

· 研究简报 ·

紫外光同步固化合成互穿聚合物网络研究*

余学海 耿奎士** 刘益军

(南京大学化学系, 南京)

关键词 互穿聚合物网络、同步固化法、动态力学谱、相容性

互穿聚合物网络是研制高阻尼材料的理想结构,但从目前国内外文献报道的同步法互穿网络体系来看,由于在制备中采用了两种不同的聚合方法,实际上在形成网络结构的过程中都不是十分理想的同步反应,其反应速度均存在着一定程度的差别。

为了研究更满意的同步固化方法,本文在以前报道的紫外光固化蓖麻油型聚氨酯网络^[1]和二组份互穿网络研究的基础上^[2,3],设计了一种能在紫外光照射下同时引发两种不同反应机理的光引发剂-安息香和二苯碘氟硼酸镭盐混合体系^[4],实验证明,该引发剂在紫外光照射下能同时引发自由基和阳离子两种历程的反应^[5,6],从而得到更为理想的互穿网络结构。

应用这种方法研究了蓖麻油型聚氨酯(PU)-环氧树脂(EPOX)体系,实验制备了三组样品:紫外光照射同步固化的互穿网络(UV-IPN),在光照条件下用胺固化的互穿网络(AC-IPN),紫外光固化 PU-环氧丙烯酸酯(EPA)共聚网络(EA-CPN)。三组样品的动态力学谱和机械性能数据说明,紫外光同步固化法是目前制备 IPN 材料较好的方法。

1. 样品的制备

(1) 原料来源及纯度:蓖麻油为广东石油化工厂产品,经真空脱水。甲苯二异氰酸酯为烟台合成革厂产品,其中 2,4-:2,6- = 80:20。甲基丙烯酸羟乙酯为西德产品,分析纯试剂。618[#] 双酚 A 环氧树脂(工业品),安息香为上海化学试剂总厂产品,化学纯试剂。辛酸亚锡为西德产品,分析纯试剂。二苯碘氟硼酸盐为自制品(制备方法见文献[4])。

(2) PU 预聚体的合成:将甲苯二异氰酸酯与甲基丙烯酸羟乙酯按 1:1(摩尔比)进行反应,温度控制在 40℃ 以下,待反应大约 40 分钟后,将反应物按比例注入无水蓖麻油中,然后加辛酸亚锡几滴制得预聚体。

(3) 薄膜样品的制备:按不同配比将 PU 预聚体与 EPOX 或 EPA 以及引发剂混合均匀,真空脱气后,置于 GGZ 型(功率为 5.2W/cm²)紫外灯下照射 1 小时即得固化薄膜,其组成比见表 1。

2. 样品的表征

(1) 凝胶分率的测定:称取定量真空烘干恒重的样品放入索氏提取器内,回流萃取

* 1989 年 5 月 12 日收到;

** 现在天津商学院。

表 1 系列样品组成表(单位,克)

样品名称	PU/EPOX(EPA)	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
UV-IPN	PU	—	0.8	1.6	2.4	—
	EPOX	—	2.4	1.6	0.8	—
	安息香	—	0.005	0.006	0.013	—
	ϕ_2IBF_4	—	0.05	0.05	0.06	—
AC-IPN	PU	0	0.8	1.6	2.4	3.0
	EPOX	3.0	2.4	1.6	0.8	0
	安息香	0	0.003	0.005	0.008	0.006
	三乙烯四胺	0.33	0.25	0.18	0.10	0
EA-CPN	PU	0	0.9	2.0	2.4	3.0
	EPA	3.0	2.7	2.0	0.8	0
	安息香	0.004	0.006	0.007	0.007	0.004

3 小时后,再烘干恒重,最后计算凝胶分率。

(2) 应力-应变的测量: 在 WD-I 型电子万能试验机上进行, 室温条件 21°C , 拉伸速度 5cm/min , 试样制成宽 0.4cm 长条形。

(3) 动态力学性能的测量: 在日本产 DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪上进行, 升温速度 2°C/min , 频率 110Hz 。

3. 凝胶数量与互穿网络的形成

从表 2 中可以看出, AC-IPN 和 UV-IPN 的凝胶分率数值都在 92% 以上。AC-IPN 比 UV-IPN 的凝胶分率略高一些, 这是因为多官能度的三乙烯四胺导致其交联密度增高的结果。而一般环氧固化的网络聚合物, 均有少量可溶物被萃出^[7]。虽然 UV-IPN 的

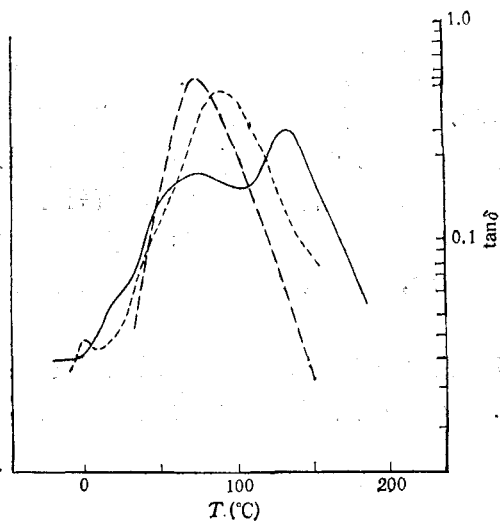


图 1 PU/EPOX 为 50/50 的样品的动态力学谱
——UV-IPN; ——AC-IPN; ----EA-CPN.

