

端羟丁腈聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯互穿网络高聚物的 T_g 和形态研究

I. 组分比和交联程度的影响*

李滨耀 张东华 彭新生 钱保功

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用同步法合成了端羟丁腈聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯互穿网络高聚物 [PU (HTBN)/PMMA-IPN]。用动态力学方法和透射电镜研究了它们的 T_g 转变行为和形态。理论计算和实验结果表明,样品具有两个明显相互分离但又各自连续的相结构,呈现出分属于组分聚合物的两个 T_g 转变 (T_{g1} , T_{g2})。在全 IPN 中, PMMA 相区的尺寸 (1000—2000 Å), 比在接枝共聚物 (3000—6000 Å) 和半 IPN (—3000 Å) 中的明显变小。适当的交联程度可使相区进一步变小, 变均匀, 相连续性增加。这是网络互穿造成的“强迫互容”所致。部分丁腈脲 (HTBN) 分子同 PMMA 的反应, 使一些样品出现了 T_{g2} 升高的现象。

互穿网络高聚物 (IPN), 是指含有两种以上互相贯穿的交联聚合物互混物。由于高聚物的混合熵很小, 高聚物间的相容性多数都较差。制备 IPN 是改善高聚物间相容性的一个重要途径^[1,2]。

IPN 的概念是 Millar 在 1960 年合成了双重聚苯乙烯 (PS) 网络以后才提出来的^[3]。Sperling 和 Frisch 等人在 1969 年分别开展了对 IPN 的研究^[4,5]。目前国外在这方面的工作日益增多^[6-9], 国内则刚刚开始。

理想的 IPN 是不同网络在分子水平的互穿, 而实际的 IPN 大都是分相的, 互穿主要发生在两相的交界处。网络之间的互穿为 IPN 材料带来某些独特性能, 如“强迫互容”和协同效应等。IPN 材料在增强橡胶、抗冲塑料、阻尼材料和渗透膜等方面都得到应用。

制备 IPN 的方法主要有分步法 (Sequential) 和同步法 (Simultaneous)。分步法是先聚合单体 I, 再用单体 II 将其溶胀, 然后聚合单体 II^[3]。同步法是先各单体和它们的交联剂、引发剂等均匀混合, 然后按各单体的聚合机理同时各自聚合^[10]。制备 IPN 的其他方法还有乳液法等^[11-13]。

端羟丁腈聚氨酯是一种力学性能和粘结性能较好的橡胶。我们将其同聚甲基丙烯酸

* 1982 年 3 月 29 日收到。

甲酯制成了 IPN, 并研究了结构因素对体系的玻璃化转变行为和形态的影响。

实 验 部 分

原料及 IPN 样品的合成

实验室合成的端羟基丁二烯-丙烯腈液体共聚物 (HTBN) 的组成是 82.5/17.5 (丁二烯: 丙烯腈); 羟值 9.67×10^{-4} 克当量/克; 平均官能度 2.82; $\bar{M}_n$ 2930; 丁二烯链节中 1,2 加成结构含量 16.7%。

甲苯二异氰酸酯 (TDI), 2,4/2,6 为 80/20, 工业品, 大连染料厂出品。

三羟甲基丙烷 (TMP), 实验试剂, 上海试剂一厂出品。

甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 实验试剂, 上海试剂一厂。分馏后使用。

二(甲基丙烯酸)-缩二乙二醇酯 (DEGDMA), 实验室制备。

偶氮二异丁腈 (AIBN), 三级品, 北京化工厂出品。

本实验采用同步法合成 IPN 样品。用等当量的 HTBN (部分样品加有 TMP) 和 TDI 混合, 按比例同 MMA (加有 0.3% 的 AIBN 和一定量的 DEGDMA) 搅拌混合, 待分散均匀后, 脱气并充入纯度为 99.9% 的氮气。随之将物料浇入已净化处理过的模具中, 在 50℃ 下固化 40 小时或在 60℃ 下固化 20 小时。模具是以聚四氟乙烯膜为衬垫的玻璃板。聚合后的样品在 1mmHg 和 80℃ 条件下放置 24 小时以上。

全 IPN 是两组分均加有交联剂; 半 IPN-I 仅组分 I——PU(HTBN) 交联; 半 IPN-II 仅组分 II——PMMA 交联; 在不加 TDI、TMP 和 DEGDMA 的情况下得接枝共聚物。

