

· 研究简报 ·

聚苯乙烯/聚丙烯酸丁酯乳胶互穿聚合物网络的 动态力学性能研究*

尹玉岭 郑淑贞 姚树人

(海军工程学院, 武汉)

关键词 共混物、互穿聚合物网络、乳胶

互穿聚合物网络 (IPN) 是一种新型聚合物共混物^[1,2]。自 Sperling 在 1969 年合成聚丙烯酸乙酯/聚苯乙烯异步 IPN (Sequential IPN) 后^[3], 该领域进展很快^[4,5]。乳胶 IPN (latex IPN) 是用改进的乳液聚合法合成的一种微观互穿 IPN^[6]。在前文中, 我们报道了聚苯乙烯/聚丙烯酸丁酯 (PS/PBA) 乳胶 IPN 的合成^[7], 本文研究一些因素对 PS/PBA 乳胶 IPN 动态力学性能的影响。

1. 试样与测试

合成步骤参见文献[7]。为了研究诸因素对乳胶 IPN 动态力学性能的影响, 对总组成及第一、第二网络的交联密度进行了改变。总组成的变化见表 1, 表 2 为保持 PS/PBA 总组成为 50/50, 各网络中交联剂用量的变化情况。乳液浇铸成膜后, 干燥, 用 TOYO-Baldwin DDV-III-EA 动态粘弹仪测试各试样的动态力学谱。温度范围-80—150℃, 升温速度 2℃/分, 振动频率一般为 35Hz。在研究频率对试样动态力学性能的影响时, 升温速率 1℃/分, 振动频率为 3.5、11、35、110Hz。

表 1 PS/PBA 乳胶 IPN 总组成的变化

编 号		A-1	A-2	A-3	A-4
组成 (%)	PS	0	17	33	50
	PBA	100	83	67	50

表 2 PS/PBA 乳胶 IPN 中交联度的变化

编 号		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
交联剂 用量 (%)	PS 网络中	0.00	0.20	0.60	0.20	0.20	0.20
	PBA 网络中	0.20	0.20	0.20	0.00	0.60	1.00

2. 频率的影响

图 1 为在不同频率下 PS/PBA (50/50) 乳胶 IPN 的动态力学谱。由图可以看出,

* 1986 年 1 月 15 日收到。

在不同频率下乳胶 IPN 进入转变区的温度是不同的,频率越高,进入转变区的温度也越高。

3. 组成的影响

随 PS 含量增加, PS/PBA 乳胶 IPN 损耗模量 E'' 和损耗因子 $\lg \delta$ 对温度的变化情况见图 2、图 3。各图均显示,随 PS 含量的增加,乳胶 IPN 的低温玻璃化转变区逐渐加宽,同时,玻璃化转变区逐渐向高温方向移动。当 PS 的含量分别为 0、17、33、50% 时,对应的乳胶 IPN 的转变温度分别为 -43 、 -39 、 -35 、 -25°C 。以 PBA 对应的转变温度 -43°C 为基准进行频率校正 (PBA 的理论玻璃化温度为 -55°C), 则各乳胶 IPN 的真正转变温度可以推算出来。由于该转变区对应的是以 PBA 相为主的转变, 则由 $T_g = \phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2}$ (ϕ_1 、 ϕ_2 分别代表以 PBA 为主的相中 PBA 和 PS 的体积分数; T_{g1} 、 T_{g2} 分别代表 PBA 和 PS 的理论玻璃化温度), 可计算出各乳胶 IPN 以 PBA 为主的相中 PS 的百分含量 ϕ_2 , 见表 3。由表 3 数据可以看出, PBA 为主的相中 PS 的组分

