

· 研究简报 ·

端羟基聚丁二烯型聚氨酯/聚苯乙烯(或聚甲基丙烯酸甲酯)互穿网络的形态和玻璃化转变*

薛曙昌** 张志平 应圣康

(华东化工学院材料科学研究所, 上海)

关键词 互穿聚合物网络、聚氨酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯

互穿聚合物网络 (IPN'S) 已经成为高聚物共混改性, 高聚物间相容性的一个重要研究领域^[1,2], IPN 材料的宏观性能与其微观形态有着密切的关系, 如能通过改变结构、组成、交联密度及合成条件等因素来控制 IPN 的形态, 则就可以人为地制备各种性能优良的材料。本文用透射电镜和差示扫描量热仪对同步法合成的端羟基聚丁二烯型聚氨酯/聚苯乙烯(或聚甲基丙烯酸甲酯)互穿网络 [PU(HTPB)/PSt-IPN, PU(HTPB)/PMMA-IPN] 的形态和玻璃化转变行为进行了研究, 探讨了各种因素对它们的影响, 提出了 IPN 中细胞状形态结构的形成过程。

原料: 端羟基聚丁二烯 (HTPB), 黎明化工研究院生产。甲苯二异氰酸酯 (TDI), 2, 4 和 2, 6 结构混合体, Olin. Chem. Corp. 生产。辛酸亚锡 (OcSn), M. T. Corp. 生产。苯乙烯 (St), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 均由上海试剂厂提供, 二乙烯基苯 (DVB), 由上海高桥化工厂生产。三甲基丙烯酸-1, 1, 1-三羟甲基丙烷酯 (TRIM), 东京化学工业株式会社提供。偶氮二异丁腈 (AIBN), 西安化学试剂厂生产。St, MMA 和 DVB 均经精制。

IPN 制备: 按所需比例称取各试剂于容器中, 搅拌均匀, 然后直接浇入模具内, 移入 60℃ 烘箱中反应 12 小时, 再升至 80℃ 和 100℃ 各反应 12 小时, 120℃ 下熟化 4 小时, 所得样品均在 80℃, 1.33 KPa 条件下处理 24 小时。

样品测试: 上述样品经瑞典 LKB-2088 型超薄冷冻切片仪切片, 在四氧化锇蒸汽中染色, 用日本 JEM-200 CX 型电子显微镜的透射系统观察样品形态。用 Dopunt 1090 差示扫描量热仪测样品的 T_g , 温度范围 -110—+150℃, 升温速率 10℃/min。

1. IPN 样品的形态

OsO₄ 可使 PU(HTPB) 的软段染色, 因此, 可以认为, 黑色区域是 PU(HTPB) 软段, 白色区域主要为 PSt 或 PMMA。由图 1 可见, IPN 样品均呈微观相分离形态, 说明 PU(HTPB)/PSt (或 PMMA) 是不相容体系。

PU(HTPB)/PSt 为 10/90 时(图 1a), PSt 是连续相, PU(HTPB) 是分散相, 组成为 25/75 时(图 1b), PSt 已由连续相转变成分散相, 而 PU(HTPB) 则由分散相转变

