

蓖麻油聚氨酯和乙烯类聚合物互穿网络材料的生成特点及其动态力学性能*

谭培文 谢洪泉

(湖北省化学研究所, 武汉)

摘 要

研究蓖麻油聚氨酯/取代乙烯共聚物的互穿网络物(IPN)的生成特点指出, 其中取代乙烯游离基共聚的氧化还原引发剂组份-过氧化苯甲酰或二甲基苯胺都能加速聚氨酯网络(Pu)的生成。反应温度在30℃以上蓖麻油也能参与游离基共聚。蓖麻油不仅与TDI反应生成Pu网络, 而且也有小部分参与取代乙烯共聚物长枝链的形成。Pu网络的形成较长枝链的生成为快。生成Pu网络时所放出的热促进取代乙烯与少量蓖麻油的双键共聚, 最后生成的IPN不溶于甲苯。这表明生成的是接枝的半IPN, 而不是单纯的半IPN。动态力学研究指出, 包含聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯的这种IPN呈现二个 T_g , 而只包含聚丙烯腈的仅一个 T_g , 说明后一IPN中相容性较好, 有较多的分子混合。随着聚氨酯与聚取代乙烯的比例减少, 二个 T_g 间的差距减少, 而较高温度的 T_g 随取代乙烯共聚物中丙烯腈含量增加而变小。

关键词 蓖麻油、聚氨酯、取代乙烯共聚物的接枝、互穿网络聚合物、接枝型半互穿网络、动态力学性能

互穿网络聚合物(IPN)是两种聚合物以一种或二种网络形式密切交叉的多相聚合物(其中含一种网络的称为半IPN), 它能呈现较单一网络更好的性能。近年来这方面的研究发展很快^[1,2], Sperling、Frisch、Hourston 和 Djomo 等曾分别对聚氨酯(Pu)/环氧树脂^[3,4]、聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯^[5-7]、聚氨酯/聚苯乙烯^[8]等IPN的合成、形态和力学性能等进行研究。Sperling 等^[9,10]还研究过蓖麻油作为一种组分在加热下同步生成蓖麻油聚氨酯/苯乙烯及二乙烯基苯共聚物的IPN。最近 Patel 等^[11]报道了蓖麻油与二元酸合成的聚酯与丙烯酰胺用过氧化苯甲酰引发共聚, 生成不溶的IPN。几年前我们曾报道过在室温下同步合成蓖麻油聚氨酯/取代乙烯共聚物组成的IPN的条件及其产物的性能^[12]。本文则对此IPN中网络生成的特点进行了考察。为达到此目的, 我们分别研究了在生成IPN的各别组分存在下Pu网络和取代乙烯共聚物各自生成的情况, 研究了蓖麻油是否参与取代乙烯共聚, 还比较了氢转移聚合及游离基聚合的速度。此外, 我们还对此类IPN的动态力学性能进行了研究, 了解其组成与相分离的关系。

* 1985年11月21日收到。

实 验 部 分

1. 原料

蓖麻油系化学纯试剂, 加少量甲苯在减压下共沸脱水。取代乙烯有苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 或丙烯腈 (AN), 均为化学纯, 经减压蒸馏除去阻聚剂。2, 4-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 及过氧化苯甲酰 (BPO), 均为实验室试剂, 后者放置在干燥器中干燥。二甲基苯胺 (DMA) 系化学纯, 用 4A 分子筛浸泡过夜除去水分。二丁基二月桂酸锡 (有机锡), 系邻苯二甲酸二丁酯溶液, 其中含有机锡 20%, 也是化学纯。

2. 聚合

将蓖麻油与 TDI 混合, 使 NCO/OH 的比值为 2.1, 得到预聚物, 再加入蓖麻油使 NCO/OH 的比值接近 1:1, 同时加入取代乙烯及有机锡, 搅拌均匀后加入氧化还原引发剂 BPO 和 DMA, 搅拌 10 分钟后减压抽去气泡, 倒入聚四氟乙烯模子中, 进一步反应生成状如橡皮或增韧塑料的互穿网络物。后者与聚四氟乙烯不粘。

