

聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸乙酯互穿网络体系 相逆转、相态结构与性能的研究*

柯毓才 赵石 崔增普

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080)

摘 要

本文研究了聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸乙酯互穿网络体系 (PMMA/PEA LIPN) 相分离和组分配比对其相逆转、相态结构及动态力学性能的影响。同时,对 LIPN 与其相应的混合乳液体系的结构和阻尼特性进行比较。结果表明,LIPN体系由于存在网络的相互贯穿,与混合体系相比其相分离程度低,出现精细结构,密度较高。当丙烯酸乙酯(EA)含量低时,PEA呈细胞结构分散在PMMA连续相中,随EA量的增加,体系出现相逆转并在EA体积含量为48%至86%范围内呈两相连续,各种性能发生突变和具有高阻尼特性。实数模量的实验点服从用Halpin-Tsai-Nielsen模量上、下限方程和描述两相连续的对数混合律三个方程结合计算的理论曲线。

关键词 乳液互穿网络高聚物(LIPN)、相分离、相逆转、共连续相、阻尼特性

互穿网络高聚物(IPN)的制备和材料类型如序贯型SIPN、同步型SIN、乳液型LIPN、乳胶互穿弹性体IEN、ABCP交联型和热塑性IPN等已经有不少文献报道^[1,2]。研究表明^[1,2]:不同制备方法和顺序、组分的相容性、配比、交联程度和表面张力等,会形成不同相态结构尺寸和特征。通常认为序贯型SIPN由于第一组分首先被聚合和交联成网络的材料,第二组分单体再溶胀进入到网络材料1中并聚合和交联在里面,因此,一般来说无论第一组分的含量多少,它形成的网络在样品整体中处于连续相或具有较大连续程度的相。但对于其他类型IPN则未必如此。其他复合体系如共混、嵌段、接枝共聚物等,当两组分不相容或部分相容时,其中一组分的量多和粘度低时,往往形成连续相,而另一组分形成分散相。故当组成含量在整个范围内变化时,就有可能发生相逆转。甚至还有可能在中间配比范围内出现两相共连续区^[3]。如我们在研究EVA/PVC共混体系所观察到的情况那样^[4]。其他类型IPN也有可能与这些复合体系的情况类似。相逆转过程实际上是相态结构发生变化的过程,它必然也引起材料在这过程中各种性能发生变化。因此,本文研究了PMMA/PEA乳液型互穿网络高聚物LIPN的组分相分离、配比变化对体系相逆转、相态结构及动态力学性能的影响。同时,也比较了这种LIPN与其相应两组分组成的混合乳液的相态结构和阻尼特性等的差别。有关PEA/PMMA IPN的研

* 1990年4月23日收到;中国科学院化学研究所所长基金资助课题;在全国高分子学术会议(1989,成都)上宣读

究在文献上已经有报道,如 Huelk 等人^[5]曾研究 PEA 与 PS 及用 MMA 代替 S 或其共聚物 P(S-Co-MMA) 构成的 SIPN; Sperling^[6] 也曾研究聚甲基丙烯酸酯类与聚丙烯酸酯类两种同素异构体(包括 PMMA/PEA) 与非同素异构体构成的 LIPN 的动态力学性能。但这些研究主要着重比较在等配比下不同相容性对子对形态结构和动态力学性能的影响。而未考虑相逆转的问题及组成对形态结构的影响。

实 验 部 分

LIPN 的合成与试样的制备: 合成分两个阶段进行: (1) 首先制备网络结构的“种子”胶乳。它是将单体 I (第一组分) 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和乳化剂十二烷基硫酸钠、引发剂过硫酸钾和交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯, 加到去离子、去空气的蒸馏水中, 按一般方法进行乳液聚合形成“种子”胶乳。(2) 然后, 将含有与以上相同的引发剂、交联剂的单体 II (第二组分) 丙烯酸乙酯 (EA) 滴加到“种子”胶乳中, 进行聚合和交联反应形成 LIPN。其固含量约 27%。反应体系中的引发剂占单体量的 0.39%。交联剂占单体重量的 1%。改变 MMA/EA 的配比, 可合成出不同 MMA/EA 配比量的 LIPN。为了用电镜观察相态结构, 在第一单体 MMA 中加入单体量的 1% 的环戊二烯, 以使用四氧化钨染色^[7]。为比较起见, 将上述合成的纯交联 PMMA 和 PEA 乳液, 按与 LIPN 体系相同的配比进行混合, 制备混合乳液体系。

