

超浓乳液聚合制备 PU/PS 的 SIPN 粉状树脂研究*

张洪涛** 林柳兰 尹朝辉
(湖北大学化学与材料学院 武汉 430062)

摘 要 将聚氨酯预聚体(PU)-苯乙烯(St)的复合体系,用超浓乳液聚合方法制备了半互穿聚合物网络(SIPN)复合聚合物,得到了用聚氨酯预聚体改性的聚苯乙烯(PU/PS)SIPN 粉状树脂.研究了分散相的比例(α)和聚合温度对聚合稳定性及聚合转化率-时间的关系;测定了聚合物胶乳粒子的大小、形态,玻璃化温度,动态力学性能等.结果表明,超浓乳液聚合较之本体聚合具有较高的聚合速率,容易控制所制备的胶乳粒径,能够制得 PU/PS 复合聚合物的 SIPN 粉状树脂.该粉状树脂便于加工,具有良好的强韧性,有利于扩大应用.

关键词 超浓乳液聚合, 复合聚合物, SIPN, 粉状树脂

聚苯乙烯(PS)是常用的热塑性塑料,但性脆不耐冲击,使用中易出现银纹和开裂.用 PU 增韧 PS 制得高抗冲 PU/PS 复合聚合物,不仅保持了一定刚度而且增加了韧性,PU 本身性能可以在较大范围进行调整,使 PU/PS 复合聚合物既具有一定极性,又具有一系列优良的力学性能.

互穿聚合物网络简称 IPN,该种复合聚合物的两相互穿可产生新的具有特殊力学性能的材料^[1~3].IPN 可以有效地协同复合材料结构和性能的关系,在开发新材料品种和扩大用途方面有广阔的前景.由于 PU 和 PS 两种聚合物相容性差,用本体和溶液聚合方法很难得到相容性好的 PU/PS 复合聚合物.制备 IPN 的方法,在本体聚合中有分步法和同步法,这些方法制备的是块状聚合物材料,难以加工.传统的乳液聚合方法容易制得 IPN 胶乳^[4,5],而要制得粉状树脂,工艺复杂,还要消耗大量能源.用超浓乳液聚合制备半互穿聚合物网络 SIPN 则是最近才发展起来的新的聚合方法^[6,7].

将 PU 预聚体用 St 进行稀释,预先制得微交联的 PU 预聚体或在 St 中加入少量交联剂,然后制备成超浓乳液进行复合聚合,可以制得 SIPN 复合聚合物乳胶粒,干燥后即可得到 SIPN 粉状树脂.本文对分散相的比例(α)和聚合温度对聚合稳定性及聚合速率的影响,PU-St 复合聚合物胶乳粒子粒径、形态、DSC 及力学性能等进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St):AR 级,北京福星化工厂,减压蒸馏低温保存;甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI):CP 级,湖北大学化工厂;聚丙二醇(N_{210} ,分子量 1120),工业品,南京太平化工厂,经减压脱水处理;聚丙三醇(N_{330} ,分子量 3100),工业品,南京太平化工厂,经减压脱水处理;二丁基锡二月桂酸酯(DBTL):AR 级,北京桃浦化工厂;邻苯二甲酸二烯丙基酯(DOC):CP 级,天津试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN):AR 级,上海试剂四厂,经甲醇重结晶;十二烷基硫酸钠(SDS):CP 级,日本进口分装;十六烷醇(HD):CP 级,日本进口分装;三氯甲烷:AR 级,湖北大学化工厂,干燥后蒸馏.

1.2 制备

1.2.1 聚氨酯(PU)预聚体合成 按一定配比将 TDI、 N_{210} (或含少量 N_{330})投入装有回流冷凝管、温度计、搅拌机的四颈烧瓶中,搅拌下滴入 DBTL,恒温 80℃ 反应 3 h;降温至 50℃ 加入 St (或含少量 DOC)稀释搅拌均匀,室温静置 12 h.

1.2.2 超浓乳液制备与聚合 将 PU-St 作为混合单体,加入 AIBN,室温下通过恒压漏斗加入含乳化剂(SDS)和助乳化剂(HD)水溶液的三颈烧瓶中,调节单体的加入速度和搅拌速度来防止相分离,氮气保护.将制得的乳液移入 10 mL 的离心试管中,橡皮塞密封,慢速离心,保证乳液紧密充实,上层无泡沫,置于恒温水浴中聚合.制备超

* 2000-03-31 收稿,2000-06-01 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29974007);** 通讯联系人

浓乳液的典型配方见表 1. 所得产物的固含量为 85%.

