

甲苯二异氰酸酯形成的聚氨酯脲与接枝乙烯 基酯树脂互穿网络研究*

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 本文首先通过分子设计技术合成了一系列侧链长度可以控制的接枝乙烯基酯树脂(接枝 VER:BO-g-VER, 200-g-VER, 390-g-VER),并用它们与甲苯二异氰酸酯合成的聚氨酯脲(PUU)形成同步互穿网络(SIN).通过 DSC、SEM 等考察了接枝 VER 的结构对 PUU/接枝 VER SIN 的形态与力学性能的影响.在 PUU/BO-g-VER SIN 中,BO-g-VER 网络主要与 PUU 网络中的硬段相容和互穿;对于 PUU/200-g-VER SIN 而言,200-g-VER 网络与 PUU 网络中的软段和硬段均有一定的相容性.由于这两种 SIN 中两个网络间均有一定的相容性和互穿,故这类接枝网络能显著地增强 PUU 网络,使材料的力学性能有较大幅度的提高.390-g-VER 网络本身存在的微相分离结构,使 PUU/390-g-VER SIN 两个网络也存在显著的相分离形态,导致 390-g-VER 网络对 PUU 网络的增强效果并不明显.

关键词 聚氨酯脲, 接枝乙烯基酯树脂, 同步互穿网络, 形态结构, 力学性能

互穿聚合物网络(IPN)是一类多相多组分的独特的聚合物合金^[1],故已进行广泛的研究.人们对聚氨酯(PU)同步互穿网络(SIN),特别是对适用于反应注射成型(RIM)过程的 PU SIN 已进行了较广泛的研究^[2~4].众所周知,用多元胺作扩链剂制备聚氨酯脲(PUU)的速度比用多元醇制备的 PU 快得多,而且 PUU 材料的拉伸强度和硬度等均高于 PU 材料,因此已对 PUU 和 RIM PUU 的形成动力学、结构形态和性能进行了较深入的研究^[5~10].Frisch 等^[11,12]首先报道了由 3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺形成的 PUU 与聚甲基丙烯酸甲酯或环氧树脂 IPN 的结构与性能,然而他们采用 PUU 预聚体的方法合成 IPN,不适用于 RIM 过程.近年来研究的复合型 PUU 自乳化涂料的核-壳结构从广义上来讲也是一种 PUU IPN,相当于乳液聚合的顺序 IPN^[13].因此从材料开发和应用背景角度考虑,研究 PUU IPN 具有重要的意义.

我们实验室已经详细研究了 PU/乙烯基酯树脂(VER) SIN 的形成动力学、形态发展与材料力学性能间的关系^[14~20];由于这类 VER 中存在仲羟基,它们易与形成 PU 的异氰酸酯反应,故详细研究了网络间的化学键对这类 SIN 的形成动力学、形态与材料力学性能的影响,发现影响极

大^[15~18].进一步研究了 VER 中的仲羟基用乙酰氯封闭后再与 PU 形成的 SIN 结构、形态与力学性能,发现两个网络间的相容性较差,导致对增强 PU 网络的效果并不显著^[19,20].为了改善 PU 与 VER 两个网络之间的相容性和互穿,合成了一系列的接枝 VER,详细地研究了 PU 与接枝 VER SIN 的结构与性能的关系,发现接枝 VER 的结构对 SIN 的结构与性能有很大的影响^[21,22].本文主要研究具有不同预期结构的接枝 VER 对由甲苯二异氰酸酯(TDI)制备的 PUU/接枝 VER SIN 的形态与力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料及精制

伯羟基封端的聚氧化丙烯三元醇(GEP330N)由高化三厂生产(羟值:36mgKOH/g).甲苯二异氰酸酯(TDI, 80/20)由 Olin 公司生产.2,4-TDI 由日本三井公司生产.E-51 环氧树脂(环氧当量:0.513)由上海合成树脂厂生产.3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺(MOCA)由江苏吴县化工厂生产(特级品,含量大于 99%).聚氧化丙烯一元醇(PPO200, PPO390;羟值分别为 280mgKOH/g 和 143mgKOH/g)由金陵石化公司协助制备.其它原料均为化学纯.

