

· 研究简报 ·

蓖麻油聚氨酯/甲基丙烯酸甲酯交联共聚物的合成与表征*

杜 郢 刘文忠 韩孝族**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

关键词 蓖麻油, AB 交联共聚物, 动态力学性能, 形态结构

AB 交联共聚物 (ABCP) 和互穿网络聚合物 (IPN) 都属交联网状聚合物^[1,2], 只是前者形成一个网络, 后者构成两个独立网络(图 1), 因此两者的性能有明显差别, 特别是相容性。目前对 ABCP 的研究主要是聚酯, 聚醚体系^[3,4], 本工作选用便宜的蓖麻油聚氨酯 (COPU) 和 MMA 为原料, 合成 ABCP, 得到具有阻尼性能的材料。

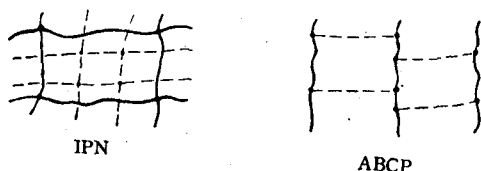
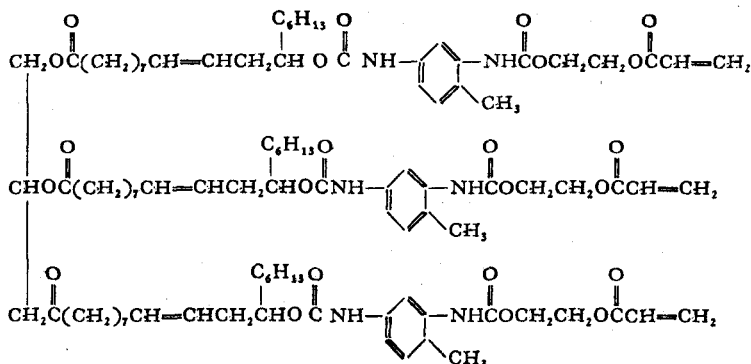


图 1 IPN 和 ABCP 网络结构示意图

1. COPU/PMMA ABCP 的制备

蓖麻油经减压去水后, 与甲苯二异氰酸酯反应, 摩尔比为 1:3, 反应温度 40℃, 时间 1.5h, 生成端异氰酸酯基予聚物 (ITP)。在二月桂酸二丁基锡催化下, 使 ITP 与丙烯酸羟乙酯在 60℃ 下反应 1.5h, 得到端乙烯基予聚物 (VTP)



* 国家自然科学基金资助课题, 本刊 1988 年 11 月 13 日收到。

** 通讯联系人

经 IR 和 NMR 都证明上述反应进行的比较完全。最后, 将 VTP 与 MMA 单体混合, 加入引发剂过氧化环己酮/环烷酸钴, 先在 30℃ 反应 20h, 再在 100℃ 反应 1.5h, 就可得到固化的 ABCP 样品。

2. ABCP 的 $\bar{M}_c$ 与密度

以丁酮为溶剂, 通过平衡溶胀法测定 ABCP 交联点之间的平均分子量 $\bar{M}_c$, 其结果示于图 2。可以看出, COPU/PMMA ABCP 中, PMMA 含量越高, $\bar{M}_c$ 值越高, 也就是交联密度越低。

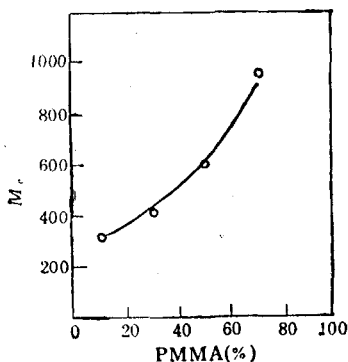


图 2 ABCP 的 $\bar{M}_c$ 与 PMMA 含量的关系

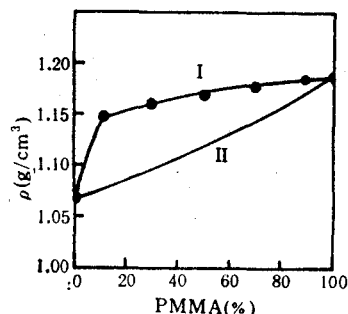


图 3 ABCP 的密度与 PMMA 含量的关系
曲线 I, 实测值; 曲线 II, 理论值

图 3 给出不同组成下 ABCP 的密度 ρ , 其理论值按下式计算:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2}$$

其中 W_1 , W_2 分别为 COPU 和 PMMA 的重量分数, ρ_1 , ρ_2 分别为 COPU 和 PMMA 的密度。

由图 3 可知, 实测密度值均高于理论值, 说明交联共聚物的密度不符合简单的加合原则, 由于两组份的链段交联而使得分子堆集的更紧密, 与 IPN 的密度增加有相似之处。因交联密度随 PMMA 含量增加而降低, 密度实测值与理论值的偏差也随 PMMA 的增加而减少, 进一步证明交联是引起密度增加的原因。

3. ABCP 的动态力学性能与形态结构

使用 VIBRON DDV-II-EA 粘弹谱仪, 在 110 Hz 频率下测定了不同组成的 COPU/PMMA 交联共聚物的动态力学其结果示于图 4。可以看出, COPU/PMMA ABCP 损耗峰位置随 PMMA 含量增加而向高温方向移动, $\tan \delta$ 值也随 PMMA 含量增加而增大, 而且高于纯 PMMA 的值。这种 ABCP 体系的另一突出特点是峰宽 ($\tan \delta$ 值大于 0.6 的温度范围) 也随 PMMA 含量增大而变宽, 而且均大于纯的 COPU 和 PMMA 的峰宽。在 COPU/PMMA 比例为 50/50 和 70/30 时, 有明显的肩峰出现。一方面是由于在这种比例下相分离明显(见电镜照片), 另一方面可能是 PMMA 的 β 转变造成的。可见, 改变 COPU/PMMA 的比例, 可以得到适合不同温度下使用的阻尼材料。

