

· 研究简报 ·

微波辐照合成互穿聚合物网络及形态性能研究^{*}

李卫华 王静媛^{**} 李跃先 刘福安 李玉玮 汤心颐

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

关键词 微波辐照, 互穿聚合物网络 (IPNs), 形态性能

互穿聚合物网络 (IPNs), 是一种新型的高分子复合材料, 因具有独特的消声、防震等性能, 引起许多人的关注, 目前已经逐步转向应用开发^[1]. IPNs 与其它多相材料一样, 形态性能与组份间的相容性、交联密度及合成方法等有关. 不同的合成方法将得到不同性能的 IPNs, 本实验用微波辐照聚合和通常的热聚合方法合成了一系列 PU/EP IPNs, 并讨论了合成方法对 IPNs 形态性能影响.

1. 原料

聚乙二醇 (PEG), $M_w = 1000$, 经真空下脱水处理; 2,4- 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 化学纯, 环氧树脂 (E-618, 环氧值 0.49), 2,4,6- (三甲氨基甲基) 苯酚 (DMP-30), 化学纯; 三羟甲基丙烷 (TMP), 重结晶, 羟值 380mg/g.

2. 样品制备

常规热聚合法分别合成聚氨酯 / 环氧树脂 (PU/EP) 组份比为 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100 5 个样品, 其中 $NCO/OH = 1.05$ 、 $30H/20H = 1$, DMP-30 是环氧总重量 1%, 准确称取各组份样品搅拌, 在真空下脱气, 放入聚四氟乙烯薄膜中, 室温下固化 12h, 转入 80℃ 烘箱中固化 48h, 测试前再经真空处理.

微波辐照采用 630D 型微波炉, I 档加热 5min 后在真空下脱气, 放入聚四氟乙烯薄膜中室温反应 12h, 转入 80℃ 烘箱固化 12h, 120℃ 固化 12h, 测试前经真空处理, 样品的组成与常规热聚合相同.

3. 测试

动态力学性能测试: 使用国营 8200 厂生产 QNP-1 型全自动扭辩仪, 升温速度 2℃/min, 频率 0.1—10Hz, 测得相对刚度 $1/P^2$ 和对数减量 $\ln\Delta$.

力学性能测试: 英国产 Instron-1122 万能材料试验机上测试, 走纸速度 50mm/min, 拉伸速度 20mm/min.

形态: 用日本立公司 H-500 透射电镜观察, 观察前先将样品在低温下切片, 再用 OsO_4 染色.

4. 动态力学性能

分别测试了热聚合方法和微波辐射方法合成的不同组成比 IPNs 动态力学谱 (如图

^{*} 1993 年 3 月 15 日收到; 国家自然科学基金资助项目; ^{**} 通讯联系人

1、2)。由热聚合方法合成的 IPNs 中 T_g 与组成比变化规律看出: T_g 随 EP 的增加向高温移动, 显示出不同的网络间相互缠结贯穿程度, 当 PU/EP = 25/75 和 75/25 时, 动态力学谱图仅出现一个 T_g 转变峰。PU/EP = 75/25 时, 由动力学实验可知^[2]PU 是连续相, EP 分散在 PU 网络中, 即具有较高 T_g 的 EP 增强了较低 T_g 的 PU。PU/EP = 25/75 时, 发生了相反转, EP 是连续相, 在该组成时, 随 EP 组份的增加, EP 网上悬吊的 OH 基数增多, 产生一定的网间交联, 这种网间交联与两网络间的物理缠结有效地增大了网络间的相容性, 与纯 EP 的 T_g 相比较是一个具有较大内移而略加宽的动态力学谱。当 PU/EP = 50/50 时, 由于组成比相等, 网络成网不完全, 动态力学谱在 12 °C 和 50 °C 出现两个 T_g 转变峰^[3]。

图 2 是用微波辐照方法合成的不同组份 PU/EP IPNs 动态力学谱图, 图中各组份仅出现单一的 T_g 转变峰, 网络间分子水平混合达最佳值。

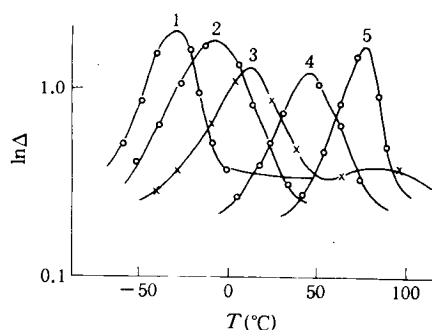


Fig.1 Dynamic mechanical spectra of IPNs of heated polymerization

1. PU/EP = 100/0, 2. 75/25, 3. 50/50
4. 25/75, 5. 0/100

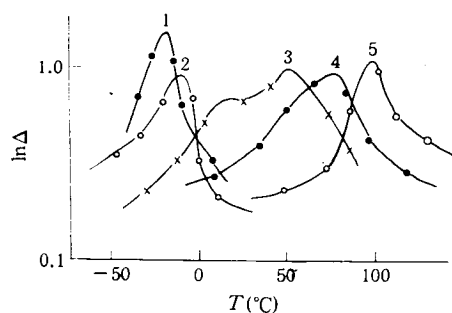


Fig.2 Dynamic mechanical spectra of IPNs of microwave radiation polymerization.

