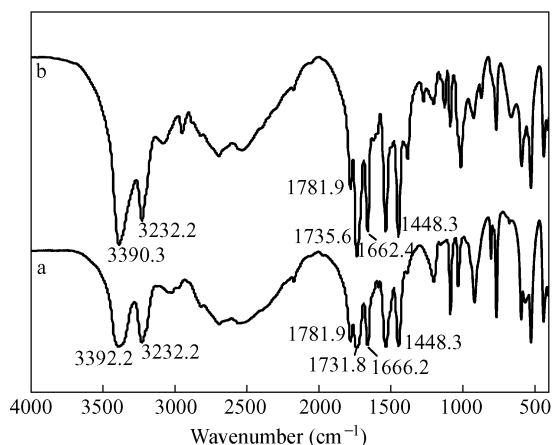


Fig. 6 FTIR spectra of MCA (a) and modified MCA (b)

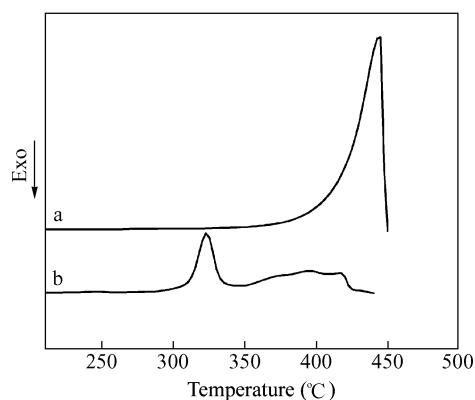


Fig. 7 DSC curve of MCA (a) and modified MCA (b)

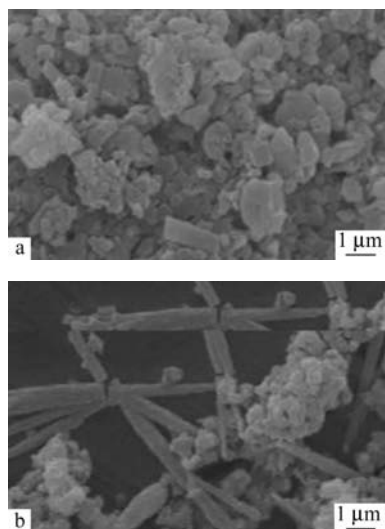


Fig. 8 The morphology of flame retardant of MCA (a) and modified MCA (b)

由图 9 可见,分子复合改性 MCA 对 PA6 的阻燃效率远高于传统 MCA,在改性 MCA 含量仅为 7% 时,即可通过 UL94 ~ 1.6mm V0 测试^[31, 32]. 分子复合为制备高效无卤阻燃剂提供新方法.

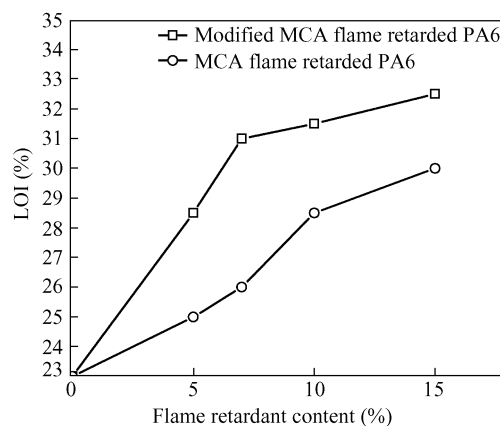


Fig. 9 The influence of flame retardant content on the limiting oxygen index (LOI) of PA6^[31] (This material is reproduced with permission of Polymer Material Science and Engineering.)

3 通过立体分子复合制备高性能聚甲醛

POM 是一种重要的工程塑料,常用于制备齿轮等传动件,但其韧性和耐摩擦性能需要改善. 而 POM 与大多数聚合物不相容,改性有难度.