3. 测试

线型聚合物或网状聚合物的测定系在不同时间取样并立即测定其在乙醇或甲苯中的不溶物。在无丙烯腈存在的场合下, 后者代表网状聚合物, 前者为线型和网状聚合物之和。用自由振动扭摆仪测定 IPN 的动态力学谱, 并根据其阻尼峰 (即对数减量峰) 求得 T_{g1} 和 T_{g2} 。试样尺寸为 $6 \times 0.8 \times 0.05\text{cm}$, 实际工作长度为 4.4cm , 升温速度为 $1.12^\circ\text{C}/\text{min}$, 介质为液氮。

结 果 和 讨 论

1. 网络生成的特点

(1) 在取代乙烯存在下 Pu 网络的生成 蓖麻油与 TDI 以 NCO/OH = 2.1 的比例, 在室温反应时, 1 小时的线型预聚物占总量的 7% 左右, 网状物为零, 说明此时仅有 NCO 封端的蓖麻油及少量不溶于乙醇的线型聚合物, 而没有网状物生成。进一步加入蓖麻油、St、MMA 和有机锡后, 反应主要是生成网状物。考虑到 St 和 MMA 不参与 Pu 的生成, 则 3 小时网状物生成率不到 10%, 10 小时接近 30%, 线型物先随反应时间增加而增加, 然后下降, 48 小时降到 1% 左右, 而此时不计取代乙烯则网状物生成率已接近 100% 说明线型物已转变为网状物。

(2) 在某些试剂存在下 Pu 网络的生成 在本工作中蓖麻油与 TDI 以有机锡为催化剂进行氢转移聚合生成网络, 而蓖麻油及取代乙烯在 BPO 和 DMA 组成的氧化还原引发剂存在下进行游离基聚合, 生成大分子链。考虑到各个组分可能彼此有影响, 研究了蓖麻油与 TDI 及催化剂有机锡在生成 IPN 的其它试剂存在下进行聚合的情况。从图 1 可见, 在取代乙烯存在下 Pu 的生成速度较不存在单体时为慢, 而在 BPO 或 DMA 存在下聚合速度加快, 可见取代乙烯仅充当了氢转移聚合的溶剂, 稀释了氢转移聚合的浓度及其聚合热, 从而使 Pu 生成速度减慢。图中虚线表示扣除取代乙烯后 Pu 的实际生成率。加入 DMA 后, 由于胺可作为 Pu 生成反应的催化剂, 因而使速度加快; 而加入 BPO 后蓖麻油除了与 TDI 生成 Pu 外, 其一部分双键还可能在氢转移聚合热的存在下参与游离基聚合,

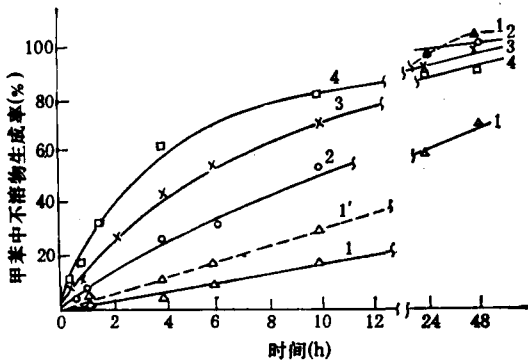


图1 不同试剂对Pu生成过程的影响

1, 1'—蓖麻油+St+MMA+AN+TDI+S_n(1'表示不取代乙烯); 2—蓖麻油+TDI+S_n; 3—蓖麻油+TDI+S_n+DMA; 4—蓖麻油+TDI+S_n+BPO。聚合条件: Pu/St/MMA/AN=60/13.3/20/6.7 (重量比); 25℃; 有机锡0.1%; BPO0.75%; DMA0.24%

