

聚环氧氯丙烷聚氨酯 / 聚甲基丙烯酸甲酯互穿网络聚合物的相容性与力学性能*

陈宝铨 韩孝族 郭风春

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 用同步法合成了聚环氧氯丙烷聚氨酯 / 聚甲基丙烯酸甲酯互穿网络聚合物[PU (PECH) / PMMA IPN], 调节 IPN 中两组分组成比制备出由完全弹性体、增强弹性体、增韧塑料到脆性塑料多种高聚物合金材料。用 DSC、动态力学谱、TEM 对 IPN 的研究结果表明, PU(PECH) / PMMA IPN 的两组分是完全相容的; 同时对各种组成比的 IPN 材料进行力学性能测试, 用相容性 IPN 中互穿、缠结结构解释其力学行为, 并用 SEM 对断面形貌进行了观察解释。

关键词 互穿网络聚合物, 聚氨酯 / 聚甲基丙烯酸甲酯 IPN, 相容性, 力学行为, 形态, 聚环氧氯丙烷

双组分体系的力学性能受很多因素影响, 其中两组分间的相容性则是最重要的影响因素。互穿网络聚合物(IPN)利用互穿和缠结来限制相分离、改善相容性、从而达到提高材料性能的目的, 文献^[1,2]中对各种部分相容体系的研究很多。当 IPN 两组分不相容, 内部形态存在相区时, 互穿、缠结仅在界面才可能存在, 因而两组分间的互穿、缠结很有限; 当两组分间部分相容时, 互穿、缠结可在相容部分, 两相界面或过渡相中存在; 只有当体系两组分完全相容时, 才可能达到最大程度的互穿、缠结, 表现出很好的协同效应。因而, 完全相容 IPN 的合成一直受到人们的重视^[3]。

本文用同步法合成了聚环氧氯丙烷聚氨酯 / 聚甲基丙烯酸甲酯 IPN [PU(PECH) / PMMA-IPN], 用 DSC、动态力学谱、TEM 等手段证明其中两组分具有很好的相容性, 并研究了组成比改变时, IPN 的力学行为与对应的断面形貌。

1 实验部分

1.1 原料

端羟基聚环氧氯丙烷(PECH)是本实验室制备的, 羟值为 $8.357 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 。多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)为进口分装, NCO 含量为 31%。甲基丙烯酸甲酯(MMA)为上海试剂一厂产品, 化学试剂, 除阻聚剂、分子筛干燥后使用。过氧化苯甲酰(BPO)为北京化工厂产品, 化学纯, 重结晶、干燥后使用。二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为工业级, 直接使用。

1.2 IPN 的制备

将已脱气, 脱尽低分子量物质的 PECH 与 PAPI(NCO / OH = 1.05) 混合, 按组成要

* 1993-10-23 收稿

求加入 MMA(含有 1.0mol% 的 EGDMA 和 0.5% 的 BPO)搅拌均匀,脱气后浇注到模具中,在 50℃ 下固化二天,90℃ 固化一天,120℃ 固化一天,脱模,放置一周后进行测试。

1.3 测试方法

差热分析(DSC)在 Perkin-Elmer 2C 上进行,温度范围 -50 ~ +150℃,升温速率 20℃/min. 动态力学分析用 20×10×2mm 试样在法国 METRAVIB 公司的 MAK-04 型粘弹分析仪上测试,升温速率 1℃/min,测试间隔 5℃,温度范围 -100 ~ +180℃,频率为 29.29Hz. 透射电镜(TEM)观察是样品超薄切片后用 OsO₄ 染色 4h,在 H-50 透射电镜上观察. 应力-应变测试是将 IPN 样品切成 20×4×2mm 哑铃形在 INSTRON 1121 上进行,拉伸速率 20mm/min. 扫描电镜(SEM)观察是将进行拉伸测试后的试样断面立即真空喷镀金,在 JSM-80 型扫描电子显微镜上观察并摄相。