聚氧化丙烯三元醇与一元醇在 353K、低于 666.6Pa 的真空下干燥 24h, 然后用 4×10^{-10} m 分子筛浸泡一周后备用. MOCA 按比例溶解到干燥好的 GEP330N 中, 在 373K、低于 666.6Pa 的真空下干燥 4h, 然后用 4×10^{-10} m 分子筛浸泡一周后备用. 正丁醇(BO)用无水碳酸钾干燥后, 常压下蒸馏, 收集 118~119℃ 馏分. 偶氮二异丁基脒(AIBN)溶解在热的 95% 乙醇中后冷却至室温重结晶, 再后在室温下真空干燥至恒重. 苯乙烯(St)经洗涤、干燥后真空蒸馏.

1.2 接枝 VER 的合成与表征

E-51 环氧树脂和 α -甲基丙烯酸首先反应形成大分子链中含仲羟基的乙烯基酯低聚物(VEO), 具体的合成过程和表征前文已经报

道^[15,16]. 由 BO 或 PPO200、PPO390 与 2,4-TDI 反应形成—NCO 端基的预聚物(BO-NCO, PPO200-NCO, PPO390-NCO), 最后将 VEO 与 BO-NCO、PPO200-NCO 或 PPO390-NCO 在少量二月桂酸二丁基锡(DBTDL)的催化下反应, 直至体系中的—NCO 含量低于 0.02% 为止, 得到各种接枝 VEO(其分子结构式列于图 1 中), 并立即加入共聚单体 St 稀释(St 的质量浓度为 36%), 最后得到正丁醇接枝 VER(BO-g-VER)或聚氧化丙烯接枝 VER(200-g-VER、390-g-VER). 各种接枝 VER 用 FT-IR、DSC 和羟值测定等方法表征, 其接枝效率大于或等于 0.92, 具体的合成步骤和表征在前文已经报道^[21,22].

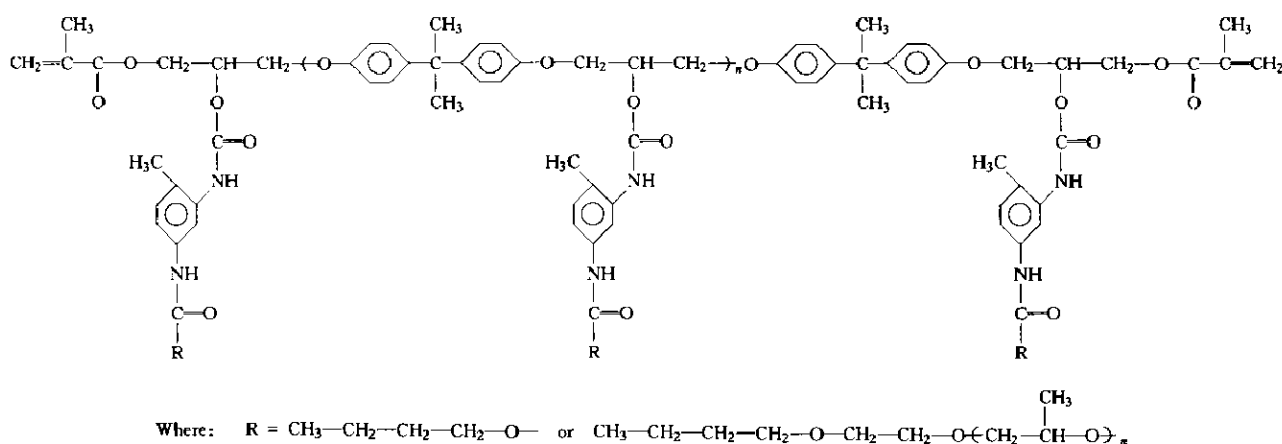


Fig. 1 The structure formula of graft VEO

1.3 SIN 的制备

将 GEP330N/MOCA、接枝 VER、TDI, 80/20、AIBN 和 DBTDL 在 218K 下按比例高速搅拌 30s 后, 真空脱气 1~2 min, 注入预热好的玻璃模具中, 进行后固化: 333K/4h、353K/3h 和 383K/1h. DBTDL 的用量为 GEP330N 质量的 0.02%, AIBN 的用量为接枝 VER 质量的 1%. 所有 PUU 的硬段含量均为 24%.

