

聚醋酸乙烯酯/聚丙烯酸甲酯互穿网络聚合物的研究

1. 聚合条件对体系相容性的影响*

毕喜平 张东华 李滨耀

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用分步法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), PVAc和PMA的交联剂分别是丁二酸二烯丙酯(DAS), 和二乙烯基苯(DVB)。当DAS用量较小时, VAc聚合时的接枝反应较明显, PVAc网络的交联密度高于化学当量的计算值。动态力学的实验结果表明, 丙烯酸甲酯的聚合温度和聚合过程中的溶胶-凝胶转变对PVAc/PMA-IPN体系的相容性有很大影响。

关键词 互穿网络聚合物、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸甲酯、相容性、相分离

互穿网络聚合物(IPN)的形态对其性能有重要影响。Park等认为影响IPN形态的主要因素是^[1]: 1. 组分间的相容性; 2. 交联反应速率和网络形成方式; 3. 交联密度; 4. 组成; 5. 凝胶点的反应程度等。其中相容性是最基本的因素。

醋酸乙烯酯(VAc)和丙烯酸甲酯(MA)是同分异构体。PVAc/PMA共混物的研究证明, 这两个组分相互作用参数(χ)很小, 而且与组成、温度等条件有关。用DSC测试, 共混物是相容体系(一个 T_g)^[2], 而用扭辫方法则得到不相容的结论(两个 T_g)^[3]。

即使在相容的IPN体系, 也有一定尺寸的相区存在。如在聚苯乙烯/聚苯乙烯(PS/PS)-IPN中, 就可观察到小于100 Å的相区, Siegfried等认为, 这可能是网络的不均一性所致^[4]。

我们用分步法合成了PVAc/PMA-IPN, 研究了聚合温度、引发剂用量和交联程度等因素对体系相容性的影响; 研究了该体系的溶胀行为和橡胶态模量, 观察到网络间存在着明显的互穿缠结; 并研究了体系形态结构的稳定性等。

实 验 部 分

1. 原料及合成

(1) 所用原料及处理方法等列于表1。

(2) DAS的合成

* 1987年8月31日收到; 国家自然科学基金资助课题。

表 1 合成 PVAc/PMA-IPN 的主要原料

试剂名称	用途	规格	生产厂	处理方法
醋酸乙烯酯 (VAc)	单体	化学试剂	上海化学试剂厂	减压蒸馏
丙烯酸甲酯 (MA)	单体	化学试剂	上海化学试剂厂	减压蒸馏
偶氮二异丁腈 (AIBN)	引发剂	化学试剂	上海化学试剂厂	—
丁二酸二烯丙酯 (DAS)	交联剂	化学试剂	上海化学试剂厂	减压蒸馏
二乙烯基苯 (DVB)	交联剂	—	实验室合成	减压蒸馏

因 VAc 难于同 DVB 或二丙烯酸酯等共聚成交联网络, 故合成 DAS 做为 VAc 的交联剂. 在苯中用甲苯磺酸和铜屑催化等当量的丁二酸酐和烯丙醇反应, 油浴温度为 90—100℃. 反应结束后, 减压蒸馏除苯, 用 NaOH 水溶液和蒸馏水分别洗涤三次, 再减压蒸馏取 1.0mmHg, 106—110℃ 的馏分.

(3) PVAc、PMA 和 IPN 样品的合成

将 VAc、DAC 和 AIBN 按比例配成溶液, 注入干净的聚四氟乙烯模具, 密封后放入烘箱聚合. 在 50℃ 反应 36 小时, 80℃ 12 小时. 然后在真空烘箱中将聚合物干燥至恒重.

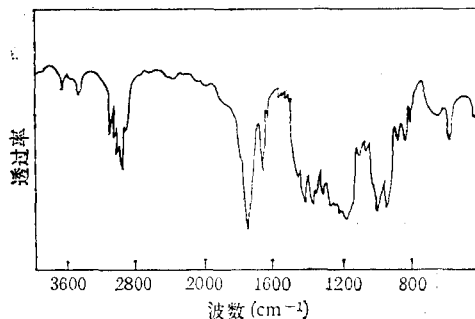


图 1 丁二酸二烯丙酯 (DAS) 的红外光谱图

PMA 的聚合步骤与 PVAc 相同. 反应温度和时间是 60℃, 48 小时(或 80℃, 36 小时), 再在 100℃ 反应 6 小时.

