

聚氨酯/丙烯酸酯类树脂互穿网络的结构形态与力学性能研究 ——网络间化学键的影响*

王贵友 胡春圃**

(华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237)

摘 要 通过示差扫描量热计、扫描电镜与广角 X-光衍射仪研究了由碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯合成的聚氨酯(PU)与丙烯酸酯类树脂(VER)形成的同步互穿网络(SIN)的结构、形态与力学性能,发现网络间的化学键对其影响极大.网络间没有化学键连接的 PU/VER SINs 是一个热力学不相容体系,存在显著的分相形态,后者同时与两个网络的形成速率与工程因素有关;对于网络间有化学键连接的 PU/VER SINs,两个网络间存在一定的相容性与互穿程度,故较显著地提高 SIN 的力学性能.

关键词 聚氨酯,丙烯酸酯类树脂,互穿聚合物网络,化学键效应,结构形态,力学性能

互穿聚合物网络(IPN)是由两个(或两个以上)分别形成的聚合物网络通过大分子链间的永久缠结(或互穿)形成的独特的聚合物合金^[1].Frisch 等首先报道了由聚氨酯(PU)与环氧树脂、聚丙烯酸酯或不饱和聚酯树脂(UPR)合成的同步 IPN(SIN)^[2],稍后 Pernice 等又指出这类 SIN 可用于反应注射成型(RIM)过程^[3],以制备增强 RIM PU 材料.从此,人们开始致力于 RIM SIN 的研究,但侧重于 PU/UPR SIN^[4~8].迄今为止,关于 PU/环氧树脂 SIN 的研究报道较少,因为绝大多数的环氧树脂的固化剂均可与形成 PU 的异氰酸酯反应;此外,环氧树脂大分子链上的仲羟基以及由于环氧基开环后形成的仲羟基,也可与异氰酸酯反应,导致复杂的结构、形态.

我们实验室合成了含环氧树脂骨架的丙烯酸酯类树脂(VER),然后与 PU 制备适于 RIM 的 SIN^[9,10].然而,这类 VER 中也存在仲羟基,故详细研究了网络间的化学键和形成 SIN 时的工程因素与这类 SIN 的形成动力学、形态发展与材料性能间的关系,发现影响较大^[11~15].前文已报道了网络间的化学键对由甲苯二异氰酸酯形成的 PU 与 VER 合成的 SIN 的形态与力学性能的影响^[16].本文着重研究网络间的化学键对由二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)制备的这类 SIN 的结构形态与力学性能的影响,并与由 RIM 制备的 SIN 相对照.

1 实验部分

1.1 原料及精制

聚氧化丙烯三元醇由 Arcol 公司提供(羟值:54mgKOH/g),碳化二亚胺改性 MDI(L-

* 1997-11-05 收稿,1998-03-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 59673019)及高等学校博士学科点专项研究基金(基金号 150301)资助项目;** 通讯联系人

MDI)(异氰酸酯含量:28.4%)由烟台化工厂生产,E-51 环氧树脂(环氧当量:0.513)由上海合成树脂厂生产,其它原料均为化学纯。

聚氧化丙烯三元醇在 353K、低于 666.6Pa 的真空下干燥 24h,然后用 4A 分子筛浸泡一周后备用.1,4-丁二醇(BDO)先用少量金属钠处理,然后在纯氩条件下减压蒸馏,收集 379K/666.6Pa 馏分.过氧化二苯甲酰(BPO)溶于氯仿并经无水 Na_2SO_4 干燥、过滤,然后在甲醇中重结晶,最后在室温下真空干燥至恒重.苯乙烯经洗涤、干燥后真空蒸馏。

1.2 丙烯酸酯类树脂合成与表征

用 E-51 环氧树脂和 α -甲基丙烯酸先合成丙烯酸酯类低聚物(VEO),然后加入苯乙烯(VEO/苯乙烯 = 64/36,重量比)得到 VEO 中含有仲羟基的 VER(VERH);VEO 中的仲羟基用乙酰氯封闭后,加入苯乙烯混匀,得到不含仲羟基的 VER(VERA).具体的合成过程和表征前文已经报道^[11,12]。