合成和配制的乳液用浇铸法成膜, 将膜干燥后压制成供测试动态力学性能用的试样。试样的测试: 用日本岩本 VES 型的粘弹谱仪测定样品的动态力学性能。测试温度范围从 -70℃ 至 120℃ 左右。升温速率为 3℃/分。测试频率为 3.3 赫。为研究材料的高频阻尼特性, 还采用振簧仪测定样品的动态力学性能。升温速率为 1.5℃/分。测试温度范围与上同。

用硝酸钙水溶液配制的密度梯度管, 测定样品在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时的密度值。

采用日立 H-800 型透射电镜 (TEM) 观察材料内部的相态结构。

结 果 与 讨 论

在样品制备时, 选择 EA 作为第一单体, MMA 作为第二单体时的 LIPN, 当 MMA 含量在 50% 以上不易成膜。因此, 在本研究中采用 MMA 作为第一单体。但即使如此, 当 MMA 含量很高时, 其室温的成膜性能也较差。因而, 在制样时需要适当提高成膜温度。

(1) LIPN 体系的相分离和相连续

MMA 与 EA 属于同素异构体, 其溶解度参数也较接近(单体分别是 8.8 和 8.6 卡^{1/2}·厘米^{-1/2}。高聚物分别是 9.5 和 9.4 卡^{1/2}·厘米^{-1/2})。按理说这两种高聚物之间应具有很强的相容性。但事实上, 从粘弹谱仪测定低频 3.3 赫的力学损耗温度谱图 1 来看, 两组分 PMMA 和 PEA 的两个主转变峰都能呈现出来。尽管在某些配比, 量少的组分的峰较弱, 但仍可辨认出来。配比为 24/76 的样品, 升到室温以上变软, 测试时易断掉因而只测到 40℃ 左右。从结果表明两组分间仍存在一定程度的相分离。下面在对混合乳液体系和 LIPN 体系(互穿体系)的比较中可以发现, 这种相分离程度与体系内部有无形成互穿

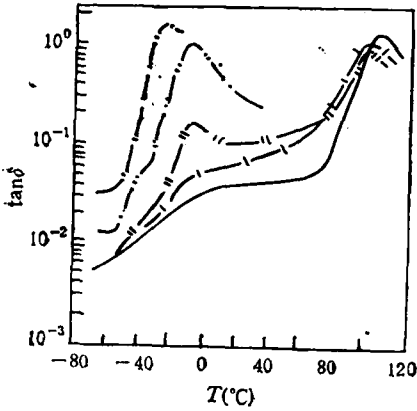


图 1 不同配比 MMA/EA LIPN 体系的力学损耗温度谱(粘弹谱仪 3.3 赫)

MMA/EA 体积比: (---)0/100; (-·-·-)24/76;
(-/-)49/51; (-/-)74/26; (-)100/0

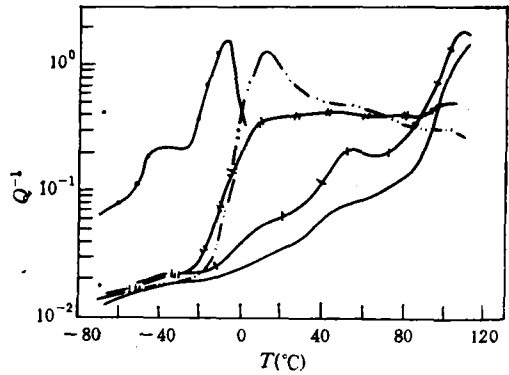


图 2 不同配比 MMA/EA LIPN 体系的内耗温度谱(振簧法)

