

PMPS/PMAC 相容性与同步互贯聚合物网络的 阻尼性能研究*

李 强 黄光速** 江璐霞

(四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 互贯聚合物网络是一种聚合物合金,其组分的热力学性质决定组分间的相容性和微相结构,从而影响材料的阻尼性能.采用同步互贯聚合物网络(SIN)技术制备了一种新型的聚苯基硅氧烷(PMPS)/聚甲基丙烯酸酯(PMAC)阻尼材料,用 DMA 和 AFM 等表征研究了其玻璃化温度转变行为与微观相态结构.结果表明,由相容性好的组分制备的 SIN 材料阻尼值最高, $\tan\delta_{\max}$ 可达 1.4,只有一个玻璃化温度转变峰,其微相结构为双相连续;组分介于相容与不相容之间时,所构成的 SIN 样品的 $\tan\delta \geq 0.3$ 的温度区间最宽,可达 170℃,微相结构为单相连续;由相容性差的组分制得的 SIN 阻尼材料的内耗峰裂分为两个区间.PMPS/PMAC SIN 材料的阻尼性能可以通过调节组分的相容性进行控制.

关键词 聚苯基硅氧烷,聚甲基丙烯酸酯,同步互贯聚合物网络,相容性,阻尼性能

SIN 是将两种或者两种以上的单体或聚合物混溶在一起,使两者以互不干扰的方式各自聚合交联、相互贯穿形成的一种交织网络聚合物.SIN 通过化学键交联形成永久物理互锁,具有强迫互容、界面互穿、双相连续、协同作用等独特的结构与性能特征.特别引人注目的是将不相容或半相容高聚物通过 SIN 方式结合,可得到玻璃化转变区显著拓宽的聚合物阻尼材料,使其在宽温宽频范围内具有连续有效的减震降噪功能,因此对其研究日渐受到重视.对 SIN 材料性能与组成成分关系的研究以往主要集中在聚氨酯/聚 α -烯烃类(如聚丙烯酸酯和聚苯乙烯等),本文针对我们研制的新型聚苯基硅氧烷/聚甲基丙烯酸酯互贯聚合物网络阻尼材料^[1-2]的相容性与阻尼性能的关系进行深入讨论.

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸乙酯(EMA, AP),上海化学试剂公司,减压蒸馏处理;甲基丙烯酸丁酯(BMA, CP),西陇化工厂,减压蒸馏处理;偶氮二异丁腈(AIBN, CP),上海赫四维化工有限公司;聚丙烯二丙烯酸酯(PPDA, CP),苏州安利化工厂,柱色谱处理;八甲基环四硅氧烷(D₄),成都有机硅研究中

心;苯基硅氧烷,晨光化工二厂;辛酸亚锡(SnOc, CP),成都临江化工厂;正硅酸乙酯(TEOS, CP),成都临江化工厂.

1.2 苯基硅氧烷低聚物的合成

将计量的苯基硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、水、催化剂等加入三颈瓶中,搅拌,加热至聚合反应温度.反应完毕后除去催化剂,干燥,即得到苯基含量不同的 α , ω -二羟基苯基硅氧烷低聚物 PMPS-X(O).其分子量分布为 $M_w \approx 9000 \sim 10000$, $M_n \approx 36900 \sim 41000$, $n \approx 4.1$. 苯基含量(苯基与硅原子之比)如表 1 所示.

Table 1 Ph content in different PMPS oligomer

Sample code	PMPS -0(O)	PMPS -5(O)	PMPS -6(O)	PMPS -8(O)	PMPS -9(O)
Ph/Si ratio	0.00	0.30	0.45	0.60	0.81

1.2 同步互贯聚合物网络(SIN)的制备

将 PMPS-0(O), PMPS-6(O), PMPS-9(O) 等齐聚物与 EMA 或 BMA 的质量百分比固定为 50/50,按不同配方准确称量混合均匀后加入一定量的 AIBN, PPDA, TEOS 和 SnOc,在 N₂ 保护下搅拌 5 min,于 85℃ 下反应至一定粘度,然后铸模,压制,按程序升温反应并保持若干小时即得到所需样品.

