

交联对聚己二酸乙二醇酯聚氨酯/甲基丙烯酸甲酯 交联聚合物的力学阻尼、相容性及形态的影响*

刘文忠 刘景江 林合 韩孝族

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用紫外光聚合方法制备出一系列端乙烯基聚己二酸乙二醇酯聚氨酯 (PEAPU) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) AB 交联聚合物 (ABCP)。用粘弹谱仪、透射电子显微镜 (TEM) 和平衡溶胀法研究了 AB 交联聚合物的动态力学性能、玻璃化转变温度、形态和交联密度、观察到相应于聚氨酯和 PMMA 相两个玻璃化转变温度, TEM 照片中的微相分离是更明显的, ABCP 中的两个 T_g 内移表明, 两种成分的化学交联增加了相互的可混性、与 ABCP 具有相同组成的 IPN 有比 ABCP 大得多的相区。氢键能够影响 ABCP 的相容性、形态和动态力学性能。

关键词 聚氨酯、AB 交联聚合物、动态力学性能、聚甲基丙烯酸甲酯、形态

交联聚合物网络主要有两种类型, 一类是互穿聚合物网络, 又称 IPN, 目前研究的人较多。Sperling^[1] 把另一类称为 AB 交联聚合物网络, 简称 ABCP。ABCP 与 IPN 相比研究得较少。近几年, 我们研究了端乙烯基聚醚预聚体和乙烯基单体的 AB 交联聚合物网络^[2,3], 得到一系列高性能的阻尼材料。本文主要研究交联(包括交联密度、网络结构、化学交联及物理交联)对 PEAPU/MMA 交联聚合物网络动态力学性能、相容性及形态的影响。

实 验 部 分

1. 试剂

聚己二酸乙二醇酯 (PEA), 分子量分别为 2083(PEA₁) 和 1345(PEA₂), 工业品, 南京橡胶厂产品; 2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI), 实验试剂, 常熟市沪东化工厂产品; 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA), 日本产品; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 化学纯; 二乙烯基苯 (DVB), 化学纯, 三羟甲基丙烷 (THMP), 实验试剂, 甲基丙烯酸 (MAA), 化学纯, 紫外光敏剂, 化学纯, 以上均是上海化学试剂一厂产品。

2. PEAPU/MMA 交联聚合物的合成

合成方法类似于 PPGPU/ST 交联聚合物^[2]。不同之处是所用引发剂不同, 本实验

* 1988年11月30日收到; 国家自然科学基金资助课题。

用紫外光敏剂引发,在 400W 紫外灯下照射 10 分钟,距离为 15cm。

3. 性能测试

动态力学性能用 DDV-II-EA 型粘弹谱代测量,测量频率为 3.5Hz,升温速度为 3°C/分;交联密度及溶度参数用平衡溶胀法测定^[4,5];用样品在液体石蜡中的浮力计算出样品的密度;样品按 Kaco^[6] 方法用钼酸染色 40 天,用 H-500 型透射电子显微镜(TEM)对超薄切片进行直接观察。

结果与讨论

1. 交联密度和组成

(1) 交联密度的影响

在 PEAPU/MMA 交联聚合物中,要使组成比例不变,观察交联密度对动态力学性能的影响,最方便的方法是改变 PEA 的分子量。结果如图 1 所示,在 $\tan\delta$ -T 谱上,阻尼