MMA/EA 体积比: (---)0/100; (-·-·-)24/76;
(-/-)49/51; (-/-)74/26; (-)100/0

网络的结构和“强迫相容”作用有关。从图 1 中,还可看到低温 PEA 和高温 PMMA 的 T_g 温度有内移现象,转变峰也要宽。这从振簧仪测出来的高频内耗温度谱可以明显看出。如图 2 所示。当 MMA 含量高时,如 MMA/EA = 74/26, PMMA 的主转变峰很明显,而 PEA 的峰很微弱。这时 PMMA 是主体相或连续相。尽管它作为第一组分单体形成“种子”胶乳,而 EA 作为第二组分单体,似乎看不出一一般 LIPN 体系所见到的第二组分因成了核-壳结构的壳而变成连续相。反之,当 EA 含量很高时,它则成了连续相或更大的连续相,这时 PEA 的主转变峰明显,而 PMMA 的峰很微弱。另外,图 2 中的中间含量范围,在很宽的温度范围内 LIPN 体系出现了连续平坦而高的阻尼值。反映了两组分的混合程度进一步提高,两相都处于连续的结构特征。这在后面,我们准备进一步讨论。

表 1 MMA/EA LIPN 和混合体系密度值

MMA/EA	体系	LIPN	混合体系
	密度 (g/cm^3)		
24/76		1.1511	1.1491
49/51		1.1553	1.1509
74/26		1.1845	1.1533

(2) MMA/EA LIPN 体系与混合乳液体系的比较

表 1 列出了各种不同配比 LIPN 和混合体系的密度值。二者除随 MMA 含量的减少体系的密度值降低这一点上有类似之处外,对于同配比的两个体系而言,互穿体系的密度值大一些。这说明在聚合中互穿网络结构的形成,增大了分子间相互作用力,在结构上堆砌的更紧密,因此,密度值高。

图 3 表示用振簧法测定的不同配比 MMA/EA 混合体系的内耗温度谱。与图 2 相比，可以看出它们之间存在一定的差别。混合体系的内耗温度谱无论哪一种配比更为明

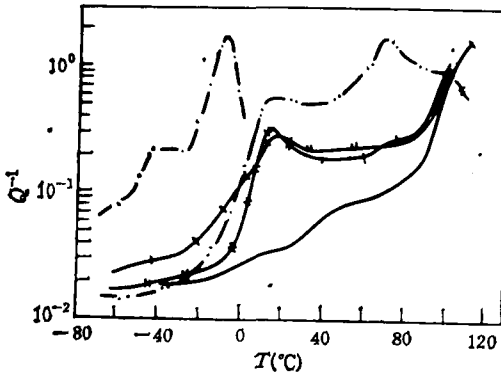


图 3 不同配比 MMA/EA 混合体系的内耗温度谱(振簧法)

MMA/EA 配比: (---)0/100; (-·-·-)24/76; (- - -)49/51; (-/-)74/26; (—)100/0

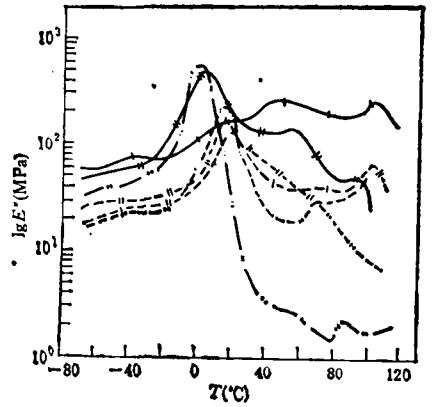


图 4 不同配比 MMA/EA 混合体系(虚线)和 LIPN 体系(实线)虚数模量温度谱(振簧法)