1.4 SIN 的表征及力学性能测定

试样的 DSC 图谱用 TA 2910 调制式热分析仪测定, 升温速度为 20℃/min. 试样的断面形态用扫描电镜(Stereoscan, 250MK3, Cambridge)观察, 试样表面经二甲基甲酰胺(DMF)刻蚀一个月后喷金处理. 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 2 列出了不同组成的 SIN 的 DSC 扫描曲线, DSC 扫描结果列于表 1. 在纯 PUU 的 DSC 图谱中在 223K 处出现转折以及在 429K 有一个吸热峰, 前者可归因于 PUU 网络中软相的玻璃化转变温度(T_{g1}), 后者可能是由于 PUU 中由 TDI, 80/20 和 MOCA 组成的硬段的短程有序解离所致. 由于纯聚醚(GEP330N)的 T_g 为 210K, 低于 PUU 的 T_{g1} , 说明 PUU 的两相间有一定程度的相容性^[9,23]; 即 PUU 聚醚软段相中含有一些硬段, 而硬段相中也包含一定量的聚醚软段.

表 1 指出, 对于所有组成的 PUU/BO-g-VER SIN 都有两个 T_g , 其中 T_{g1} 与 PUU 的 T_{g1} 非常接近, 而 T_{g2} 低于纯 BO-g-VER 网络的 T_g . 由于 BO-g-VER 网络中的双酚 A 的结构(图 3a)与 PUU 硬段中 MOCA 的分子结构(图 3b)非常

相似,以及 BO-*g*-VER 网络侧链中的氨基酯基团与 PUU 网络硬段相中的氨基酯或氨基酯脲基团具有较好的相容性,所以在这类 SIN 中 BO-*g*-VER 网络与 PUU 网络中的硬段相有较好的相容性,导致 SIN 的 T_{g1} 与 PUU 的 T_{g1} 非常接近. 不难想象,当 BO-*g*-VER 网络与 PUU 网络中的硬段相容和互穿之后,会与排列不规整的 PUU 硬段相,即含有聚醚软段的硬段相混合,导致 SIN 的 T_{g2} 低于纯 BO-*g*-VER 网络的 T_g ;与此同时,它必然会破坏 PUU 硬段的有序化结构,因此在 70/30 SIN 中的 DSC 曲线上吸热峰的解离焓值降低. 随 SIN 中 BO-*g*-VER 网络含量增加至 50%,较多的 BO-*g*-VER 网络与 PUU 网络中的硬段互穿,进一步抑制了硬段相的有序化结构的形成,导致 DSC 曲线上的解离峰消失.

Table 1 DSC scan results for different PUU/graft VER SINs^a

Type of SIN	SIN composition (wt/wt)	T_{g1} (K)	T_{g2} (K)
PUU	100/0	223	—
	70/30	223	308
PUU/BO- <i>g</i> -VER	50/50	225	304
	0/100	—	353 ^b
	70/30	225	316
PUU/200- <i>g</i> -VER	50/50	224	327
	0/100	—	364
	70/30	223	302
PUU/390- <i>g</i> -VER	50/50	227	300
	0/100	270	327

^aAn endothermic peak at 429K was observed on DSC curves for both PUU and PUU/Bo-*g*-VER (70/30) SIN, and the value of enthalpy of endothermic peak for PUU and PUU/BO-*g*-VER(70/30) SIN were 17.6 J/g and 3.6 J/g, respectively.

^bAn endothermic peak was observed at 337K.

图 2 表明 PUU/200-*g*-VER SIN 的 DSC 曲线上也出现两个 T_g ,其中尤其是 T_{g2} 与纯网络的 T_g 相比有较大程度的内移,且硬段有序结构解离峰消失. 与 BO-*g*-VER 网络相比,200-*g*-VER 网络中具有聚醚侧链,所以在这类 SIN 中 200-*g*-VER 网络进入 PUU 网络中的硬段相时,将极大地破坏 PUU 硬段相的有序化结构的形成,所以观察到 T_{g2} 内移,而且吸热峰消失,说明两个网络间有较好的相容性和互穿.

在 PUU/390-*g*-VER SIN 的 DSC 曲线中也观察到两个 T_g ,但未观察到 PUU 硬段有序结构的解离峰(表 1),其中 T_{g1} 与 PUU 的 T_{g1} 比较接

近,但 T_{g2} 介于纯 390-*g*-VER 网络的两个 T_g (270K、327K)之间,与这种接枝网络本身的微观分相形态有关^[21,22].

