

双组份网状共聚物的动态力学性质*

刘景江 刘文忠 周华荣 侯春荣

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了端乙烯基聚氨酯预聚物 (VTPU) 同乙烯类单体甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、苯乙烯 (St)、醋酸乙烯酯 (VAc)、和甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 聚合得到的双组份网状共聚物 (BCN's) 的动态力学性能及形态结构。四种 BCN's 试样两组份在动态力学谱上均有半相容的特征。体系的交联密度增大, 混合熵增加, 相容性改善, 试样中可溶性组份含量随 BCN's 的组成而变化。溶胶组份可改善体系中两组份的相容性。

关键词 网状共聚物、动态力学性质、阻尼、聚氨酯

在热固型聚氨酯基共混高聚物中, 两个网络间无化学交联的互穿网络高聚物 (IPN) 已有许多文献报道^[1-3], 但两组分间有交联的共聚物 (ABCP) 仅有很少报道^[6,7]。本文以端乙烯基聚氨酯预聚物 (VTPU) 同乙烯基单体 (M) 自由基引发聚合制备了双组份网状共聚物 (BCN's) 并研究了它们的动态力学性质及形态结构。由于两组份间存在着化学交联, 相分离可以通过链间永久分子锁受到控制, 并且不会在这些部位发生解混现象 (demixing)。又由于溶胶组份的增容作用, 结果在动态力学谱上这些网络共聚物的两组份均呈现出半相容的特征。

实 验 部 分

1. 材料

所用试剂: 端羟基聚环氧丙烷 (PPG), $\bar{M}_n = 1570$ (1510 和 900), 羟值为 $1.104 \times 10^{-3} \text{N/g}$, 密度为 1.0g/ml ; 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 2, 4 和 2, 6 异构体为 80/20。丙烯酸羟基乙酯 (HEA) 含对苯二酚为 0.5%; 乙烯基单体 M 为苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、醋酸乙烯酯 (VAc) 和甲基丙烯酸丁酯 (BMA)。上述试剂均经精制, 并进行了官能度、分子量等项分析。

2. 合成反应

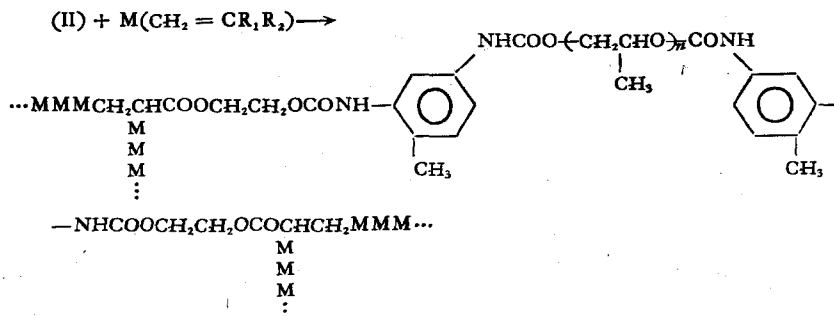
(1) 聚氨酯 (PU): 计量的 PPG 和 TDI ($-\text{NCO}/-\text{OH} = 2$) 混合, 在干燥氮气保护下, 30°C 反应 3 小时, 得到 PU(I)。

(2) 端乙烯基聚氨酯预聚物 (VTPU): PU(I) 同 HEA ($-\text{OH}/-\text{NCO} = 1.1$) 及

* 国家自然科学基金资助课题, 本刊于 1987 年 5 月 11 日收到。

催化剂混合, 60℃ 下搅拌 1 小时, 制得 VTPU(II).

(3) BCN's 的合成: 计量的 VTPU(II) 和乙烯类单体 M、引发剂混匀, 倾入模具中, 30℃ 反应 24 小时, 制得 BCN's 试片. 将试片在 100℃ 烘箱中放置 24 小时, 以除去残留单体, 在此操作中重量约损失 3%.



3. 性能测试

(1) 动态力学谱: 所用仪器为 DDV-II-EA 型粘弹谱仪. 升温速度 2℃/min, 实验表明, $\tan\delta$ 平滑曲线有高度重复性, 两次实验结果基本重合, 贮能杨氏模量 E' 的绝对值变化可达 10%. 将 $\tan\delta$ 极大值所对应的温度取作动态玻璃化温度 T_{gd} .

(2) 玻璃化温度 T_g : T_g 用本所自制的线膨胀仪测定, 升温速率为 1.4℃/min, 以试样的相对伸长 $\Delta L/L_0$ 对温度作图, T_g 为 $\Delta L/L_0 = f(T)$ 直线部分的延伸线交点所对应的温度.

(3) 溶剂提取: 将 0.5mm 厚的试片在脂肪提取器中用苯抽提, 至试样中不再有可溶部分为止, 用称重法测得试样中溶胶含量, 用红外光谱分析溶胶组成.

