

蓖麻油型聚氨酯 IPN 的结构与性能研究*

余学海 陈庆民 耿奎士** 严锦强*** 王源身****

(南京大学化学系,南京)

摘 要

本文用蓖麻油,甲苯二异氰酸酯和甲基丙烯酸 β -羟乙酯组成的加聚型网络(I)和蓖麻油,甲苯二异氰酸酯和聚丙二醇组成的缩聚型聚氨酯(II),以同步法形成了一组新型的 IPN. 用动态力学法和固体核磁共振法研究了它们的结构和性能,形成 IPN 后,力学数据显示出机械强度的提高,动态力学损耗谱上表现出 $\tan\delta$ 的增宽,固体核磁共振谱计算的结果是界面层的比例增高,但界面层比例并不随配比的改变而变化,它揭示出此 IPN 可能具有壳核结构.

关键词 聚合物互穿网络;蓖麻油;聚氨酯;固体核磁共振;动态力学分析

互穿网络(IPN)结构能促进两相之间的强迫相容性已为众所周知,今设计一种既具有结构相容性又具有强迫相容性的 IPN,将显示出一些特殊的性质. 本文选择由蓖麻油(CAS),甲苯二异氰酸酯(TDI)和甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA)组成的加聚型网络(网络 I)和蓖麻油,甲苯二异氰酸酯和聚丙二醇(PPG)组成的缩聚型聚氨酯(网络 II),以同步法形成了一组新型的 IPN. 对以蓖麻油为原料形成的 IPN, N. Devia 等^[1-3]作了较多的研究,然而他们所选择的原料都是能获得相分离好的材料,在动态力学损耗谱上能出现两个 Tg. 本文所合成的样品在动态力学损耗谱上显示出了一个很宽的峰. 用宽谱线脉冲固体 NMR 法,分解 ^1H 的自由感应衰减信号,计算出了硬组份,软组份和中间区的质子之比,与动态力学谱作了比较,着重探讨了中间区的性质形态与作用.

实 验 部 分

1. 样品的合成

(1) 原料: 蓖麻油为广东石岐化工厂产品,进行无水处理. 甲基丙烯酸 β -羟乙酯为西德产品,分析纯试剂. 甲苯二异氰酸酯为烟台合成革厂产品,其中 2,4-:2,6- = 80:20. 聚丙二醇为西德产品, $\bar{M}_n = 1025$. 安息香为分析纯.

(2) IPN的合成: 首先将 TDI 与 HEMA 按1:1(摩尔比)混合搅拌均匀,温度控制在 40℃,反应 40 分钟,反应产物与蓖麻油按 3:1 在辛酸亚锡催化下反应得网络 I 预聚体^[4]. 将网络 I 与网络 II(按所需的配比)混合,加入光敏剂安息香 2 滴,搅拌均匀后,倒入模盘内,经真空抽气后,覆以涤纶薄膜,置于紫外光灯下照射 15—20 分钟. 在真空烘箱

* 1987 年 3 月 7 日收到;

** 河北师范大学化学系; *** 南京 898 厂; **** 华东师范大学波谱组

中 60℃ 保持 4 小时以上,放入干燥器中待用。样品的配比与编号见表 1。

2. 动态力学试验

动态力学损耗谱由日本 DDV-II-EA 型全自动动态粘弹谱仪测试,测量温度为 -50—150℃,频率为 110 周,升温速度 2℃/分。

抗张强度由电子万能拉力机测量,测量温度为 15℃,拉伸速度为 5 厘米/分。

3. 核磁共振实验

仪器为西德 Bruker 公司 MSL-300 NMR 谱仪。测量温度为 20℃;用固体宽带探头,采用自旋回波 (quadecho) 脉冲序列 (90°- τ -90°- τ -采样),此脉冲序列避免了谱仪的死时间,能获得完整的 ^1H FID 信号。

