

聚丙烯酸酯/环氧树脂互穿网络聚合物的研究

Ⅲ. 橡胶态弹性模量和互穿缠结*

谭楚生 张东华

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 采用一步法(Simultaneously)合成了双组分的聚丙烯酸酯/环氧树脂互穿网络聚合物(IPNs). 选择预溶胀方法制备了聚丙烯酸酯和环氧树脂两种组分网络. 测定了各种组分比的IPN和不同溶胀度下的组分网络的动态力学性能, 从橡胶态弹性理论出发讨论了IPN和预溶胀网络之间在橡胶态弹性模量上的关系, 并据此指出互穿缠结增加了网络的有效“交联密度”, 因此, 它对IPN的橡胶态弹性模量有较大的贡献. 密度测量的结果也提供了另一方面的证据.

关键词 聚丙烯酸酯, 环氧树脂, 互穿网络聚合物, 预溶胀网络, 橡胶态弹性模量, 互穿缠结, 密度

互穿网络聚合物(IPNs)是由两种或两种以上的交联聚合物相互贯穿而形成的一种聚合物合金体系, 其中的交联聚合物网络具有或多或少的差异性, 表现出或真或假的“亲密性”^[1,2]. 两网络间几乎不存在共价化学键的作用. 与相应的物理共混物相比较, IPN中两网络间存在的互穿缠结可使两组分之间产生“强迫互容”作用^[3], 增强两组分间的相容性, 因此, 形成IPNs后, 两组分的玻璃化转变温度有较大幅度的内移. 自60年代以来, 作为制备多组分聚合物体系的一种新的方法, IPN技术已引起了广泛的注意, 并有大量的涉及IPN技术的专利问世^[1,4,5]. IPN往往表现出一些独特的优良性能, 而这种独特的性能的出现又常认为是由网络的叠加所造成的复合结构引起的. 因此, 了解其中一组分网络在有另一种组分网络存在下或在另一网络同时形成的情况下所受到的影响是很重要的. 许多研究人员^[6,7]根据本体聚合物网络的性质分析了IPN中的拓扑学问题; 但许多实验事实预示着IPN中组分网络的链构象或链的聚集态结构与预溶胀网络中交联聚合物的链构象或链的聚集态结构是极其类似的^[8]. 所谓预溶胀网络即是在有另一种对网络形成机理和进程不产生破坏性影响的组分或溶剂存在下制备的聚合物网络, 网络形成后的形态结构不受惰性组分影响. 本文从预溶胀网络这一新的角度来探讨缠结对IPNs的橡胶态弹性模量的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸: 化学纯试剂, 北京新光化学试剂厂生产, 用前经减压蒸馏处理. 聚乙二醇

* 1994-12-27 收稿; 1996-01-08 修稿

600:分析纯试剂,日本进口分装,用前经脱水处理.环氧树脂(Epoxyte 618):美国进口,用前经脱水处理.偶氮二异丁氰(AIBN):化学纯试剂,北京化工厂生产,用前经乙醇重结晶. N,N-二甲基苯胺(XLA):化学纯试剂,上海试剂三厂生产,直接使用.

1.2 二丙烯酸聚乙二醇酯的合成

采用直接酯化法,用硫酸作催化剂,对苯二酚作阻聚剂,苯作稀释剂,在一定的醇酸比下,控制反应温度在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$,回流 $5\sim 6\text{h}$.经分离、干燥、去除溶剂即可得二丙烯酸聚乙二醇酯.产率 50% , $d_{15} = 1.024\text{ g/cm}^3$.

1.3 IPNs 样品的合成

按比例准确称取一定量的二丙烯酸聚乙二醇酯(PEGDA)、引发剂(AIBN)、环氧树脂(EPO)和固化剂(XLA),将它们充分搅拌混合均匀,在减压下脱气处理后,浇铸在两片玻璃片制成的模具中,充氮气排除模具中的空气,在恒温箱中进行固化及后固化处理,固化条件为 60°C 48h, 120°C 后固化 2h.