* 2002-08-06 收稿,2003-01-09 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59873014);** 通讯联系人

1.3 测试方法

动态力学分析实验采用 PE 公司 DMA-7e 型动态力学谱仪进行测试. 测试条件为, 样品厚度 $\times$ 直径 = 2 mm $\times$ 6 mm, 频率 1 Hz, 升温速率 1 K/min, 采用压缩模式.

GPC 测定硅氧烷低聚物的分子量采用 Agilent 1100 进行测试. 测试条件 30℃, 流速 1.00 mL/min.

原子力显微镜 (AFM) 采用日本 Seiko Instrument 原子力显微镜观察 SIN 样品的微相结构.

平衡溶胀法测定交联合聚合物的溶度参数是将称量后的聚合物试样浸泡在一定的溶剂中, 于室温下每隔 24 h 取出试样称量一次, 当两次称量之差 ≤ 0.05 g 时, 即认为达到溶胀平衡.

2 结果与讨论

2.1 PMPS/PEMA SIN 的热力学性质与相容性

SIN 是一种特殊的聚合物合金, 其组分间能否相容主要取决于组分自身的热力学性质. 两种聚合物组分相容的条件是, 该体系的混合自由能 (ΔG) 必须满足下式条件^[3]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

(1) 式中 ΔH 和 ΔS 分别为摩尔混合热和混合熵, T 是绝对温度. 对于聚合物合金而言, 若两种分子间没有特殊相互作用 (如形成氢键), 混合过程 $\Delta H > 0$. 由 (1) 式可知, 正混合热不利于两者相容. 在聚合物共混体系中, 混合过程熵增加, 但是由 x 个链节组成的高分子比由 x 个小分子对体系熵增的贡献要小得多, 因此高分子混合的熵增有限, 通常不足以克服热焓对 ΔG 的贡献, 即大多数情况下不能满足 (1) 式条件^[4]. 要让两组分顺利相容, 只有降低 ΔH . ΔH 可以表示如下:

$$\Delta H = RT\chi_{12}\Phi_1\Phi_2V/V_R \quad (2)$$

(2) 式中 χ_{12} 为 Huggins-Flory 作用参数, 可以认为它由三个分量组成: 色散力、自由体积和特殊的相互作用力. 吸热为正, 放热为负. Φ_1 、 Φ_2 分别为组分 1 和组分 2 的体积分数; V_R 为高分子链节的摩尔体积 (参比体积), V 为总体积. 若只考虑组分间色散力对 ΔH 的贡献, 对一般共混体系, ΔH 可粗略地表示为:

$$\Delta H = \Phi_1\Phi_2V(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

(3) 式中 δ_1 、 δ_2 为聚合物的溶度参数, 由该式可以看出, 组分间溶度参数越接近, 共混时 ΔH 越小,

相分离越不容易发生. 溶度参数是预测聚合物合金材料组分间相容性好坏和是否发生相分离的一个重要依据. 本文采用理论计算和试验测定得到 SIN 中 PMPS 和 PEMA 两组分的溶度参数. 按下式进行理论计算^[5]:

$$\delta = \sum F/\bar{V} \quad (4)$$

(4) 中 F 为重复单元中各基团摩尔引力常数, $\bar{V}$ 为重复单元摩尔体积, 由此可以通过组分化学结构式粗略计算其溶度参数, 实验测定法则采用溶胀平衡方法进行测试. 通过计算和测试得到的溶度参数 δ 与文献值列于表 2, 从中可见文献值、计算值和试验值之间差别很小, 因此可以把这些数据作为判断 SIN 组分间相容性的一个重要依据.