结 果 和 讨 论

1. IPN 的形成

表 1 中的所有样品均为良好透明材料,用甲乙酮萃取表明凝胶量均在 98% 以上。图 1 和图 2 是两组 IPN 的 $\tan\delta \sim T$ 的曲线,从图中看出,所测试样都表现出比较宽的峰,它不同于聚合物的共混物和嵌段共聚物。在抗张强度上 IPN 显示出优于网络 I 和网络 II 的性能。这些结果都说明,我们得到了相容性良好的 IPN。

表 1 样品的配比和机械性能

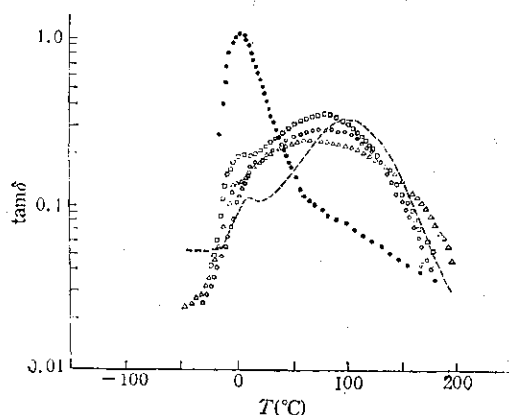
样品号	网络 I/网络 II (wt%)	网络 II 配比(摩尔比) (CAS:TDI:PPG)	抗张强度 (10^{-3}N/m^2)	断裂伸长率 (%)
IPN-0-1	100/0	-	127.5	25.0
IPN-0-2	0/100	0.3:1.2:0.7	20.3	116.5
IPN-1-1	80/20	0.3:1.2:0.7	140.1	25.7
IPN-1-2	80/20	0.5:1.2:0.5	153.3	25.7
IPN-1-3	80/20	0.6:1.2:0.3	179.3	5.0
IPN-2-1	50/50	0.3:1.2:0.7	105.7	45.5
IPN-2-2	50/50	0.5:1.2:0.5	76.2	40.3
IPN-2-3	50/50	0.6:1.2:0.3	51.9	39.0

2. IPN 的配比对性能的影响

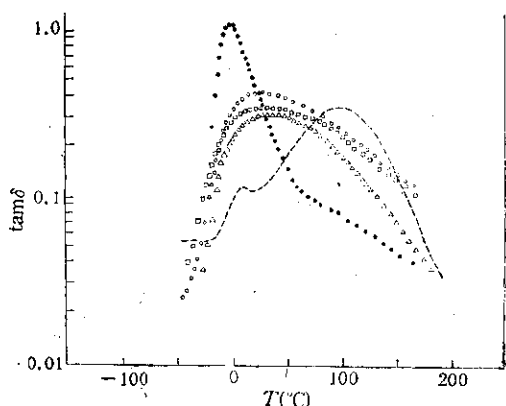
由图 1 和图 2 可以看到,网络 I 具有两个 T_g 转变,在 -1℃ 附近的是蓖麻油聚氨酯的 T_g 峰,在 87℃ 附近的是 HEMA 的 T_g 峰。网络 II 只有一个 T_g 转变 (-1℃ 附近),这是整个网络 II 的贡献,蓖麻油型聚氨酯与聚丙二醇能成为均匀的一相,它们的 T_g 转变在相近的温度。当网络 I 与网络 II 形成 IPN 后, $\tan\delta \sim T$ 图都显示出 $\tan\delta$ 的增宽,即在 100 多度温度范围 $\tan\delta$ 有比较高的值。

当配比为 80/20 时, $\tan\delta \sim T$ 的曲线在 -1℃ 附近出现一个小拐点,当配比为 50/50 时,拐点消失,其原因是配比 50/50 时,两网络互穿后,互相牵制的程度大,没有显示各自的 T_g ,而使 $\tan\delta$ 为一宽峰;在 80/20 的同一系列中,网络 II 的配比不同,在 -1℃ 附近的小拐点随交联程度的变大而明显,这可能是交联程度小时,网络 II 可以较好地渗透到网络 I 中去,而随交联度的增大,渗透能力减小,出现小拐点。