(4) 电子显微镜观察: 按 Kim^[8] 的方法制备试样及进行透射电子显微镜观察.

结果与讨论

1. 动态力学性能及形态结构

图 1 为以 VTPU 为软段分别同 MMA、St、BMA 和 VAc 共聚制得 BCN's 的阻尼-

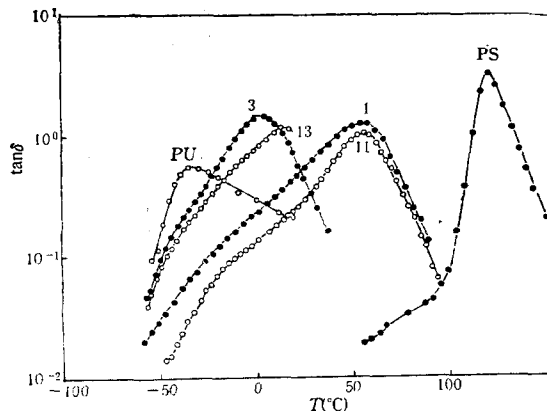


图 1 试样的阻尼-温度谱(3.5Hz)

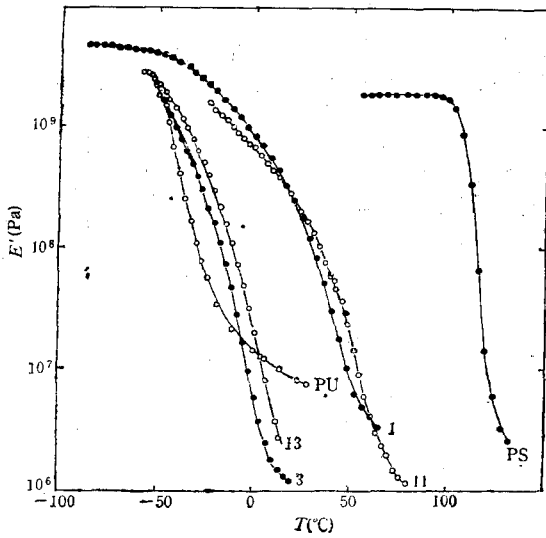


图 2 动态储能杨氏模量 E' -温度谱(3.5Hz)

表 1 BCN's 的组成及性能

试样编号	试样组成 (Wt.%)	动态 T_{gd} (3.5Hz)		溶解度参数 ^[1,9] (MJ/M ³) ^{1/2}
		T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	
1	VTPU50MMA50	-10(?)	52	18.8
11	VTPU50 St 50	-13	56	
13	VTPU50 VAc 50	-29	13	
3	VTPU 50 BMA50	-31	4	
100	VTPU100	-35		
200	PMMA 100		136	18.7
300	PSt 100		128	18.7
400	PVAc 100		37	19.2
500	PBMA100		—	17.8

温度谱,图 2 为相应的动态储能杨氏模量-温度谱。试样的组成及部份性能参数如表 1。

试样 1、11 和 13 的软段结构及重量分数均同,不同点为硬段结构。从图 1 阻尼曲线可见,四个试样均有双玻璃化转变,高温区阻尼峰有玻璃化主转变特征,低温区松弛强度很弱,仅呈现出一个肩。试样 1 已近似成为跨越很宽温区的单一松弛过程。这是半相容体系动态力学谱的特征。从表 1 结果可以看出,所有 BCN's 的 T_{g1} 同 PU 均聚物相比,均有不同程度的升高,表明有少量硬段进入了软段相区。它们的 T_{g2} 均明显低于相应硬段结构均聚物的 T_g 值,说明了软段对硬段相区有明显的增塑作用。每个共聚物网都有比相应均聚物宽得多的转变温区,表明试样中有丰富的界面区。

图 3 中电子显微镜照片给出了部分试样的形态结构。Kim^[8]的工作表明,PU 相被四氧化钨染色,而 PMMA 等硬段则不能被染色。两相结构是很明显的,PU 为分散相,硬

段为连续相。PU 相区尺寸是不均一的而呈现出多分散性,表明相分离是在几个不同反应阶段形成的^[10,11]。从图中放大 50000 倍照片可观察到更精细的形态结构。四个试样 PU 分散相区形态是不规整的,硬段组份进入了 PU 相中,使得黑色区域内分散了许多白色微区。在硬段的连续相中,有许多尺比 PU 相区小一、两个数量级模糊暗区,这在试样 11 和 3 中尤为明显,表明两组份分子链间有广泛的互穿。这同动态力学结果相一致。在动态力学谱上呈半相容的 BCN's 试样在电镜照片呈现出两相结构,表明两组份在分子水平上不互容。