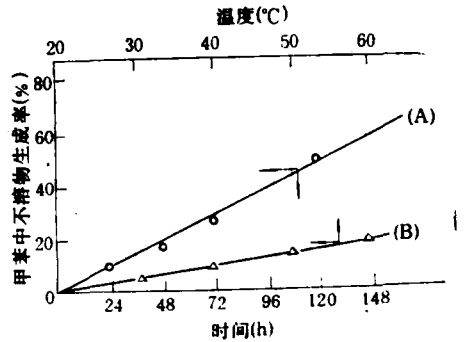


图2 时间和温度对蓖麻油聚合的影响

聚合条件: BPO=0.75% DMA=0.24% (占蓖麻油); (A) 60℃; (B) 48 小时

二种反应同时进行,也使反应速度加快,但由于生成网络的交联密度变大,愈来愈妨碍进一步反应,因此,聚合12小时后反应速度显著减慢。

(3) 在引发剂存在下蓖麻油进行游离基聚合生成枝链的可能性 为了弄清蓖麻油究竟是否参与聚取代乙烯大分子链的生成,研究了蓖麻油是否会在BPO及DMA存在下发生聚合。结果表明,在室温和引发剂存在下单独蓖麻油很少聚合,但如果将温度升到30℃以上经48小时,可见到蓖麻油已经发生聚合,108小时甲苯不溶物(即网状物)的生成率接近15% (见图2)。如果将反应温度提高到60℃,并保持120小时,甲苯不溶物可达50%。可见蓖麻油能进行游离基聚合,但速度较取代乙烯慢得多。

(4) Pu网络与取代乙烯共聚物链的生成速度比较 图3指出,在室温蓖麻油和TDI在St和MMA存在下生成Pu的速度大于蓖麻油与St和MMA用BPO-DMA引发进行游离基共聚的速度。后者虽有线性聚合物生成,但网状物几乎为零,这是因为室温时蓖麻

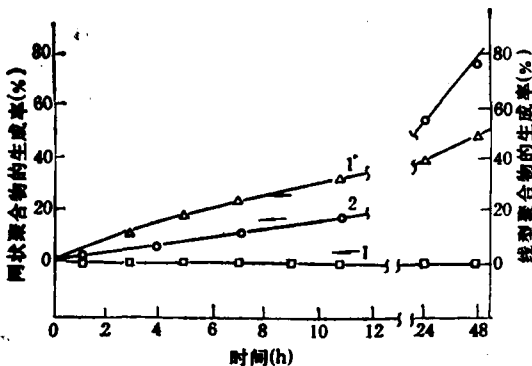


图3 室温下游离基聚合和氢转移聚合速度的比较

1, 1'—蓖麻油+MMA+St+BPO+DMA+S_n(游离基聚合); 2—蓖麻油+TDI+DMA+S_n+St+MMA(氢转移聚合) Pu/P(St-MMA)=60/16/24 (其余聚合条件同图1)。

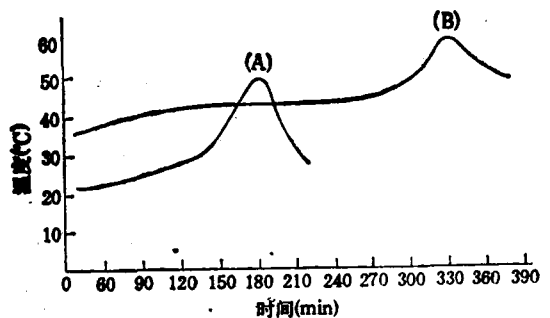


图4 IPN生成过程中的升温情况

聚合条件: (A) Pu/P(St-MMA-AN)=60/13.3/20/6.7; (B) Pu/P(St-MMA)=60/16/24。

油几乎不参加聚合。但如果 TDI 同时存在,则由于蓖麻油的 OH 基与 TDI 反应,其反应热导致升温至 50℃ 左右(图 4),此时可打开蓖麻油的双键与 St 和 MMA 聚合,形成长枝键。由于蓖麻油的双键反应能力比 St 和 MMA 的小得多,生成网络的可能性不大。

(5) 生成接枝的半 IPN 而不是一般的半 IPN 图 5 表示在合成由蓖麻油聚氨酯与 St 和 MMA 共聚物组成的 IPN 过程中线型物和网状物生成的速度。开始二者的生成率相差不大,但在 24 小时后出现明显变化。网状物生成率显著增加,而线型物则绝大部分转化为网状物,60 小时网状物生成率达 95%,可见蓖麻油的三个 OH 与 TDI 反应生成 Pu 网络,同时由于 Pu 生成时产生的热量使体系温度升高,蓖麻油的小部分双键被引发剂引发,与 St 和 MMA 一起进行游离基聚合形成长枝链贯穿于网络中。由于蓖麻油不如取代乙烯容易聚合,因此,许多取代乙烯共聚后才与一个蓖麻油的双键反应,形成长枝链,因此,得到的是接枝的半 IPN,如图 6 所示。如蓖麻油不参与接枝链的生成,生成的是聚取代乙烯链贯穿于聚氨酯网络中的半 IPN,在不含丙烯腈的场合下该取代乙烯共聚物链将溶于甲苯,其结果必将是网状物生成率不可能接近 100%。