Table 2 Solubility parameter of the polymers

Polymer	PEMA	PBMA	PMPS-0	PMPS-5	PMPS-6	PMPS-8	PMPS-9
δ^a	9.2	9.0	7.3~7.6	-	-	-	9.0
δ_b	9.0	8.8	7.7	8.0	8.2	8.3	-
δ^c	9.15	8.9	-	7.9	8.15	8.6	-

^a The value coming from Ref. [5];

^b The calculated value;

^c The value coming from experiment

由表中数据可以看出, PMPS 中苯基含量越高, 与 PMAc 的溶度参数差值越小, 相容性越好. 聚甲基丙烯酸酯中酯基极性小者与聚硅氧烷的相容性也很好, 根据溶度参数之差可初步推得 PEMA/PMAc SIN 中两组分相容性大小顺序为: PEMA-PMPS-0 < PEMA-PMPS-6 < PEMA-PMPS-9 $\approx$ PBMA-PMPS-6.

2.2 相容性与 PMPS/PMAc SIN 的动态力学性能

一般来说, SIN 材料的阻尼性能受到组分间相容性的影响^[6,7]. 当两组分完全不相容时, 材料往往具有两个十分明显的玻璃化温度转变峰; 随着相容性增加, 两个玻璃化温度转变峰逐渐靠拢、合并为一个峰. 当两组份在一定程度上部分相容, 可能得到具有一个宽玻璃化温度转变峰的阻尼材料; 但是如果当两组分间的相容性继续增加, SIN 玻璃化温度转变峰变窄, 损失了材料有效阻尼功能区的宽度. 因此如何让 SIN 材料既具有较好的相容性, 又保持适度的相分离是制备具有期望阻尼性能的材料的关键.

SIN 材料的阻尼性能常用动态力学谱图来表征. 图 1, 图 2 和图 3 为几种不同苯基含量的 PMPS 与 PEMA 构成的 SIN 的动态力学谱图. 当

SIN 由溶度参数相差较大的 PMPS-5(苯基含量为 0.35)和 PEMA 两组份构成时,所制备的聚合物合金相容性不好,图 1 为这种 SIN 材料的 $\tan\delta$ - T 曲线,从中可见,在 -80°C 左右的低温下 SIN 开始出现玻璃化转变,约 -75°C 时其玻璃化温度转变峰的低温肩达到最大值,但是该值很快下降.当聚硅氧烷中苯基含量增大到 PMPS-6 的 0.45 时,其溶度参数与 PEMA 的溶度参数差值减小,因而与 PEMA 的相容性得到一定改善,图 2 是 PMPS-6/PEMA SIN 样品的动态力学谱图,其 $\tan\delta$ 值比图 1 中 $\tan\delta$ 值高,且产生玻璃化转变的起始温度也更高,而终止温度几乎没有变化,因此图中 PMPS-6/PEMA 的玻璃化温度转变区稍稍变窄.同时 $\tan\delta$ - T 曲线上观察不到明显分峰,在近 170°C 的温度区间内 $\tan\delta$ 值均大于 0.3,形成一个很宽的阻尼平台区.当聚硅氧烷中苯基含量继续增加至 PMPS-9 的 0.81 时,由于 PMPS-9 的溶度参数与 PEMA 的溶度参数非常接近,差值最小,两者相容性很好.由其制备的 SIN 材料的 DMA 图谱如图 3 所示.

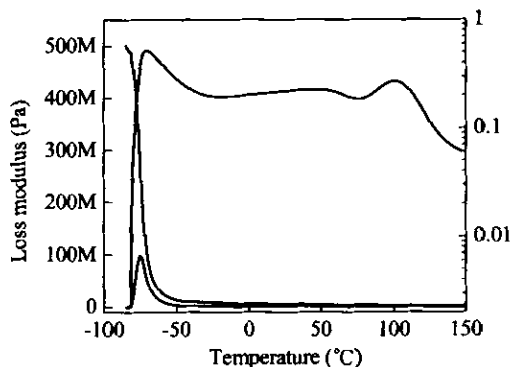


Fig. 1 The spectrum of dynamic mechanical analysis of PMPS-5/PEMA SIN

图 3 中的 $\tan\delta$ - T 曲线为一单峰,峰形较尖锐,起始温度移向高温,跨越的温度区间变窄,但其 $\tan\delta$ 值增大,约为 1.4,且在 105°C 时仍然可达 0.52.