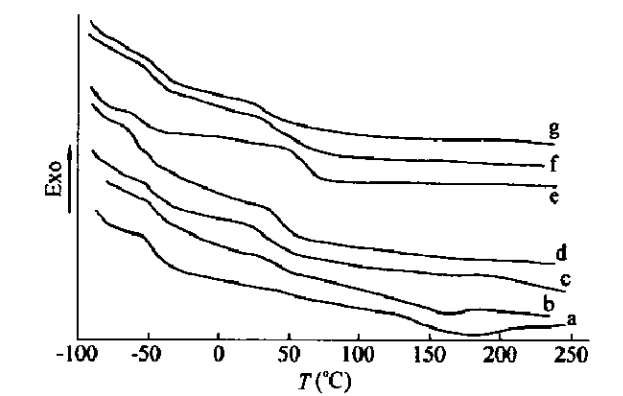


Fig. 2 The DSC scan plots for various PUU/graft VER SINs with different compositions
a) PUU; b) PUU/BO-*g*-VER (70/30) SIN; c) PUU/BO-*g*-VER (50/50) SIN; d) PUU/200-*g*-VER (70/30) SIN; e) PUU/200-*g*-VER (50/50) SIN; f) PUU/399-*g*-VER (70/30) SIN; g) PUU/390-*g*-VER (50/50) SIN

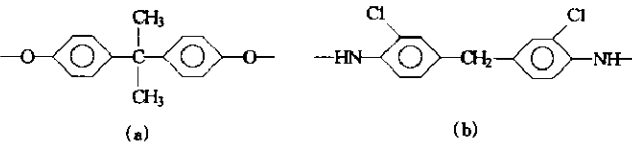


Fig. 3 The chemical structure of bisphenol A and MOCA
a) BisphenolA; b) MOCA

必须指出,虽然所有 SIN 中的 T_{g1} 与纯 PUU 软相的 T_{g1} 比较接近,但单位质量 SIN 样品在 T_g 处的热容变化(ΔC_p)却有很大的区别,如表 2 所示. Pascault 等在研究 PU 和 PUU 嵌段共聚物时,已用 SR_s 来表征软段相的相分离程度^[24,25]. SR_s 定义为 $(\Delta C_p/W_s)/\Delta C_p^s$,其中 ΔC_p^s 是单位质量纯软段在 T_g 处的热容变化, ΔC_p 是单位质量 PU 或 PUU 在 T_g 处的热容变化, W_s 为共聚物中软段的质量分数. SR_s 值越大,说明软段相的相分离程度越大. 为了简化处理,我们把接枝 VER 网络中的聚醚侧链看作为软段,而其骨架视作硬段,由此计算出的 SR_s 值列于表 2. 表 2 指出,所有 SIN 的 SR_s 值均低于纯 PUU 网络的 SR_s 值,说明在 SIN 中的 PUU 软相的相混合程度比纯 PUU 软相高;换言之,在 SIN 中的 PUU 软相有更好的相混合程度. 在相同组成的 SIN 中,PUU/200-*g*-VER SIN 的 SR_s 值最低,说明在此 SIN 中 PUU 软相的相混合程度最高,这显然与 200-*g*-VER 网络中不仅有氨基酯基团而且有聚醚侧链,与

PUU 网络有良好的相容性有关. 虽然 390-*g*-VER 网络中也有聚醚侧链, 但由于聚醚侧链长度较长, 导致其本身存在微观相分离形态, 与 PUU 网络的相容性较差, 故呈现出较高的 *SR_s* 值.

Table 2 ΔC_p and *SR_s* values for pure soft segments and soft phase in PUU/graft VER SINs

Sample	ΔC_p (mW/mg)	<i>SR_s</i> (%)
PUU	0.237	95.9
PUU/BO- <i>g</i> -VER 70/30 SIN	0.114	66.0
PUU/BO- <i>g</i> -VER 50/50 SIN	0.084	68.1
PUU/200- <i>g</i> -VER 70/30 SIN	0.108	56.0
PUU/200- <i>g</i> -VER 50/50 SIN	0.090	57.6
PUU/390- <i>g</i> -VER 70/30 SIN	0.169	83.5
PUU/390- <i>g</i> -VER 50/50 SIN	0.120	69.4
GEP330N*	0.325	-