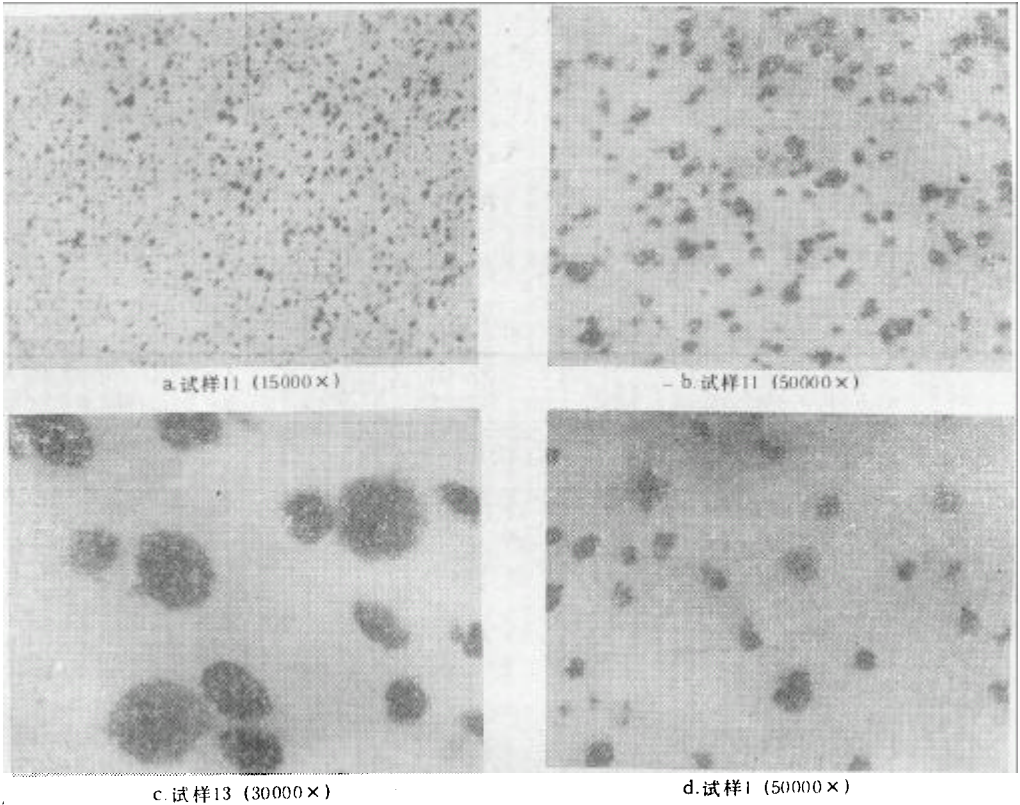


图 3 BCN's 电子显微镜照片

电镜照片中,四个试样两组份相容性是不同的。试样 1、3 和 11,其 PU 相区有较精细结构,而 13 的 PU 相区尺寸较大,相容性变劣。这可从表 1 中溶解度参数得到解释。另一方面,极性分子 PMMA、PBMA 链易同 PU 链间形成氢键,分子间相互作用力增强,相容性改善,而 PVAc 链中,较大的位阻使得氢键难以形成。

2. 交联密度对相容性的影响

表 2 中择三个具有不同 $\bar{M}_n$ 的 VTPU 预聚物以等摩尔比同 MMA 共聚,试样动态力学谱上取 $T = T_g + 50^\circ\text{C}$ 下测定实验值为其橡胶模量 E' 。交联点间平均分子量 $\bar{M}_c$ 根据橡胶弹性理论按下式计算

$$E' = 3\rho RT/\bar{M}_c$$

式中 ρ 为试样密度, R 为气体常数。交联密度增大, 混合熵变大, 两组份相分离变得不明显, 电镜照片中相区尺寸变小(照片从略)。

Meyer 等^[3]曾研究过 PPG/PMMA 互穿网络聚合物, 其结论是属于两相体系, 动态力学谱上有两个阻尼极大值。本文的 VTPU/MMA 的 BCN's 的化学组成同 Meyer 样品相似, 其差异是两组分间有广泛的化学交联, 每个交联点都是联结两组份的分子锁, 限制了相分离, 增加了组份间的混合程度和强迫互容性。动态力学谱上有近似单一的 T_g 。

表 2 VTPU/MMA 的 BCN's 交联密度

试样编号	VTPU(Wt%)	VTPU 的 $\bar{M}_c$	橡胶平台 $E' \cdot 10^8(\text{Pa})$	$\bar{M}_c \cdot 10^3$
1	50.0	1850	2.2	3.63
8	51.3	1790	2.4	3.39
9	42.5	1260	3.8	2.25

3. 溶胶组份的增容作用

表 3 中 BCN's 的溶胶含量随苯乙烯含量增加而降低, 但不成比例。苯乙烯含量较高的试样 III68 和 III69 含溶胶分别为 36 和 32%。可见 VTPU 是使 BCN's 产生溶胶组分的主要原因。经测定用以制备 VTPU 的 PPG 平均官能度为 1.5% 为此会有些非