我们根据超分子科学原理,通过 POM 与 PEO 的立体分子复合改善 POM 的性能. POM/PEO 共混物是一种独特的晶/晶共混体系, POM $[-(\text{CH}_2\text{O})_n-]$ 和 PEO $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-]$ 分子链化学重复结构单元仅差一个亚甲基,但它们的链构象、结晶结构和材料性能却相差很大. 如 POM 链构象为 $\text{H}9_5$, 结晶温度 155°C , 熔点 175°C , 不溶于水和大多数有机溶剂,而 PEO 链构象为 $\text{H}7_2$, 结晶温度 40°C , 熔点 60°C , 能溶于水和多种有机溶剂^[33]. 理论计算表明,二者溶度参数接近. 模型研究和计算机模拟证明,PEO 和 POM 分子链构象在空间和尺寸上匹配,可形成包合和缠结结构. 这是一种新的立体分子复合,为迄今研究甚少的高分子立体复合体系增加新成员,这也是 POM/PEO 共混体系具有较好相容性的结构基础^[34-37].

实验研究表明,POM 与 PEO 在无定形态、熔融态以及溶液中相容^[30, 36]. 如动态力学分析 (DMA) 测试(图 10)表明,不同 PEO 含量的

POM/PEO 共混物都只有 1 个 T_g , 且共混物 T_g 与 PEO 含量的关系能较好地符合 Fox 方程(图 11), 表明 PEO 与 POM 在无定形态链段尺度上相容. 由于 POM 与 PEO 相容性好, 而熔点差 ΔT_m 和结晶温度差 ΔT_c 均超过 100°C , 所以易通过改变组分含量、温度场、应力场等调控共混物多尺度多形态结晶结构, 制备高性能的 POM/PEO 共混材料.

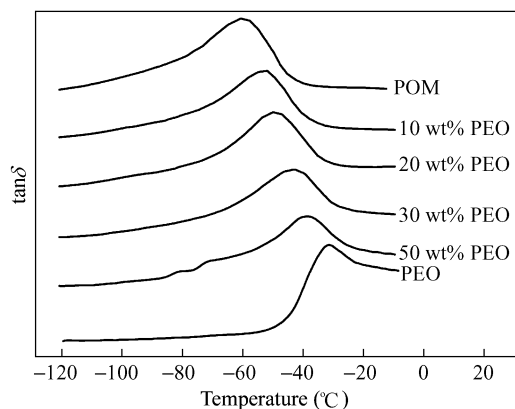


Fig. 10 Dynamic mechanical analysis (DMA) curves of POM, PEO and POM/PEO blends^[35] (This material is reproduced with permission of Polymer Material Science and Engineering.)

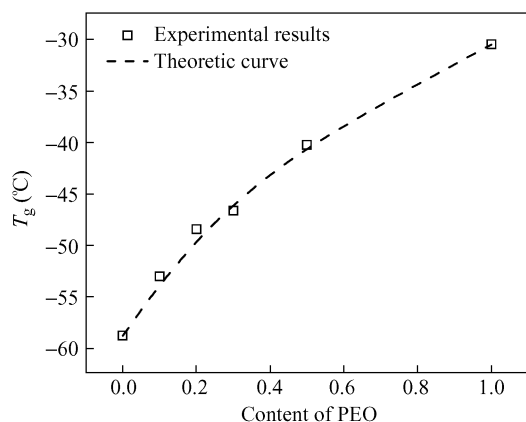


Fig. 11 T_g of POM/PEO blends as a function of PEO weight fraction^[35] (This material is reproduced with permission of Polymer Material Science and Engineering.)

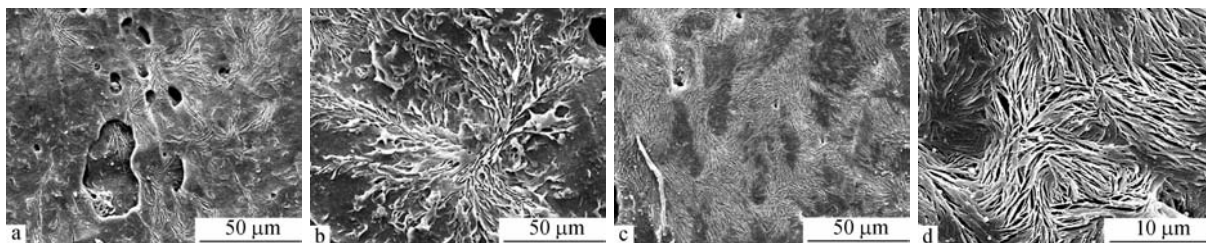


Fig. 13 SEM photos of POM/PEO blend (90/10) prepared at injection speeds of 5 mm/s (a), 50 mm/s (b) and 120 mm/s (c, d) and eroded by water to remove PEO

图 12 表明, POM 与 PEO 独特链构象导致的分子链包合缠结, 影响其结晶过程. 随 PEO 含量增加, POM 结晶温度降低, 可出现结晶双峰; POM 含量增加, PEO 结晶温度增高.