Table 1 Components and amount used in the preparation of the concentrated emulsion

Component	Amount
Dispersed phase: (PU and St)	46.06g
Continuous phase: water	8.13g
Surfactant: SDS, HD	0.813g
Initiator: AIBN	0.092g

1.2.3 PUS 膜的制备 将聚合产物用甲醇在索氏抽提器中抽提 36h 后, 真空干燥 24h, 溶于 CHCl_3 中, 在聚四氟乙烯板上成膜, 室温放置 4 天, 干燥后得 PU/PS 复合聚合物膜.

1.3 表征

1.3.1 乳液稳定性 将制备好的超浓乳液转移到离心试管中, 将离心管下半部浸于恒温水浴槽中, 于一定温度下恒温 12 h, 称量分离出的单体相, 用重量分数 ($\phi\%$) 表示, 分离的单体越少则乳液体系越稳定.

1.3.2 聚合转化率 用重量法测定.

1.3.3 胶乳粒子形态 乳液样品经适当稀释并用磷钨酸染液染色后, 沾于铜网上成膜, 在 JEM-100SX 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子株式会社) 上观察.

1.3.4 胶乳粒子大小及分布 将样品稀释, 用 Malvern Auto Sizer Loc-FC963 型粒度分布仪测试. 用 $D(\text{nm})$ 表示微粒 Z 均数值, 用 “poly” 表示分散性, “poly” 值在 0~1 之间变动, 越接近零, 表示粒子分布越窄.

1.3.5 DSC 分析 将抽提真空干燥过的聚合物在美国产 DELTA SERES DSC7 上测试, 温度范围 $-80\sim 170^\circ\text{C}$, 加热速率 $20\text{K}/\text{min}$, 流动 N_2 作介质.

1.3.6 动态力学性能分析 (DMTA) PUS 膜在 Dynamic Mechanical Thermal Analyser MK III (Rheometric scientific) 上测试, 样品尺寸 $20\times 5\times 0.6(\text{mm})$, 拉伸频率 10Hz , 形变水平 (Strain level) $\times 4$, 升温速率 $5\text{K}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 分散相比比例对聚合动力学及稳定性的影响

图 1 表示分散相的比例 (α) 对聚合转化率-时

间关系及体系稳定性的影响. 可以看出转化率-时间曲线是一条随反应时间的增加而缓慢上升的斜线, 与传统乳液聚合的 S 形状的曲线不同, 没有明显的加速阶段. 在 $\alpha = 80\%$ 和 $\alpha = 85\%$ 的两体系中, 反应初期, 约在 8h 转化率达到 65% 时, 前者比后者反应速度较快; 此后两者的反应速率相近. 这是由于在乳化剂浓度和引发剂浓度相同时, 单体相比比例 α 增大, 水相比比例减少, “液胞” 体积变大, 数目变少, 在聚合初期, 较大的 “液胞” 内容易双基终止所致. 当转化率达到 65% 左右时, 液胞内粘度增大, 虽然单体比例下降, 而双基终止速率也变小, 两者的反应速率趋向相同.

