

·研究简报·

聚丙烯酸酯/聚苯乙烯乳胶互穿聚合物 网络阻尼性能的研究*

刘瑞瑛 王静媛 韩庆国 李玉玮** 汤心颐

(吉林大学化学系 长春 130023)

关键词 互穿聚合物网络, 聚丙烯酸酯, 聚苯乙烯, 阻尼性能, 乳胶

自1969年 Sperling 和 Frisch 分别发展了 Milar IPN 的概念以来, LIPN 作为 IPN 的一个重要类型日益受到人们的关注. LIPN 是利用乳液聚合制备的. Grancio^[1]认为它是具有复杂的核-壳结构, 使用性能由连续相的壳组份控制. 早在70年代, Sperling^[2]就认为半相容乳胶 IPN 在声音振动阻尼方面有潜在应用价值. 相继又有许多作者进行一系列研究^[3], 但这些体系阻尼温域均较窄. 本文选取不相容 PACE/PS 体系, 研究多组份共聚的玻璃化温度(T_g)衔接方式扩大阻尼温度范围, 研究通过组分比, 交联密度及加料顺序等参数对阻尼性能影响的规律.

1 原料

苯乙烯(St), 丙烯酸正丁酯(n-BA), 甲基丙烯酸正丁酯(BMA), 丙烯酸甲酯(MA), 以上单体均为上海化学试剂厂出品, 用前进行减压蒸馏. 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA), 苏州安利化工厂生产. 过硫酸钾($K_2S_2O_8$), 十二烷基硫酸钠(SLS), 均为天津化学试剂厂出品.

2 合成方法

采用两步乳液合成方法^[4], 在装有搅拌器, 回流冷凝器、滴液滴斗和温度计的四口烧瓶内, 依次加入去离子水, 引发剂($K_2S_2O_8$)、乳化剂(SLS)及部分单体 I (含有 0.4% EGDMA 交联剂), 在 N_2 保护下, 加热至 65℃ 时, 开始滴加剩余单体 I, 升温 80℃, 恒温 2 h, 冷却至室温, 调 pH 值. 得到第一个网络的种子乳胶. 然后, 仅不重加新乳化剂的条件下, 其它操作同前, 进行第二网络的合成.

3 测试方法

动态力学性能的测试: 首先将制好的胶液涂在癣子上, 干燥后放在 QNP-1 型全自动扭辫仪上, 以 3℃/min 的速度升温, 温度区间为 200 K~400 K, 频率为 0.1 Hz~1 Hz, 自动绘制对数减量 Δ 及刚量 $1/P^2$ 对 T 的谱图.

透射电镜观察形态: 采用 Kaning^[5]的联胺染色技术, 研究含丙烯酸酯聚合物的形态,

* 1994-05-09 收稿; 1996-05-17 修稿; 国家自然科学基金资助课题;

** 通讯联系人

首先用瑞典 LKB 公司生产的 LKB-8800 冷冻超薄切片机, 在 -80°C 将样品切成厚度为 500 nm 的超薄片, 染色后用日本日立公司生产的 H-500 透射电镜观察形态.

4 组份比对阻尼性能的影响

研究高分子材料的阻尼性能, 旨在用于衰减噪音. 由于高分子材料有明显的粘弹性, 在 T_g 转变区内能将振动能的一部分吸收, 再以热的形式放出. 均聚物类型阻尼材料有效阻尼温度范围只有 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$, 故本文采用多组分共聚来达到扩大阻尼温度的目的. 为了加宽阻尼温度区间, PACE 采用三元共聚, 根据聚合物玻璃化温度 ($T_g(\text{K})$): PnBA = 217; PMA = 279; PBMA = 294) 进行配方设计, 固定 nBA:MA:BMA = 1:1:1, 改变 PACE/PS 组份比, 测试一系列动态力学谱, 绘制成图 1. 由图 1 明显看出, 动态力学谱(DMA)曲线与组份比有关^[6], 随 PS 组份增加, 两个玻璃化转变峰相互内移, 当 PS 增至 50% 时, DMA 曲线呈现半相容 IPN 特征谱图, 形成跨越温域近百度的高阻尼值的平台区, 这是合成高阻尼材料所必备的条件, 以上结果充分说明采用多组份共聚, T_g 衔接的方式对合成宽温域, 高阻尼材料十分有效.