2 结果与讨论

2.1 IPN 的相容性

Sperling 等^[4]认为双组分体系的相容性与两组分的溶度参数(δ)有关,当两组分的 δ 相近时,组分间才可能互容。

但 Van Krevelen 认为^[5],由于聚合物结构和相互作用的复杂性, δ 相近的两种聚合物并不一定能够完全相容,或仅在一定组成比范围内相容。

根据 Hildebrand^[6]的理论,混合焓可以用下式计算

$$\Delta H_m = V_m \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

式中 ΔH_m = 混合焓, V_m = 总体积, Φ_1 和 Φ_2 = 组分 1 和 2 的体积分数, δ_1 和 δ_2 = 组分 1 和 2 的溶度参数。

双组分体积系的混合自由能(ΔG_m)由下式决定:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2)$$

式中 ΔS_m = 混合熵,当 ΔG_m 为负值,两种物质可以互容。

根据(1)式,当两组分的 δ 相近时, ΔH_m 较小,当其值小于 $T \Delta S_m$ (高聚物 ΔS_m 通常为正值)时, ΔG_m 小于零,可以形成相容体系。

根据上述原理,我们选择 $\delta = 19.2 \text{ J}^{1/2} / \text{cm}^{3/2[7]}$ 的 PECH 合成聚醚型聚氨酯,与 $\delta = 18.6 \sim 26.2 \text{ J}^{1/2} / \text{cm}^{3/2[7]}$ 的 PMMA 合成 IPN,期望得到均相 IPN。

结果我们合成的不同组成比的 IPN 表现上完全透明,看来相容性较好。

从 DSC 曲线(图 1)可以看出,任意组成比的 IPN 都只有一个玻璃化转变温度(T_g),表明 IPN 中两组分是完全互容的。

图 2 是 PU(PECH)/PMMA IPN 的动态力学谱, $\tan \delta - t$ 曲线上只有一个主转变峰,进一步表明 PU(PECH)/PMMA IPN 确实是一种完全互容的均相 IPN(动态力学谱研究将另文发表),用透射电镜(TEM)观察 IPN 样品,放大到 3.0×10^4 倍时,仍看不到任何相区存在,这也支持了上述结果。

一般聚醚型 PU/PMMA IPN^[8,9] 是不完全互容的,PU(PECH)/PMMA IPN 完全互容,说明 PECH 与 PMMA 相容性好,除溶度参数相近外,还要归因于 PECH 侧基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 上 Cl 的存在引起聚醚链的偶极矩增大及 PU 中 $-\text{NHCO}-$ 和 PMMA 中侧基

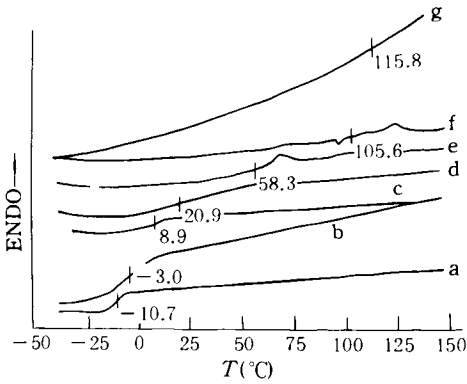


Fig.1 DSC thermograms of PU(PECH) / PMMA IPNs with different compositions

PU(PECH) / PMMA: a. 100 / 0; b. 85 / 15; c. 75 / 25; d. 50 / 50; e. 25 / 75; f. 15 / 85; g. 0 / 100

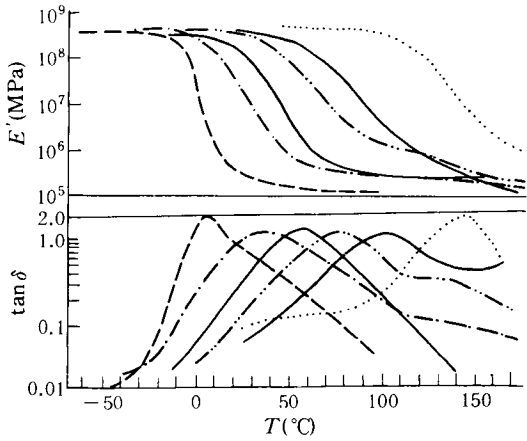


Fig.2 Dynamic mechanical spectra of PU(PECH) / PMMA IPNs with different compositions

PU(PECH) / PMMA: ---- 100 / 0; — — — 75 / 25; - - - 65 / 35; --- 50 / 50; ——— 35 / 65; 0 / 100

上一 COO— 的存在能产生大量的氢键, 增加组分间的相互作用. 同时, 用同步法来合成 IPN 使两组分在形成网络时能很好地互穿、缠结, 增加相容性.