表 3 BCN's 的组成与 T_g

试样编号	试样组成 (Wt%)	溶胶含量 (Wt%)	$T_{g1}(\text{°C})$	$T_{g2}(\text{°C})$	$\Delta T = T_{g2} - T_{g1}(\text{°C})$
III66	VTPU80St20	36	—	—	—
III67	VTPU60St40	32	—	—	—
III68	VTPU40St60	16	-27	34	61
III69	VTPU20St80	11	-24	37	61
V66	III 组分试样	0	-30	27	57
V67	经溶剂提取	0	-27	34	61
V68	出溶胶组分	0	-23	60	83
V69		0	-21	65	86

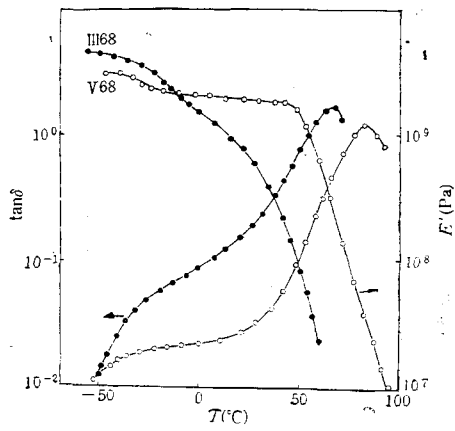


图 4 试样 III68 和 V68 的动态力学性能谱 110Hz

交联组分进入 BCN's 试样中。

表 3 结果表明,溶胶对 BCN's 的 T_{g1} 影响较小,而使 T_{g2} 显著降低,表明溶胶进入硬段相区起到了增容作用。 ΔT_g 是相分离程度的度量。溶胶组份改善了两相的互容性。这种作用还可以从图 4 中试样 III68 和 V68 的动态力学性能谱中得到进一步说明。溶胶被抽提的试样 V68 的 $E' \sim T$ 曲线呈现出典型的两相结构,阻尼值在 T_{g1} 处很小,且呈现为一平台。含溶胶试样 III68 则不同,低温区阻尼值比 V68 的相应值大 5 倍,转变呈现出很宽温区,溶胶组分起到了两相增容剂的作用。

综上所述,BCN's 试样中的化学交联和溶胶组分可改变两组分的相容性,使其在动态力学谱上呈现出半相容的特征。

参 考 文 献

- [1] Hourston, D. J. and McCluskey, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, 2157.
- [2] Frisch, K. C., Klempner, D. and Xiao, H. X., *J. Elastomers and Plastics*, **1985**, 17, 24.
- [3] Hermant, I., Damyanidu, M. and Meyer, G. C., *Polymer*, **1983**, 24, 1419.
- [4] Djomo, H., Widmaier, J. M. and Meyer, G. C., *Polymer*, **1983**, 24, 1415.
- [5] Fox, R. B., Bitner, J. L., Hinkley, J. A. and Carter, W., *Polym. Eng. Sci.*, **1985**, 25(3), 157.
- [6] Plate N. A., Noah. O. V., Romantsova, I. I. and Taran, YU. A., *ACS, Symp. Ser.*, **1980**, 121, 25.
- [7] Bucknall, C. B. and Yoshi, T., *Brit. Polym. J.*, **1978**, 10, 53.
- [8] Kim, S. C., Klempner, D., Frisch, K. C., Radigan, W. and Frisch, H. L., *Macromolecules*, **1976**, 9, 258.
- [9] Aklonis, J. J. 等著,李仲伯、李怡宁译,“聚合物粘弹性引论”,宇航出版社,北京,1984.
- [10] Molau, G. E. and Keskkula, H., *J. Polym. Sci., A-4*, **1966**, 1595.
- [11] Donatelli, A. A., Sperling, L. H. and Thomas, D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 1189; *Macromolecules*, **1976**, 9, 671, 676.

DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF BINARY COPOLYMER NETWORKS

LIU Jingjiang, LIU Wenzhong, ZHOU Huarong and HOU Chunrong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The dynamic mechanical properties and morphology of binary copolymer networks (BCN's) of vinyl-terminated polyurethane (VTPU) prepolymer and vinyl monomers such as styrene(St), methyl methacrylate(MMA), vinyl acetate(VAc) and butyl methacrylate(BMA) were studied. All the BCN's samples have semicompatible feature on the dynamic mechanical spectroscopy. The compatibility between components increases with the increasing cross-link density due to the increase in the entropy of mixing. The amount of soluble species varies with composition of BCN's. The sol fraction can improve the compatibility between components.

Key words Copolymer networks, Dynamic mechanical properties, Damping, Polyurethane