MMA/EA 配比: (---)24/76; (- - -)49/51; (-/-)74/26

显地表现出反映 PEA 和 PMMA 的两个主转变峰。在两个峰之间出现了一定程度的凹陷区，内耗值相对低一些。这与互穿体系的情形全然不同。从虚数模量温度谱图 4 也可明显看出这一点。另外，总的说来，互穿体系的内耗值和虚数模量值，尤其主体相的主转变峰值均高于相应配比的混合体系。这都说明，互穿体系由于交联网络分子相互贯穿或互为锁结，起着“强迫相容”的作用，使相分离程度不及混合体系的高。当两组分的含量相当的中间配比，由

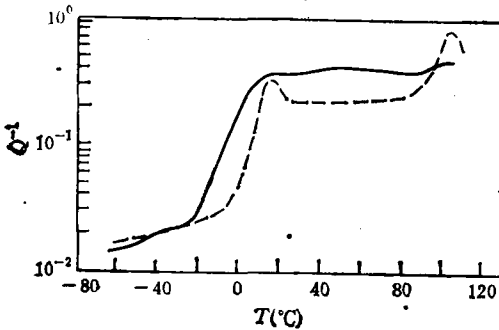


图 5 MMA/EA = 49/51 时 LIPN 体系(实线)与混合体系(虚线)的内耗温度谱(振簧法)

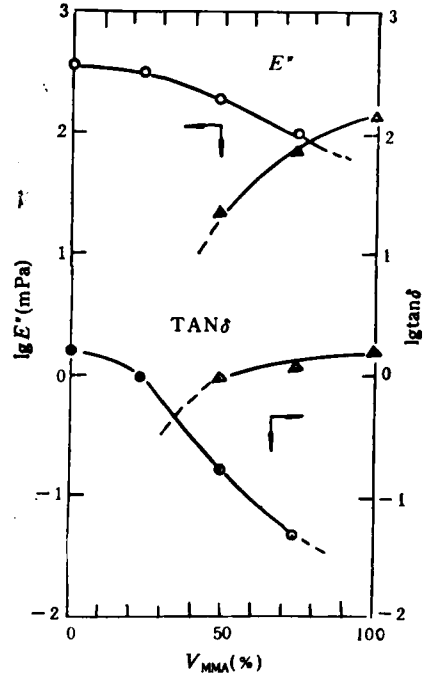


图 6 LIPN 体系中 PMMA 和 PEA 主转变峰值与含量的关系(粘弹谱法)

图上半部分是虚数模量峰值 E'' (-○-)PEA; (-△-)PMMA.

图下半部分是力学损耗峰值 $\tan\delta$. (-○-)PEA; (-△-)PMMA

于产生广泛的混合,运动单元的链段尺寸有很宽和较均匀连续分布,使之形成单一宽广的转变区。从 10°C 至 100°C 有很宽的温度范围具有连续平坦的高阻尼值,约 0.4 左右几乎不变。而混合体系的阻尼值仅在 0.24 左右。转变区所横跨的温度范围也不如互穿体系宽。如图 5 所示。

(3) MMA/EA LIPN 体系的相逆转

前面已谈到互穿体系当 MMA 含量占体系的大部分时,PMMA 是主体相或连续相。反之,当 EA 含量为主时,PEA 为连续相或更为连续。从一种组分为连续相变到另一组分为连续相,表明体系随组分含量的变化将可能发生相逆转。图 6 和图 7 分别表示各组分力学损耗峰值和 T_g 温度随组分含量的变化。从这些曲线看出,随 EA 含量增加,PMMA

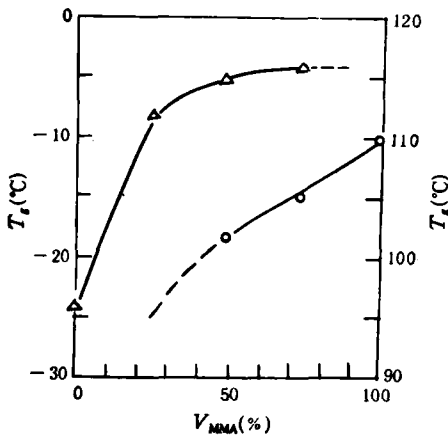


图 7 LIPN 体系中 PEA (-△-) 和 PMMA (-○-) 的主转变温度与含量的关系(粘弹谱法)