可见, 当双组分体系的各组分 δ 相近时, 利用适当的合成方法与条件, 可以制备出相容的 IPN, 与 Sperling 的观点一致. Sperling 认为相容 IPN 能够产生大量互穿、缠结, 是导致 IPN 力学性能改变的主要原因^[4]. 在 PU(PECH) / PMMA IPN 体系中, 仔细分析 DSC 结果, 发现 IPN 的玻璃化转变区的温度跨度明显大于纯组分, 我们认为这是相容 IPN 中存在大量互穿、缠结的表现. 因为互穿、缠结的存在影响了分子链段的运动, 又由于互穿、缠结的随机性, 使得分子链段受影响很复杂, 在玻璃化转变上表现为转变区间增大. 动态粘弹谱(图 2)也表现出同样的变化规律. 当然, 玻璃化转变受影响的因素很多, 有待更进一步的研究.

2.2 IPN 的力学行为和破坏形态

Frisch 在相容 IPN 的合成上做了大量工作^[3]. 他认为相容 IPN 能够形成大量互穿、缠结, 使得 IPN 性能得到很大提高. 我们合成的相容 PU(PECH) / PMMA IPN 的应力—应变曲线如图 3, 随组成比变化表现出由弹性体, 增强弹性体、增韧塑料到脆性塑料的形变规律, 与 Frisch 的结果相似. 值得注意的是, 均相 IPN 为什么会出现弹性体增强, 塑料增韧现象.

众所周知, 弹性体一般利用加入强度大的填料或高玻璃化温度的物质进行增强, 例如, 像一般橡胶在硫化时, 多加入碳黑, 白碳黑等补强, 其增强原因是填料在其中起分散应力的作用; 而塑料一般用低玻璃化转变温度的聚合物进行增韧, 像 ABS, SBS 等是利用其中的聚丁二烯弹性体进行增韧, 其原因按银纹原理是聚丁二烯相在应力作用下容易形变、不产生银纹, 更主要地还能使产生的大量银纹在遇到它时受阻不再生长造成破

坏性裂纹^[10].

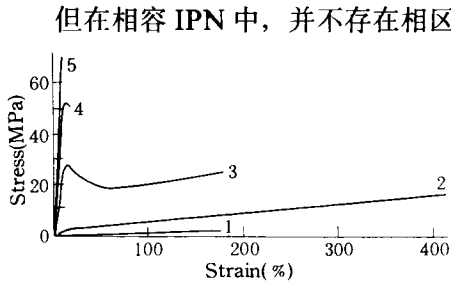


Fig.3 Stress-strain curves of PU(PECH) /PMMA IPNs with different compositions
PU(PECH) PMMA: 1. 100 /0; 2. 75 /25;
3. 50 /50; 4. 35 /65; 5. 0 /100

但在相容 IPN 中，并不存在相区，也就是说在高 PU 含量时，PMMA 不形成像橡胶中填料似的硬微区相；在 PMMA 含量高时 PU(PECH) 并不形成富弹性微区。但从表 1 和图 3 发现，均相 PU(PECH) /PMMA IPN 在 PU(PECH) 含量为 65% 左右时，比 100%PU (PECH) 弹性体抗张强度明显地增大，而且伸长率也大幅度地提高，这与一般增强情形相差较大。在 PU(PECH) 为 50% 左右时，呈现一种增韧塑料的力学行为。我们把这种增强、增韧作用，归功于相容 IPN 中存在的大量互穿 (Interpenetration) 与缠结 (Entanglement)。