1.3 SIN 的制备

将氧化丙烯三元醇、VER、BDO、BPO/二甲基苯胺(DMA)(氧化-还原引发体系)、L-MDI 和二月桂酸二丁基锡(DBTDL)按比例高速搅拌 30s 后,真空脱气 1-2min,注入玻璃模具中室温反应 10 小时.然后进行后固化:353K/1h 和 383K/3h.DBTDL 的用量为聚氧化丙烯三元醇的 0.01%,BPO 的用量为 VER 的 2%,BPO 与 DMA 的重量比为 2/1.所有 PU 的硬段均由 BDO 与 L-MDI 组成,其含量为 45%。

1.4 试样表征及力学性能测定

试样的 DSC 图谱用 Dupont 1090B 型热分析仪测定,升温速度为 20℃/min.广角 X-射线衍射(WAXD)用 Rigaku D/Max- γ B 型 X 射线衍射仪测定(Cu 靶,功率 40KV,40mA).试样的断面形态用扫描电镜(Stereoscan, 250MK3, Cambridge)观察,试样表面先经二甲基甲酰胺(DMF)刻蚀一个月,然后喷金处理.测定拉伸强度的试样按 GB1040-79 制备,然后用 Shimadzu AG-2000A 型力学性能测定仪在 298K 时测定。

2 结果与讨论

2.1 SIN 的结构与形态

图 1 列出不同组成的 PU/VERA SIN 的 DSC 扫描曲线,它们在 231 至 235K 处出现转折,可归因于 PU 网络中软段的玻璃化转变温度(T_g),在 440 至 450K 处呈现出吸热峰(T_a),与 PU 网络中硬段的长程有序结构有关^[9,13].虽然 VERA 网络在 320K 处出现明显的 T_g ,但除 PU/VERA 的组成为 50/50 或 60/40 的 SIN 外,在其它组成的 SIN 中这种二级转变峰均未探测到,这可能与这类材料具有双相连续的形态有关^[9],故仍呈现出 VERA 网络的 T_g .表 1 列出 DSC 的测定结果。

表 1 的数据指出,SIN 的组成对其中 PU 软段的 T_g 以及表征硬段长程有序结构的 T_a 的影响均不大.由于 PU/VERA SIN 中两个网络间不存在化学键连接,因此上述数据证实,PU 网络与 VERA 网络的相容性较差.然而前文已报道^[13],通过 RIM 过程高压撞击混合制备的 PU/VERA SIN 中,PU 软段的 T_g 随 VERA 组成的增加而升高(从纯 PU 时的 233K 上升至 PU/VERA = 53/47 时的 249K), T_a 逐渐下降(从 449K 降低至 435K),说明两个网络间存在强迫互穿.在机械混合制备这类 SIN 时,网络的形成速率较慢,两个

网络形成的速率相差较大(PU 网络的形成速率比 VERA 快得多)^[12], 导致显著的相分离形态.

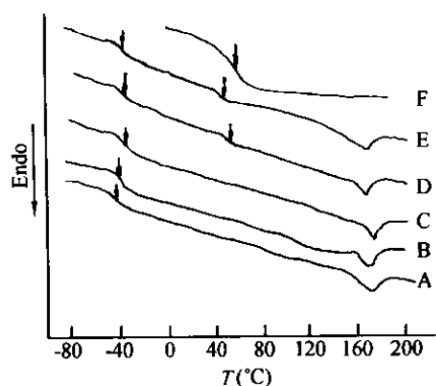


Fig. 1 DSC scan plots for PU/VERA SINs with different compositions

A: 100/0; B: 80/20; C: 70/30; D: 60/40; E: 50/50; F: 0/100

Table 1 Results of DSC scan for PU/VERA SINs^{a)}

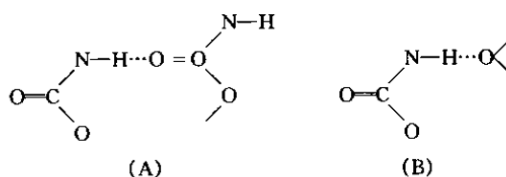
PU/VERA (wt ratio)	T_g (K)	T_m (K)	ΔH (J/g)
100/0	231	450	8.8
80/20	235	450	5.6
70/30	234	450	7.0
60/40 ^{b)}	232	440	5.1
50/50 ^{b)}	231	440	5.1

