

聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯离子聚合体型 互穿聚合物网络生成动力学研究*

高 南 于志钢 俞剑峰

(上海科技大学化学系,上海,邮政编码: 201800)

摘 要

本文采用在聚氨酯中引入丁基二乙醇胺,形成带有叔氮原子的聚氨酯(NPU)和聚甲基丙烯酸甲酯中引入甲基丙烯酸的方法,合成了带有离子键的离子聚合体型互穿聚合物网络(IPN),动力学研究表明,离子聚合体型 IPN 形成速率明显低于非离子聚合体型 IPN,两网络的聚合速率相互抑制,并随离子键浓度增加而显著,两网络的聚合机理互不干扰。

关键词 离子聚合体、互穿聚合物网络、动力学

互穿聚合物网络(IPN)为多组分体系,其聚合动力学远比单一反应体系复杂,广泛用以研究动力学的手段不能有效地用于 IPN 体系。以致 IPN 的力学性能、形态等研究工作早有报道,而其动力学的研究近几年才开始。Jin 和 Meyer^[1]首先证实红外光谱是研究 IPN 生成动力学的理想工具,初步研究了聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯(PU/PMMA)IPN 的生成动力学,其后 X ue等利用红外光谱对聚氨酯/聚苯乙烯(PU/PS_t)IPN 生成动力学进行了研究^[2]。

本文采用聚醚聚氨酯(PU)中引入丁基二乙醇胺(BDEA)形成带有叔氮原子的聚氨酯(NPU)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中引入甲基丙烯酸(MAA)形成 PMMA-MAA 的方法,在 PU/PMMA IPN 中引入离子键,合成离子聚合体型 IPN^[3]。通过红外涂膜法对 NPU/PMMA-MAA IPN 生成动力学进行了研究,发现离子聚合体型 IPN 生成速率明显低于非离子聚合体型 IPN,两网络的聚合速率相互抑制,这一现象随离子键浓度增加而显著,但两网络的聚合机理互不干扰。

实验部分

1. 原料

MMA、MAA、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)上海试剂一厂产品,聚乙二醇(PEG)1000(羟值113.3)上海高南化工厂产品,聚醚330(羟值35.7)上海高化三分厂产品,3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MBCA)苏州前进化工厂产品,甲基

* 1991年7月30日收到

丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)上海珊瑚化工厂聚合级产品,偶氮二异丁腈(AIBN)上海试剂总厂产品,正丁基乙二醇胺(BDEA)本实验室合成,纯度88%(FINNIGAN MAT 4510 GC/MS 分析)。

MMA、MAA、BMA 使用前均经干燥、蒸馏除去水份和阻聚剂。AIBN、MBCA 均经重结晶纯化,纯化后的 MBCA m. p. 101—103℃。聚醚使用前经苯脱水处理,测定羟值。其它有机试剂均经干燥、蒸馏处理。

2. 离子聚合体型 IPN 生成过程中 NCO 及 C=C 转化速率测定

(1) 化学滴定法测定 NCO 转化速率:二正丁胺法。

(2) 红外光谱法测定 NCO 及 C=C 转化速率:于反应不同时间抽取试样后,迅速密封置于冰盐浴中,在7400型红外分光光度计或 NICOLET FTIR 5DX 光谱仪上,通过涂膜法测定 NCO、C=C 转化率(α)。

结果与讨论

Jin 和 Meyer 首次报道利用红外光谱研究 PU/PMMA 非离子聚合体型 IPN 动力学初步结果,证实红外光谱能方便地分辨不同反应体系的转化率,并可追踪至反应后期,但要求具有高压样品池和能精确控温的加热腔^[1]。我们采用红外涂膜法研究 NPU/PMMA-MAA 离子聚合体型 IPN 生成动力学,证实这个方法对 IPN 动力学研究是有效的,获得了离子聚合体型 IPN 生成动力学的规律。

1. 红外涂膜法用于测定 IPN 生成过程中 NCO 和 C=C 的转化速率

根据 Beer-Lambert 定律

$$A = abc$$

其中 A 是吸光度(吸收峰面积); a 是摩尔消光系数; b 是被测试样的厚度; c 是吸收基团的浓度。

NCO 和 C=C 基团分别在 2270cm^{-1} 和 1640cm^{-1} 有强吸收和中等吸收,两个吸收峰面积

随着聚合反应进行而逐步减小。而 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ 和 C—O—C 基团在反应过程中不发生变

化, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ 基团在 1740cm^{-1} 有强吸收,其吸收峰面积不变, C—O—C 基团在 1180cm^{-1} 有