1.4 预溶胀网络的合成

将大分子单体(二丙烯酸聚乙二醇酯或环氧树脂)、引发剂(AIBN)、或固化剂和稀释剂(邻苯二甲酸二丁酯、DBP)一起充分混合均匀,按 1.3 中的条件固化充分后,用丙酮作抽提剂在 Soxhlet 脂肪抽提器中将 DBP 抽提完全;接着在 80°C 下真空干燥 24h 即得到相应的预溶胀网络.

1.5 表征

用法国 Metravid 公司的 MAK-04 型粘弹分析仪测定动态力学谱.试样规格为 $20\text{mm} \times 8\text{mm} \times 2\text{mm}$,测试频率:33.2Hz,温度范围: $-70\sim 180^{\circ}\text{C}$,升温速度: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

1.6 密度测定

按国标 GB10033-70 测定,用蒸馏水作参考溶液,测试温度: 15°C .

2 结果与讨论

2.1 动态力学性能的温度依赖性

图 1 分别给出了不同组分比的 PEGDA/EPO IPNs 的 $\tan\delta$, E' , 和 E'' 的温度谱.由图可见 PEGDA 有两个玻璃化转变峰,其中低温转变峰在 -35°C ,高温转变峰则在 12°C ;这两个转变分别对应于 PEGDA 中软链段和硬链段的链段运动;在这里硬链段可能是高交联下的聚乙烯基主链,其链段运动需要较高能量,玻璃化转变发生在较高温度下(12°C);而软链段则可能对应于交联点间的聚乙二醇醚链段,该链段的运动相对较容易,因而其玻璃化转变发生在较低温度下(-35°C).从溶度参数考虑,它们是不相容的,仅仅通过化学交联相互连接在一起,因而表现出明显的两个转变峰.叔胺固化的环氧树脂在动态粘弹谱上只有一个转变峰($T_g = 75^{\circ}\text{C}$)^[9],它的 T_g 值与伯胺类或酸酐类固化剂固化的环氧树脂的 T_g 值相比较,明显地降低;这可能来源于叔胺基团不能象伯胺或酸酐那样构成环氧树脂网络的交联链节,而只能悬挂在网络链上成侧基存在,使得环氧树脂的交联密度下降,链段的活动性增强,因而, T_g 值降低.

由图 1 可见,组分比为 25/75 的 PEGDA/EPO IPN 只有一个单一的转变峰,可能此组分比的 IPN 中两组分间有很大程度的分子水平上的互溶.样品表现出完全透明的外观

也可证明这点. 尽管如此, 仍然可见该 IPN 的转变范围有明显的加宽, 其储能模量(E') 在转变区的斜率也比两纯组分的低^[10]. 组分比为 75/25 时, 由图 1 可见在高温区域有一肩峰伴随在低温转变峰的右侧, 而且两组分的转变峰都明显地发生了内移. 组分比为 50/50 时, 该 IPN 几乎只有一个玻璃化转变峰, 整个转变区域明显加宽, 其 $\tan\delta$ 的半峰宽的温度区间高达 58°C . 很有趣的是, 从图 2 可以看出 IPNs 的 $\tan\delta$ -T 谱的玻璃化转变半峰宽似乎与组分比之间存在一种函数关系, 可推测大约在 PEGDA/EPO = 60/40 时, 该 IPN 的玻璃化转变半峰宽可获得极大值^[11]. 同时从图 1 还可观察到 PEGDA/EPO IPN 的橡胶态弹性模量(E') 均比本体纯组分的橡胶态弹性模量低, 而且, 在中间组成时(如 50/50) 达到一个最低值. 这可能是由于两种高交联的组分网络在形成 IPNs 时发生了相互干扰作用, 阻碍了网络的完善化, 从而使得 IPN 的橡胶态弹性模量降低.