a) VERA: $T_g = 320K$;

b) $T_g = 315K(50/50)$, $T_g = 317K(60/40)$

进一步用扫描电镜(SEM)观察了它们拉伸断面的形态, 如图 2 所示. 由于试样经较长时间的 DMF 刻蚀, 已溶去表面上的软段, 因此图 2a 显示出清晰的 PU 硬段的纤维状有序排列的形态. 图 2b 为 PU/VERA (70/30) SIN 的断面形态, VERA 以分散相的形式存在于 PU 连续相中,

后者仍然显示出硬段的纤维状有序排列. WAXD 测定表明, 在 2θ 为 20° 与 10° 附近分别出现结晶衍射峰, 如图 3 所示. 已知, PU 中氨基基中的羰基与一NH 上活泼氢间的氢键(A)以及后者与醚键中氧原子间的氢键(B)是分别引起硬段与软段有序排列, 从而最终导致结晶的原因^[13, 14, 17]:



因此图 3 中 PU/VERA(70/30)SIN 在 $2\theta = 20^\circ$ 处的衍射峰系硬段结晶, 而在 $2\theta = 10^\circ$ 处出现小的尖锐的衍射峰可能是由于聚醚软段和 VEO 中的醚键与氨基基形成上述氢键(B)所致, 有关这一问题下面再进行讨论.

VERH 中存在仲羟基, 它们与形成 PU 的 L-MDI 可进行反应, 故 PU/VERHSIN 中

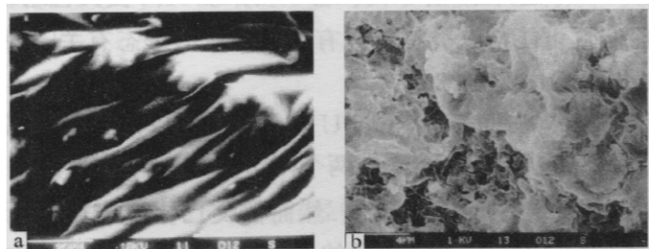


Fig. 2 SEM photos of PU network and PU/VERA SIN

a: PU network; b: PU/VERA 70/30 SIN

两个网络间存在化学键连接.为此合成了两种 PU/VERH SIN 进行研究,即 L-MDI 的用量不考虑 VERH 所含的仲羟基(简称化学不计量 SIN)与考虑 VERH 中仲羟基的含量(简称化学计量 SIN).DSC 测定结果表明,这类 SIN 的 T_g 和硬段长程有序解离峰的温度 T_a 均与 SIN 的组成有关,如表 2 所示.在 PU/VERH SIN 中,随 VERH 含量的增加,实测 T_g 呈现较大幅度的升高,而 T_a 下降.范连华等通过 FT-IR 分别跟踪了 VERH 与 TDI 在 80℃ 与 100℃ 时的反应,发现—NCO 的消失速率极快,在 3 分钟内其反应转化率已分别超过 70% 与 90%,而相应的在 PU 网络形成过程中—NCO 的反应转化率在 5 分钟内不超过 70% 与 80%^[12].由此可见,在形成 SIN 的过程中,VEO 较易形成“不饱和聚氨酯线性链”,然后再与苯乙烯进行共聚反应,导致复杂的“共聚网络”结构.已知,相容的嵌段或接枝共聚物的 T_g 可按下式计算:

$$T_{g(av)} = W_1 T_{g_1} + W_2 T_{g_2}$$

式中, T_{g_1} 与 T_{g_2} 分别为均聚物的 T_g , W_1 与 W_2 为各自的重量分数.按此用上式可估算引起 T_g 内移时两个网络相容部分的组成,如表 3 所示.表 3 的计算结果显示,由于 PU 与 VERH 网络间的化学键连接,极大地增加了网络间的相容性,尤其当两个网络的组成接近时,PU/VERH(化学计量)SIN 已成为相容体系,故硬段的有序排列完全被抑止,在 DSC 图谱中未出现 T_a .当 SIN 中 VERH 的量较少或 L-MDI 用量未考虑 VEO 中的仲羟基时,体系中仍然存在独立的 VERH 网络.