ABCP 中 PMMA 含量对相容性的影响, 还可以清楚地由透射电镜照片看出来(图

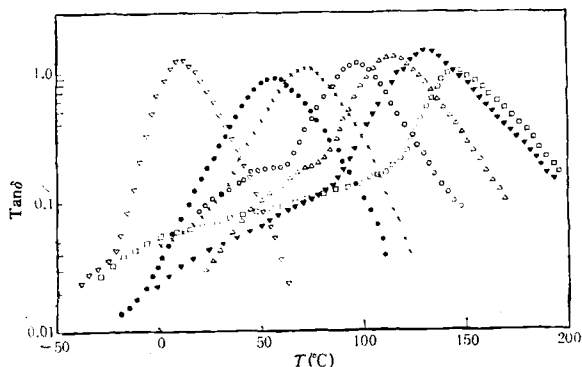


图4 不同组成的 COPU/PMMA ABCP 动态力学谱 (110Hz 下测试) COPU/PMMA 比例:
以谱线峰顶部,从左至右分别为 100/0; 90/10; 70/30; 50/50; 30/70; 10/90; 0/100

5). 这些照片是使用 H-500 电子显微镜拍摄的,样品是超薄切片,用 OsO_4 染色,蓖麻油因存在双键,易染色,因此 PUCO 相为暗场。PMMA 相为明场。在 COPU/PMMA 比例为 90/10 时,PMMA 相不明显,当 COPU/PMMA 比例为 70/30 时,出现双连续相,比例为 50/50 和 30/70 时,发生相倒转,蓖麻油聚氨酯成为分散相,这种变化,在动态力学谱上也反映出来,肩峰明显。另外可以看出,微区尺寸随 PMMA 含量的增大,由数十 $\text{\AA}$ 变到数百 $\text{\AA}$,而且形状不规则,这也是 ABCP 形态的一个特点。

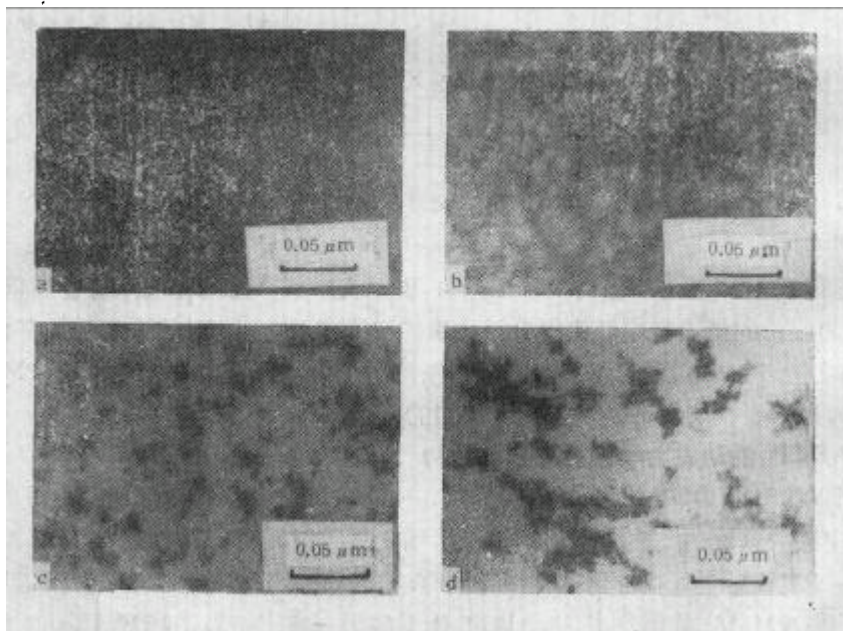


图5 COPU/PMMA ABCP 的透射电镜照片 COPU/PMMA 比例:
a 90/10; b 70/30; c 50/50; d 30/70.

总之,蓖麻油和 MMA 组成的 AB 交联共聚物,很容易通过改变组成比来调节阻尼值和阻尼峰的位置,为其实际应用打下了基础。

参 考 文 献

- [1] 曼森, J.A., 斯泊林, L.H., “聚合物的共混及复合材料”, 化学工业出版社, 1983, p264.
- [2] Sperling, L.H., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1977, 12, 141.
- [3] 日本特许公开, 昭 50-39373.
- [4] 刘文忠, 刘景江, 侯春荣, 李静, 韩孝族, 应用化学, 1987, 4(4), 45.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CASTOR OIL POLYURETHANE/METHYL METHACRYLATE CROSSLINKED COPOLYMER

DU Ying, LIU Wenzhong and HAN Xiaozu

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

ABSTRACT

COPU/PMMA crosslinked copolymer (ABCP) was synthesized from vinyl-terminated castor oil prepolymer and MMA. The $\bar{M}_c$ densities, dynamic mechanical properties and morphologies of the ABCPs with different composition were studied. The results show that COPU/PMMA ABCP is a semicompatible system and has potential application for damping material.

Key Words Castor oil, AB crosslinked copolymer, Dynamic mechanical properties, Morphology