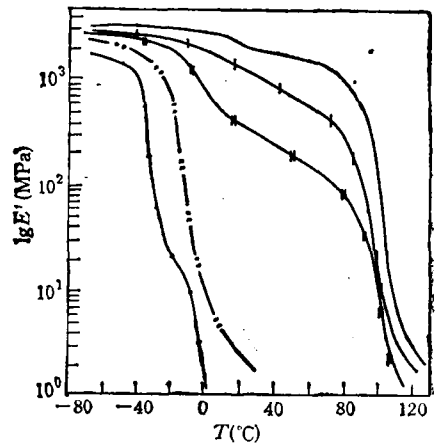


图 8 不同配比 MMA/EA LIPN 体系的实数模量温度谱(粘弹谱法)
MMA/EA 体积比: (—)100/0; (- -)74/26;
(- · -)49/51; (· · ·)24/76; (- - -)0/100

的虚数模量峰值、损耗峰值和主转变温度开始缓缓下降,达到一定含量后急剧下降。而 PEA 的峰值随 MMA 的增加也有同样现象发生。其主转变温度则随 MMA 先是升高较快,而后缓和。总之,在中间含量区域这些性质都发生了突变。这种突变现象与我们在讨论 EVA/PVC 共混体系相逆转时出现的情况类似^[4]。

体系出现相逆转还可以从它的实数模量与组分含量的关系加以考察。图 8 表示不同配比 MMA/EA LIPN 体系的动态实数模量温度谱。对于纯 PMMA 网络高聚物,模量除在转变区,在很宽的温度范围内曲线较为平滑。随 EA 含量的增加虽然体系的模量都在下降。但其下降的幅度则不同。当 EA 含量约 26% 以下,下降的幅度不很大。而当 EA 含量达到 51% 之后,在 PEA 的 T_g 温度以上,体系的模量随 EA 的增加下降的幅度剧增。这是出现相逆转的一种表现。从理论上分析也可以证实这一点。我们这里采用 Halpin-Tsai-Nielsen 的模量-组成关系^[5]进行处理。有关详细处理的方法可见我们的文章^[4]。

这一模量-组成关系包括:

能描述复合体系 C (如本文的 LIPN 体系) 的硬质相 P (PMMA) 分散在软质相 R (PEA) 中的模量下限方程:

$$E_C/E_R = \frac{1 + ABV_P}{1 - B\phi V_P} \quad (1)$$

其中:

$$B = \frac{E_P/E_R - 1}{E_P/E_R + A}$$

$$\phi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) V_P$$

和在出现相逆转时能描述软质相 R (PEA) 分散在硬质相 P (PMMA) 中的模量上限方程:

$$E_P/E_C = \frac{1 + A_i B_i V_R}{1 - B_i \phi_i V_R} \quad (2)$$

其中:

$$B_i = \frac{E_P/E_R - 1}{E_P/E_R + A_i}$$

$$\phi_i = 1 + \left(\frac{1 - \phi'_m}{\phi_m'^2} \right) V_R$$

同时, 若在中间配比区域出现两相共连续区时, 可采用对数混合律方程对它进行描述

$$\lg M = V_u \lg M_u + V_L \lg M_L \quad (3)$$

$$V_u = \frac{V_P - (1 - \phi'_m)}{\phi_m - (1 - \phi'_m)} \text{ 和 } V_L = 1 - V_u$$

上面的式子中, E 、 V 分别表示杨氏模量、组分的体积分数。 A 和 A_i 与分散相的结构形状、排布方式和连续相的泊松比有关的参数。 ϕ 或 ϕ_i 与分散相的最大堆砌分数 ϕ_m (硬质分散相) 或 ϕ'_m (软质分散相) 有关。 M_u 、 M_L 分别是在两相共连续区内当体积分数为 V_u 和 V_L 时, 按(2)、(1)式计算的模量上、下限值。