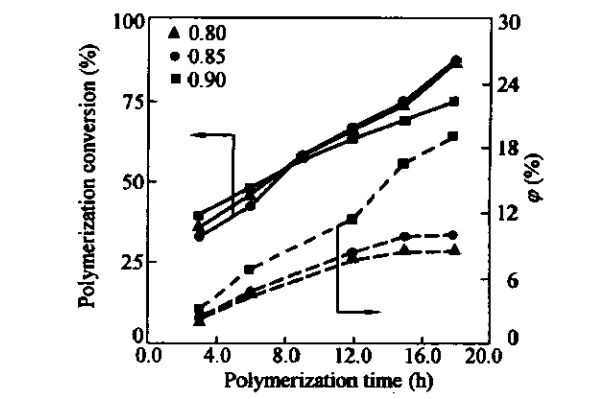


Fig. 1 The effect of monomer volume fraction α on the conversion and stability

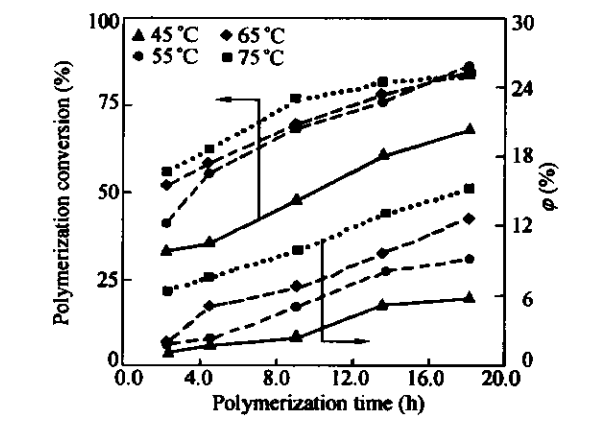


Fig. 2 The effect of polymerization temperature on the conversion and stability

分散相的比例 (α) 对稳定性的影响比较明显, 时间越长分离的单体分数 $\phi\%$ 越多; α 越大, $\phi\%$ 越多. 这是由于 α 越大, “液胞” 体积越大, 乳化剂水溶液形成的连续相液膜越薄, 稳定性越差.

2.2 聚合温度对聚合速率及稳定性的影响

聚合温度对聚合速率及稳定性的影响如图 2 所示. 当聚合温度由 45℃ 升高到 55℃ 时, 聚合速度上升, 但稳定性下降; 继续升高到 65℃ 以上时, 由于稳定性太差, 聚合速率反而没有明显增大. 这是由于当温度升高时, 单体活动性增大, 在液胞间的流动性增加, 使液胞变大; 乳化剂在液膜上的吸附力下降, 乳化剂在界面上的迁移速度增加, 界面张力下降, 液膜强度变小, 使得液胞容易聚结, 体系稳定性下降, 分离出的单体分数 $\phi\%$ 增加. 当聚合温度较低时, 稳定性较好, 但聚合速率太小. 研究表明, 用 AIBN 作引发剂时, 该超浓乳液体系在 55℃ 时, 既有较好的稳定性, 又有较高的聚合速率.

2.3 胶乳粒径大小及分布

PU/St 超浓乳液聚合过程中粒径和粒径分布的变化见图 3、图 4. 由图 3 可知, 随引发剂浓度增加, 制得的胶乳粒径基本不变. 图 4 中, 当复配乳化剂总浓度一定时, 随复合乳化剂 (SDS 和 HD) 浓度升高, 制得的液胞粒径减小. 而当 SDS 浓度过高 (如大于 20%) 时, 体系粘度过大, 界面膜强度减小, 易引起液胞聚结, 聚合物胶乳粒子发生严重变形.

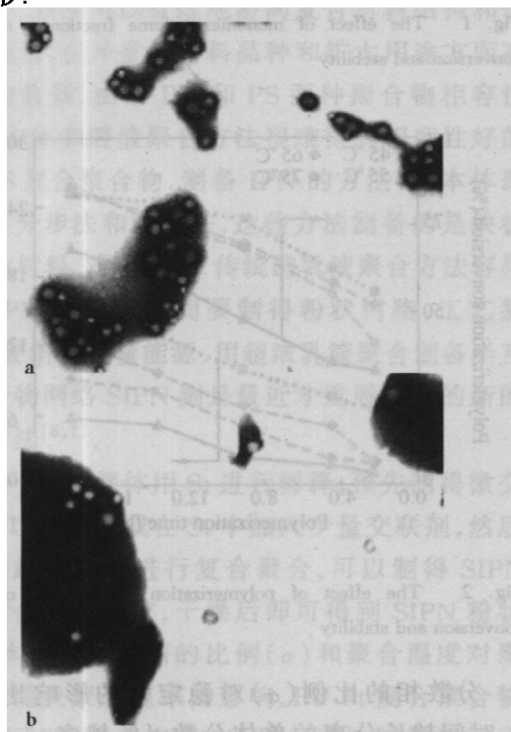


Fig. 3 TEM micrographs of polymer latexes obtained with [AIBN](g/mL St)

a) 4×10^{-3} ; b) 6×10^{-3} ($\times 20,000$)