很强吸收,其吸收峰面积亦不变。我们在红外涂膜法中选用 1740cm^{-1} 、 1180cm^{-1} 吸收峰作参比峰。实验证明,NCO 和 C=C 两个吸收峰的变化遵守 Beer-Lambert 定律(见图1)。

转化率 α 和反应基团浓度关系为

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

其中, C_0 是反应基团(NCO 或 C=C)起始浓度, C 是反应基团在时间 t 时的浓度。 α 和反应基团的红外吸收峰面积(A)之间的关系可表示为

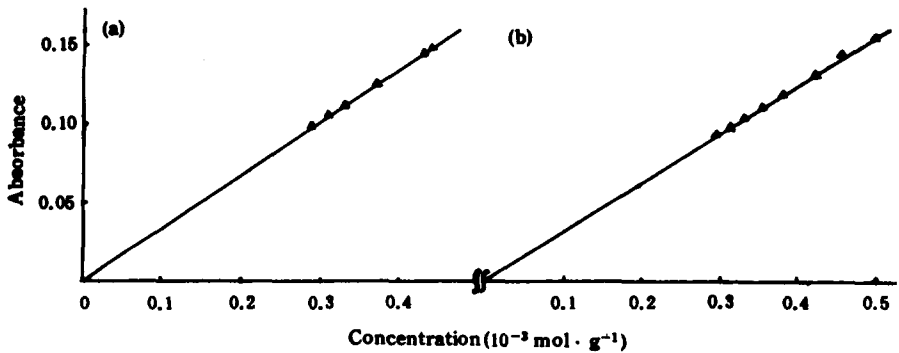


Fig. 1 Absorbance versus concentration for (a) NCO (b) C=C

$$\alpha = \frac{C_1^0/C_2^0 - C_1/C_2}{C_1^0/C_2^0} = \frac{\frac{A_1^0/a_1b_0}{A_2^0/a_2b_0} - \frac{A_1/a_1b}{A_2/a_2b}}{\frac{A_1^0/a_1b_0}{A_2^0/a_2b_0}} = \frac{A_1^0/A_2^0 - A_1/A_2}{A_1^0/A_2^0}$$

其中, C_1^0 和 C_1 为 NCO (或 C=C) 的反应起始浓度及时间 t 时浓度; C_2^0 是 C(=O)OC(=O)C (或 C—O—C) 浓度; b_0 和 b 分别是起始样品厚度和时间 t 时样品厚度; A_1^0 和 A_1 是 NCO (或 C=C) 在 2270cm^{-1} (或 1640cm^{-1}) 处起始样品及时间 t 样品吸收峰面积; A_2^0 及 A_2 是 C(=O)OC(=O)C (或 C—O—C) 在 1740cm^{-1} (或 1180cm^{-1}) 处起始样品及时间 t 样品吸收峰面积. 因此, 转化率 α 仅与基团吸收峰面积 (A) 比率有关, 与样品厚度无关, 故可采用涂膜法测定反应转化率. 为验证可靠性, 同一反应体系采用化学法与红外涂膜法测定 NCO 转化率-时间曲

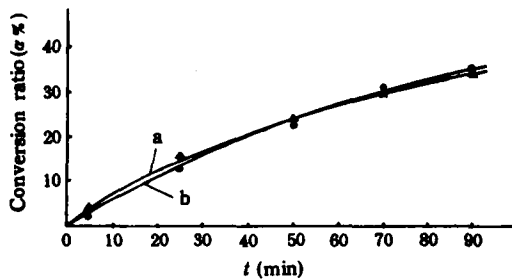


Fig. 2 Conversion ratio of NCO versus time
a (▲) infrared spectrometry;
● titrimetry

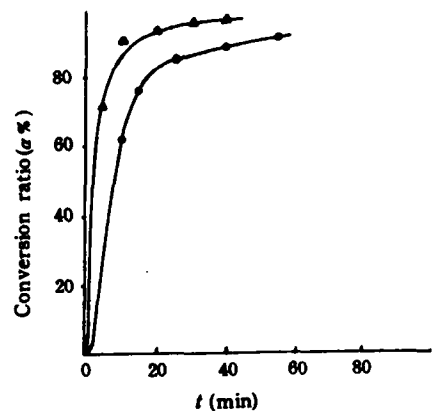


Fig. 3 Conversion ratio of NCO in IPN versus time
(▲) PU/PMMA=75/25;
(●) PU/PMMA=25/75