1. PU/EP = 100/0, 2. 75/25, 3. 50/50
4. 25/75, 5. 0/100

在 IPN 生成过程中, 存在着热力学相容性与动力学相分离相互竞争。微波辐射聚合中, 电场作用下使分子运动加快, 即加热从分子内部进行, 导致成网速度加快, 仅 5min 就可以完成合成反应, 网络生成发生在热力学相分离之前, 因此, 用微波辐照方法合成的 IPNs 各组成都没发生明显相分离。一般的热聚合反应时间为 25min 左右, 反应很大程度上受热力学控制, 尤其当 IPNs 中两组份比接近时, 在合成过程中随时间的增加, 分子量增加, 互穿缠结作用受到限制, 同时该组成比时, 两个网络中任何一个网络都不能生成骨架网络, 也使两网络中相互缠结贯穿作用减小, 因此出现了相分离。以上结果表明: 由于合成 IPN 的方法不同, 使网络的生成及缠结方式也不同, 微波辐射方法合成的 IPNs 具有较好的分子水平混合。

5. 力学性能

表 1 列出了不同组份比两种合成方法 IPNs 力学性能。由表中数据可以看出: 对于热聚合样品, 在不同组成中有不同化学类型的聚合物网络的结合, 使 IPNs 产生不同的协同作用。以组份比 PU/EP = 25/75 时最佳, 其抗张强度出现最大值, 在该组成比时, 网络间物理缠结增多, 导致力学性能协同增长, 当 PU/EP = 75/25 时, EP 以分散相分

布在以PU为连续相之中,使抗张强度出现最低值。同时,由于EP比例小,DMP-30用量减少,EP交联密度下降,断裂伸长率增大。

Tab.1 The mechanical properties of PU/EP IPNs with microwave radiation and heated polymerization

Polymerization method	Composition (PU/EP) Properties	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
H. IPNs	Tensile Strength (MPa)	54.3	63.6	18.6	1.87	3.50
	Elongation (%)	1.00	7.93	51.6	160.4	482
M. W. IPNs	Tensile strength (MPa)	70.0	27.5	6.94	0.34	/
	Elongation (%)	9.98	15.9	85.6	99.5	/

微波辐照聚合过程中,分子受微波辐照作用排列比较规整发生取向,网络间永久的物理缠结作用比热聚合相对要少,样品对外界应力分散作用力,抗张强度随EP的增加而增大,断裂伸长,随PU的增多而变大。在热聚合过程中,分子运动是杂乱无章的,网络是在分子无规热运动情况下形成的,网络之间容易产生复杂交错永久物理缠结,因而表现出协同效应。

6. 形态

用微波辐照及热聚合方法合成的PU/EP IPNs电镜图片如图3,由图中看出:

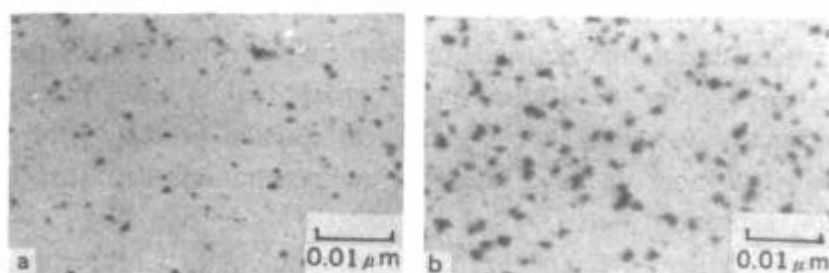


Fig.3 TEM of IPNs by microwave radiation and heated polymerization

a. MW. IPNs. b. H IPNs (PU/EP = 50/50)

当PU/EP = 50/50时,热聚合IPNs的相区尺寸略比微波辐射IPNs相区尺寸大,这主要与两种合成方法的反应历程有关,微波辐照合成的样品,反应过程是在电场下进行,不仅分子受电场极化而且分子运动加快,聚合反应速度增加,在动力学成网速度发生在热力学相分离之前完成,有效地限制了相分离发生,而热聚合反应速度远比微波合成速度慢,尽管两网络间有相互缠结贯穿作用,相区尺寸比微波辐照样品大(如图3b),因此合成方法的不同使IPNs具有不同形态变化,微波辐照合成IPNs的相区尺寸比热聚合合成IPNs相区尺寸略小些。

参 考 文 献

- [1] 柴山恭一, ポリマー・イジエスト, 1984, 11, 2
[2] 马 嵩、李玉玮等, 高等学校化学学报, 1988, 9(2), 168
[3] 赵彦群、李玉玮等, 高等学校化学学报, 1988, 9, 643

A STUDY ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF IPNs BY THE METHOD OF MICROWAVE RADIATION POLYMERIZATION

LI Weihua, WANG Jingyuan, LI Yaoxian, LIU Fuan,
LI Yuwei, TANG Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

ABSTRACT

Polyurethane/epoxy resin (PU/EP) IPN was synthesized by the method of microwave radiation and its morphology and properties were studied. In the process of microwave radiation, the molecular motion is accelerated and the reaction rate is increased due to the influence of electric field, which makes the networks take into shapes before the thermodynamic phase division takes place. Since the method of microwave radiation has a different reaction process, IPN synthesized by this way has more intensive extent of interpenetration than that by normal heated-polymerization.

Key words Microwave radiation IPN, Morphology and properties