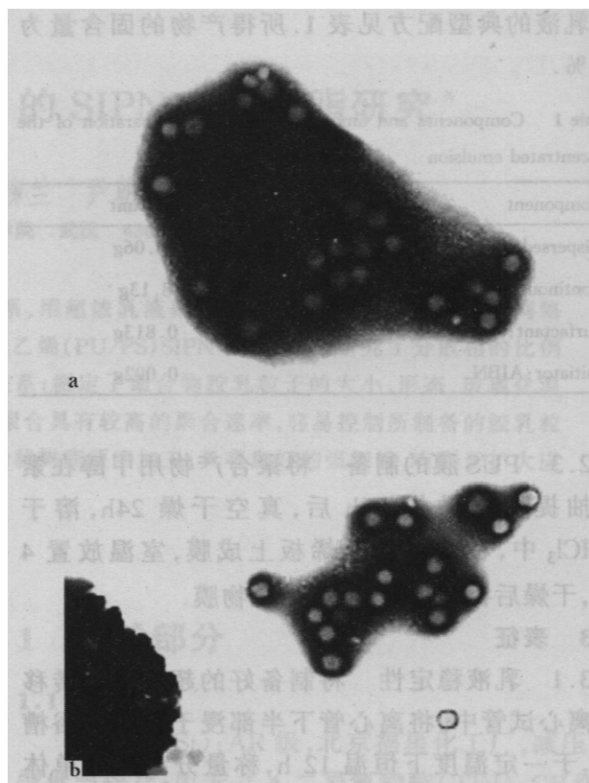


Fig. 4 TEM micrographs of polymer latexes obtained with [SDS](g/mL H₂O)

a) 0.10; b) 0.12 ($\times 30,000$)

由表 2 可见, 在超浓乳液聚合中, 随聚合反应进行, 转化率的增加, PU/PS 乳胶粒径不断增加, 而多分散性变小. 产物粒径受制备时超浓乳液液胞大小的影响, 这与传统乳液聚合不同, 因而可通过控制制备超浓乳液的液胞大小, 来获得所需的粒径及分散度.

Table 2 Average particle diameter and its distribution of PU/PS polymer composites

No	T(h)	Conversion(%)	D(nm)	Poly
1	3	30.32	65.9	0.351
2	6	39.52	98.1	0.347
3	9	51.13	127.2	0.311
4	12	66.25	152.9	0.295
5	15	77.51	196.3	0.290
6	18	88.84	249.6	0.283

2.4 复合聚合物 PUS 的 DSC 分析

图 5 为复合聚合物的不同 IPN 时 DSC 曲线. 曲线 a 为由超浓乳液聚合制备的 PS, 曲线 b 为在 PU 中引入了 N₃₃₀ 和 St 中加入 DOC 的 IPN, 曲线 c 为仅在 PU 中引入了 N₃₃₀ 的 SIPN, 曲线 d 为

PU 的 DSC 曲线.从 T_{g1} 看,曲线 b、c 较之曲线 d 均有较明显的向高温方向移动,而曲线 2 的 T_{g2} 则较之曲线 a 有较大向高温方向移动,曲线 c 的 T_{g2} 则相对外移小些,可见不同 IPN 方式对 PS 有较大影响,且这种交联和互穿主要存在于 PU/PS 的硬段与 PU 网络之间.随着互穿程度的增加,复合聚合物的 T_g 逐渐增加.图 6 为不同 PU/St 组合分的 DSC 曲线,由图 6 可见随着 PU/St 重量比的减少,复合聚合物的 T_g 逐渐向高温方向移动.这是因为 PS 的 T_g 比 PU 的 T_g 高得多,二者在乳胶粒内部进行混合,使得复合聚合物的 T_g 向高温方向移动.

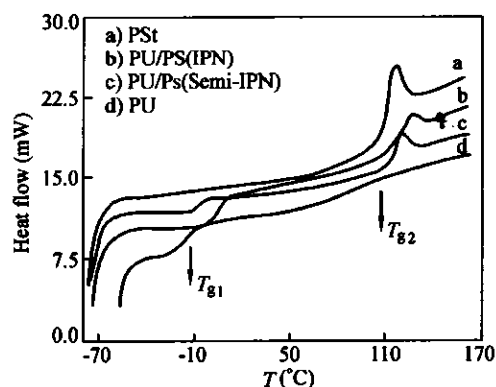


Fig. 5 The DSC Curves of polymer at different IPN

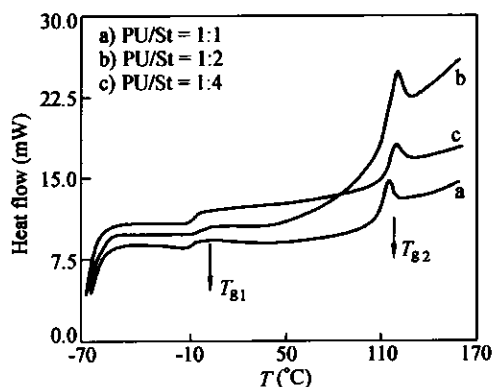


Fig. 6 The DSC Curves of polymer at different weight ratio of PU to St

图 5 和 6 中,在 110°C 附近有放热峰出现,说明在此温度范围,硬段微区内分子链发生了重排,规整度提高(如出现取向、次晶、微晶等结构),导致放热峰的出现.