* *T_g* of GEP330N observed by DSC is at 210K

进一步用 SEM 考察了它们拉伸断面的形态, 如图 4 所示. 由于试样经较长时间的 DMF 刻蚀, 已溶去表面上 PUU 网络中的软段, 因此图 4a 显示出 PUU 硬段的有序结构, 与 DSC 观察到的在 429K 处有一个吸热峰的结果相一致. 而且从图中可以看到白色的硬段结构中有一些黑色条纹, 说明有些聚醚软段已进入了硬段结构, 即 PUU 中的软段相与硬段相间有一定程度的相容性, 与 DSC 考察到的结果相符. PUU/BO-*g*-VER (70/30) SIN 的 SEM 照片(图 4b)显示出, 其硬段有序结构较短, 显然是由于 BO-*g*-VER 网络与硬段互穿所致. 在 PUU/200-*g*-VER(70/30)SIN 的 SEM 照片中(图 4c), PUU 硬段的有序结构基本

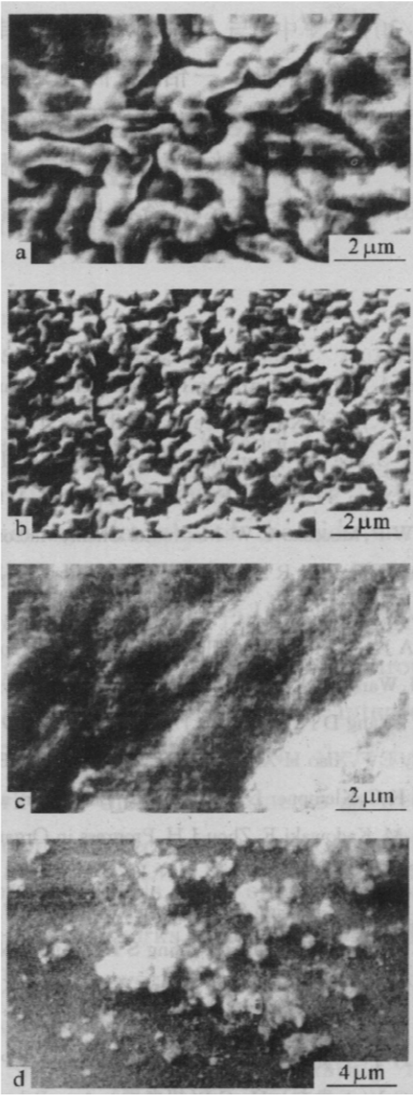


Fig. 4 SEM microphotographs of different PUU/graft VER SINs

a) PUU; b) PUU/BO-*g*-VER (70/30) SIN; c) PUU/200-*g*-VER(70/30)SIN; d) PUU/390-*g*-VER (70/30)SIN

Table 3 Mechanical properties of PUU/graft VER SINs

Type of SIN	SIN composition (wt/wt)	Tensile strength (MPa)	Elastic module (MPa)	Elongation at break (%)
PUU	100/0	5.4	12.0	277.2
PUU/BO- <i>g</i> -VER	70/30	12.6	54.2	123.1
	50/50	18.4	157.6	68.9
PUU/200- <i>g</i> -VER	70/30	11.2	32.4	253.4
	50/50	16.7	133.1	87.6
PUU/390- <i>g</i> -VER	70/30	8.1	7.8	191.6
	50/50	10.2	56.7	100.6

消失, 说明 PUU 网络中的硬段有序结构受到抑制, 网络间有较好的互穿. 图 4(d)显示出一种相区尺寸比较大的显著相分离结构, 说明 390-*g*-VER 网络本身的微观相分离结构对 PUU/390-*g*-VER(70/30)SIN 的形态有较大的影响.

2.2 SIN 的力学性能

表 3 列出不同组成的 SIN 的力学性能, 发现 BO-*g*-VER 和 200-*g*-VER 网络均能显著地增强 PUU 网络, 而且其增强效果随着刚性相的用量增加而增强, 但断裂伸长率下降. 在 PUU/200-*g*-

VER(70/30)SIN 中,与 PUU 网络相比其拉伸强度与弹性模量均增加了一倍多,而且断裂伸长率几乎不变,说明在此体系中由于两个网络间的相容和互穿产生了“协同效应”,因此具有很好的力学性能.由于 390-*g*-VER 网络本身存在微相分离

的结构,因此导致其对 PUU 网络的增强效果没有 BO-*g*-VER 和 200-*g*-VER 网络那么明显.由此可见,调节接枝网络中的侧链结构及其长度可以合成出具有不同力学性能的 SIN,它们与材料的形态结构密切相关.