由于互穿和缠结是一种拓扑结构^[11]，其作用相当于一个交链点，但又不同于一般的化学交联，它有很大的灵活性，因为这种称之为分子锁的互穿和缠结实质上形似两个互套的环(有人形象地称这为环套缠结^[12])，有很大的活动余地，是一种物理交联。所以本文认为在相容体系中，弹性体增强是由于拉伸时互穿缠结起到增强作用，同时我们也认为互穿、缠结不同于一般橡胶中的化学交联增强和填料的补强，PMMA 与 PU(PECH) 的互穿、缠结比橡胶中填料—基体之间的物理作用强许多，因而增强非常明显。另外，在拉伸过程中，由于互穿、缠结是一种物理交联，可以在交链网眼中前后运动，并当一个网眼破坏时，两个网眼合二为一，如此连续不断，使伸长率大大提高，因而图 3 中 b 比 a 伸长率大 2 倍多，在增韧塑料中，同样由于互穿、缠结的作用，使 IPN 在增韧的同时，强度反而略有提高(表 1)。特别是由于 PU(PECH) 与 PMMA 完全互容，使这种增韧同时具有增塑作用，在图 1 中，IPN 随 PU(PECH) 含量增加， T_g 降低。

Tab.1 Properties of PU(PECH) PMMA IPNs with different compositions

Property	PU(PECH) /PMMA (weight ratio)								
	100 /0	85 /15	75 /25	65 /35	50 /50	35 /65	25 /75	15 /85	0 /100
Tensile strength (MPa)	1.69	3.10	5.40	20.3	31.2	57.1	73.5	71.3	66.1
Elongation (%)	177	350	410	304	174	7.4	7.1	5.7	6.2
Modulus (MPa)	0.2	0.9	1.0	61.7	554	1291	1544	1633	1275
Permanent set (%)	1.8	2.3	5.4	23.1	84.6	1.3	1.6	3.6	—
Gel content (%)	86.0	89.3	89.9	92.7	96.6	95.0	90.9	96.0	100

上面从微观结构上解释了弹性体增强，塑料增韧的实质。本文同时也用 SEM 观察断面，从微观破坏形态上来解释弹性体增强，塑料增韧的机制。

图 4 是不同组成比 IPN 的断面 SEM 照片，纯聚氨酯弹性体断面呈波纹状(a)；而含有 35%PMMA 的 IPN 断面呈海浪状起伏(b)，形貌不规整，这是 PMMA 在其间起增强之故；不含 PU 的 PMMA 是脆性塑料，断面有裂纹(d)，而含有 50%PU 的 IPN 断面不再有裂纹(c)，并在断裂时被拉伸出许多峰谷，裂纹消失，这正是弹性体在其中