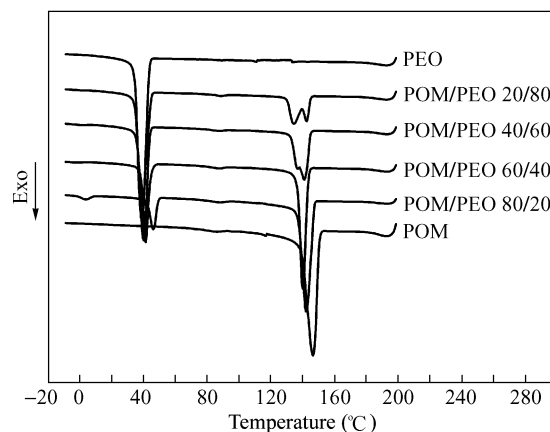


Fig. 12 DSC cooling traces of POM/PEO blends from 200°C to 0°C at 10 K/min

在加工中改变剪切速率可调控 POM/PEO 的分散相尺寸和结晶结构. 由图 13 可见, 剪切速率增加, PEO 分散相尺寸变小, 共混物的结晶结构由 PEO 与 POM 球晶互相独立结构转变为 POM 与 PEO 微纤晶相互穿插的结晶结构. 这种硬相/软相相间的晶/晶镶嵌结构, 是提高 POM 冲击性能的结构基础.

通过优化加工条件, 调控 POM/PEO 多层次结晶结构, 我们制备了缺口冲击强度高、摩擦系数低、磨损小的新型改性 POM 材料, 与纯 POM 相比, 冲击强度提高约一倍, 摩擦系数和磨痕宽度分别下降 50% 和 35% 左右(表 2)^[36]. 该材料已批量用于制造玻纤生产设备的分流滑块, 具有高性能低成本的特点. POM 与 PEO 的立体分子复合为改善 POM 性能提供新方法.

4 结论

通过分子复合实现了 PVA 热塑加工, 制备了

Table 2 Mechanical, friction coefficient and wear properties of POM/PEO (95/5) blends					
	Impact strength (kJ/m ²)	Tensile strength (MPa)	Modulus (MPa)	Friction coefficient	Wear width (mm)
POM	6. 7	54. 7	2151	0. 32	5. 4
POM/PEO (95/5)	12. 9	51. 5	1816	0. 18	3. 5

新型聚合物无卤阻燃剂改性 MCA,改善了难改性 POM 的韧性和摩擦磨损性能. 分子复合是高分子材料制备和高性能化的超分子方法. 超分子科学为规模化制备有实用价值的新型高分子材料提供新思路、新理论、新技术,具有十分重要的理论和实际意义.