利用上述三个方程(1)、(2)和(3)式的结合, 适当选择参数 A 、 A_i 、 ϕ_m 和 ϕ'_m (选择方法见文献 4), 并在本体系选择 0°C 时实验测定的纯交联 PEA 的模量值 $E_R = 1.21\text{MPa}$ 和纯交联 PMMA 的模量值 $E_P = 2.69 \times 10^3\text{MPa}$ 的数据进行计算, 得到一个描述该体系在 0°C 时出现相逆转并在中间区存在两相共连续区的模量与组成关系的理论线。如图 9 中的实线部分。从图中看出, 所有的实验点均落在这一理论线上。证实了该体系出现相逆转, 并在中间区, 即 EA 体积含量在 48% (即 $1 - \phi_m = 0.48$) 至 86% (即 $\phi'_m = 0.86$) 的范围内出现两相共连续区这时 LIPN 的阻尼特性最佳。当 EA 含量低于 48% 或 MMA 高于 52% 时, PEA 分散在 PMMA 的连续相中, 因而服从上限方程。而当 EA 含量高于 86% 或 MMA 低于 14% 时, PMMA 分散在 PEA 的连续相中并服从下限方程。这处理结果与前面的分析结果一致。

从透射电镜的结果(图 10)看出, 当 EA 含量很少时, 如图 10(a), PEA 分散在 PMMA 的连续相中并呈细胞结构。这时在细胞结构中 PMMA 的精细结构在几百个埃左右。当 EA 含量增加到 50% 以后, 如图 10(b) 和 10(c), 两组分形成了两相共连续的结构。尤其在图 10(b) 中更为明显。当 MMA/EA = 24/76 时, 图 10(c) 中的白色部分

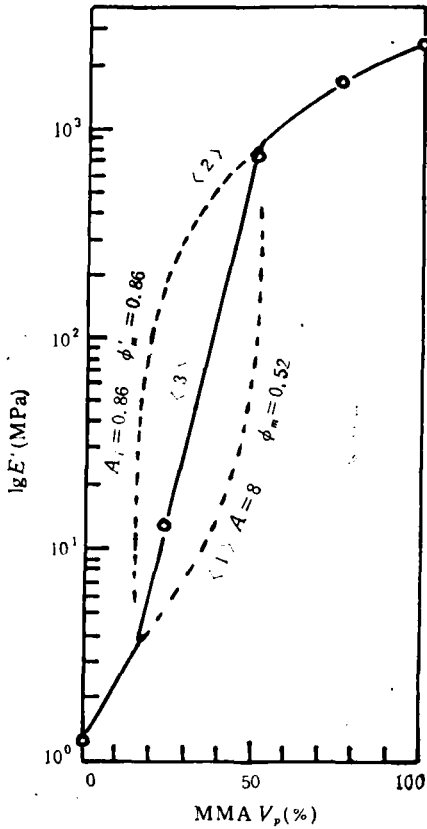


图9 MMA/EA LIPN 体系的模量与组分含量的关系(温度 0°C)

(1) 下限方程; (2) 上限方程; (3) 对数混合律。
 实线是用(1)、(2)、(3)方程结合, 选择 $A_1 = 0.86$, $\phi'_m = 0.86$, $A = 8$, $\phi_m = 0.52$ 计算的理论线。
 (O) 为实验点(0°C 测定值)