将 PMPS-5/PEMA, PMPS-6/PEMA, PMPS-9/PEMA SIN 材料的 $\tan\delta$ - T 曲线移到同一标尺的图上,如图 4 所示, $\tan\delta$ - T 曲线随组分相容性的变化而明显变化.当苯基含量为 0.45 时,其玻璃化温度转变峰跨越温度区间很宽,出现一个平台,无明显分峰,此时体系内两组分应是部分相容.随着苯基含量增加,代表 PMPS 的低温肩不同程度地向高温移动,代表 PEMA 的高温肩则不同程度地向

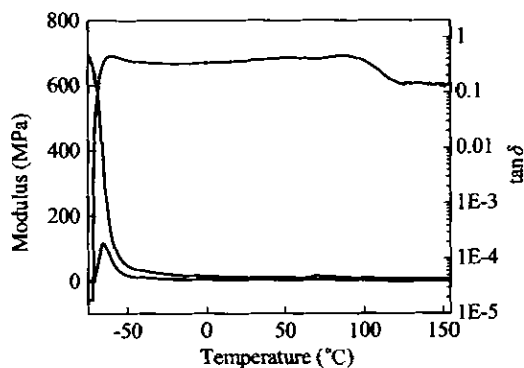


Fig. 2 The spectrum of dynamic mechanical analysis of PMPS-6/PEMA SIN

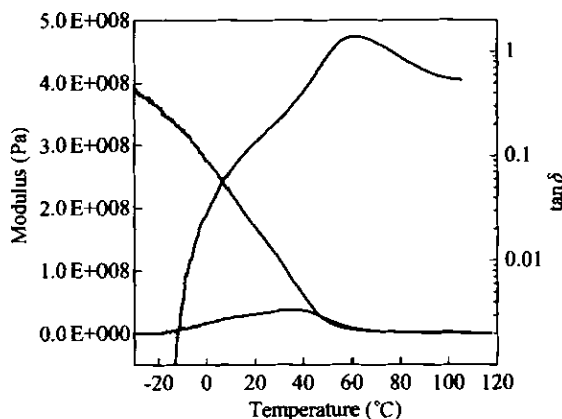


Fig. 3 The spectrum of dynamic mechanical analysis of SIN with PMPS-9/PEMA

低温移动,而当聚硅氧烷中苯基含量增加到 0.81 (PMPS-9),由它合成的 PMPS-9/PEMA SIN 样品,两峰间的内移更加明显.从其 $\tan\delta$ - T 曲线上可见该 SIN 表现为一个单一,窄的内耗峰,说明体系内两组分相容性增大,在一定程度上相分离难以觉察.但是值得指出的是,在 PMPS/PEMA SIN 体系中,

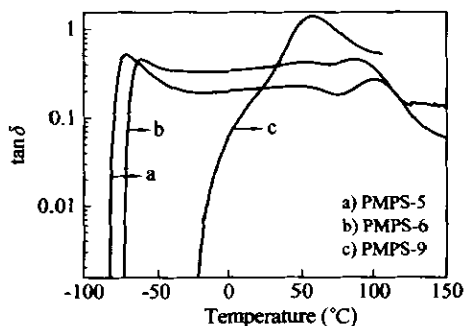


Fig. 4 $\tan\delta$ - T curves for the PMPS/PEMA SIN with the varied phenyl group content

除因 PMPS 中苯基含量增加,聚硅氧烷中易流动的大 π 键增多,使其与极性的 PEMA 相容性增加而外,也因使聚硅氧烷大分子链段僵化而使内旋转位垒增加.这种分子结构的变化直接导致了 PMPS 的 T_g 逐渐升高和 $\tan\delta$ 值的增大^[5,6].由于这两个因素都有利于促进 SIN 中 PMPS 和 PEMA 的内耗峰的合并与升高,因此它和相容性的增加有异曲同工之作用.那么,相容性的增加是否是导致两峰合并的主要原因呢?在保持 PMPS 中苯基含量为 0.45 的条件下,将之与溶度参数更接近的 PBMA 合成 PMPS-6/PBMA SIN,其样品的 DMA 图如图 5 所示,由图 5 可见,PMPS-6/PBMA SIN 的玻璃化温度转变峰为宽度较窄的一个单峰,其 $\tan\delta$ - T 曲线与图 3 所示的 PMPS-9/PEMA SIN 的 $\tan\delta$ - T 曲线形状相似.这是因为以 PBMA 取代 PEMA 后,由于聚丙烯酸酯的侧基的极性减弱,增加了与聚硅氧烷的相容性,因此由 PMPS-6 与 PBMA 制备 SIN 材料和用高苯基含量的 PMPS-9 与 PEMA 制备 SIN 材料有等效效应.