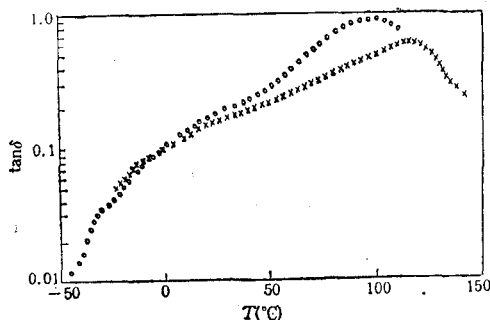


图 1 PEA 分子量对动态力学性能的影响

—○— $M_{PEA_1} = 2083$; —×— $M_{PEA_2} = 1345$; PEAPU/MMA = 50/50 (质量比)。

曲线是非对称的。高温侧 100°C 附近的峰 (T_{g1}) 与 PMMA 相的 T_g (126°C) 相对应,但均向低温侧位移,分别出现于 98°C 和 115°C。低温侧的“峰” (T_{g2}) 对应于 PEAPU 链的 T_g ,已很不明显并同高温峰相互迭加。这些结果表明两组分间呈现出相分离特征,但有广泛的互穿,是近似相容体系。PEA 分子量为 1345 同 2083 相比, $\tan\delta_{max}$ 从 1.05 降低到 0.85, T_{g1} 向高温移动 17°C。这是由于较高的交联密度使分子链段的运动受阻。

(2) 组成的影响

研究 PEAPU/MMA 交联聚合物中组成比例对动态力学性能和相容性的影响,首要的条件是使它们的交联密度相等。假如各步反应进行得比较完全,交联聚合物的交联密度可由下式计算:

$$N = \frac{3\rho}{(1+r)(M_{PEA} + 2M_{TDI} + 2M_{HEMA})} \quad (1)$$

其中, N 为交联密度, $r = \text{MMA/PEAPU}$ (质量比), ρ 为交联聚合物密度, M 为分子量。由式(1)可知, N , r 和 M_{PEA} 是可以改变的量,其中只有两个是独立变量。要使 N 为定值,改变 r 便可求出所需要的 M_{PEA} , 如表 1 所示。表中分子量为 1785 和 1486 的 PEA 可由分子量为 2083 和 1345 的 PEA 按下式混合制得:

表 1 配方设计与实测值比较

编 号	配 方 设 计			实 测 值	
	$N \times 10^3(\text{mol}/\text{cm}^3)$	r	M_{PEA}	$N \times 10^3(\text{mol}/\text{cm}^3)$	凝胶含量 (w%)
1	1.25	10/90	2083	1.90	89.7
2	1.25	20/80	1785	1.74	84.1
3	1.25	30/70	1486	1.63	84.7

$$M_{\text{PEA}} = \frac{M_{\text{PEA}_1} M_{\text{PEA}_2} (W_{\text{PEA}_1} + W_{\text{PEA}_2})}{W_{\text{PEA}_1} M_{\text{PEA}_1} + W_{\text{PEA}_2} M_{\text{PEA}_2}} \quad (2)$$

其中 W 为质量。

表 1 中的三个样品以丁酮为溶剂, 进行平衡溶胀试验, 提取样品的交联密度可按 Flory-Rehner^[4] 公式计算:

$$N = -\frac{1}{V_r} \cdot \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_r^{1/3} V_0^{2/3} - \frac{2V_r}{f}} \quad (3)$$

式中, V_r , 在溶胀的交联聚合物中, 溶胀聚合物的体积分数. μ , 聚合物和溶剂的相互作用参数. V_r , 溶剂的摩尔体积. V_0 , 在未溶胀的交联聚合物中, 交联聚合物的体积分数. f , 交联官能度, 此体系为 3. 式(3)中的相互作用参数 μ 可由下式^[5]计算:

$$\mu = \beta_1 + \frac{V_1}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (4)$$

式中, β_1 , 是晶格常数, 通常为 0.35 ± 0.1 . R , 气体常数. T , 绝对温度. δ_s , 溶剂的溶度参数, $19.0[\text{J}/\text{cm}^3]^{1/2}$. δ_p , 交联聚合物的溶度参数. 我们测得 PEAPU 的 δ 值为 $21.08[\text{J}/\text{cm}^3]^{1/2}$, 查得 PMMA 的 δ 值为 $19.44[\text{J}/\text{cm}^3]^{1/2}$. 对于这个近似相容体系, 不同组成比例交联聚合物的 δ 值可按简单加和原理求得:

$$\delta_p = \delta_{\text{PEAPU}} W_{\text{PEAPU}} + \delta_{\text{PMMA}} W_{\text{PMMA}} \quad (5)$$