在同一组配比中,改变网络 II 的配比同样会影响材料的性能,在 IPN-1 系列中,抗

图1 试样的 $\tan\delta$ - T 曲线

---- IPN-0-1 ... IPN-0-2
 ○○○ IPN-1-1 △△△ IPN-1-2
 □□□ IPN-1-3

图2 试样的 $\tan\delta$ - T 曲线

---- IPN-0-1 ... IPN-0-2
 △△△ IPN-2-1 □□□ IPN-2-2
 ○○○ IPN-2-3

张强度与力学阻尼均优于网络 I 和网络 II, 随着网络 II 配比的改变, 增加交联度使抗张强度明显增加, 但 IPN-1-3 则刚性太强, 致断伸长降低。在 IPN-2 系列中, 增加 PPG 的量使抗张强度增加。在动态力学性能上两者都因网络 II 的引入而使阻尼峰向低温方向扩展或移动, 扩展或移动的程度有些不同。

3. 宽线脉冲 $^1\text{H-NMR}$ 的分析

高聚物固体宽谱线 $^1\text{H-NMR}$ 的自由感应衰减 (FID) 信号, 是时域谱。对刚性材料, 为符合高斯函数的快衰减信号,

$$M(t) = M_0 \exp(-t^2 M_2 / 2) \quad (1)$$

式中 M_2 为 $M(t)$ 的二次矩。试样中衰减符合高斯函数的组份称之为硬组份, 即在室温为玻璃态的组份。对粘性液体, 为符合劳伦兹函数的慢衰减信号,

$$M(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (2)$$

式中 T_2 为自旋—自旋弛豫时间。试样中衰减符合劳伦兹函数的组份为软组份。多相高聚物还存在着界面区, 这部分的运动形式接近于 1 式或 2 式。Nierzwicki^[5] 对聚氨酯弹性体作过研究, 得到硬段、软段和界面相的定量数据。Assink^[6,7] 用此方法和自旋扩散法对聚氨酯的结构形态作了较深入研究。作者用固态 NMR 弛豫研究了离子型聚氨酯与 IPN 的相态^[8,9]。对多相高聚物或结晶性高聚物, 常常用一个高斯两个劳伦兹^[10]或两个高斯一个劳伦兹^[4]函数来拟合。本文所获得的 FID 数据用两个高斯一个劳伦兹函数拟合与实验符合较好, 如图 3 所示, 表 2 列出了拟合结果。表中结果是 IPN 各相中 ^1H 数目的百分数。

网络 I 有两个 T_g 转变, 具两相结构, 存在着界面层。当网络 I 与网络 II 形成 IPN 后, 由于强迫相容性的作用, 会使相分离的能力减弱, 即在动态力学损耗谱上表现出一个很宽的峰, 从表 2 结果看出, 网络 I 主要为硬组份, 网络 II 全部为软组份, 形成 IPN 后, 界面层比例增加, 但改变配比, 界面层百分比基本恒定, 这一结果意味着虽然同步法聚合,