测试方法及仪器

动态力学谱: 使用日本 DDV-IIC 型直读式粘弹谱仪, 在 -100°C — $+150^\circ\text{C}$ 范围内, 测定样品的复合抗张模量 E^* 和损耗角正切 $\tan \delta$ 。所用频率为 3.5Hz, 升温速度约 2℃/分。

形态观察: 使用瑞典 LKB-8800 型冷冻超薄切片机, 在 -80°C 以下将样品切成约 300—500 Å 厚的薄片, 以钨酸染色^[14]后, 在日本日立 H-500 型电子显微镜下, 用透射法 (TEM) 观察并拍照。照片上白色部分是 PMMA 相, 黑色部分是 PU(HTBN) 相。

结 果 与 讨 论

改变组分比

图 1 是不同组分比的 IPN 样品的动态力学谱。所有 $\tan \delta$ 曲线都表现出两个转变峰, E^* 也在相应温度区域明显下降。它们分别是 PU(HTBN) 和 PMMA 组分的玻璃化转变温度 (T_{g1} 和 T_{g2})。组分比的不同, 主要影响 $\tan \delta$ 峰的高度和 E^* 值大小, 而不改变其基本特征。说明在该条件下, PU(HTBN)/PMMA 为相容性较差的体系。

图 2 是样品贮能模量 E^* 的实验值和计算值的比较。所有 IPN 的实验点均落在两个连续相的 Davie 曲线^[15]附近。另外两条曲线是用只有一个连续相的 Kerner 方程^[16]计算的结果。由图可见, 本体系具有两个连续相, 其中 PU(HTBN) 的连续性稍大。

改变交联程度

图 3 是不同交联程度样品的 TEM 照片, 从中可以清楚地看到样品中相分离情况。

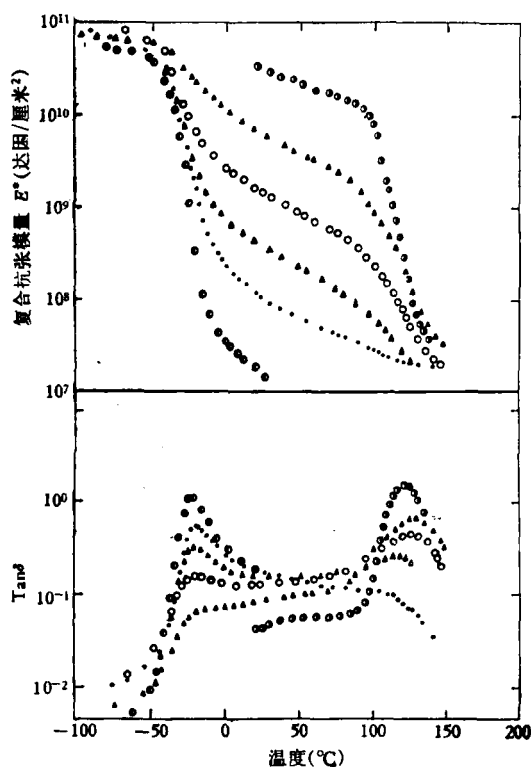


图1 组分比对动态力学谱的影响

[DEGDMA/MMA = 1/100 (克分子比)] PU (HTBN)/PMMA (重量比):

● 100/0; ● 78.8/21.2; △ 66.8/33.2; ○ 51.4/48.6; ▲ 31.9/68.1; ○ 0/100

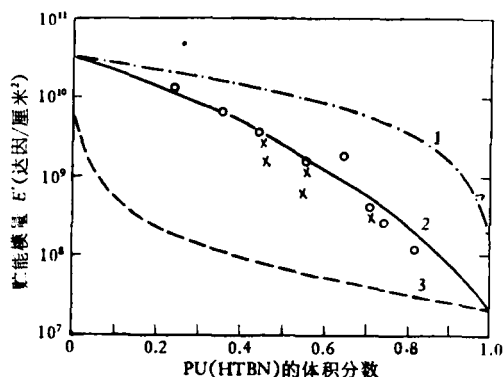


图2 贮能模量实验值和计算值比较

○ (50°C) 和 × (60°C) 是实验值, 曲线 1, 2, 3 是计算值。1. 以 PMMA 为连续相; 2. 两相均连续; 3. 以 PU(HTBN) 为连续相