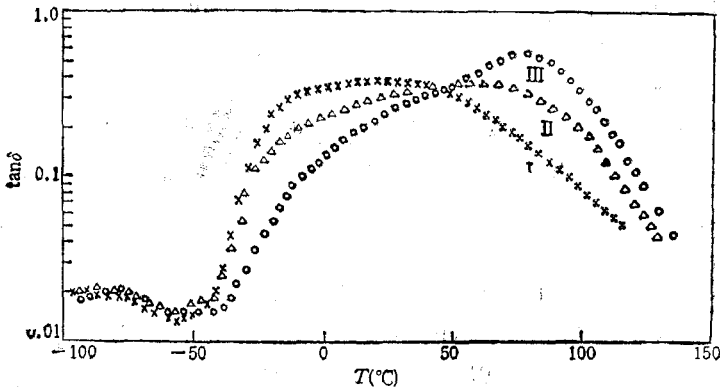


图 2 MMA/PEAPU 比例对动力学性能的影响

— I — 10/90; — II — 20/80; — III — 30/70.

式中, W 为质量分数. 将交联密度计算结果也列入表 1 中. 从表 1 看出, 用平衡溶胀法测得三个样品的交联密度相差不大. 但比设计的交联密度高, 这是由于理论计算的 N 是假定反应完全, 实际上反应是不完全的, 凝胶含量为 84—90%, 因此实测值高于理论值.

交联密度相同, MMA 含量对动态力学性能及相容性的影响如图 2 所示. 由图可见, 三个试样均呈现出半相容的特征. 但 MMA 含量为 10% 时, 与 MMA 均聚物 T_g 相对应的阻尼峰已完全与 PEAPU 的峰叠加成为一个平滑阻尼曲线, PMMA 的峰已消失. 当 MMA 含量增至 30% 时, PMMA 相的阻尼峰变得明显, 与 PEAPU 相对应的阻尼峰近于消失, 迭加在 PMMA 峰上仅呈现出一个肩. 相应于两相 T_g 内移也是明显的, 阻尼峰半高宽达 73—112°C, 实际上, MMA 含量为 10—30% 的试样, 阻尼曲线在很宽温区内为一平台, 可见两种分子链有广泛的互穿, 这种物理缠结和化学交联导致了两相相容性的改善.

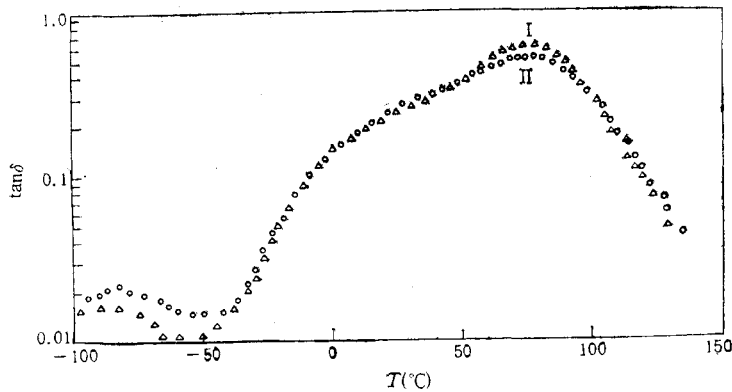


图 3 交联密度和组成比例的影响

— I — MMA/PEAPU = 50/50 (质量比), $N = 1.0910^{-3}(\text{mol}/\text{cm}^3)$;
— II — MMA/PEAPU = 30/70 (质量比), $N = 1.6310^{-3}(\text{mol}/\text{cm}^3)$.

(3) 交联密度和组成的共同影响

交联密度和组成比例同时改变对动态力学性能的影响如图 3 所示. 图 3 中曲线 I 的 T_g 为 76°C, 曲线 II 的 T_g 为 78°C, 两条阻尼曲线的高温部分和低温部分重叠在一起. 如前所述, MMA 含量增加, 可以导致 T_g 升高, 但交联密度降低促使 T_g 下降, 由于这两种因素互相抵消, 所以使得 T_g 几乎没有变化. 曲线 I 的 $\tan\delta_{\max}$ 值比曲线 II 的 $\tan\delta_{\max}$ 值高 15%, 这是因为 MMA 含量增加和交联密度的降低, 都使 $\tan\delta_{\max}$ 值增加. 这些规律与前面的研究结果是一致的.