5 加料顺序对阻尼性能的影响

固定 PACE/PS 组份比为 50/50, 改变加料顺序, 分别制成以 PACE 为核, PS 为壳的 PACE/PS 及以 PS 为核, PACE 为壳的 PS/PACE LIPN 试样, 测试其动态力学性能, 结果绘制成图 2. 由图 2 明显看出, PS/PACE 体系的相容性远远好于 PACE/PS. 这是由于在 PS/PACE 核-壳结构的 LIPN 中, PS 富集于核, PACE 富集于壳, 成膜时亲水性较强的 PACE 在水溶液介质中, 附在乳胶粒表面上形成比较连续的结构^[7].

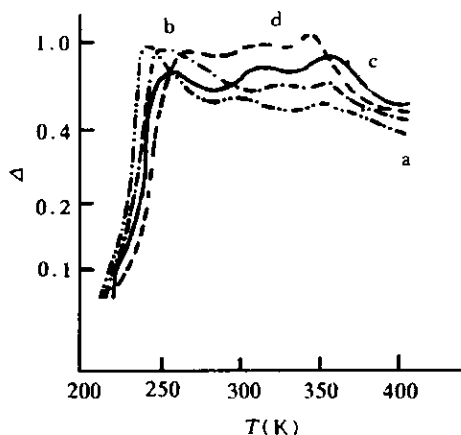


Fig. 1 The influence of composition on LIPN's DMS
PS (%): a. 25, b. 35, c. 45, d. 50

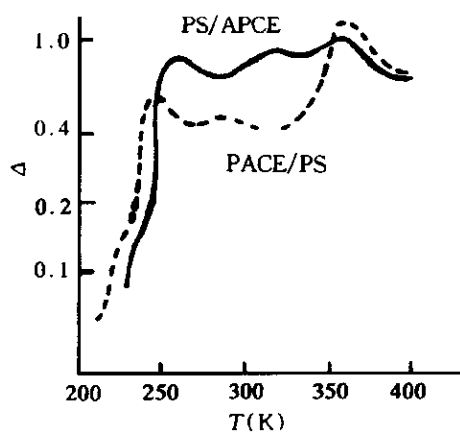


Fig. 2 The influence of adding sequence on LIPN's DMS

6 加料顺序对形态的影响

为了证实上述观点, 采用 Kanig 所报导的方法, 用联胺或羟胺对含有丙烯酸酯聚合物染色, 进行透射电镜研究, 其基本原理是联胺与丙烯酸酯反应生成酰肼, 然后用 OsO_4 还原. 经低温超薄切片后, 在透射电镜下观察形态并拍照. 图 3 为拍照的电镜图片, 白色代表

PS, 黑色代表用联胺染色的丙烯酸酯. 图中所展示的两相微观形态结构表明, 以 PS 为核, PACE 为壳所合成的乳胶 IPN 具有相区尺寸较小的微观结构, 而相反加料顺序所合成的乳胶, 则由于 PS 的憎水性, 体系的相容性较差, 相区尺寸也较大. PS/PACE LIPN 体系相容性远远优于 PACE/PS. 以上结果充分说明加料顺序是影响体系相容性的重要因素, 也说明微观形态与性能的内在联系.