PU(HTBN) 相确实具有较大的连续性, 而 PMMA 相的尺寸和分布随交联程度不同有较大的变化。在接枝共聚物中(图 3a), PMMA 相区大约为 $3000-6000 \text{ \AA}$, 分布很不均匀; 在半 IPN-I 中(图 3b), PMMA 相尺寸变小, 均匀性增加; 在全 IPN 中(图 3c,d), 不仅 PMMA 相进一步变小, 而且相分布也很均匀。PMMA 的交联剂用量为 1% 时(图 3c), PMMA 相区大小约为 $2000 \text{ \AA}$, 2% 时(图 3d), 仅在 $1000 \text{ \AA}$ 左右, 并且在 PMMA 相区周

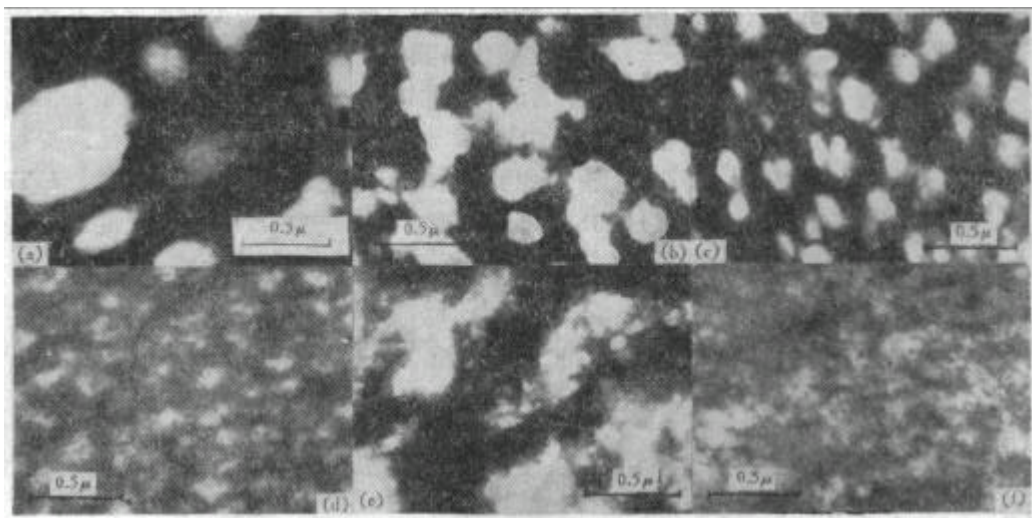


图 3 不同交联程度 PU(HTBN)/PMMA 体系样品的 TEM 照片

a. 接枝共聚物; b. 半 IPN-I; c. 全 IPN, PU(HTBN)/PMMA = 50.5/49.5, NCO/OH = 1.0, DEGDMA (PMMA 的交联剂)用量为 MMA 的 1%; d. 全 IPN, PU(HTBN)/PMMA = 50.5/49.5, NCO/OH = 1.0, DEGDMA = 2%; e. 全 IPN, PU(HTBN)/PMMA = 66.3/33.7, DEGDMA/MMA = 1/100, NCO/OH = 0.8; f. 全 IPN, NCO/OH = 1.1, PU (HTBN)/PMMA = 66.3/33.7, DEGDMA/MMA = 1/100, 并加有与 HTBN 等当量之 TMP (不加 TMP 时, PU(HTBN) 亦为交联网络)

围出现了许多模糊不清的结构,连续性增加。改变 PU(HTBN) 的交联程度,也得到类似结果。交联程度很低时(图 3e),样品接近于半 IPN-II, PMMA 相区较大,而交联程度较高时(图 3f),样品在照片上呈现出两相连续性都比较大的形态。从 d 和 f 中不仅可看到相界区大大增加,而且在两个相中都出现大量的,另一组分的微小相区,这与接枝共聚物(a)和半 IPN(b)很不相同。

按热力学公式: $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, 只有当 ΔG_m 小于或等于零时,两个组分才能自发地混合。一个多组分混合体系在聚合前后,由于 ΔS_m 的变化,组分间的相容性要有很大改变。HTBN/PMMA 接枝共聚物的相分离较大,无疑是相容性不好的缘故。在 IPN 中,两个各自连续的聚合物网络互相穿插,限制了在聚合过程中组分之间的相分离。这就是所谓的“强迫互容”作用。显然,适当地提高交联程度,这种作用可得到加强,而半 IPN 的“强迫互容”性则较小。

Frish 认为,在不相容体系中,互穿主要发生在两相的界面^[27],此点在我们的实验结果中(图 3d)也得到很好的证明。Donatelli^[28]研究了以分步法合成的 SBR/PS 体系,发现只是组分 I 的交联程度对组分 II 的相区大小有较大影响。而在我们实验中,无论增加哪一个组分的交联程度,都显著改变样品的互穿程度,这一点可从图 3 看出。