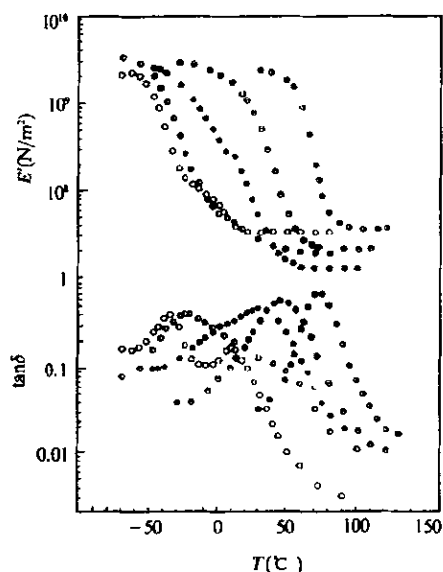


Fig. 1 Temperature dependence of storage modulus(E') and $\tan\delta$ at 33.2 Hz for PEGDA/EPO IPNs with various compositions

(○)100/0; (●)75/25; (●)50/50; (○)25/75; (●)0/100

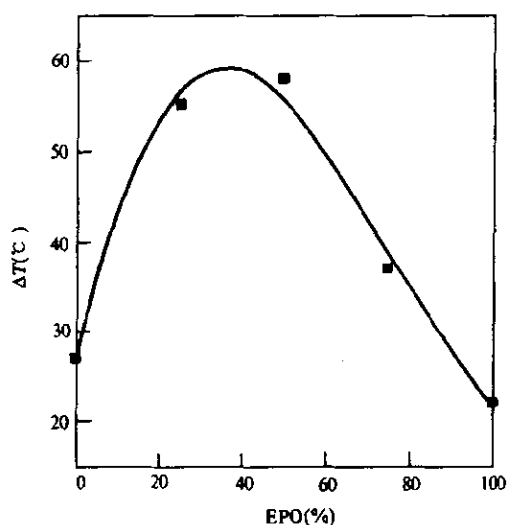


Fig. 2 Relation between width of $\tan\delta$ peak at $\tan\delta/2$ and composition of PEGDA/EPO IPNs

图 3 和图 4 分别是 PEGDA 预溶胀网络和 EPO 预溶胀网络的动态力学谱, 由图可见, 预溶胀网络的橡胶态弹性模量和 $\tan\delta$ 的峰值(即 T_g)都随预溶胀度的增大而降低. Ferry 认为, 在一种聚合物中引入稀释剂后, 该聚合物链的拓扑缠结由于稀释剂的存在而受到阻碍, 其缠结密度降低; 同样, 在交联聚合物网络中, 稀释剂既可降低网络链的链间缠结又可减弱网络链内缠结, 从而降低其橡胶态弹性模量(E'), 同时链的活动性则由于所受障碍更小而变得容易, 使得 T_g 值降低^[12].

2.2 橡胶态弹性模量(E')

聚合物的橡胶态弹性模量(E')与其链的交联或缠结密度有密切的相关性. 一般说

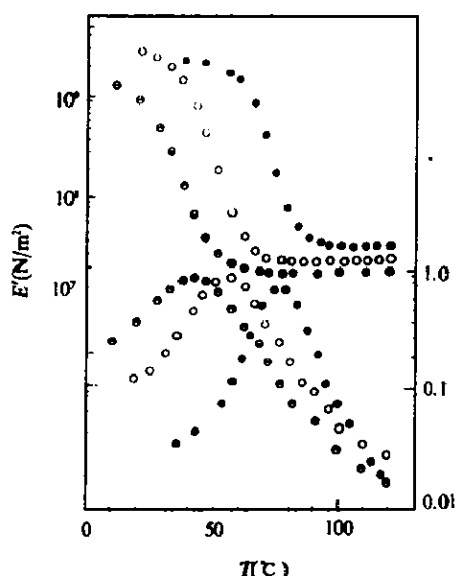


Fig.3 Temperature dependence of storage modulus(E') and $\tan\delta$ at 33.2Hz for preswollen EPO/DBP networks with various composition

(●)100/0;(○)85/15;(◎)75/25; The E' and $\tan\delta$ of 90/10 and 80/20 preswollen networks omitted here

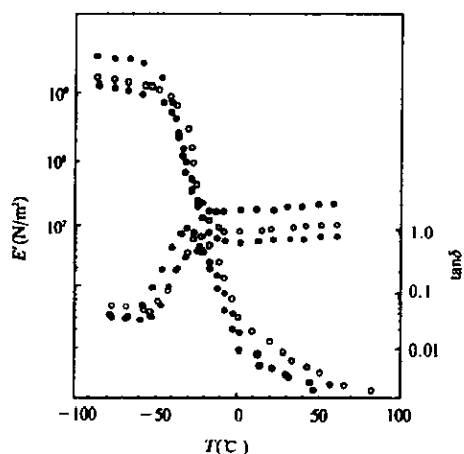


Fig.4 Temperature dependence of storage modulus (E') and $\tan\delta$ at 33.2 Hz for preswollen PEGDA/DBP networks with various composition

