

聚醋酸乙烯酯/聚丙烯酸甲酯互穿网络聚合物的研究

4. 橡胶态模量和网络间的互穿缠结*

毕喜平 李滨耀 张东华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用动态粘弹谱仪测定了分步法互穿网络聚合物, 聚醋酸乙烯酯/聚丙烯酸甲酯 (PVAc/PMA-IPN) 的橡胶态模量. 实验值与从方程 $E_R = \phi_1^{1/3} \cdot E_{R,I}^0 + \phi_{II} \cdot E_{R,II}^0$ 所得理论值的比较, 表明网络间有明显的互穿缠结, 网络 I 交联程度对其的影响大于网络 II. 并结合实验结果对 Binder-Frisch 理论中, $\Delta S_{ent} \propto N_{c,I}^{-1} \cdot N_{c,II}^{-1/2}$ 关系的合理性进行了讨论.

关键词 互穿网络聚合物、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸甲酯、缠结

无论在线型还是在网络聚合物中, 分子链之间的缠结对橡胶态模量均有重要贡献^[1]. Ferry 等提出了化学交联和物理缠结的复合网络理论, 并研究了 1, 2-聚丁二烯在拉伸状态下进行辐射交联时, 模量与缠结的关系^[2]. 缠结有许多不同的方式, 对互穿网络聚合物, 人们最感兴趣的是交联点间分子链的相互缠结, 即所谓的“Ferry trap”^[1], 它们是永久性的物理缠结. Sperling 和他的同事用方程 $E = 3(\phi_1^{1/3}N_1 + \phi_2N_2) \cdot RT$ 计算了聚苯乙烯/聚苯乙烯互穿网络聚合物 (PS/PS-IPN) 的橡胶态弹性模量^[3]. 这是一个描述分步法 IPN 的关系式, 前提是两个网络弹性独立, 而且网络 I 处于溶胀状态. PS/PS-IPN 是所谓的均相 IPN, 具有近 100 Å 的相区, 是许多人研究的对象. 对其平衡溶胀行为、弹性模量等研究结果, Sperling 已做了总结^[3]. 遗憾的是, 对其网络之间的互穿缠结, 不同研究者的结论不尽一致.

最近, Binder 和 Frisch 提出一个 IPN 的唯象理论模型^[4], 认为在 IPN 中与互穿缠结有关的熵变与交联链数目的关系为

$$\Delta S_{ent} \propto N_{c,I}^{-1} \cdot N_{c,II}^{-1/2}$$

我们合成了聚醋酸乙烯酯/聚丙烯酸甲酯互穿网络聚合物 (PVAc/PMA-IPN), 如果能正确地控制反应条件和交联密度, 可以获得相区约为 100 Å, 只有一个 T_g 的 IPN 样品. 本工作研究了 PVAc/PMA-IPN 体系的橡胶态模量及网络间互穿缠结等问题. 并根据实验结果, 对 Binder-Frisch 理论中关于 IPN 网络缠结混合熵关系的合理性进行了讨论.

* 1987 年 8 月 31 日收到; 国家自然科学基金资助课题.

实 验 部 分

样品的制备条件和所用原料已在文献 [5] 中报道。本实验用 IPN 样品数据列于表 1。

表 1 本实验用样品数据

样品系列	体积组成 (PVAc/PMA)	$\bar{M}_{c,I}$ ($\times 10^{-4}$)	$\bar{M}_{c,II}$ ($\times 10^{-4}$)
IPN-1-10B	17/83	1.50	3.82—0.32
IPN-1-10C	28/72	0.67	3.82—0.32
IPN-1-6D	39/61	3.55—0.19	2.77
IPN-1-6E	39/61	3.55—0.19	1.05

样品合成后,在 60℃真空烘箱中干燥至恒重,然后用 DDV-II-EA 型全自动粘弹谱仪测定其橡胶态模量,频率为 3.5Hz,升温速度 3℃/min,系统实验误差为 5%。取 100℃ 时的模量实测值与理论计算值比较。