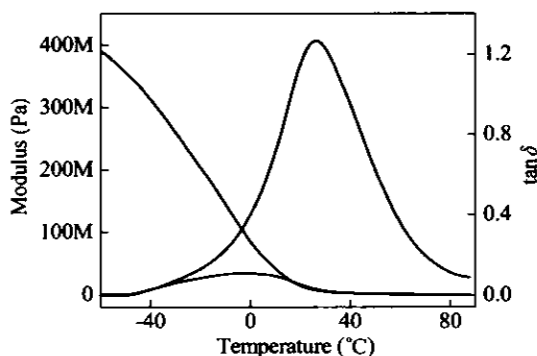


Fig. 5 The spectrum of dynamic mechanical analysis of PMPS-6/PBMA SIN

SIN 材料吸收能量的能力常用线性损耗模量 (Loss modulus)- T 曲线下的面积(LA)、线性损耗因子 $\tan\delta$ - T 下的面积(TA)来表征^[8].表 3 列出了由不同苯基含量的聚硅氧烷与 PMAc 制备的 SIN 样品的 TA, LA, $\tan\delta_{\max}$ 及其在 $\tan\delta$ 值大于等于 0.3 时温度区间的变化.从表 3 可以看出阻尼性能最好的是两组分处于部分相容时的 SIN 体系,由相容性很差的 PMPS-5/PEMA 或者相容性好的 PMPS-9/PEMA 和 PMPS-6/PBMA 所合成的 SIN 材料的阻尼性能下降.

2.3 PMPS/PEMA SIN 的微相结构

图 6 为 PMPS-6/PEMA SIN 样品的原子力显微

镜(AFM)的相图.该图为单相连续结构.其中 PEMA 组分为连续相,PMPS-6 组分作为分散相以细小的粒子分布在 PEMA 之中,但是在 PMPS-6 的粒子中也有 PEMA 存在,形成细胞状结构.

Table 3 The $\tan\delta$, TA and LA values of PMPS/PMAc SIN

Composing of SIN	$\tan\delta_{\max}$	Temperature range $\tan\delta \geq 0.3$ (°C)	TA (K)	LA (GPa·K)
PMPS-0/PEMA	0.24	0	30	0.2
PMPS-6/PEMA	0.47	170	72	2.03
PMPS-9/PEMA	1.4	> 80	70	1.9
PMPS-6/PBMA	1.27	66	62	1.7

LA is the area under the linear loss modulus-temperature curve, and TA is the area under the linear loss factor-temperature curve, the former relating to the concentration of functional groups in the materials and the latter directly being a measure to the magnitude of damping capability of materials.

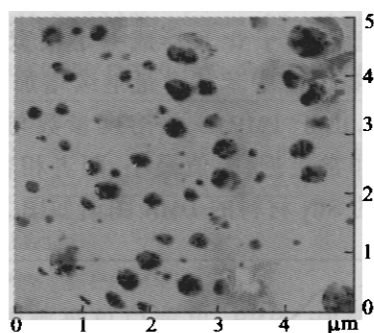


Fig. 6 AFM image of PMPS-6/PEMA SIN with 4% TGDA

图 7 为 PMPS-9/PEMA SIN 材料的 AFM 相图,由于构成该材料的组分间的相容性比构成 PMPS-6/PEMA SIN 材料的组分间的相容性有一定的改善,因此其 AMF 相图表现出比较均匀的相互穿插的双相连续结构.