(◎)90/0;(○)85/15;(●)80/20; The E' and $\tan\delta$ of 75/25 and 70/30 preswollen networks omitted here

来,交联密度越大或缠结链越多,则其橡胶态弹性模量(E')也越大.对于双组分的理想共混体系来说,共混物的橡胶态弹性模量(E')与其组分的橡胶态弹性模量(E')之间存在着一种必然的联系. Takayanagi^[13]曾经提出一个平行模型来描述这两者之间的定量关系,据此模型可知:

$$E' = \Phi E_1' + (1 - \Phi) E_2' \quad (1)$$

这里, E' 、 E_1' 、 E_2' 分别为共混物、纯组分1、纯组分2的橡胶态弹性模量(E')值, Φ 则是共混物中组分1的体积分数. Takayanagi的这一理论已为许多实验所证实. Sperling^[1]等人在研究了大量的 IPN 体系以后,将该理论应用于 IPN 体系,来阐明 IPN 的橡胶态弹性模量(E')与按(1)式所得的理论值(按本体聚合纯组分的橡胶态弹性模量(E')计)之间的差异性,并指明这种差别来源于两种网络之间的相互缠结.

图5是不同组分比的 PEGDA/EPO IPN 的橡胶态弹性模量(E')的实验测定值、用本体聚合纯组分 PEGDA 和 EPO 网络的橡胶态弹性模量(E')按(1)式作的理论计算值以及用 PEGDA 预溶胀网络和 EPO 预溶胀网络的橡胶态弹性模量(E')值计算的相应的 PEGDA/EPO IPN 的橡胶态弹性模量(E')值. 在这里认为 IPN 形成过程中生成的 PEGDA 组分网络和 EPO 组分网络中的链的交联或缠结状况与相应溶胀度下的预溶胀网络的交联或缠结状况是基本一致的^[14]. 实验结果低于按本体纯组分的模量的线性加和值可能是由于体系中两组分的交联密度太大使得各网络不能充分地完善造成的. 如果考虑到在 PEGDA 网络形成过程中同时存在的 EPO 网络的影响,反之亦然;即认为

PEGDA/EPO IPN 相当于两预溶胀网络的相互贯穿,则从图 5 中可见,PEGDA/EPO IPN 的橡胶态弹性模量(E')远大于按纯组分的线性加和值.由此也可推测在 PEGDA/EPO IPN 中确实存在着对橡胶态弹性模量(E')有贡献的两网络间的拓扑缠结.从图 5 中可见,预溶胀网络的橡胶态弹性模量(E')在稀释剂用量超过 30% 时就没有一个确定的数值,可以认为此时在宏观上已经无物理意义可言;但在微观上体系还存在着相互独立的交联网络,它们之间不能相互作用构成一个宏观体系,从而表现出宏观体系的物理性能.根据现有实验数据的一次线性关系进行外推,似乎是一可行的方法.

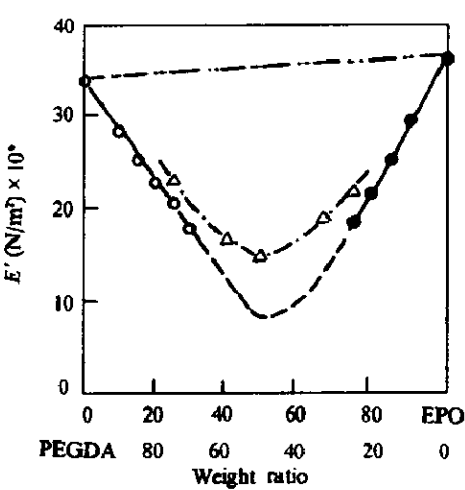


Fig. 5 Relation between rubbery modulus (E') and composition
(Δ) PEGDA/EPO IPN; ($\circ$) preswollen network PEGDA/DBP; ($\bullet$) preswollen network EPO/DBP; (— · —) calculation based on original network, (— —) calculation based on preswollen network. The dotted line represents the extrapolated value based on experimental data. Reference temperature: 100°C