2. 网络结构

为了比较 ABCP 和 IPN 的网络结构不同给形态和动态力学性能带来的差异, 我们合成了与 ABCP 具有相同组成的 IPN, 在 PEAPU 网络中, 用 THMP 作交联剂, 在 PMMA 网络中, 用 DVB 作交联剂. 它们的动态力学性能如图 4 所示. 从图看出它们具有明显不同的转变和松弛行为. IPN 出现两个大致相等的阻尼峰, 两峰之间具有相当宽而平坦的谷, 半高宽为 177°C. 这是由于在 IPN 中, PEAPU 和 PMMA 是两个独立的

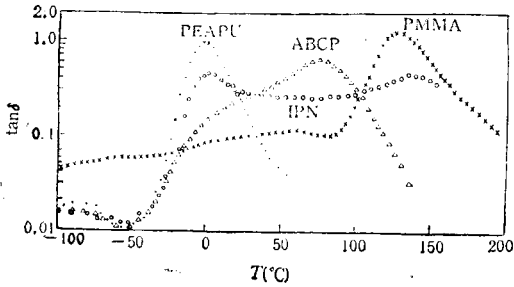


图4 ABCP 和 IPN 的动态力学性能
PEAPU/MMA = 50/50 (质量比)。

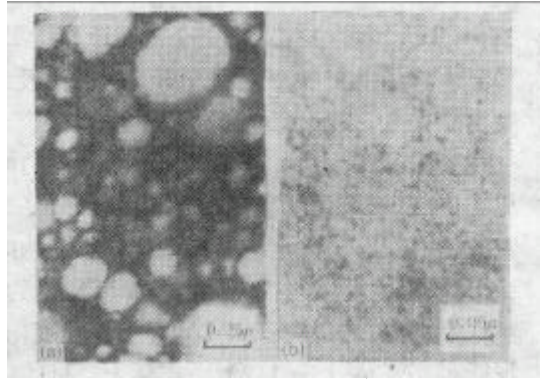


图5 TEM 照片
—a—IPN; —b—ABCP。

网络,它们之间只有拓扑学的贯穿、缠结而无化学交联,因而表现出较差的相容性.从图5的 TEM 照片可以看出,它具有明显的相分离,PEAPU 是连续相,PMHA 是分散相,PMMA 相区呈球形结构,区域的大小是不均匀的,小的约有 0.08μ ,大的约有 0.5μ .

由 PEAPU 和 MMA 通过末端双键交联而形成的 ABCP 却表现出较好的相容性.从图4看出,PEAPU 和 PMMA 的两个峰内移并互相迭加,迭加成的峰 $\tan\delta_{\max}$ 值增加,半高宽减少,可近似地看成具有单一的 T_g 松弛.这是由于在 ABCP 中,PEAPU 和 PMMA 是以化学键联结成一个网络,表明化学交联能增大体系混合熵,从而导致混合自由能降低,使相容性增加.从图5的 TEM 照片可以看出,ABCP 和 IPN 具有明显不同的形态.在 ABCP 中,MMA 链段是连续相,PEAPU 是分散相,由于 PEAPU 的集聚受到以化学键相联的 MMA 链的牵制,因此,分散相的形状是极其不规整的.而且相区尺寸很小,只有 $0.005-0.01\mu$,相区没有明显的边界.在 PEAPU 相中,有 PMMA 相存在.由于形态结构的不同,导致了转变和松弛行为的不同.

从图4还可以看出,PEAPU、ABCP 和 IPN 在 $-100^{\circ}\text{C}-80^{\circ}\text{C}$ 区间出现一个松弛峰,而 PMMA 在此区间没有出现松弛现象,表明 ABCP 和 IPN 在此区间出现的松弛,是 PEAPU 的局部链段运动.在图2和图3相同位置出现的松弛也属于同一现象.这说明由 PEAPU 的局部链段运动引起的松弛现象与交联密度、组成比例、网络结构无关.