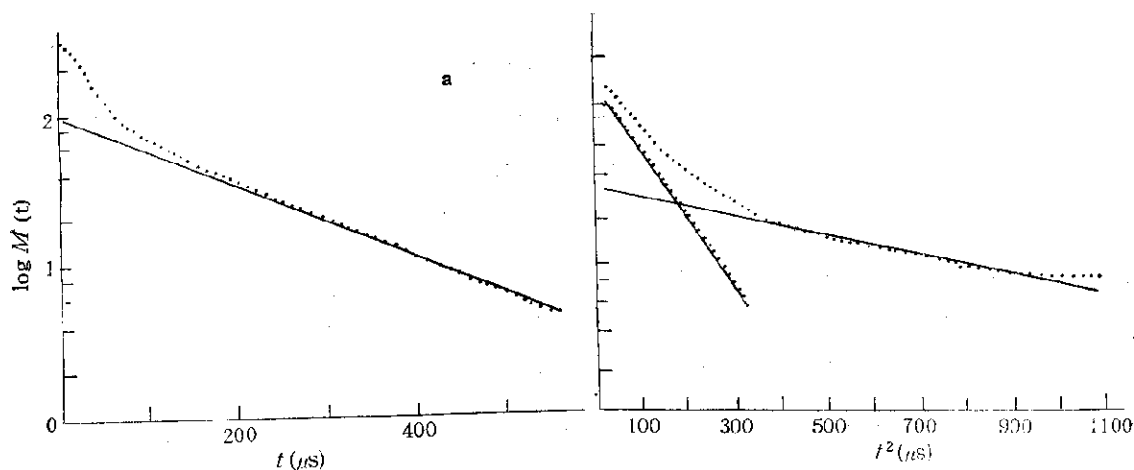


图3 实验获得的 FID 与 (1) 式 (2) 式拟合的结果虚线为实验点;实线为拟合线

a. 劳伦兹型 b. 高斯型

表 2 ^1H NMR 结果

样品序号	^1H 的百分含量			M_{2H}^{-1} (μs^{-2})	M_{2I}^{-1} (μs^{-2})	T_{2r} (μs)
	硬组份	界面相	软组份			
IPN-0-1	86.5	8.0	5.5	154	1315	86
IPN-0-2			100			
IPN-1-1	55.0	13.1	31.8	151	727	75
IPN-1-2	51.6	17.0	31.3	135	600	84
IPN-1-3	47.5	18.1	34.2	121	589	79
IPN-2-1	26.7	16.2	57.0	120	426	74
IPN-2-2	23.6	19.1	57.2	105	413	80
IPN-2-3	32.5	17.7	49.6	127	716	100

但聚合速度并不相同。网络 I 为加聚型,网络 II 为缩聚型,同步法聚合,如果两者的聚合速度相近,则应生成广泛互穿且应具有较大的界面层,改变网络 I 和网络 II 的配比,界面层应有明显的变化。如果两者聚合速度一个快一个慢,例如本文的聚合过程,先光照再恒温数小时,使网络 I 交联速度快,它一经交联,网络 II 的预聚体渗入更为困难,故界面层并不很大,我们认为本文的 IPN 可能具有壳核结构。在 IPN-2 系列中,两网络配比为 50/50,它的界面层比例与 80/20 的基本相同,这也说明过多的网络 II 并不能充分地互穿到网络 I 中去,这是生成壳核结构的一个证明,还需其他方法的验证。

参 考 文 献

- [1] Devia, N., Manson, J. A. and Sperling, L. H. et al., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 869.
- [2] Devia, N., Manson, J. A. and Sperling, L. H., *Ibid.*, 1979, 19, 878.
- [3] Devia, N., Manson, J. A. and Sperling, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 24, 569.
- [4] 耿奎士、陈庆民、顾民、余学海,高等学校化学学报,1987,8,1044.

- [5] Nierzwicki, W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 1203
[6] Assink, R. A., *Macromolecules*, 1978, 11, 1233.
[7] Assink, R. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 59.
[8] Wang yuanshen and Guo Minming, *Polymer Communications (English)* 1986, 1, 172.
[9] Wang Yuanshen, Wu Xiaoling and Wang Dongsheng et al., "Composite Interfaces Proceedings of ICCI", 1986.
[10] Ito, M., Sprizawa, H. and Tanaka, K. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 2299.

INVESTIGATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORK BASED ON CASTOR OIL-POLYURETRANES

YU Xuehai, CHEN Qiming, GENG Kuishi, YAN Jinqiang and WANG Yuanshen

(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

A new series of interpenetrating polymer network based on castor oil, toluene diisocyanate and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) (Network I) and castor oil, TDI and polypropylene glycol (PPG) (Network II) was prepared. Their structure and properties were studied by solid NMR and dynamic mechanical analysis. Mechanical and dynamic mechanical measurements show that the tensile properties increase and $\tan \delta$ peaks broaden. Solid NMR results indicate that the interface ratio increase but it does not vary with relative amount of network I and network II which reveals that the samples might exhibit a core-shell structure.

Key words Interpenetrating polymer network, Castor oil, Polyurethane, Solid NMR, Dynamic mechanical analysis