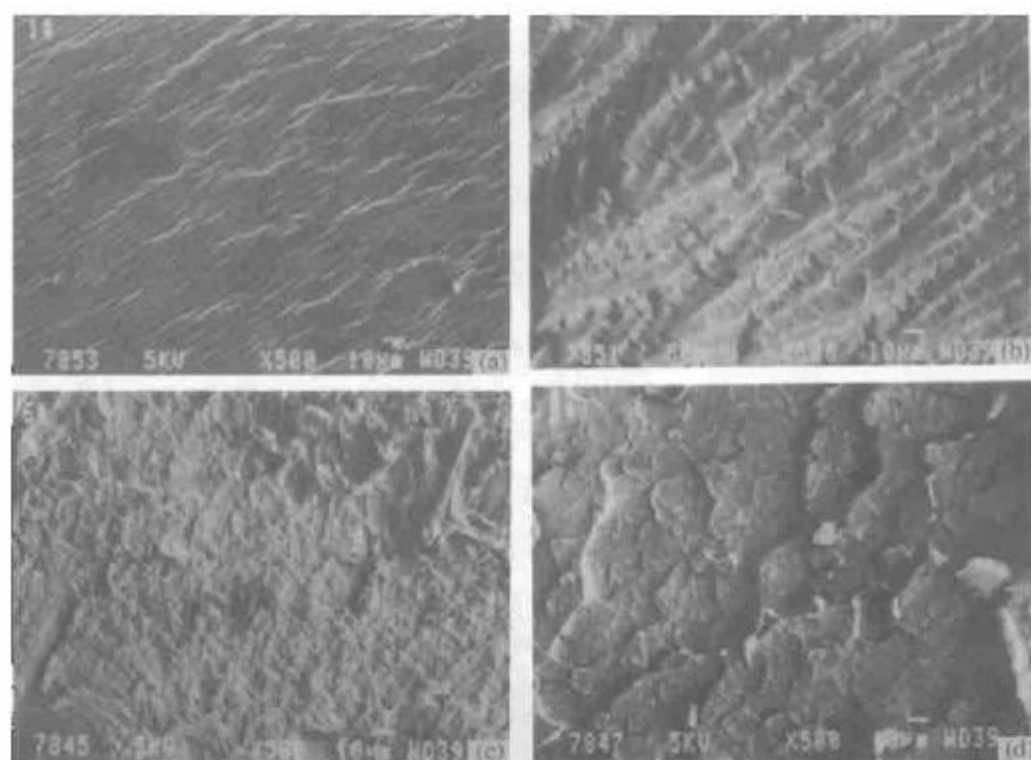


Fig.4 SEM micrographs of fracture surface of four samples

a. 100%PU(PECH); b. 65/35 PU(PECH)/PMMA; c. 50/50 PU(PECH)/PMMA; d. 100%PMMA

增韧的情形。增强弹性体,增韧塑料断面的复杂性都可归结于互穿、缠结不易破坏之故。

综合上述分析,PU(PECH)/PMMA IPN是完全相容的,并因此产生大量互穿、缠结,在力学性能上表现出正的协同效应。

参 考 文 献

- [1] Klempner D, Frisch K C. *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*. Lancaster, Pennsylvania, 1991. Vol III, 75
- [2] An J H, Sperling L H. *Am Chem Soc, Symposium Series*, 1988, 367: 269
- [3] Frisch K C, Klempner D, Migdel S. *Polym Eng Sci*, 1974, 14: 76
- [4] Sperling L H. *互穿聚合物网络和有关材料*. 北京: 科学出版社, 1987, 11
- [5] Van Krevelen D W. *Properties of Polymers*. 2nd ed, Elsevier, Amsterdam, 1976
- [6] Hildebrand J H, Scott R L. *The solubility of Non-Electrolytes*. Academic Press, Inc, 1964, 134
- [7] Olabisi O, Roberson L M, Show M T. *Polymer-Polymer Miscibility*. Dover, New York, 1964, 54
- [8] Wang C, Cui H, Fang B, et al. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 1165

- [9] Xiao H X, Frisch K C, Frisch H L. *J Polym Sci, Polym Chem ed*, 1983, **21**: 2547
- [10] Kinloch A J. *Adv Chem Ser*, 1989, **222**: 67
- [11] Frisch K C, Klemptner D, Frisch H L. Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks. In: ed by Sperling L H. New York: Plenum Publishing Co, 1974
- [12] 马嵩, 马荣堂, 张军等. 高分子学报, 1992, (4): 444

STUDIES ON COMPATIBILITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYEPICHLOROHYDRIN-BASED POLYURETHANE / POLY (METHYL METHACRYLATE) IPNs

CHEN Baoquan, HAN Xiaozu, GUO Fengchun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract Polyepichlorohydrin-based polyurethane /poly (methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks (PU(PECH) /PMMA IPNs) was synthesized by simultaneous method. A series of polymer alloys, such as elastomer, reinforced elastomer, toughened plastics, brittle plastics, were easily obtained by adjusting the component ratio of the IPNs. The compatibility of the IPNs was studied by DSC, dynamic mechanical analysis (DMA) and TEM. The results show that the two components in the IPNs are completely compatible. Meanwhile, the stress-strain behaviour of the IPNs with different component ratio were measured and explained by compatible morphological structure in which there are a lot of interpenetration and entanglement. SEM was used to observe the fracture surface structure of different samples.

Key words Interpenetrating polymer networks, Polyurethane /Poly (methyl methacrylate) IPNs, Compatibility, Mechanical behaviour, Morphology, Polyepichlorohydrin