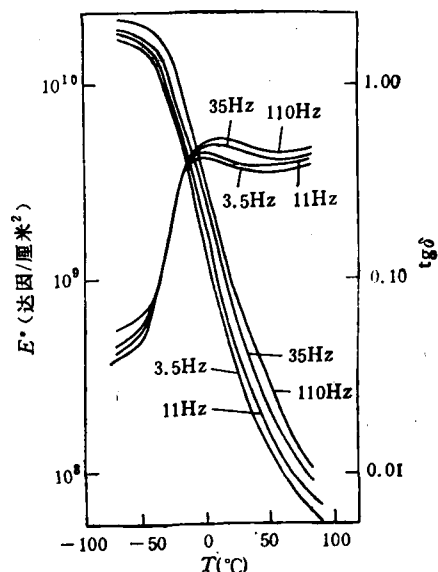


图 1 在不同频率下 PS/PBA (50/50) 乳胶 IPN 的动态力学谱

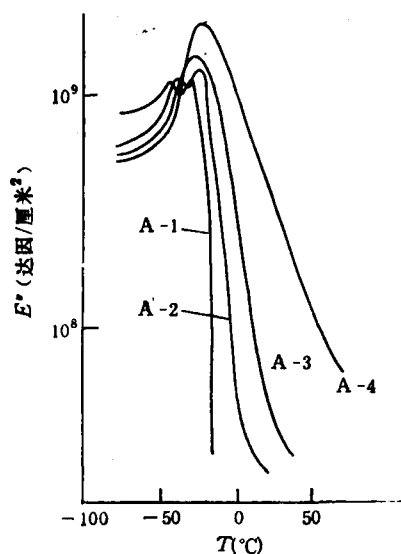


图 2 不同组成的乳胶 IPN 的损耗模量-温度曲线

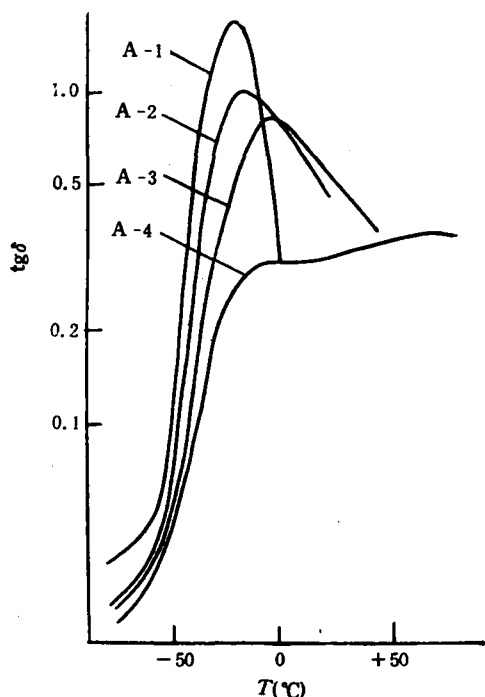


图 3 不同组成的乳胶 IPN 的损耗因子-温度曲线

的量是随 PS 总含量的增加而增加的,说明体系的相容程度随 PS 含量的增加而提高。

表 3 各乳胶 IPN PBA 相中 PS 的百分含量

总组成 (PS%)	0	17	33	67
$T_g = \phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2}$	-55	-51	-47	-17
ϕ_2 (%)	0	2.6	5.2	11.7

4. 交联度的影响

关于交联度对 IPN 动态力学性能的影响,人们对同步 IPN (Simultaneous IPN) 和异步 IPN (Sequential IPN) 进行了一些研究^[8]。对异步 IPN 来讲,一般认为第一网络(先合成的网络)的连续性较好,其交联度改变对体系动态力学性能的影响较大,随第一网络交联度的增加,转变温度内移,转变区加宽,相容性增加;第二个网络(后合成的网络)交联度的变化对体系动态力学性能的影响不大。

图 4 为保持第二网络(PBA 网络)的交联度不变、系统改变第一网络(PS 网络)的交联密度时乳胶 IPN 损耗因子曲线随温度的变化情况。图中可见,随交联度的改变,损耗因子的变化不大,且规律性较差。