* 1988 年 3 月 27 日收到; ** 现在上海合成树脂研究所工作。

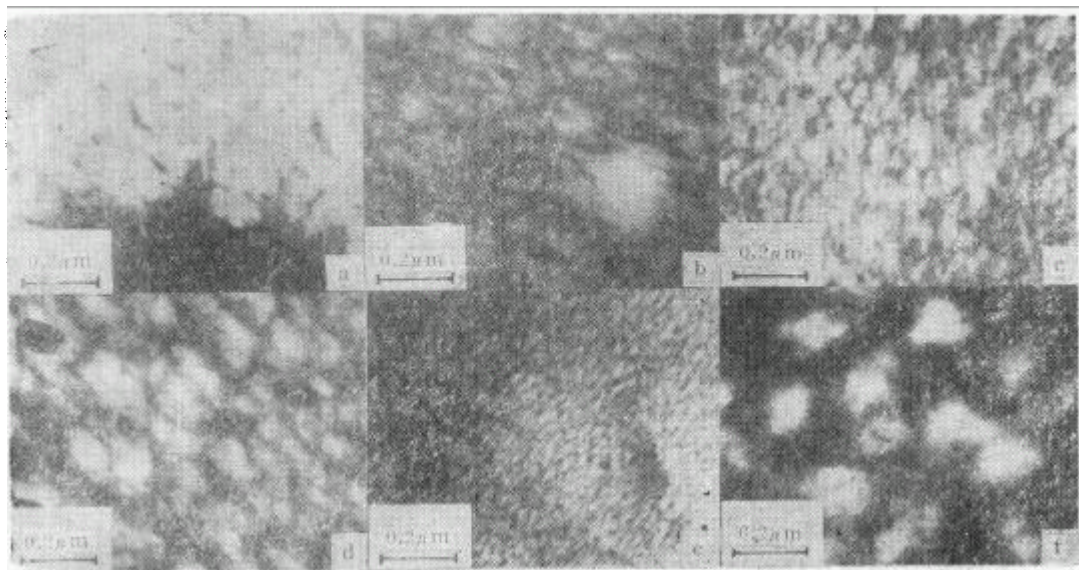


图1 IPN 样品的透射电镜照片

(a) PU(HTPB)/PSt = 10/90, NCO/OH = 1.5, DVB/St = 2/100; (b) PU(HTPB)/PSt = 25/75, NCO/OH = 1.5, DVB/St = 2/100; (c) PU(HTPB)/PSt = 50/50, NCO/OH = 1.5, DVB/St = 2/100; (d) PU(HTPB)/PSt = 50/50, NCO/OH = 1.5, DVB/St = 0/100; (e) PU(HTPB)/PSt = 50/50, NCO/OH = 1.8, DVB/St = 2/100; (f) PU(HTPB)/PSt = 50/50, NCO/OH = 1.5, TRIM/MMA = 2/100.

成连续相,说明组成比在 25/75 左右时,体系发生相转变。尽管此时 PSt 仍占有总组成的 75%,但由于 PU(HTPB) 的形成速率要快于 PSt^[3], PU(HTPB) 首先形成网络,因而有更大的形成连续相的趋势^[4]。比较图 1b 和 1c 发现,后者的分散相区域尺寸要小于前者,说明 PU(HTPB)/PSt-IPN 组成比在 50/50 时,互穿程度较大。

增加 DVB 含量或提高 NCO/OH 比均可增加 IPN 的互穿程度, DVB 含量的增加,提高了 PSt 相的交联程度, NCO/OH 比的提高,相当于增加了 PU(HTPB) 的交联程度,因为过量的 NCO 基团可与聚合物链中氨基甲酸酯基上的活泼氢反应,从而形成交联网络。提高网络交联程度,可增加互穿能力的原因在于:交联程度的增加,将提高组分网络间相互缠结,相互锁合的能力,阻止聚合过程中由于分子量增加而导致的相分离。

比较图 1c 和 1f 可见,前者比后者有更相容的结构,说明 PU(HTPB)/PSt-IPN 的相容性要大于 PU(HTPB)/PMMA-IPN。

图 1 中所有样品均呈现出细胞状形态结构,图 2 是图 1f 的放大,2a 是“细胞壁”,主要是 PU(HTPB),它形成连续相,2b 是“细胞质”,主要由 PMMA 组成,它形成分散相,然而细胞壁中还含有少量 PMMA,细胞质中也含有少量 PU(HTPB),表现为从细胞壁到细胞质存在着各组分的梯度分布,表明不相容体系的互穿主要发生在两相界面处。

IPN 中这种特有结构的出现,与其合成过程密切相关。聚氨酯的形成速率要快于 PSt 或 PMMA^[3,5],它首先形成网络,使体系粘度迅速增加,St (或 MMA) 单体或低聚物自由基被包裹在该交联网络组成的“笼子”中,难以扩散出去,只能在“笼子”内进行反应,形成高分子量 PSt (或 PMMA),最终形成细胞质,而“笼子”则形成细胞壁。聚氨酯“笼子”的包裹作用对改善互不相容的两种聚合物的混合性能是有利的,它可使体系即