表 2 的 DSC 扫描结果指出,PU/VERH(70/30)SIN 的 T_a 及 ΔH 均较低,为此观察了其硬段有序结构的形态,如图 4 所示.从 SEM 照片可知,PU/VERH(化学不计量)SIN 显示出 PU 硬段的纤维状有序结构中包含 VERH 相,故其结构较粗.PU/VERH(化学计量)SIN 中的 PU 硬段表现出从纤维状向球状微区过渡的形态,且其界面较为模糊.这种不整齐的硬段排列方式,必然导致 T_a 与 ΔH 的下降.图 4c 表明,50/50 组成的 PU/VERH(化学不计量)SIN 为双相连续形态,网络间有较好的相容性,故 DSC 图谱中的 T_a 消失.

由于两种不同的 PU/VERH(70/30)SIN 的 SEM 照片显示出不同的形态,进一步测定了它们的 WAXD 谱图,如图 3 所示.图 3 表明,PU/VERH(化学计量)SIN 的衍射峰与纯 PU 网络类似,但在 2θ 为 10° 时软段的结晶峰增强;而化学不计量 SIN 的衍射峰与 PU/VERA SIN 接近,说明这两种 PU/VERH SIN 的结构有较大差异,虽然实测的 T_g 以及由此按公式(1)计算的它们在 PU 中的相容程度接近(见表 3).前已述及,—NCO 与 VEO 中的仲羟基的反应极易进行,因此在由化学计量 L-MDI 制备的 SIN 中的 PU 网络必然包含较多的“嵌段”VERH 网络,使大分子链中同时存在聚醚软段与 VEO 链段,其中

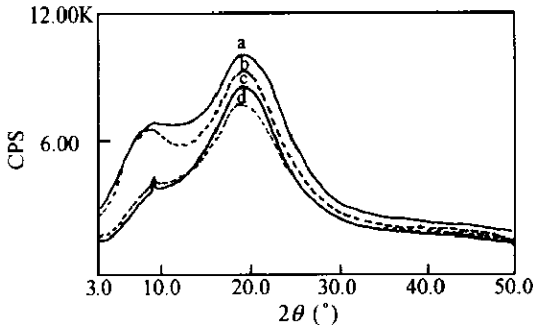


Fig. 3 WAXD plots for PU/VER SINs with different compositions
a: PU network; b: PU/VERH(extra MDI counted) 70/30 SIN; c: PU/VERH(no extra MDI counted) 70/30 SIN; d: PU/VERA 70/30 SIN

的醚键可以形成氢键(B), 故可能增加了这些链段的规整性与结晶度. 对于 PU/VERH(化学不计量)SIN 而言, 由于体系中 L-MDI 用量不足, VERH 网络以完全“嵌段”的形式进入 PU 网络的可能性降低; 换言之, 进入 PU 网络的 VERH 网络可能大多以“接枝”的形式存在, 但其与 PU 网络结合的量显然应比化学计量 SIN 中的与 PU 结合的 VERH 少得多, 所以显示出与 PU/VERA SIN 相近的 WAXD 图谱. 然而, 体系中存在的这类“接枝网络”可能在很大程度上改善了 PU 与 VERH 网络间的相容性, 使体系 T_g 升高的程度与化学计量的 SIN 相近. 我们以前的研究工作表明, 在相容性极差的聚苯乙烯/聚丙烯酸丁酯橡胶共混物中仅加入总量为 5% 左右的苯乙烯-丙烯酸丁酯接枝共聚物, 即能极大地改善两相间的相容性^[18]. 表 2 中 PU/VERH(60/40 化学不计量)SIN 出现较高的 T_g (433K), 目前较难解释, 还有待进一步研究. 然而, 这一反常的实验现象极可能与体系的两相转变过程有关.