REFERENCES

- 1 Sperling L H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York: Plenum, 1981. 1~10
- 2 Pernice R, Frisch K C, Navare R. J Cell Plast, 1982, (3) & (4): 121~122
- 3 Yang Y S, Lee L. J Macromolecules, 1987, 20(7): 1490~1495
- 4 Lee S S, Kim S C. Polym Eng Sci, 1991, 31(7): 1182~1188
- 5 Yang W P, Mocoso C W. Makromol Chem, Macromol Symp, 1989, 25: 23~44
- 6 Nissen D, Markovs R A. J Elastomers and Plastics, 1983, 15(4): 96~113
- 7 Ryan A J, Standford J L, Still R H. Polymer, 1991, 32(8): 1426~1439
- 8 Ryan A J, Standford J L, Still R H. Plast Rubb Appl, 1990, 13(2): 99~110
- 9 Luo N, Wang D N, Ying S K. J Polym Sci, B: Polym Phys, 1997, 35: 865~873
- 10 Gao Y, Wang D N, Ying S K. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 23~29
- 11 Cassidy E F, Xiao H X, Frisch H L, Frisch K C. J Elastomers and Plastics, 1984, 16: 84~92
- 12 Frisch K C, Klempner D, Xiao H X. J Elastomers and Plastics, 1985, 17: 24~42
- 13 Hirose M, Kadowaki F, Zhou J H. Progress in Organic Coating, 1997, 31: 157~169
- 14 Chen N P, Chen Y L, Wang D N, Hu C P, Ying S K. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 2075~2080
- 15 Fan L H, Hu C P, Ying S K. Polymer, 1996, 37: 975~981
- 16 Fan L H, Hu C P, Zhang Z P, Ying S K. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1417~1426
- 17 Fan L H, Hu C P, Pan Z Q, Zhang Z P, Ying S K. Polymer, 1997, 38(14): 3609~3616
- 18 Fan L H, Hu C P, Ying S K. Polym Eng Sci, 1997, 17(2): 338~345
- 19 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
- 20 Wang G Y(王贵友), Hu C P(胡春圃). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 1999, (1): 24~30
- 21 Wang G Y, Wang Y L, Hu C P. Eur Polym J, 2000, 36: 735~742
- 22 Wang G Y, Zhu M Q, Hu C P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 136~144
- 23 Leung L, Koberstein J T. Macromolecules, 1986, 19: 706~713
- 24 Camberlin Y, Pascault J P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1983, 21(2): 415~423
- 25 Wagener K B, Matayabas J G. Macromolecules, 1991, 24(2): 618~619

STUDY ON INTERPENETRATING NETWORKS COMPOSED OF POLYURETHANE-UREA FORMED WITH TOLUENE DIISOCYANATE AND GRAFT VINYL ESTER RESIN

WANG Guiyou, HU Chunpu

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

Abstract A series of well-defined graft vinyl ester resins (graft VER), i. e. butanol (BO), poly(oxypropylene) with different molecular weights (200 or 390), which were simply called as BO-*g*-VER, 200-*g*-VER and 390-*g*-VER respectively, consisting of different kinds and lengths of the side chains were synthesized and characterized. The simultaneous interpenetrating networks (SINs) of graft VER and polyurethane-urea (PUU) formed with toluene diisocyanate have been prepared. The effect of graft VER structure on the morphology and mechanical properties of PUU/graft VER SIN was studied through DSC and SEM observation etc. For PUU/BO-*g*-VER SIN, the BO-*g*-VER network is mainly interpenetrated and miscible with the hard segments of PUU network. For PUU/200-*g*-VER SIN, there have some interpenetration and miscibility between the 200-*g*-VER network and the hard segments as well as soft segments existing in the PUU network. Thus, the strong reinforcement effect of these two graft networks on the PUU network was observed, and the mechanical properties of SINs were enhanced appreciably. There exhibited obvious phase separated morphology between the two networks in PUU/390-*g*-VER SIN, because of existing microphase separated morphology of 390-*g*-VER network in itself. In this case, the enhancement effect of such a graft VER network on the PUU network is limited.

Key words Polyurethane-urea, Graft vinyl ester resin, Simultaneous interpenetrating network, Morphology, Mechanical property