REFERENCES

1 Lehn J M. Angew Chem Int Ed,1988,27(1):89 ~ 112

2 Shen Jiasong(沈家骢),Zhang Xi(张希). Science & Technology Review(科技导报),1994,10:6 ~ 8;13

3 Shen Jiasong(沈家骢),Sun Junqi(孙俊奇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(7):644 ~ 650

4 Zhang X,Shen J C. Adv Mate,1999,11(13):1139 ~ 1143

5 Zhang X,Wang C. Chem Soc Rev,2011,40(1):94 ~ 101

6 Yan D Y,Zhou Y F,Hou J. Science,2004,303:65 ~ 67

7 Zhou Y F,Yan D Y. Chem Commun,2009,10:1171 ~ 1188

8 Chen G,Jiang M. Chem Soc Rev,2011,40(5):2254 ~ 2266

9 Liu X K,Jiang M. Angew Chem Int Ed,2006,45(23):3846 ~ 3850

10 Zhang G,Yan X,Hou X L,Lu G,Yang B,Wu L X,Shen J C. Langmuir,2003,19(23):9850 ~ 9854

11 Tsuchida E,Abe K. Adv Polym Sci,1982,45:3

12 Bekturov E A,Bimedina L A. Adv Polym Sci,1981,41

13 Wang Qi(王琪),Xu Xi(徐僊). Science China Ser. B(中国科学 B 辑),1991,4:359 ~ 367

14 Wang Qi(王琪),Xu Xi(徐僊). Chinese Science Bulletin(科学通报),1991,2:119 ~ 121

15 Wang Q,Gao J,Dan Y,Chen Z. Mater Sci Eng C,1999,10(1-2):135 ~ 142

16 Wang Q,He L Y. Polymer,1997,38(15):3931 ~ 3935

17 Wang Q,He L Y,Huang J G. J Appl Polym Sci,1997,64(11):2089 ~ 2096

18 Wang Q,Gao J. Eur Polym J,1996,32(3):299 ~ 302

19 Wang Q,Dan Y,Wang X G. J Macromol Sci,Part A:Pure and Appl Chem,1997,34(7):1155 ~ 1169

20 Wang Qi(王琪),Wang Ru(王茹),Li Li(李莉),Hua Zhengkun(华正坤). CN patent,C08j. ZL01107094. 3. 2004-03-05

21 Wang Qi(王琪),Li Li(李莉),Chen Ning(陈宁),Xiang Pengwei(向鹏伟),Liu Jianhua(刘建华),Hua Zhengkun(华正坤). CN patent,D01f. ZL200510057435. 0. 2007-09-26

22 Wang Qi(王琪),Li Li(李莉),Yang Fang(杨芳),Xiong Xianhui(熊宪辉). CN patent,829c,ZL200610022317. 0. 2009-04-27

23 Wang R,Wang Q,Li L. Polym Int,2003,52:1820 ~ 1826

24 Li L,Wang Q,Wang R. J Appl Polym Sci,2005,98:774 ~ 779

25 Chen N,Li L,Wang Q. Plastics,Rubber and Composites,2007,36(7-8):283 ~ 290

26 Zhang H,Wang Q,Li L. Polym Int,2009,58(1):97 ~ 104

27 Li L,Chen N,Wang Q. J Polym Sci:Part B:Polym Phys,2010,48:1946 ~ 1954

28 Li L,Chen N,Wang Q. Plastics,Rubber and Composites,2010,39(9):411 ~ 418

29 Wu Q,Chen N,Wang Q. J Polym Res,2010,17(6):903 ~ 909

30 Wang Qi(王琪),Liu Yuan(刘渊),Chen Yinghong(陈英红),Lu Canhui(卢灿辉),Hua Zhengkun(华正坤). CN patent,C08k. ZL03135668. 0. 2005-12-28

31 Liu Yuan(刘渊),Wang Qi(王琪),Hu Fuyu(胡付余). Polymer Material Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2004,20(3):220-223

32 Liu Yuan(刘渊),Wang Qi(王琪). Polymer Material Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2006,22(2):169 ~ 172

33 Yin Jinghua(殷敬华),Mo Zhishen(莫志深). Modern Polymer Physics(现代高分子物理学). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2001. 34

34 Wang Qi(王琪),Bai Shibing(白时兵),Liu Jinglin(刘靖林),Hua Zhengkun(华正坤). CN patent,C08l. ZL200610022223. 3. 2008-07-02

35 Bai Shibing(白时兵),Liu Jinglin(刘靖琳),Wang Qi(王琪). Polymer Material Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2007,23(6):136 ~ 139

- 36 Bai Shibing(白时兵), Liu Jinglin(刘靖琳), Wang Qi(王琪). China Plastics(中国塑料), 2007, 21(3): 67 ~ 72
37 Jiao Zhiqing(焦志青), Bai Shibing(白时兵), Wang Qi(王琪). Plastics(塑料), 2010, 39(4): 65 ~ 68

PREPARATION OF HIGH PERFORMANCE POLYMER MATERIALS THROUGH INTERMOLECULAR COMPLEXATION

WANG Qi, LI Li, CHEN Ning, LIU Yuan, BAI Shibing

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Intermacromolecular complexation occurring among the macromolecules with complementary structure through the secondary binding forces, *e. g.* Coulomb forces, hydrogen bonding, van der Waals forces, charge transfer interactions *etc.*, is an effective supermolecular method for preparation and property enhancing of polymer materials. This paper summarizes our research work on intermolecular complexation in recent years, *e. g.*, realizing the thermal processing of PVA and developing a series of novel PVA products with high performance, preparing novel halogen free flame retardant, controlling the crystalline structure of POM and effectively improving its notched impact properties and friction and wear properties, *etc.*

Keywords Intermolecular complexation, High performance polymer, Supermolecular method