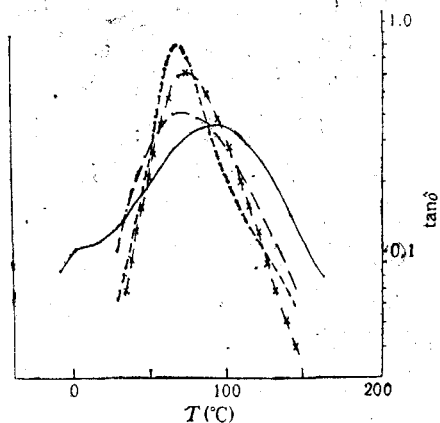


图 2 UV-IPN 的动态力学谱
----25/75; $\times\times\times\times$ 50/50;
-.-75/25; ——100/0.

表 2 不同样品的凝胶分率

样 品 名 称	UV-IPN			AC-IPN
	25/75	50/50	75/25	
PU/EPOX (wt%)	25/75	50/50	75/25	—
凝胶分率 (%)	92.7	91.8	92.2	96.0

凝胶分率偏低一些,但动态力学谱表明(图 2)其仍然形成了互穿网络结构。

4. 动态力学行为分析

图 1 比较了 PU/EPOX 三种网络在比例为 50/50 时的动态力学行为,图中 AC-IPN 出现了两个 $\tan\delta$ 峰,它们应分别属于 PU 和 EPOX 网络的贡献。说明在此体系中产生了明显的相分离,互穿程度并不理想,阻尼峰虽宽但峰值较低;EA-CPN 是一种共聚网络,相容性较好,但在低温区仍有宽肩出现,在 0℃ 左右出现的小峰应属于蓖麻油的侧基运动;而在 UV-IPN 中,正如所预期的一样,出现了一个单峰,其峰值最高,说明互穿效果比较理想,环氧树脂的作用类似是一种交联的增塑剂^[8]。

图 2 比较了在 UV-IPN 中 PU/EPOX 比例不同时,样品的动态力学行为。从图中可以明显看出,随样品中 PU 网络重量比的不断增加, $\tan\delta$ 峰值逐渐降低,而峰面积却逐渐加宽,并且移向高温区。但是它们均出现一个峰值,进一步证明该体系具有良好的强迫相容性。

5. 影响样品力学性能的因素

表 3 和图 3 表明在 UV-IPN 和 AC-IPN 两组样品中,随 EPOX 网络组份的重量比增加,样品的力学强度也不断增加。说明在这两种 IPN 中,环氧部份对样品的力学强度有较大贡献。另一方面由于随 EPOX 网络组份增加,网络交联点增多,交联密度增加,力学强度增大也是必然的结果。至于 EA-CPN 随硬链段组分增加而力学强度降低,则是因其结构形态与 IPN 不同所导致的。EA-CPN 是一个大网络,因为网络密度降低,样品的力学强度下降。

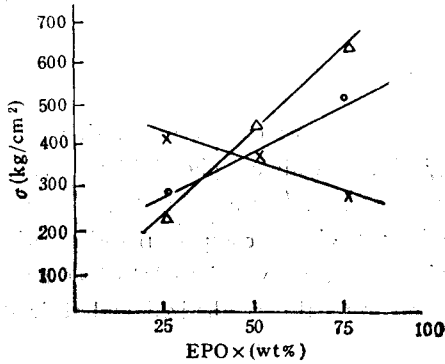


图 3 三组样品组成与抗张强度的关系
-△-AC-IPN; -○-UV-IPN; -×-EA-CPN.

表 3 样品的抗张强度 (kg/cm²)

样 品 名 称	EPOX/PU 重量百分比		
	25/75	50/50	75/25
UV-IPN	293	369	517
AC-IPN	219	441	630
EA-IPN	408	380	272

参 考 文 献

- [1] 耿奎士、陈庆民、顾民、余学海, 高等学校化学学报, **1987**, 8(11), 1044.
- [2] 耿奎士、余学海、苏砚溪、蔡东瑞、陈庆民, 高等学校化学学报, **1989**, 10(1), 87.
- [3] 余学海、陈庆民、耿奎士、严锦强、王源身, 高分子学报 **1989**, 1, 98.
- [4] Crivello, J. V. and Lam, J. H. W., *J. Polym. Sci. Symp.*, **1976**, 56, 383.
- [5] Normman, S. Allen, *Developments in Polymer Photochemistry-3*, Applied Science Publishers, London, **1982**, 6.
- [6] S. Peter Pappas, *Prog. in Organ. Coat.* **1985**, 13, 35.
- [7] 田附重夫、犬伏真造, 高分子加工, **1985**, 34, 470.
- [8] Klempner, D., Berkowsk, L., Frisoh, K. C. and Hsieh, K. H., *Rubber World*, September, **1985**, 16.

ULTRAVIOLET CURED SIMULTANEOUS INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

YU Xuehai, GENG Kuishi and LIU Yijun

(Chemistry Department Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

A new series of Interpenetrating polymer networks (IPN) was prepared by using both free radical and cationic photoinitiators simultaneously under ultraviolet radiation. The systems studied were castor oil based urethane acrylates (Network I) and epoxy resin (Network II) (UV-IPN). In order to compare the effect of different crosslinking operations, urethane-acrylate/amine cured epoxy resin (AC-IPN) and urethane-acrylate/epoxy-acrylate conetwork (EA-CPN) systems were also synthesized and their dynamic mechanical and stress-strain properties were examined.

The results show that UV-IPN exhibits only one $\tan \delta$ peak, while two $\tan \delta$ peaks can be seen in AC-IPN systems. This suggests that the former is much more compatible than the later. The stress at break was found to increase as epoxy resin component increased in both UV-IPN and AC-IPN, while appeared to decrease in EA-CPN as epoxy-acrylate increased.

Key words Interpenetrating polymer networks, Simultaneous crosslinking, Dynamic Mechanical spectra, Compatibility