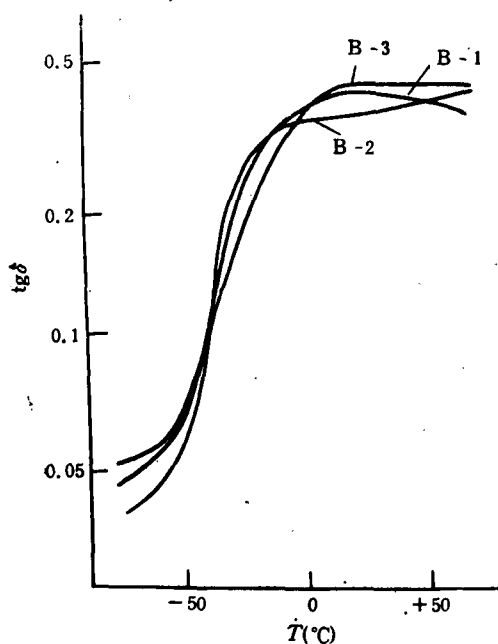


图 4 PS 网络交联度对体系损耗因子曲线的影响

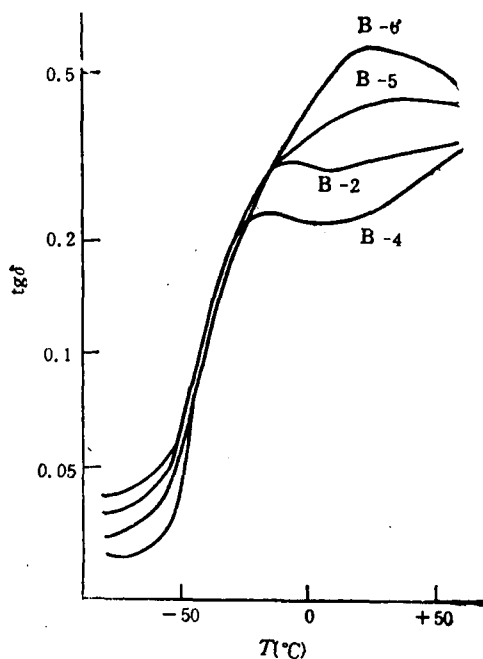


图 5 PBA 网络交联度对体系损耗因子曲线的影响

图 5 为保持第一网络交联度不变,系统改变第二网络交联度时乳胶 IPN 损耗因子曲线的变化情况。图中表明,随第二网络交联度的增加,损耗因子曲线呈现明显而有规律的变化,曲线逐渐由平台型向宽峰型过渡,损耗能力逐渐增大,说明随交联度增加,两组分的相容性增加。

由于乳胶 IPN 从微观上可以看做异步 IPN, 因此, 上述结果似乎与前人的结果相矛盾。但考虑到乳胶 IPN 的“壳-核”结构特征及乳胶成膜前后其形态的变化, 这种差别是可以理解的: 由于 PBA 是后聚合的组分, 因此, 聚合完成后乳胶 IPN 颗粒的表层分布着较多的 PBA 组分, 成膜或凝聚后 PBA 组分比 PS 组分容易形成连续相, 故 PBA 网络中交联度的变化对体系动态力学性能的影响比先生成的、连续性较差的 PS 网络中交联度的变化影响要大。

参 考 文 献

- [1] Manson, J. A. and Sperling, L. H., "Polymer Blends and Composites" Plenum Press, New York, 1976.
- [2] 李滨耀, 钱保功, 高分子通讯, 1983(3), 202.
- [3] Sperling, L. H. and Friedman, D. W., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1969, 7, 425.
- [4] Frisch, H. L., *Pure. Appl. Chem.*, 1981, 53, 1557.
- [5] Frisch, K. C., Klempner, D. and Frisch, H. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1982, 22, 1143.
- [6] Sperling, L. H., Chiu, T. W. and Thomas, D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2443.
- [7] 姚树人, 尹玉岭, 王源升, 郑淑贞, 全国高分子学术论文报告会预印集, 1985, 北京.
- [8] Donatelli, A. A. and Sperling, L. H., *Macromolecules*, 1976, 9, 676.

STUDIES ON THE DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF PS/PBA LATEX INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

YIN Yuling, ZHENG Shuzhen and YAO Shuren

(Naval Academy of Engineering, Wuhan)

ABSTRACT

The effects of some factors on the dynamic mechanical properties (DMS) of polystyrene/poly (n-butyl acrylate) (PS/PBA) latex interpenetrating polymer networks (IPNs) were studied with Rheovibron Viscoelastometer. It was found that the DMS curves under different frequencies can not superpose each other by simple shifting. The glass transition region broadens with the increase of PS content in the latex IPNs, and the influence of crosslinking density on the latex IPNs is not the same as that of sequential IPNs. The possible reasons for these phenomena were discussed.

Key words blends, interpenetrating polymer network (IPN), latex