线,进行比较,结果基本一致(见图2)。

2. 反应体系组成对 NCO 及 C=C 转化速率的影响

我们选择由单体开始,同步法合成 IPN 作为研究 IPN 动力学的反应体系. 其中,聚醚选用分子量为1000的聚乙二醇,其端基为伯羟基,在本实验条件下,伯羟基反应活性是羧基的18倍^[44],因而可以忽略羧基的干扰。

基团转化速率采用 FT-IR 仪追踪测定,吸收峰面积由计算机直接读数,精度高,但发现单光束的 NICOLET FTIR 5DX 测出的 NCO 吸收值很有规律,而 C=C 吸收值无规律,推测是环境水份干扰了 C=C 吸收值。

采用双光束7400型红外分光光度计测定,消除了环境干扰,得到了有规律的结果,而且所得 NCO 吸收值变化规律与 FTIR 所测结果一致。

我们测定了七组不同组成 IPN(见表1)生成过程中 NCO 及 C=C 的转化速率。

Tab. 1 Differential components of IPNs*

component NO	PEG 1000 (g)	BDEA (g)	2,4-TDI (g)	MMA (g)	MAA (g)	BDEA/ PEG (mol)	MAA/ MMA (mol)	PU/ PMMA (W/W)	NPU/ P MMA MAA (W/W)	Solid cont. (%)	Reaction temp. (°C)	Instru- ment
1(PU/PMMA)	12.78		1.816	5				75/25		50	75	7400型
2(PU/PMMA)	4.32		0.680	15				25/75		50	75	
3(NPU/PMMA)	9.52	0.388	2.092	12		1/4	0/1		50/50	50	75	
4(NPU/PMMA-MAA)	9.52	0.388	2.092	11.79	0.21	1/4	1/57		50/50	50	75	
5(NPU/PMMA-MAA)	9.52	0.388	2.092	10.67	1.33	1/4	1/8		50/50	50	75	
6(NPU/PMMA-MAA)	9.52	0.388	2.092	10.29	1.71	1/4	1/6		50/50	50	75	FTIR
7(NPU/PMMA-MAA)	10.21		1.790	9.60	2.40	0/4	1/4		50/50	50	75	

* Notes: ABIN is 0.41% (wt.) of MMA and MAA; NCO/OH=1:1(mol); EGDMA is 1/80(mol) of double bond; MBCA/2,4-TDI=1/125(mol); Solvent: xylene

从不同角度分析比较这七组 IPN 生成过程中 NCO 和 C=C 的转化速率,可以清楚表明离子聚合体型 IPN 生成动力学的特点。

(1)PU/PMMA 非离子聚合体型 IPN 的生成动力学:图3与图4分别显示了不同

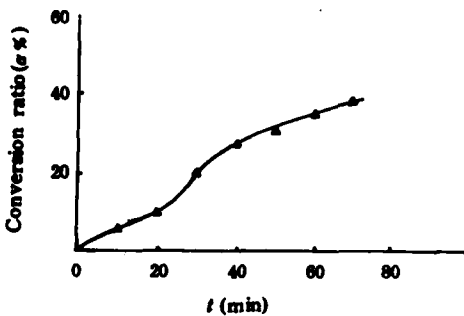


Fig. 4 Conversion ratio of C=C in IPN versus time (PU/PMMA=75/25)

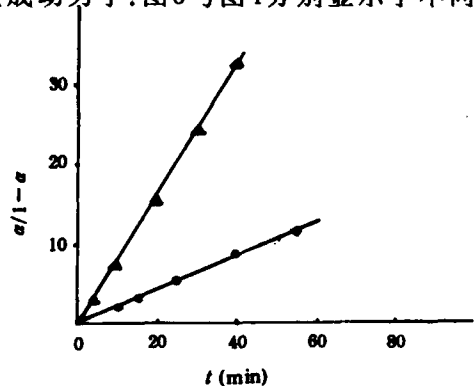


Fig. 5 $\alpha/(1-\alpha)$ of NCO in IPN versus time (IPN in Fig. 3)

PU/PMMA比例 IPN 生成过程中,NCO 及 C=C 转化率-时间曲线.

由图3和图4可看出,PU/PMMA IPN 形成过程中,NCO 的反应速率远大于 C=C 的反应速率,NCO 基团的消失主要集中在反应前期;PU/PMMA IPN 形成过程中,NCO 的 $\alpha/1-\alpha$ 比值对反应时间 t 的关系呈直线(图5),即该反应仍保持二级反应^[3],而 MMA 聚合反应则符合自由基机理,基转化率~时间曲线与浓溶液 MMA 自由基聚合反应的转化率~时间曲线相似^[5],说明两网络生成过程中,NCO 与 OH 的缩聚反应与 C=C 加聚反应机理互不干扰.这些结果与文献报道 PU/PS_t IPN 生成动力学的结论一致^[2].