交联程度对动态力学性能的影响与形态观察的结果完全一致,但不十分显著(结果从略)。文献中也有类似报道^[28]。“强迫互容”来自网络间的互穿,对不相容体系在生成较完善的网络之前,已有相分离发生,故主要形成超分子水平的互穿。 T_g 转变是分子链段运动的反映,因而影响程度较小。

T_g 升高的原因

一些样品出现了 T_g 高于 PMMA 均聚物 T_g 的现象(图 1)。类似现象在文献中也不乏其例^[19,20],究其原因,各说不一。对本实验体系我们发现,凡 T_g 升高的样品,都含有丁二烯聚合后留下的双键。为了进一步确认双键的影响,并且由于乙烯基(1,2 加成产物)上的双键比较活泼,特别制备了 1,2 加成结构含量不同的 PB/PMMA 样品。实验结果证明,随着乙烯基含量的增加, T_g 升高的幅度和样品的交联程度均线性增加。HTBN 中约含有 16% 的乙烯基,在 PU(HTBN)/PMMA 体系中,一些 HTBN 分子的部分乙烯基成了交联剂,使得 PMMA 交联程度显著提高,因而导致了 T_g 的升高。

致谢 本工作用的 HTBN 由杨展合成,TEM 照片系金桂萍摄制,谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Sperling, L. H., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **1977**, 12, 141.
- [2] 箕浦有二, 高分子, **1978**, 27, 189.
- [3] Millar, J. B., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 263, 1311.
- [4] Sperling, L. H., Friedman, D. W., *J. Polymer Sci.*, **1969**, A-2, 7, 425.
- [5] Frisch, H. L., Frisch, K. C., *J. Polymer Sci.*, B, **1969**, 7, 775.
- [6] 柴山恭一, 高分子化工, **1967**, 24, 1.
- [7] Липатов, Ю. С., и др., Високомолек. соед., **1976**, A18, 1025.
- [8] Meyer, G. C., Mehrenberger, P. Y., *Eur. Polym. J.*, **1977**, 13, 383.
- [9] Allen G., Bowden, M. J., *Polymer*, **1973**, 14, 597; 604.
- [10] Kim, S. C., Klempner, D., Frisch, K. C., *Polym. Eng. Sci.*, **1975**, 15, 339.
- [11] Frisch, H. L., Klempner, D., *Adv. Macromol. Chem.*, **1970**, 2, 149.
- [12] Sperling, L. H., *Int. J. Polym. Mater.*, **1972**, 1, 331.
- [13] Шилов, В. В., и др., Високомолек. соед., **1978**, A20, 62.
- [14] Kato, K., *J. Polymer Sci.*, B, **1966**, 4, 35.
- [15] Davie, W. E. A., *J. Phys. Appl. Phys.*, **1971**, 4, 1176; 1325.
- [16] Kerner, E. H., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **1956**, 69B, 808.
- [17] Frisch, H. L., Frisch, K. C., Klempner, D., "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", Academic, New York, **1977**, p. 205.
- [18] Donatelli, A. A., Thomas, D. A., Sperling, L. H., "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Plenum, New York, **1974**, p. 375.
- [19] Touhsaent, R. E., Thomas, D. A., Sperling, L. H., "Toughness and Brittleness of Plastics", Wash, **1976**, p. 206.
- [20] Manabe, S., Murakami, R., Takayanagi, M., *Int. J. Polym. Mater.*, **1971**, 47, 1.

TRANSITION BEHAVIOR AND MORPHOLOGY OF PU(HTBN)/PMMA IPN's:

I. EFFECTS OF COMPOSITION AND DEGREE OF CROSSLINKAGE

Li Binyao, Zhang Donghua, Peng Xinsheng, and Qian Baogong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

PU(HTBN)/PMMA interpenetrating polymer networks (IPN'S) were synthesized by simultaneous polymerization, and were investigated by dynamic mechanical spectroscopy and transmission electron microscopy. Theoretical calculation by Davie's equation and experimental results showed that there are two continuous phases which separate from each other, and two glass transition temperatures (T_{g1} , T_{g2}) corresponding to the components in the polymer networks. Owing to the "forced compatibility" produced by interpenetration, the phase domains are much finer in full-IPN's (1000—2000 Å) than in grafts (3000—6000 Å) and semi-IPN's (about 3000 Å), and become more smaller and uniform with the increase of phase continuity by appropriate crosslinkage. The reaction between some HTBN molecules and MMA bring about the increase of T_{g1} .