2.5 PUS 膜的动力学

将超浓乳液聚合制备的 PU-PS 复合粉状树脂,经提纯后,制成聚合物膜,分别与 PU 及 PS 聚合物进行了力学性能比较.单纯的 PU 聚氨酯预聚物,由于分子量小,为粘性或极柔软的物质;单独的 PS 形成的为非常脆的薄膜;而 PU-PS 复合物则形成具有非常优良韧性的膜.随着 PS 比例的增加,在一定范围内,其膜由柔韧性变得更为强韧.这可能是在超浓乳液聚合时,PS 链自由基在 PU 链上发生了链转移反应,形成部分接枝共聚物,使得 PS 和 PU 的相容性增加;以及在成膜过程中,PU 上的残余 NCO 与水发生了反应,发生了部分交联,因而可以得到一系列具有广泛性能的聚合物材料.对 PS/PU = 2 和 PS/PU = 4 两种配比的聚合物膜进行了动态力学热分析,结果如图 7 和图 8 所示.随着 PS/PU 重量比的增加,储能模量 E' 增大,内耗 $\tan\delta$ 增加;而且随着温度的增加,PU-PS 膜的力学损耗峰向高温方向移动.

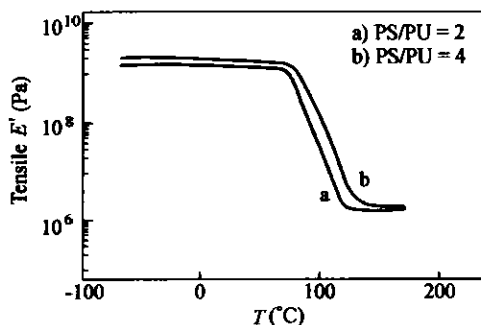


Fig. 7 The tensile E' of polymer in the DMTA curves
a) PS/PU = 2; b) PS/PU = 4

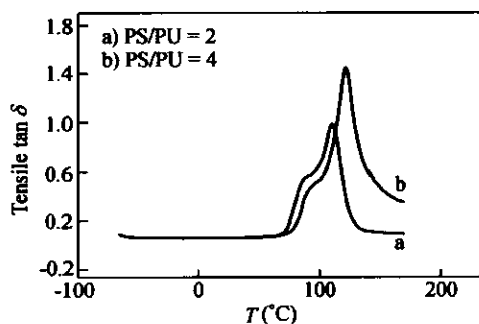


Fig. 8 The tensile $\tan\delta$ of polymer in the DMTA curves
a) PS/PU = 2; b) PS/PU = 4

REFERENCES

- 1 Sperling L H. Adv chem ser. In: Interpenetrating Polymer Networks. Washington DC: American Chemical Society, 1994. 3~38
- 2 Hur T, Manson J A, Hertzberg R W, Sperling L H. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 1933~1947
- 3 Frisch K C, Klemperer D, Migdal S. J Polym Sci Chem, 1974, 12: 885~894
- 4 Sheu R H, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28: 629~651
- 5 Hourston D J, Romaine J. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 1587~1594
- 6 Ruckenstein E, Park J S. J Polym Sci Chem Lett Ed, 1988, 26: 529~536
- 7 Ruckenstein E, Kim K J. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 907~923

PREPARATION OF PU/PS SIPN POWDER RESIN BY CONCENTRATED EMULSION POLYMERIZATION

ZHANG Hongtao, LIN Liulan, YIN Zhaozhui

(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract A series Semi-interpenetrating polymer networks (SIPN) of PU/PS polymer composites were prepared by PU/St concentrated emulsion polymerization. The effects of the dispersed phase content and polymerization temperature on polymerization kinetic and stability were studied respectively. The size and distribution of polymer latex particles, morphology of latex particles, polymer T_g and tensile strength have been determined. The powder resin of PU/PS polymer composites was obtained. The particle size and distribution of the polymer latex can be easily controlled by controlling the monomer cell size. The obtained powder polymer composites can be more easily reprocessed, so their usefulness area will be increased.

Key words Concentrated emulsion polymerization, Polymer composite, SIPN, Powder resin