(2)聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯离子聚合体型 IPN 生成动力学:

①MMA 含量对 IPN 生成过程中 NCO 及 C=C 转化速率的影响

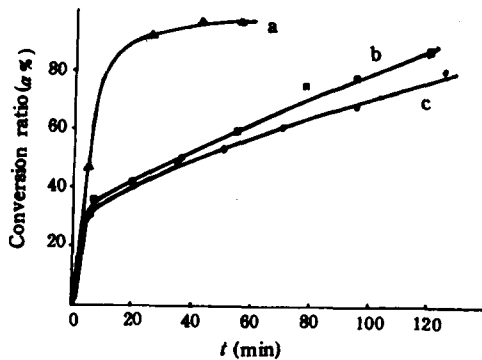


Fig. 6 Conversion ratio of NCO in IPN versus time (Components of NPU are equal)

a (▲) MAA/MMA=0/1; b (■) MAA/MMA= $\frac{1}{57}$; c (●) MAA/MMA= $\frac{1}{8}$

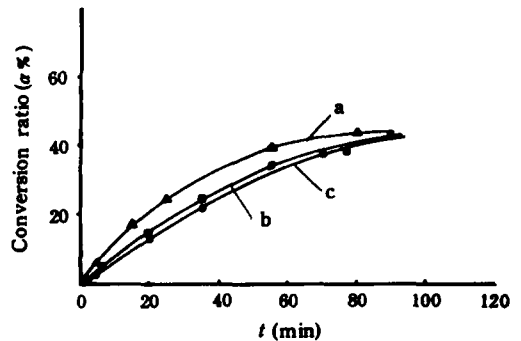


Fig. 7 Conversion ratio of C=C in IPN versus time (Components of NPU are equal)

a (▲) MAA/MMA=0/1; b (■) MAA/MMA= $\frac{1}{57}$; c (●) MAA/MMA= $\frac{1}{8}$

图6和图7比较了相同 NPU 组成,不同 MAA 含量的聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯离子聚合体型 IPN 生成过程中,NCO 和 C=C 转化率~时间曲线.图8显示了不同 MAA 含量的 IPN 生成过程中,NCO 的 $\alpha/1-\alpha$ 比值与反应时间的关系.NPU 组成不变,MAA 含量增加,即 $\text{—N}^{\oplus}\text{—/—COO}^{\ominus}$ 离子浓度增加.从图6和图7可以看出:离子聚合体型 IPN 生成过程中 NCO 及 C=C 转化速率随离子浓度增加而下降,说明离子聚合体型 IPN 生成速率慢于非离子聚合体型 IPN 生成速率.但是,离子聚合体型 IPN 生成过程中,NCO 和 OH 的缩聚反应与 C=C 的加聚反应历程仍互无干扰,NCO 的 $\alpha/1-\alpha$ 比值对反应时间仍保持直线关系(图8),而 C=C 的转化率~时间曲线与稀溶液 MMA 自由基聚合反应的转化率~时间曲线相似^[5].

图9为通过 FT-IR 测定的不同 MAA 含量的离子聚合体型 IPN 体系,NCO 的转化率~时间曲线.其结果与7400型红外分光光度计测定结果一致(图6).

出现上述现象的原因主要是离子聚合体型 IPN 中引入了能形成离子键的 —N^{\oplus} 和 —COO^{\ominus}

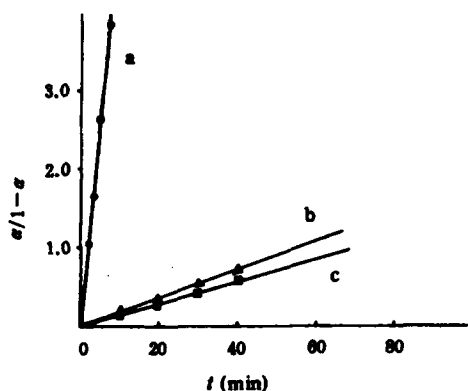


Fig. 8 Time versus $a/(1-a)$ of NCO in IPN for different MAA content (Components of NPU are equal)