把聚合好的 PVAc 片先在 MA 气氛中软化, 再放入配好的 MA 溶液中溶胀, 用不同的溶胀时间控制组成. 然后把溶胀后的片子放入模具, 密封后在 0℃ 放置 4 小时, 使其溶胀均匀. 再放进烘箱使 MA 聚合. 反应条件与 PMA 均聚物相同. 样品干燥恒重后, 计算组成. 部分 IPN 样品的数据列于表 2.

2. 交联点间分子量 $\bar{M}_c$ 和动态力学性能测试

用称重法测定均聚物网络在丙酮中的平衡溶胀度 λ , 将结果代入 Flory-Rehner 方程^[5], 求得 $\bar{M}_c$:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 + \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2\bar{M}_c} \left(1 - 2\frac{\bar{M}_c}{\bar{M}} \right) \left(\phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right) \right] \quad (1)$$

μ_1^0 和 μ_1 分别是纯溶剂和溶剂在样品中的化学势, $\phi_2 = 1/\lambda$, 是溶胀后聚合物的体积

表 2 部分 IPN 样品的数据

样品系列	组成 PVAc/PMA	$\bar{M}_{c,1} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_{c,11} \times 10^{-4}$	聚合温度 (℃)	引发剂用量 (%wt)
IPN-1-10I	17.1/82.9	1.50	1.05	60	变用量
IPN-1-10J	变组成	1.50	1.05	60	0.12
IPN-1-10K	变组成	1.50	1.05	80	0.12

分数, $\bar{V}_1$ 是溶剂的克分子体积, $\bar{V}_2$ 是聚合物的比容, $\bar{M}$ 是聚合物分子量. 计算时假定 $\bar{M} \rightarrow \infty$, 体积具有加和性. IPN 中两组分的 $\bar{M}_c$ 取相同条件的均聚物单网络的 $\bar{M}_c$ 值. 这对于减少来自单网络的其它效应(如物理交联等)是有益的^[6].

$\bar{M}_c$ 的化学当量计算值从下式计算:

$$\bar{M}_c = W_{\text{单}} \cdot M_{\text{交}} / 2 \cdot W_{\text{交}} \cdot P_{\text{交}} \quad (2)$$

$W_{\text{单}}$ 和 $W_{\text{交}}$ 分别是单体和交联剂的重量, $M_{\text{交}}$ 和 $P_{\text{交}}$ 是交联剂的分子量和纯度.

动态力学性能用 DDV-II-EA 型全自动粘弹谱仪测试. 测试温度范围为 $-20-80^\circ\text{C}$, 频率 3.5Hz, 升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$.

结 果 与 讨 论

1. VAc 聚合时的接枝反应和网络交联密度

VAc 聚合时, 其自由基对聚合物的接枝反应常数较大 ($C_{\text{PVAc}}^{\text{VAc}} = 2.5 \times 10^{-4}$, $C_{\text{PMA}}^{\text{VAc}} = 7.1 \times 10^{-4}$)^[7]. 因而用 PVAc 作第一组分, 以减少网络之间的反应. 图 2 中数据说明,

当 PVAc 的交联剂用量很小时, 接枝反应对提高交联密度有较大贡献. 而在 PMA 网络中, 由于反应的不完全或不均匀, $\bar{M}_c$ 实测值均稍高于计算值, 而看不到接枝反应的影响.

同时, DAS 中烯丙基的活泼 H 在聚合时很容易发生链转移反应^[10], 而其自由基的活性低, 主要与其它自由基偶合终止. 所以在 PVAc 网络中有相当部分的交联键是 C—C 键, 而不是通过酯键相连, PVAc/PMA-IPN 的醇解实验证明了这一点^[8].

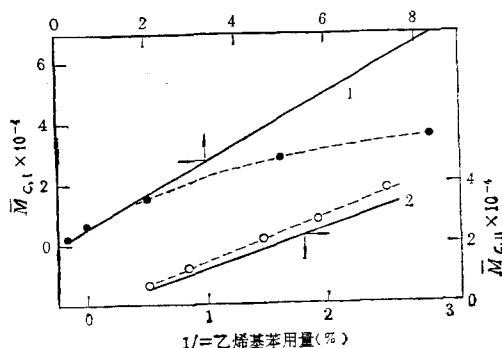


图2 交联点间分子量实测值与化学当量计算值的比较
1和2是计算值;—●—PVAc实测值,—○—PMA实测值

2. MA 聚合温度的影响

在 MA 聚合前, PVAc/MA 是均相体系, PVAc/PMA-IPN 的分相过程必然与 MA 的聚合同时进行. 对确定的分步法 IPN 体系, 主要的影响因素有: (1) 动力学条件, 如聚合温度、引发剂用量等; (2) 与聚合物 I/聚合物 II/单体三元体系相图有关的参数, 如温度和组成等; (3) 两个网络的交联密度.