结 果 与 讨 论

IPN 的橡胶态模量和互穿缠结

对均相的分步法 IPN,如果两个网络各自连续,而且弹性独立,其橡胶态模量是^[3]:

$$E_R = E_{R,I} + E_{R,II} = 3(\phi_I N_I + \phi_{II} N_{II})RT \quad (1)$$

或

$$E_R = \phi_I^{1/3} E_{R,I}^0 + \phi_{II} E_{R,II}^0 \quad (2)$$

$E_{R,I}$ 、 $E_{R,II}$ 、 ϕ_I 、 ϕ_{II} 和 N_I 、 N_{II} 分别是两个网络在 IPN 中的弹性模量,体积分数和单位体积内的交联链数目, R 是气体常数, T 是温度,上角 0 代表均聚物网络。

Sperling 等认为^[3],由于在推导上面的方程式时,没有考虑网络间互穿缠结的贡献;同时在利用(2)式计算时,采用了相应均聚物单网络的模量实测值 E_R^0 ,消除了单网络中的分子结构、物理缠结及反应不完全等因素的影响。因而在 IPN 中若有互穿缠结的效应, E_R 的实验值应高于理论值。图 1—4 是比较的结果,当实验值大时,应位于理论线右方,表明有互穿缠结的贡献。图中结果说明:

1. PVAc/PMA-IPN 体中存在明显的互穿缠结效应。无论是改变哪一个网络的交联密度,都影响互穿缠结的水平。交联密度越大,即 $\bar{M}_c$ 越小,缠结的效应越大,反之则观察不到网络互穿导致的物理交联作用。

在 PS/PS-IPN 的研究中,结果不十分一致,很可能是交联密度变化范围和制备方法均不同的原因。

2. 固定网络 II 的交联密度,变化 $\bar{M}_{c,I}$ 的效应(图 1 和 2)明显大于改变 $\bar{M}_{c,II}$ 而网络 I 不变的结果(图 3 和 4)。当网络 I 的交联程度较高,在 $\bar{M}_{c,II}$ 较大时,IPN 样品就已表现出较高程度的互穿缠结(图 4)。在分步法 IPN 中,网络 I 对互穿缠结,因而对 IPN 的

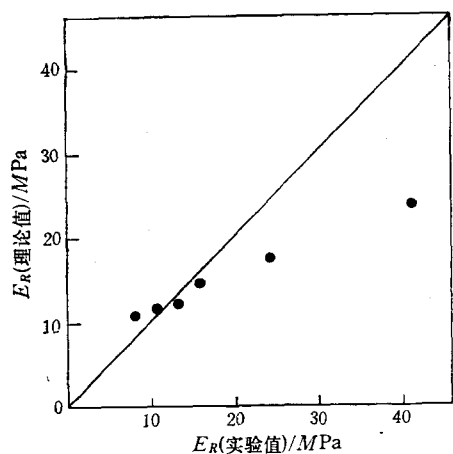


图1 D系列 IPN 样品的橡胶模量(100°C)

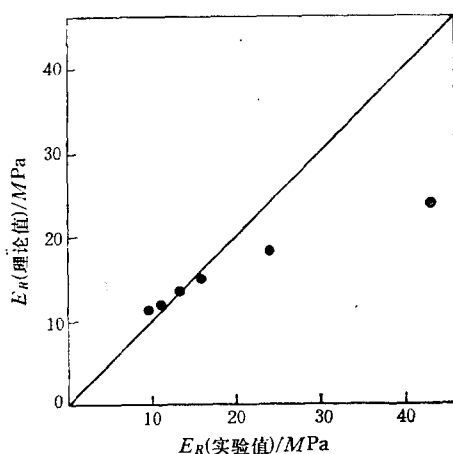


图2 E系列 IPN 样品的橡胶态模量(100°C)