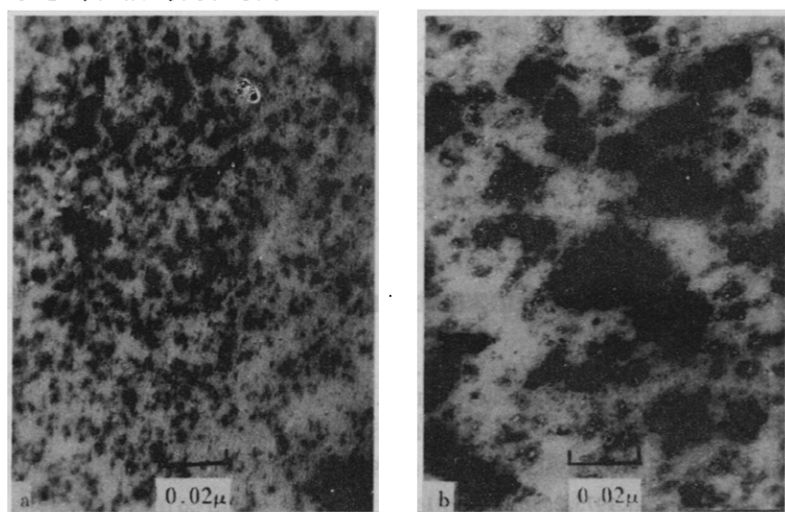


Fig. 3 The influence of feeding sequence on LIPN's morphology

(a) PS/PACE LIPN; (b) PACE/PS LIPN

7 交联剂用量对阻尼性能的影响

固定 PACE/PS 组份比为 50/50, 改变 PACE/PS 及 PS/PACE 两体系交联剂 EGDMA

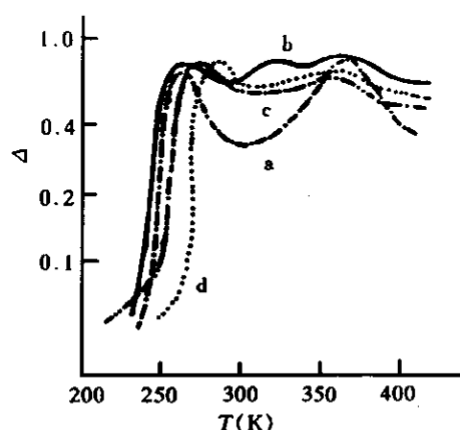


Fig. 4 The influence of crosslinker content on PS/PACE LIPN's DMS: EGDMA(%)

a. 0.2, b. 0.4, c. 0.6, d. 0.8

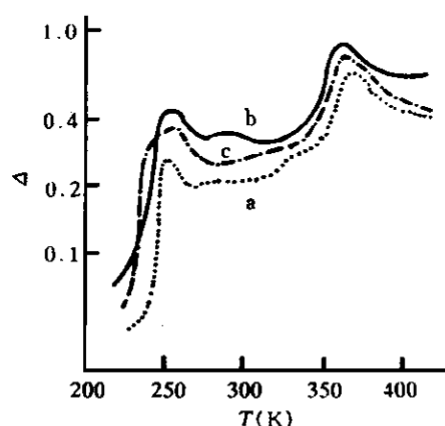


Fig. 5 The influence of crosslinker content on PACE/PS LIPN's DM: EGDMA(%)

a. 0.2, b. 0.4, c. 0.6

用量分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 测试动态力学性能并绘制图 4 及图 5. 由图 4 和

图 5 明显看出,随交联剂用量的变化,两体系的动态力学谱曲线变化趋势一致,交联剂用量均以 0.4% 为最好,在较宽的温度区间内,曲线呈现平台区,阻尼值最高.在交联剂 EGDMA 用量为 0.2% 时,出现明显相分离,在动态力学谱曲线上,凹谷最深,这是由于相分离过程受扩散控制,交联剂用量不足势必造成体系相分离增大.交联剂用量 0.4% 时,网络间相互缠结限制了相分离.但交联剂含量进一步提高,大于 0.4% 时,由于首先形成交联密度过高的核,限制了壳组分的渗透和互穿,使体系相容性降低.同时,也由于随交联密度的增加,分子链段的相对运动越加困难,必然导致阻尼值降低,由此可见,恰当的选择交联剂用量对提高 IPN 材料的阻尼性能是很关键的.

以上结果表明,由于合成方法的改变,形成不同的微观形态,微观结构又控制性能,而导致材料性能的差异.因此,只有深入研究各种合成参数对性能影响的规律,才能合成出高阻尼的 IPN 材料.

REFERENCES

- 1 Grancio M R. J Polym Sci, 1970, A-1(8):2617~2629
- 2 Sperling L H, Chiu T W, Thomas D A. J Appl Polym Sci, 1973, 17:2443~2455
- 3 Grates J A, Thomas D A, Hickey E C, et al. J Appl Polym Sci, 1975, 19:1731~1743
- 4 Hotrston D J, Satgurunathan R. JAppl Polym Sci, 1984, 29:2969~2980
- 5 Kanig G, Neff H. Colloid Polym Sci, 1975, 253(1):29~41
- 6 Tung C T, Hsu T J. J Appl Polym Sci, 1992, 46(10):1759~1773
- 7 Silverstein M S. Polym Plast Technol Eng, 1987, 26:271~311

STUDIES ON THE DAMPING PERFORMANCE OF POLYACRYLATE /POLYSTYRENE LATEX INTERPENETRATING POLYMER NETWORK

LIU Ruiying, WANG Jingyuan, HAN Qingguo, LI Yuwei, TANG Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Polystyrene/polyacrylate latex IPN(PS/PACE LIPN) has been synthesized using two stage emulsion polymerization. Effects of various polymerization parameters on the damping performance have been observed systematically. The results show that the multicomponent copolymerization is in favor of broadening the damping temperature range. Changing the sequence of adding raw materials and the crosslink density of every network enables a great improvement of the compatibility of two component with each other. TEM have shown the microscopic morphology of LIPN consistent with the above results.

Key words Interpenet ating polymer networks, Polystyrene polyacrylate, Damping performance, Later