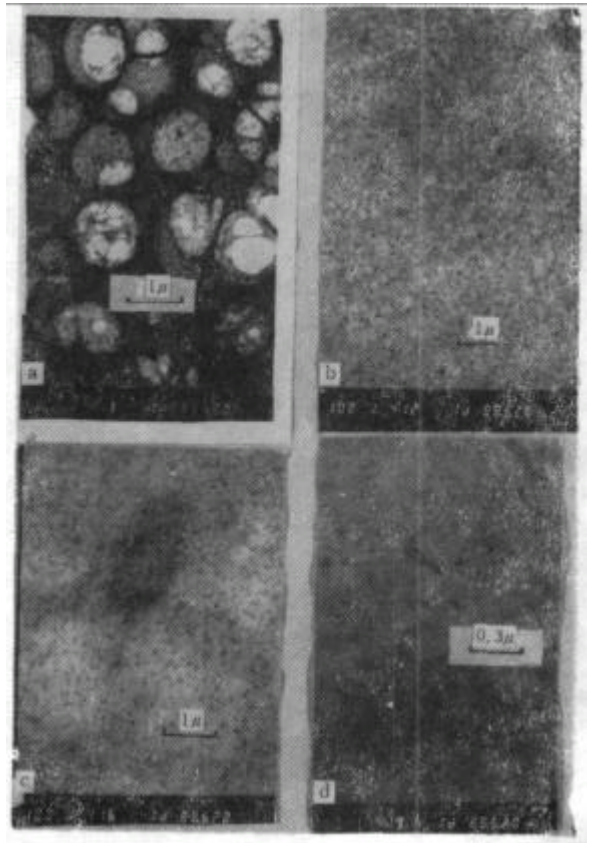


图10 MMA/EA LIPN 体系和混合体系的透射电镜照片

(a) MMA/EA = 74/26 LIPN; (b) MMA/EA = 49/51 LIPN; (c) MMA/EA = 24/76 LIPN; (d) MMA/EA = 49/51 混合乳液体系。
 用四氧化钨染色, 黑区为 PMMA

较多些, 即 PEA 更为连续些。从图 10(d) 中看出, 在相同配比下混合体系与 LIPN 体系的结构有较大差别。因而, LIPN 的这种互穿网络结构限制了区域结构尺寸和相分离, 增大了两组分的相容性和混合程度, 使其密度、阻尼特性提高。尤其, 当形成两相共连续的结构时, 其阻尼特性更佳。

参 考 文 献

[1] Sperling L. H., "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials" *J. Polymer Sci., Macromolecular Reviews*, 1977, 12, 141—180.
 [2] Manson J. A., Sperling L. H., "Polymer Blends and Composites" Plenum, New York, 1976
 [3] Nielsen L. E., "Mechanical Properties of Polymers and Composites" Marcel Dekker Inc., New York 1974
 [4] 柯毓才、彭小平、余健二、崔增普、潘平来, 第七届长春夏季化学讨论会论文集, 1988
 [5] Huelck V., Thomas D. A., Sperling L. H., *Macromolecules*, 1972, 5, 340—348
 [6] Sperling L. H., Chiu Tai-Woo., Thomas D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2443
 [7] 柯毓才、许元琦、蒋文辉、潘平来, 第七届长春夏季化学讨论会论文集, 1988

PHASE INVERSION, MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF POLY (METHYL METHACRYLATE)/POLY (ETHYL ACRYLATE) LATEX IPN

KE Yucai, ZHAO Shi, CUI Zengpu

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

ABSTRACT

The phase separation and the effect of composition on phase inversion, phase structure and dynamic mechanical properties of PMMA/PEA LIPN have been investigated. A comparison of the structure and damping properties between LIPN and mixture system has also been done. The results suggest that the segregation degree of components is lower and the density is higher in LIPN than that in mixture system due to the interpenetration of one network into the other. A refined structure is revealed in LIPN, but not in mixture system. At low EA content the PEA with cell structure dispersed in the PMMA continuous phase, while as EA content continuously increases, the phase inversion will occur and over the range of EA volume fraction from 48% to 86% the PMMA and PEA both form co-continuous phase where several properties change very rapidly, the higher damping property appears. The calculated curve by using a combination of upper and lower bounds of Halpin-Tsai-Nielsen equation and logarithmic rule of mixtures fits the experimental data very well.

Key words Latex interpenetrating polymer networks (LIPN), Phase separation, Phase inversion, Co-continuous phase, Damping property