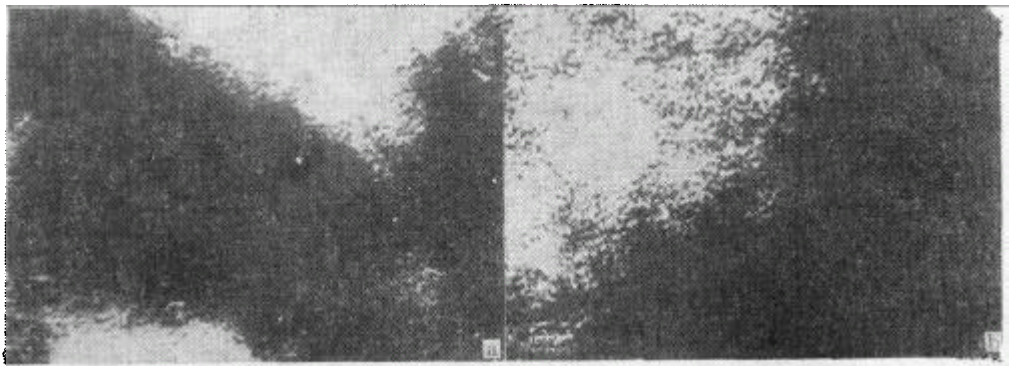


图 2 细胞形态
(a) 细胞壁; (b) 细胞质.

使在热力学不平衡时也不会很快发生相分离,从而将相分离点移至高转化率,使体系在相分离前有更多的互锁机会.

2. IPN 的玻璃化转变

表 1 和表 2 列出了 IPN 样品的玻璃化转变温度,可见每一体系均存在着分别对应

表 1 PU(HTPB)/PSt-IPN 的 T_g

PU(HTPB)/PSt	$T_{g1}(K)$	$T_{g2}(K)$
100/0	201.4	—
40/60	200.0	379.4
50/50	201.4	378.3
60/40	201.1	376.4
0/100	—	374.0

表 2 PU(HTPB)/PMMA-IPN 的 T_g

PU(HTPB)/PMMA	$T_{g1}(K)$	$T_{g2}(K)$
100/0	201.4	—
40/60	199.5	390.8
50/50	201.1	391.6
60/40	201.1	388.8
0/100	—	400.7

于相关聚合物的二个 T_g ,说明该二类体系确是互不相容的. 它们的低温段 T_g 无明显移动. PU(HTPB)/PMMA-IPN 的高温段 T_g 出现了内移,而 PU(HTPB)/PSt-IPN 的高温段 T_g 出现了外移. 文献报道的 IPN 均出现 T_g 内移的现象^[6],上述结果可能与 PU(HTPB) 的硬段在 387.6(K) 处的热转变有关.

致谢 高永祺、祝伟和席与达等同志为本工作的顺利进行提供了帮助.

参 考 文 献

[1] Volker Huelck, Thomas, D.A. and Sperling, L. H., *Macromolecules*, **1972**, 5(4), 340.

- [2] Devia, N., Manson, J.A., Sperling, L. H. and Conde, A., *Macromolecules*, **1979**, 12(3), 360.
[3] 陈林、王孟钟、贾德民, 特种橡胶制品, **1986**, 7(1), 52.
[4] Devia, N., Manson, J.A., Sperling, L.H. and Conde, A., *Polym. Eng. Sci.*, **1978**, 18(3), 200.
[5] Jin, S.R. and Meyer, G. C., *Polymer*, **1986**, 27, 592.
[6] Kim, S. C., Klempner, D., Frisch, K. C., Frisch, H. L. and Ghiradella, H., *Polym. Eng. Sci.*, **1975**, 15(5), 339.

THE MORPHOLOGY AND GLASS TRANSITION BEHAVIOR OF THE POLYBUTADIENE-BASED POLYURETHANE/ POLYSTYRENE (OR POLYMETHYL METHAC- RYLATE) INTERPENETRATING POLYMER NETWORK

XUE Shuchang, ZHANG Zhiping and YING Shengkang

(Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT

The morphology structure and glass transition behavior of polybutadiene-based polyurethane/polystyrene (or polymethyl methacrylate) interpenetrating polymer network (PU(HTPB)/PSt-IPN, PU(HTPB)/PMMA-IPN) were investigated by TEM and DSC. TEM showed that the phase inversion of PU(HTPB)/PSt-IPN occurred in the concentration of 25% PU(HTPB), and the size of dispersed phase domains of the IPN formed was smaller in the concentration about 50% PU(HTPB). Increasing DVB content or proportion of NCO to OH enhanced interpenetration of two components. All of IPN samples exhibited special cellular structure. According to the fact that PU(HTPB) was formed first, a formation mechanism of the structure was proposed.

Key words Interpenetrating polymer networks, Polyurethane, Polystyrene, Polymethyl methacrylate