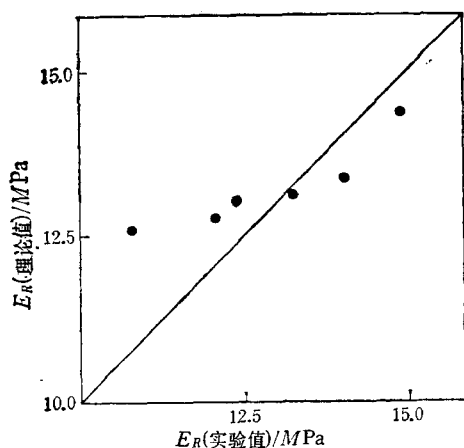


图3 B系列 IPN 样品的橡胶态模量(100°C)

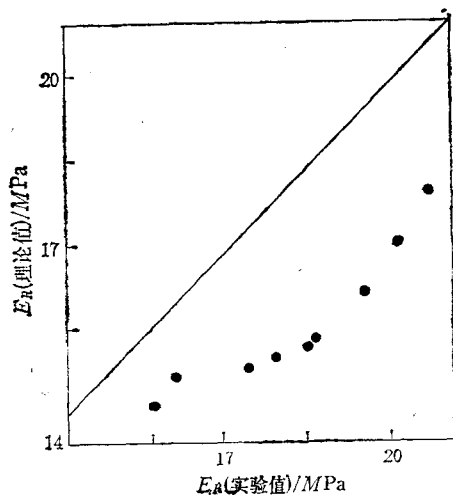


图4 C系列 IPN 样品的橡胶态模量(100°C)

形态具有较大的控制作用。PVAc/PMA-IPN 的结果充分证明了这一点。

Yeo 等曾推导了分步法 IPN 组分 II 相区的计算公式,在中等组成时,得到同样结论^[7]。Sperling 将其归于网络 I 较高的连续性^[3]。

在计算理论模量值时,应用了单网络的实测值,一方面减小了均聚物中影响模量值的其它因素。另一方面,IPN 中的网络 II 是在网络 I 存在的条件下聚合的,不如单网络完善,使用的 $E_{R,II}^0$ 值可能偏高。在无其它贡献时,实验值应当低于计算值。所以在 PVAc/PMA-IPN 中,由模量实测值与计算值比较而得到的,存在互穿缠结的结论是可靠的,与平衡溶胀实验的结果完全一致^[6]。

IPN 中的互穿缠结和缠结的理论模型

Binder 和 Frisch 把 IPN 中网络间的互穿缠结看成是一个组分的分子链在另一个

组分网络格子中无规行走的结果^[4]. 在 $\phi_I \gg \phi_{II}$ 的条件下, 得到单位体积内缠结的熵变有如下关系:

$$\Delta S_{ent} \propto \phi_I^{2/3} \phi_{II}^{1/3} \sigma_I^{-2} \sigma_{II}^{-1} N_{c,I}^{-1} N_{c,II}^{-1/2} \quad (3)$$

或

$$\Delta S_{ent} = C N_{c,I}^{-1} N_{c,II}^{-1/2} \quad (4)$$

其中 ϕ 是体积分数, σ 是与网络孔隙 (mesh size) 有关的参数, N_c 代表交联点间分子链长, 角标 I 和 II 分别表示组分 I 和 II, C 是与 N_c 无关的参量.

当 $\phi_I \approx \phi_{II}$ 时, 由于多重缠结, 上式不再成立. 但 Binder 和 Frisch 相信, 下面关系不能被组成改变:

$$\Delta S_{ent} \propto \bar{N}_c^{-3/2} \quad (5)$$

$\bar{N}_c$ 是 $N_{c,I}$ 和 $N_{c,II}$ 的权重平均值.