3. MAA 共聚及氢键的影响

前面讨论的问题都与交联有关.在聚氨酯中存在大量氢键,氢键也属于一种物理交联.它是影响材料力学性能的重要因素^[8].在最近的文献^[9]报道中和我们研究的 COPu/(MMA + AA) 共聚物中^[10]都观察到了氢键对相容性影响的特殊作用.为了进一步观察氢键对相容性以及动态力学性能的影响,我们合成了 PEAPU/(MMA + MAA) 三元共聚物,MAA 含量对动态力学性能的影响如图6所示.从图6得知,随 MAA 含量增加, T_g 增加是明显的.当 MAA 含量为 18% 时, $T_g = 186^{\circ}\text{C}$,有文献^[11]记载 PMAA 的 T_g 原为 185°C ,这表明 MAA 已形成独立相区. $\tan\delta_{\max}$ 值也随 MAA 含量增加缓慢下降,这一点从表2看得更清楚.

从图6还可以看到,随 MAA 含量的增加,体系的相容性出现交替变化的现象. MAA

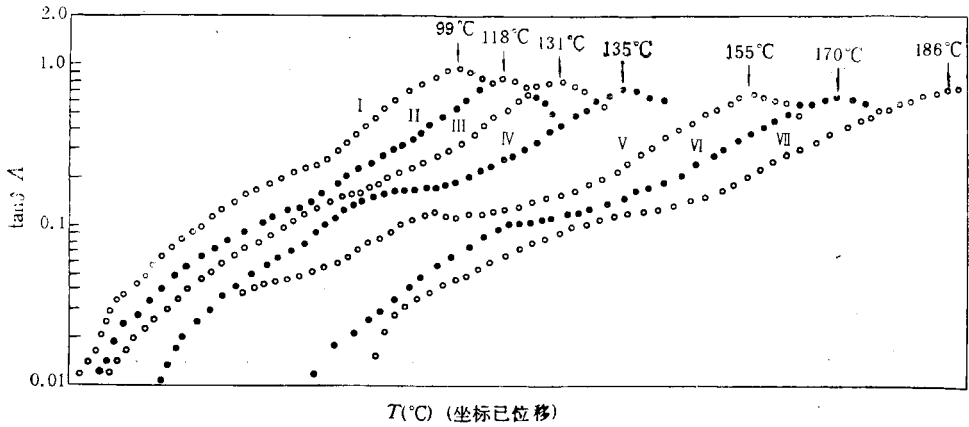


图6 MAA 含量对动态力学性能的影响

PEAPU/MMA/MAA 质量比: -I-50/50/0; -II-50/47/3; -III-50/44/6;
 -IV-50/41/9; -V-50/38/12; -VI-50/35/15; -VII-50/32/18.

表2 $\tan\delta_{max}$ 随 MAA 含量的变化

编 号	I	II	III	IV	V	VI	VII
MAA 含量 (w%)	0	3	6	9	12	15	18
$\tan\delta_{max}$	0.92	0.80	0.78	0.69	0.64	0.61	0.65

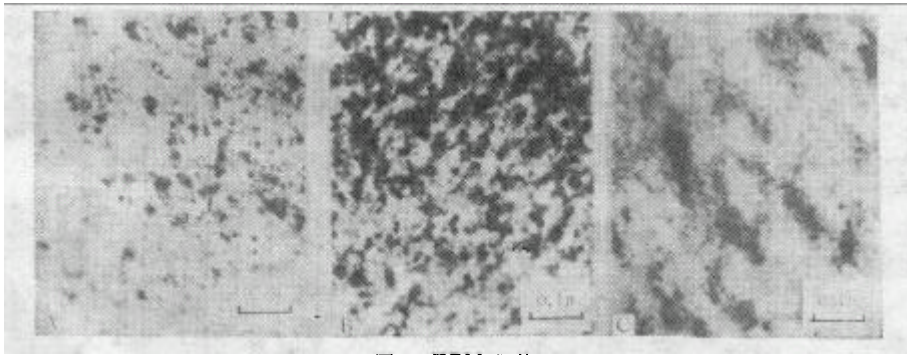


图7 TEM 照片

-A-3%; -B-12%; -C-18%.