Table 2 Results of DSC scan for PU/VERH SINs^{a)}

PU/VERH (wt ratio)	T_g (K)		T_g (K)		ΔH (J/g)	
	no extra MDI	extra MDI	no extra MDI	extra MDI	no extra MDI	extra MDI
	counted	counted	counted	counted	counted	counted
90/10	234	240	439	433	7.4	7.5
70/30	248	249	415	416	4.4	4.7
60/40	313	304	433	b)	7.9	b)
50/50	346	303	b)	b)	b)	b)

a) VERH: T_g = 392K; b) T_g was not found on DSC plots.

Table 3 Compositions between the compatible networks calculated from T_g for PU/VERH SINs

PU/VERH (wt ratio, feed)	PU/VERH(no extra MDI counted) (wt ratio, calculation)	PU/VERH(extra MDI counted) (wt ratio, calculation)
90/10	90/7	90/8
70/30	70/22	70/22
60/40	60/45	60/42
50/50	50/58	50/48

2.2 SIN 的力学性能

表 4 列出不同组成的 PU/VERA SIN 的力学性能, 发现组成为 80/20 与 70/30 时, VERA 对 PU 并未起增强作用, 仅当 50/50 时才显示较明显的增强效果, 因为此时系双相连续的形态, 网络间有较好的相容性; 此外, 用 FT-IR 跟踪两个网络的形成动力学研究表明, 在 100℃、30min 时在广泛的组成范围内(PU/VERA = 100/0~50/50), —NCO 的转化率均超过 95%, 但 VEO 与苯乙烯的转化率仅在 50/50 的组成时超过 90%; 当 VERA 含量较低时(80/20, 65/35), 它们的转化率较低(分别为 65%、70%与 83%、85%)^[12]. 由此可见, PU/VERA SIN 的力学性能与两个网络间的相容性以及形成 SIN 时两个网络初期生成速率的双重效应有关.

不同组成的 PU/VERH SIN 的力学性能列于表 5. 表 5 的结果表明, 由于这类 SIN 的两个网络间存在化学键连接, 故刚性的 VERH 网络显著地增强 PU 网络, 其增强效应随

VERH 的用量增加而增强. PU/VERH(化学计量)SIN 的力学性能明显高于 L-MDI 化学不计量 VEO 中羟基的 SIN, 与前面讨论的这两种 SIN 的结构、形态相符.

必须指出, 虽然对于通过一般机械混合制备的组成为 80/20 与 70/30 的 PU/VERA SIN 而言, VERA 对 PU 并无增强效果, 但通过 RIM 制备的这类 SIN 中, VERA 显示出较好的增强作用^[14,15], 后者显然与高压撞击混合导致网络间的强迫互穿有关. 因此, 对于这类复杂的多组分、多相高分子材料, 除考虑其本身的结构、形态外, 制备这类材料的工程因素同样应引起足够的重视, 才能获得良好力学性能的材料.

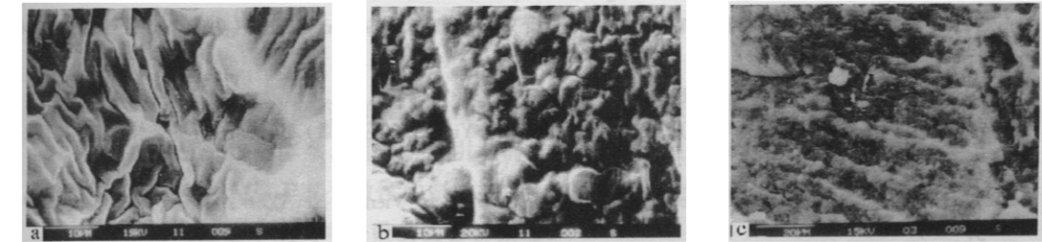


Fig. 4 SEM photos of PU/VERH SINs with different compositions

a: PU/VERH(no extra MDI counted) 70/30 SIN; b: PU/VERH (extra MDI counted) 70/30 SIN; c: PU/VERH (no extra MDI counted) 50/50 SIN.