根据橡胶弹性理论, 形变弹性自由能主要是分子链弹性熵变的贡献. 根据 Binder-Frisch 模型, IPN 在橡胶态形变时的弹性熵变为:

$$\Delta S_{el} = C_I N_{c,I} + C_{II} N_{c,II}^{-1} \quad (6)$$

在方程式(1)中, 只考虑了 ΔS_{el} 对 E_R 的贡献, 而无 ΔS_{ent} 的影响. 显然 ΔS_{ent} 不是来自形变, 与模量的关系不同于 ΔS_{el} , 但当 ΔS_{ent} 较大时, 表示缠结程度较高, 相当于 N_c 变小, 从而使模量实测值高于方程式(1)的计算值. 通过比较 ΔS_{el} 和 ΔS_{ent} 值 N_c 的变化速率或幅度, 可以帮助我们理解和表征 IPN 中的互穿缠结. 根据(4)和(6)式, 可得以下推论:

1. 当 $N_{c,I} \approx N_{c,II} \gg 1$, 即两个网络的交联程度都很低时, $\Delta S_{ent} \propto N_c^{-3/2}$, $\Delta S_{el} \propto N_c^{-1}$, 网络间互穿缠结的贡献远远小于 ΔS_{el} , 可以忽略. 实验结果与此相符 (见图 1—3 中实测值低于计算值部分).

2. 当 $N_{c,I} \rightarrow 1$, $N_{c,II} \gg 1$ 时, $\Delta S_{ent} \propto N_{c,I}^{-1/2}$, 而 $\Delta S_{el} \propto N_{c,II}^{-1} + c_I$, ΔS_{ent} 应有显著的贡献. 若 $\phi_I \ll \phi_{II}$, 关系式中的角标互换, 结论相同. 如果 $\phi_I \approx \phi_{II}$, 多重缠结的结果只能增加物理交联点, ΔS_{ent} 只会增加而不会减少. 这意味着, 只要在 IPN 中有一个网络的交联程度较高, 样品就应表现出明显的互穿缠结效应.

在 Binder-Frisch 理论中, 两个网络都被认为是理想的, 没有考虑在分步法 IPN 中网络连续性的差异, 所以得到它们对缠结的贡献相同的结论. 尽管如此, 该理论形象地描述了缠结链的形态, 证明了 IPN 中互穿缠结的存在, 以及缠结效应与交联程度的定性关系, 得到了与实验结果相符的正确结论.

致谢 本工作得到中国科学院科学基金 R850713 的部分资助, 谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] Grassley, W. W., *Adv. Polym. Sci.*, **1974**, 16.
- [2] Kramer, O. K., TY, Violeta and Ferry, J. D., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1972**, 69, 2216.
- [3] Siegfried D. L., Thomas, D. A. and Sperling, L. H., in "Polymer Alloys II", Edited by Klemperer, D. and Frisch, K. C., Plenum Press, New York and London, **1979**.
- [4] Binder, K. and Frisch, H. L., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 2126.

- [5] 毕喜平、张东华、李滨耀, 高分子学报已接受
 [6] 毕喜平, 硕士论文, 长春应用化学研究所, 1987.
 [7] Yeo, J. K., Sperling, L. H. and Thomas, D. A., *Polymer*, **1983**, 24, 307.

STUDY OF POLY (VINYL ACETATE)/POLY (METHYL ACRYLATE) INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

4. Rubbery Modulus and Mutual Entanglements Between the Networks

BI Xiping, LI Binyao and ZHANG Donghua

(ChangChun Institute of Applied Chemistry, Academin Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Rubbery modulus of poly (vinyl acetate)/poly (methyl acrylate interpenetrating polymer networks (PVAc/PMA-IPNs) are determined in dynamic mechanical experiments, and calculated according to eq. $E_R = \phi_I^{1/3} E_{R,I}^0 + \phi_{II} E_{R,II}^0$. Their comparison shows that mutual entanglements obviously exist in PVAc/PMA-IPNs, and that network I dominates the properties related. A discussion is made about the entropy change due to mutual entanglements using Binder-Frisch relationship, $\Delta S_{ent} \propto N_{c,I}^{-1} N_{c,II}^{-1/2}$.

Key words Interpenetrating polymer networks, Polyvinyl acetate, Polymethyl acrylate, Entanglement