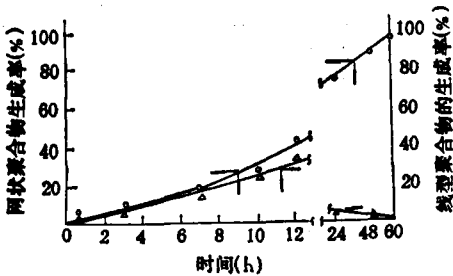


图 5 Pu/P(St-MMA) 型 IPN 生成动力学

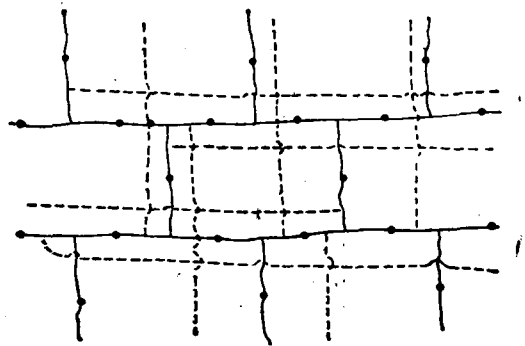


图 6 接枝半 IPN 示意图

直线代表 Pu 网络,虚线代表聚取代乙烯枝链,点代表 TDI 单元。

2. 动态力学性质

(1) 蓖麻油聚氨酯与一种取代乙烯聚合物组成的接枝半 IPN 图 7 是 Pu 与 PSt 或

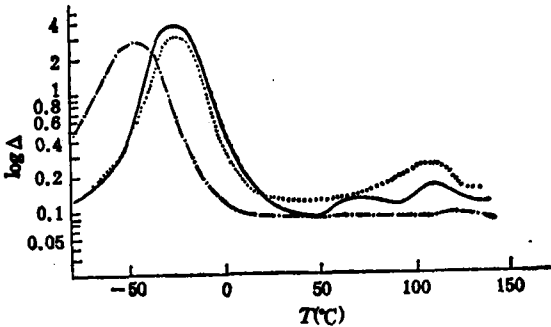


图 7 三种互穿网络物力学阻尼温度谱

— Pu/PSt = 60/40; ... Pu/PMMA = 60/40; -.- Pu/PAN = 60/40.

PMMA 或 PAN 形成的接枝半 IPN 的力学阻尼温度谱, 虽然 Pu 网络与长枝链的组成比均为 60:40 (重量比), 而动态力学谱则并不相同。长枝链为 PSt 的互穿网络物中存在二个玻璃化温度, T_{g1} 为 -27°C , T_{g2} 为 110°C 左右, 后者接近聚苯乙烯的 T_g , 但是在高温阻尼峰前 80°C 左右出现一个宽肩峰。这可能是由于在聚苯乙烯玻璃化温度以下聚苯乙烯链侧基局部运动所引起的次级松弛, 或称 β 松弛峰。蓖麻油 Pu/PMMA 的接枝半 IPN 的动态力学谱则有所不同, 它不存在 β 峰。Pu/PAN 的谱呈现一个较宽的 T_g , 其阻尼峰范围较大, 而在高温无转变峰, 这可能是由于 Pu 与 PAN 的相容性相当好, 基本上没有相分离所造成的。

(2) 在 IPN 中 Pu 网络含量对动态力学性能的影响 表 1 中 4—14 号试样是蓖麻油的 Pu 与三元取代乙烯共聚物的 IPN 的玻璃化温度。从试样 4—8 的结果可见, 随着 Pu 与聚取代乙烯的比例减少, T_{g1} 与 T_{g2} 的差距变小。从动态力学图谱中可见到阻尼峰逐渐靠拢, 说明相容性增加, 分子混合部分增多, 另一方面高温峰面积逐渐增大, 说明 Pu 连续