a (●) MAA/MMA=0/1; b (▲) MAA/MMA=1/57; c (■) MAA/MMA=1/8

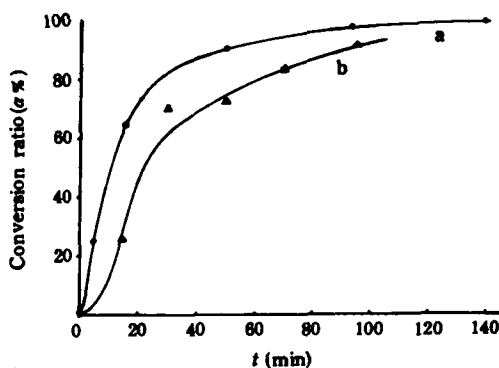


Fig. 9 Time versus conversion ratio of NCO in IPN for different MAA content (Components of NPU are equal)

a (●) MAA/MMA=1/6; b (▲) MAA/MMA=1/4

COOH 基团, 离子键抑制了分子运动速度, 从而降低了聚合速率. 这种效应必然随离子键 ($-N^{\oplus}-/-COO^{\ominus}$) 浓度的增加而增加.

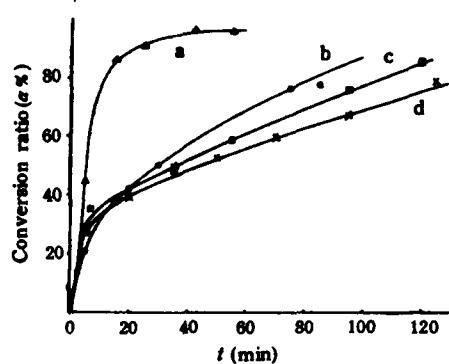


Fig. 10 Effect of different concentrations of COOH and ($-N^{\oplus}-/-COO^{\ominus}$) groups on

the conversion of NCO in IPN

a (▲) $\frac{BDEA}{PEG} = 0/80, \frac{MAA}{MMA} = 0/1$; b (●) $\frac{BDEA}{PEG} = 0/80, \frac{MAA}{MMA} = 1/4$; c (■) $\frac{BDEA}{PEG} = 20/80, \frac{MAA}{MMA} = 1/57$; d (×) $\frac{BDEA}{PEG} = 20/80, \frac{MAA}{MMA} = 1/8$

②羧基与离子键对 NCO 转化速率影响程度的比较:

由图10可以看出, COOH 基的引入对 NCO 转化速率有一定的抑制作用(a 与 b 比较). 离子键的引入, NCO 转化速率则进一步降低, 离子键的抑制作用明显大于 COOH (b 与 c 比较), 且该抑制作用随离子键的增加显得更为明显(c 与 d 比较). 反应初期, 由于 NCO 转化速率快, NPU 大量生成, 这时 C=C 转化率还很低(见图7), 反应体系中大量 MMA、MAA 仍以单体形式存在, 因此 NPU 与 PMMA-MAA 间形成离子键几率很小, COOH 含量对 NCO 转化速率的影响占主导地位(b、c、d 比较). COOH 对 NCO 转化速率产生抑制作用, 是由于 COOH 的引入使介质酸性增加^[4b]和 COOH 与聚氨

酯中的氨酯键 ($-N-C(=O)-O-$) 间存在着氢键作用^[6].

参 考 文 献

- [1] Jin. S. R. , Meyer G. C. , *Polymer*, 1986,27,592
- [2] Shu-chang Xue, Zhi-ping Zhang, Sheng-kang Ying, *Polymer*, 1989,30,1269
- [3] Xiao H. X. , Frisch K. C. , *J. Coatings Technology*, 1989,61(770),51
- [4] 燃化部涂训班组织编写, 涂料工艺(第五分册), 石油化学工业出版社, 北京, 1976, (a)118, (b)128
- [5] 潘祖仁, 高分子化学, 化学工业出版社, 北京, 1986, 45
- [6] Xiao H. X. , *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983,21,2547

**A STUDY ON THE KINETICS OF POLYURETHANE/METHYL
METHACRYLATE COPOLYMER INTERPENETRATING POLYMER
NETWORKS WITH OPPOSITE CHARGE GROUPS**

GAO Nan, YU Zhigang, YU Jiangfeng

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai, Post code: 201800)

ABSTRACT

Polyurethane/methyl methacrylate copolymer interpenetrating polymer networks with opposite charge groups (ionomer IPNs) were synthesized from NPU and PMMA-MAA, NPU was prepared from poly(oxyethylene) glycol, 2,4-tolylene diisocyanate and bis(2-hydroxy ethylene) butylamine, PMMA-MAA was prepared by copolymerization of methyl methacrylate and methacrylic acid. The results of kinetics study showed that the formation rate of ionomer IPNs was slower than that of usual IPNs, the polymerization rate of two networks restrained one another, and increased with concentration of ionic bond. However, the polymerization mechanisms of two networks were not affected.

Key words Ionomer, Interpenetrating polymer network, Kinetics