Table 4 Mechanical properties of PU/VERA SINs

PU/VERA (wt ratio)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic module (MPa)
100/0	10.1	81.8	22.9
80/20	8.7	168.2	7.9
70/30	10.8	92.1	13.1
60/40	11.9	72.4	35.8
50/50	13.0	70.6	50.2

Table 5 Mechanical properties of PU/VERH SINs

PU/VERH (wt ratio)	Tensile strength(MPa)		Elongation at break(%)		Elastic module(MPa)	
	no extra MDI	extra MDI	no extra MDI	extra MDI	no extra MDI	extra MDI
	counted	counted	counted	counted	counted	counted
90/10	10.6	11.2	124.1	87.1	10.9	12.3
80/20	/	13.6	/	72.3	/	42.1
70/30	17.2	21.3	80.1	48.0	24.6	84.8
60/40	19.6	26.5	17.1	28.2	155.7	261.1
50/50	24.1	39.5	13.7	16.0	306.0	490.5

致谢 本文中的 SEM 照片与张志平教授进行了详细讨论, 特此致以衷心感谢.

REFERENCES

1 Sperling L H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New Yprk: Plenum, 1981. 1~10
2 Frisch H L, Frisch K C, Klempner D. Polym Eng Sci, 1974, 14(9):646~650
3 Pernice R, Frisch K C, Navare R. JCell Plast, 1982, March/April:121~122
4 Hsu T J, Lee L J. Poly Eng Sci, 1985, 25(15):951~958
5 Yang Y S, Lee L J. Macromolecules, 1987, 20(7):1490~1495

- 6 Kim T H, Kim S C. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(16):1243~1257
- 7 Lee S S, Kim S C. *Polym Eng Sci*, 1991, 31(7):1182~1188
- 8 Hsieh K H, Tsai T J, Chang K W. *J Mater Sci*, 1991, 26:5877~5882
- 9 Chen N P, Chen Y L, Wang D N, Hu C P, Ying S K. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46:2075~2080
- 10 Huang X C(黄学成), Hu C P(胡春圃), Wang D N(王得宁), Ying S K(应圣康). *Polymer Material Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1994, 10(3):14~19
- 11 Fan L H, Hu C P, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37:975~981
- 12 Fan L H, Hu C P, Zhang Z P, Ying S K. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59:1417~1426
- 13 Fan L H, Hu C P, Pan Z Q, Zhang Z P, Ying S K. *Polymer*, 1997, 38(14):3609~3616
- 14 Fan L H(范连华), Hu C P(胡春圃), Ying S K(应圣康). *Journal of Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1996, 9(4):481~485
- 15 Fan L H, Hu C P, Ying S K. *Polym Eng Sci*, 1997, 17(2):338~345
- 16 Wang G Y(王贵友), HU C P(胡春圃), Zhang Z P(张志平), Ying S K(应圣康). *Elastomers(弹性体)*, 1997, 7(2):1~5
- 17 Macosko C W. *Fundamentals of Reaction Injection Molding*. Munich, Vienna, New York: Hanser Publisher, 1989. 53~57
- 18 Tang S C, Hu C P, Ying S K. *Polymer J*, 1990, 22(1):70~76

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTY OF POLYURETHANE AND VINYL ESTER RESIN INTERPENETRATING POLYMER NETWORK ——THE EFFECT OF CHEMICAL BONDS BETWEEN THE TWO NETWORKS

WANG Guiyou, HU Chunpu

(East China University of Science and Technology, Institute of Material Science and Engineering, Shanghai 200237)

Abstract A series of polyurethane (PU), prepared by using uretonimine modified pure 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), and vinyl ester resin (VER) simultaneous interpenetrating polymer networks (SINs) with different compositions have been synthesized. Based upon the DSC, SEM and WAXD observation, the experimental results showed that the chemical bonds between the two networks had great influence on the structure, morphology and mechanical properties of these SINs. For PU/VER SIN in which there are no chemical bonds between the two networks, it is a thermodynamic incompatible system and exhibits phase separation morphology. This is probably related with the different formation rates of the two networks and mixing conditions for forming such SINs. For PU/VER SIN having chemical bonds between the two networks, the compatibility between the two phases and mechanical properties of SINs increased appreciably. Furthermore, the morphology and mechanical property of such SINs are also related with the mixing conditions, i.e hand mixing and reaction injection molding, for forming these SINs.

Key words Interpenetrating polymer network, Polyurethane, Vinyl ester resin, Effect of chemical bonds, Morphology, Mechanical property