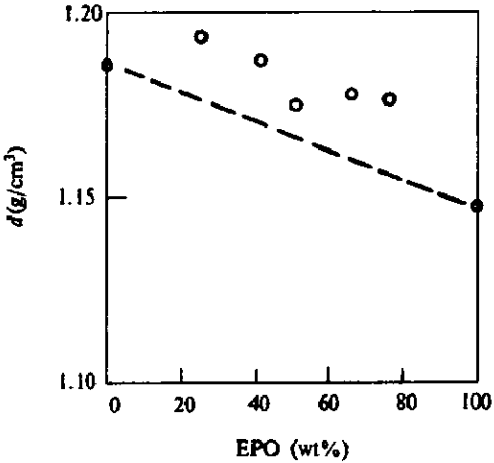


Fig. 6 Relation between densities of PEGDA/EPO IPNs and composition
($\circ$) experimental data; (— —) calculation based on additivity of the pure component network

图 6 是与上面讨论的相应 PEGDA/EPO IPNs 的密度测定值.可见 PEGDA/EPO IPNs 的密度大于相应组成下的纯组分的线性加和值,这也间接地说明上面从预溶胀网络角度出发的讨论结果是可信的,即 IPN 中两网络之间存在着拓扑缠结作用,这种拓扑缠结的结果使得 IPN 体系中两组分之间产生了协同效应,从而产生出比一般共混物更加优异的性能.

REFERENCE

- 1 Sperling L H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials, Plenum New York; 1981
- 2 Frisch H L, Wasserman E J. J Am Chem Soc, 1961, 83: 3789~3795
- 3 Li Binyao(李滨耀), Zhang Donghua(张东华), Qian Baogong(钱保功). Polymer Communications(高分子通讯), 1983, (3): 202~207
- 4 Lipatov Yu S, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1977, 15(2): 427~432
- 5 Sperling L H. J Polym Sci, Macromol Rev, 1977, 12: 141~180
- 6 Shibayama K, Suzuki Y. Rubber Chem Technol, 1967, 40: 476~483
- 7 Li Binyao, Bi Xiping, Zhang Donghua, et al. Polymer, 1992, 33(13): 2740~2746
- 8 Shen M C, Tobolsky A V. J Polym Sci, Part A, 1965, 3: 629~640
- 9 Ika V, Frisch H L, Frisch K. Advances in Interpenetrating Polymer Networks, Technomic, 1, 1989, p11
- 10 Klemperer D, Frisch H L, Frisch K C. J Polym Sci, 1970, A-2, 8: 921~935
- 11 Morin A, Djorno H, Meyer G C. Polym Eng Sci, 1983, 23: 394~401
- 12 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd, John Wiley & Sons, New York. 1970, Chap 14
- 13 Matsuoka M, Kwei T K, Klemperer D, et al. Polym Eng Sci, 1970, 10(6): 327~331
- 14 Ilavsky M, Dusek K. Macromolecules, 1986, 19: 2139~2146

STUDY OF THE INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF POLYACRYLATE AND EPOXY Ⅲ. RUBBER ELASTIC MODULUS AND MUTUAL ENTANGLEMENTS

TAN Susheng, ZHANG Donghua

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The binary interpenetrating polymer networks (IPNs) of polyacrylate and epoxy were synthesized simultaneously, and the polyacrylate network and the epoxy network were prepared by the preswollen method. The dynamic mechanical properties of the PEGDA/EPO IPNs with various composition ratios and the preswollen "pure" component networks were characterized by means of viscoelastic analyzer. From the rubber elastic theoretical point of view, the relation between the modulus of the PEGDA/EPO IPNs and that of the PEGDA and EPO preswollen networks were discussed. It referred that the interpenetrating or mutual entanglements between the two component networks increased the effective "cross-link density", which contributed to the increased modulus of the IPNs. The measurements of the densities of the PEGDA/EPO IPNs implied the same facts also.

Key words Polyacrylate, Epoxy, IPN, Preswellen network, Rubber elastic modulus, Entanglement, Density