在 PVAc/PMA-IPN 体系中, 提高交联密度, 可以明显增加两组分的相容性, 两个 T_g 逐渐接近, 最后只出现一个 T_g ^[9]. MA 的聚合温度和组成的影响可从图 3、4 中看出. 80°C 聚合, 所有组成的样品均只有一个玻璃化转变, 而在 60°C 聚合, 仅有组成为 17.3/82.7 时出现一个 T_g , 其它样品则有两个 T_g . 升高聚合温度, 一方面可以增加体系的化学相容性^[2], 另一方面, 从 60°C 升到 80°C , 聚合反应速度大约可增加四倍^[11], PMA 网络的生成速度加快, 也会限制相分离的程度^[1].

3. 引发剂用量的影响

根据以上分析, 增加引发剂的用量, 也应有利于得到均相的 IPN. 因 AIBN 用量每

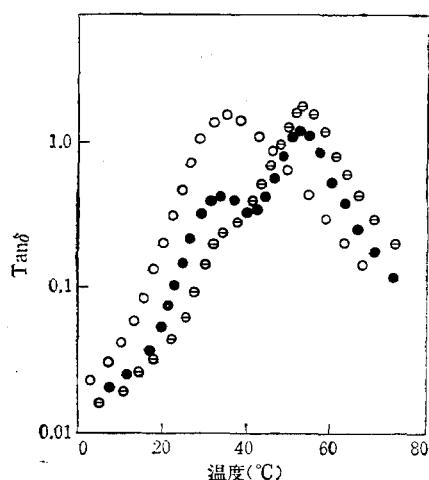


图3 J系列 IPN 力学损耗正切温度谱
聚合温度: 60°C; PVAc/PMA组成: —○— 0/100/
82.7; —●— 30.3/69.7; —◐— 65.2/34.8.

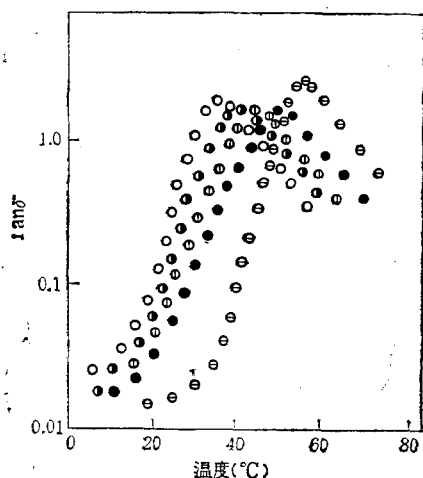


图4 K系列 IPN 的力学损耗正切温度谱
聚合温度: 80°C; PVAc/PMA组成: —○— 0/100;
—◐— 17.2/82.8; —●— 38.2/61.8; —●— 63.0/
37.0; —◐— 100/0.

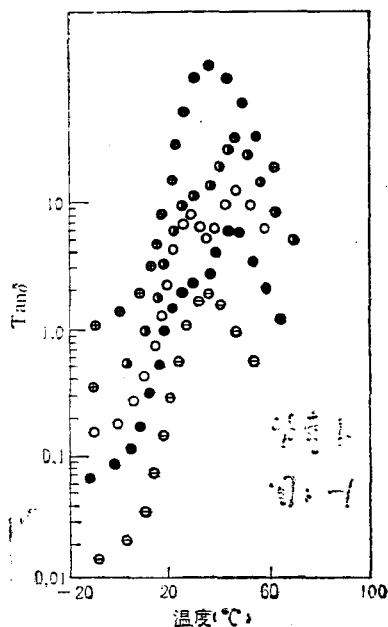


图5 I系列 IPN 的动态力学谱
聚合温度: 60°C, AIBN 用量 (%wt) 同图4.