表 1 蓖麻油 IPN 的组成和玻璃化温度的关系

试样号	组成 (W: 比)	$T_{g1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{g2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_g(^{\circ}\text{C})^*$
1	Pu/PSt = 60/40	-27	110	137
2	Pu/PMMA = 60/40	-28	111	139
3	Pu/PAN = 60/40	-28	—	—
4	Pu/P(St-MMA-AN) = 60/13.3/13.3/13.3	-22	118	140
5	Pu/P(St-MMA-AN) = 55/15/15/15	-28	110	138
6	Pu/P(St-MMA-AN) = 50/16.6/16.6/16.6	-28	109	137
7	Pu/P(St-MMA-AN) = 45/18.3/18.3/18.3	-25	99	124
8	Pu/P(St-MMA-AN) = 40/20/20/20	-3	84	87
9	Pu/P(St-MMA-AN) = 60/13.3/6.7/20	-11	110	121
10	Pu/P(St-MMA-AN) = 60/13.3/20/6.7	-11	114	125
11	Pu/P(St-MMA-AN) = 60/20/13.3/6.7	-17	118	135
12	Pu/P(St-MMA-AN) = 60/6.7/13.3/20	-20	93	113
13	Pu/P(St-MMA-AN) = 60/6.7/20/13.3	-20	110	130
14	Pu/P(St-MMA-AN) = 60/20/6.7/13.3	-23	117	140

* $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1}$.

相减少, 聚取代乙烯分散相增大。当 Pu 网络与聚取代乙烯长枝链之比为 40—60 时, 根据文献 [12] 说明可能发生相倒转, 聚取代乙烯长枝链变为连续相, Pu 网络变为分散相, IPN 的性质由橡胶变为塑料。

(3) 长枝链中组成变化对 IPN 的 T_g 的影响 从表 1 中试样 9—14 的结果可归纳如下: St 用量少于取代乙烯总量的 1/3, 即 MMA 和 AN 较多时, T_{g2} 下降, 特别是 AN 多时影响显著, 说明 AN 参与长枝链的量多时与 Pu 网络的相容性较好, 分子混合较多。

致谢 本工作中动态力学性能测试承复旦大学材料研究所陈维孝同志支持和帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Sperling, L. H., "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum, New York, 1981.
- [2] Frisch, H. L., Frisch, K. C. and Klempner, D., *Pure Appl. Chem.* 1981, 53, 1557.
- [3] Touhsaent, R. E., Thomas, D. A. and Sperling, L. H., *J. Polym. Sci.*, 1974, 46C, 175.
- [4] Scarito, P. R. and Sperling, L. H., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 297.
- [5] Xiao, H. X., Frisch, K. C. and Frisch, H. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, 1983, 21, 2547.
- [6] Hourston, D. J. and Zie, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 2963.
- [7] Djomq, H., Morin, A., Damyanidu, M. and Meyer, G., *Polymer*, 1983, 24, 65.
- [8] Kim, S. C., Klempner, D., Frisch, K. C., Frisch, H. L. and Ghiradella, H., *Polym. Eng. Sci.*, 1975, 15 (5), 339.
- [9] Devia, N., Sperling, L. H., Manson, J. A. and Conda, A., *Macromolecules*, 1979, 12, 360.
- [10] Devia, N., Manson, J. A., Sperling, L. H. and Conda, A., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19(12), 869.
- [11] Patel, M., Patel, R. and Suthar, B., *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 525.
- [12] 谭培文、谢洪泉, 合成橡胶工业, 1984, 7(3), 180.

FORMATION MECHANISM OF SIMULTANEOUS INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS FROM CASTOR OIL POLYURETHANE AND VINYL COPOLYMERS AND STUDY OF THEIR DYNAMICAL PROPERTIES

TAN Peiwen and XIE Hongquan

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan)

ABSTRACT

Study of the formation kinetics of the simultaneous interpenetrating polymer network (IPN) at room temperature indicated that castor oil not only reacts with TDI in the formation of polyurethane network, but also takes part in the formation of vinyl copolymer chain. The IPN obtained is rather a grafted semi-IPN than a semi-IPN. Dynamic mechanical study of the IPN's showed two Tg's for the IPN containing polystyrene or polymethyl methacrylate but only one Tg for the IPN containing only polyacrylonitrile, indicating more molecular mixing in the latter IPN.

Key words Castor oil, Polyurethane, Vinyl copolymergrafts, IPN, Grafted semi-IPN. Dynamic mechanical properties