含量为零时,在 44°C 出现一个明显的肩. MAA 含量为 3% 时,此肩已明显减弱,但 MAA 含量从 3% 增加到 12%,此肩又重新出现,并随 MAA 含量增加变得更加明显. 图 7 的 TEM 照片进一步证明, MAA 含量为 3%, PEAPU 形成松散的分散相(黑色),每一相区都有 PMMA 相(白色)存在,表明两组分具有较广泛的混合. 但 MAA 含量为 12% 时, PEAPU 相区的 PMMA 相显著减少,形成较致密的分散相,表明混溶性变差. MAA 含量继续增加,图 5 中的肩又变得不明显. 在 PEAPU 相区中又出现了大量的 PMMA 相(图 7),表明相容性又有变好的趋势. 这一实验事实与最近发表的文献^[9,10]是一致的.

表 3 ABCP 中的基团和氢键类型

基 团 类 型		氢 键 类 型	
PEAPU (A 链)	P(MMA + MAA) (B 链)	链内氢键	链间氢键
I:—COO—	III:—COO—	II 和 I	II 和 III
II:—NHCOO—	IV:—COOH	II 和 II	IV 和 I
		IV 和 III	IV 和 II
		IV 和 IV	

但从组成角度无法解释这一现象。为了解释上述实验事实,我们把 PEAPU/(MMA + MAA) 共聚物中基团及氢键类型列入表 3。虽然对相容性出现交替变化现象的真正原因目前了解得很少,但是,我们认为相容性增加是链间氢键起主要作用,相容性变差是链内氢键起主要作用。

参 考 文 献

- [1] 曼森, J. A., 斯珀林, L. H., “聚合物的共混及复合材料”, 化学工业出版社, 1983, 264.
- [2] 刘文忠、李静、刘景江、韩孝族, 高分子材料科学与工程, 1987, 3(2), 16.
- [3] 刘文忠、刘景江、侯春荣、李静、韩孝族, 应用化学, 1987, 4(4), 45.
- [4] Kraus, G., *Rubber World*, 1956, 135, 67.
- [5] Yenwo, G. M., Sperling, L. H., and Manson, J. A., “Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers” edited by Labana, S. S., Academic Press INC. New York, 1977, 257.
- [6] Kato, K., *J. Polym. Eng. Sci.*, 1967, 7, 38.
- [7] Burrell, H., and Immergut, B., “Polymer Handbook” edited by Brandrup, J., and Immergut, E. H., New York, 1966, IV—341.
- [8] 刘文忠、张喜田、杨喜录、张庆余, 合成橡胶工业, 1988, 11(3), 225.
- [9] 贾铭椿、张宝真、郑淑贞、姚树人, 全国高分子学术论文报告会预印集, 1987, 第三分册, 898.
- [10] 杜郢、刘文忠、韩孝族, 聚氨酯工业, 1989, 13(1), 19.
- [11] Molyneux, P., “Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior” CRC Press, 1983, 95.

THE EFFECT OF CROSSLINKING ON THE DYNAMIC MECHANICAL DAMPING, COMPATIBILITY AND MORPHOLOGY OF PEAPU/MMA CROSSLINKED POLYMERS

LIU Wenzhong, LIU Jingjiang, LIN He and HAN Xiaozu

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

ABSTRACT

A series of UV-cured AB crosslinked polymers (ABCP) based on vinyl-terminated polyethylene adipate polyurethane and methyl methacrylate were prepared. The dynamic mechanical properties, glass transition, morphology and crosslinking density of the AB crosslinked polymers were studied by using Rheovibron, TEM and equilibrium swelling. Two glass transition temperatures, T_g , corresponding to these of polyurethane and PMMA phases were observed and microphase separation was eventually evident with TEM. The two T_g s were shifted inwardly in ABCP indicating that the chemical crosslinking between two components increased the mutual miscibility. IPN with similar composition to ABCP have much larger phase domains than ABCP. Hydrogen bond influenced greatly the compatibility, morphology and dynamic mechanical properties of ABCP.

Key words Polyurethane, AB crosslinked polymers, Dynamic mechanical properties, Polymethyl methacrylate, Morphology