增加 10 倍, 聚合速度约是原来的 3 倍。但实验结果表明, 当 AIBN 用量较低时 (0.11%), 样品只有一个 T_g ; 而在一定范围内 (0.25—1.6%), AIBN 的增加, 却导致了体系的分相分离, 出现两个 T_g ; 高出此范围, 样品又只出现一个 T_g (图 5)。

这个现象可用交联聚合时的溶胶—凝胶转变理论解释^[22]。自由基共聚合交联时, 体系首先出现均匀分布的微胶束, 而后它们相互连接, 同时体积收缩排出溶剂 (或单体), 最

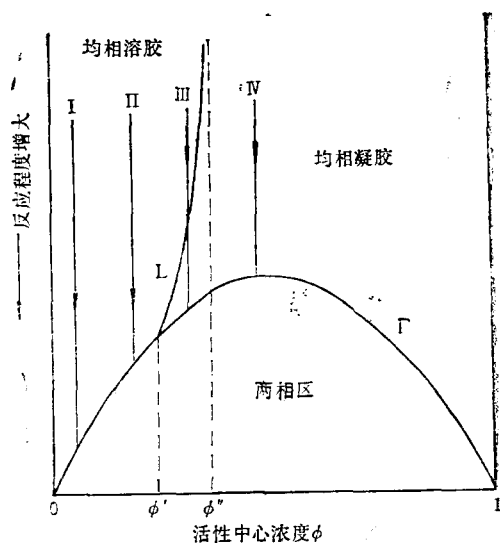


图6 在溶液中生成网络的溶胶-凝胶相图

后生成完善网络。在 AIBN 用量为 0.11% 时,微胶束(活性中心)数目较少,反应按图 6 中路线 I 进行,当达到分相区时,反应程度已很高,此时 IPN 的特殊结构使分相不再发生;当 AIBN 用量 $\geq 2.0\%$ 时,微胶束浓度 $> \phi'$, 反应按 III 或 IV 进行,到达相变线时,虽转化率尚不高,但已形成均匀的凝胶,而限制了相分离的进行;只有按路线 II 进行反应的体系,在到达两相区时不但转化率不高,而且也未形成较完善的网络,所以有可能发生相分离而出现两个 T_g 。在一般的 IPN 体系中,相分离的主要原因是相容性不好,但对 PS/PS 和 PVAc/PMA 等 IPN 体系,溶胶-凝胶转变对相分离有重要的影响。

致谢 本工作得到中科院基金 R850713 的部分资助。

参 考 文 献

- [1] Park, I. H., Lee, J. H. and Kim, S. C., *Polym. Bull.*, 1983, 10, 126.
- [2] Arun, K. N., Mandal, B. M. and Bhattacharyya, S. N., *Macromolecules*, 1985, 18, 1454.
- [3] Hughes, L. J. and Brown, G. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, 5, 580.
- [4] Siegfried, D. L., Manson, J. A. and Sperling, L. H., *J. Polym. Sci. Phys. Eds.*, 1978, 16, 583.
- [5] Flory, P. J. and Rehner, J., *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 512.
- [6] Siegfried, D. L., Thomas, D. A. and Sperling, L. H., *Macromolecules*, 1979, 12(4), 586.
- [7] "Polymer Handbook", Brandrup, J. and Immergut, E. H., Eds., John Wiley & Sons, New York, Sydney. Toronto, 1975.
- [8] 毕喜平、李滨耀、张东华,应用化学 1988,5(6),39.
- [9] 毕喜平、李滨耀、张东华,应用化学 1988,5(5),53.
- [10] [苏] C. H. 乌沙科夫,聚乙烯醇及其衍生物,第二册,中国工业出版社,1965.
- [11] 林尚安、陆耘、梁兆熙,高分子化学,科学出版社,1982.
- [12] Boots, H. M. J., Kloosterboer, T. G., Van de Hei, G. M. M. and Pandey, R. B., *Brit. Polym. J.*, 1985, 17, 219.

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

1, Condition of Synthesis and Compatibility

BI Xiping, ZHANG Donghua and LI Binyao*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Sequential poly (vinyl acetate)/poly (methyl acrylate) interpenetrating polymer networks (PVAc/PMA-IPNs) were synthesized. The crosslinking agent of PVAc and PMA is diallyl succinate (DAS) and divinylbenzene (DVB), respectively. When the percentage of DAS added is small, grafting reaction contributes crosslink level of PVAc obviously. Dynamic mechanical results shows that the important influence on phase separation in PVAc/PMA-IPNs, is from the temperature of synthesis and sol-gel transition during the process of IPNs' preparation.

Key words Interpenetrating polymer networks, Polyvinyl acetate, Polymethyl acrylate, Compatibility, Phase separation