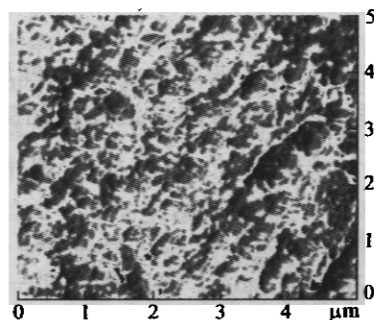


Fig. 7 AFM image of PMPS-9/PEMA SIN

综上所述,通过调节构成 PMPS/PMAc SIN 的组分间的相容性,可以调节其阻尼性能在一定的范围内变化,由此制得不同阻尼性能的 PMPS/

PEMA SIN 材料.当组分间的相容性好时,所得到的材料的 $\tan\delta$ 值大,微相结构为双相连续;而当组分间为部分相容时,SIN 的玻璃化温度转变峰

> 0.3 的跨越温度范围宽,微相结构为单相连续;当相容性不好,SIN 材料玻璃化温度转变峰跨越温度区间也很宽,但 $\tan\delta > 0.3$ 的温度区间较窄.

REFERENCES

- 1 Huang Guangsu(黄光速),He Qijia(何其佳),Jiang Luxia(江璐霞).Poly Mater Eng & Sci (高分子材料科学与工程),2001,17(2):133
- 2 Huang Guangsu(黄光速),Li Qiang(李强),He Qijia(何其佳),Jiang Luxia(江璐霞).CN patent,1376736A.2002-10-30
- 3 Feng Pu(封朴).Polymer Alloy(聚合物合金).Shanghai(上海):Tongji University Press(同济大学出版社),1997.18 ~ 26
- 4 Wu Peixi(吴培熙),Zhang Liuchen(张留成).Blending & Modification of Polymer(聚合物共混改性).Beijing(北京):Light Industry of China Press (中国轻工业出版社),1996.7 ~ 31
- 5 He Manjun(何曼君),Chen Weixiao(陈维孝),Dong Xiaxia(董西侠).Polymer Physics(revised edition)(高分子物理(修订版)).Shanghai(上海):Fudan University Press(复旦大学出版社),2000.224 ~ 260
- 6 Liu Ruiying(刘瑞英),Wang Jinyuan(王静媛),Yang Songru(杨松茹),Liu Yuwei(刘玉玮),Tang Xinyi(汤心颖).Dope Industry(涂料工业),1995,(3):4
- 7 Fay J J,Thomas D A,Sperling L H.J Appl Polym Sci,1991,43:1617 ~ 1623
- 9 Hourston D J Schafer F U.J Appl Polym Sci 1996,62(13):2025 ~ 2037

COMPATIBILITY AND DAMPING PROPERTIES OF PMPS/PMAc SIMULTANEOUS INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

LI Qiang, HUANG Guangsu, JIANG Luxia

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

Abstract An interpenetrating polymer networks is a polymeric alloy in which the thermodynamics characteristics of the components comprised the SIN dominates miscibility between the components, microphase structures and therefore the damping behaviors of the SIN materials. In this paper, based on polyphenylsiloxane (PMPS) and polymethacrylate (PMAc), a series of novel simultaneous full-interpenetrating polymer networks (SIN) materials have been synthesized, and simultaneously the relationship between a compatibility of the components consisted of the SIN and the damping properties of the SIN has been investigated from solubility parameters, DMA, and AMF *etc*. The results show that the SIN materials derived from the components with better compatibility have the maximum damping value of $\tan\delta_{\max} = 1.4$, the sample only appearing one glass temperature peak and showing dual phase continue structures. On the contrast the sample has the widest effective damping function area whose range of temperature with $\tan\delta \geq 0.3$ can arrive to 170℃, when the components of the SIN possesses a medium compatibility, the materials displaying monophase continue structures. And moreover the SIN sample made by the components with the worst compatibility split the loss peak into two. Therefore, the damping characteristics of the PMPS/PMAc SIN materials can be tailored through regulating the compatibility of the corresponding components.

Key words Polysiloxane, Polymethylacrylate, SIN, Compatibility, Damping property