

聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半互穿弹性体网络研究*

马 嵩 马荣堂** 张 军 汤心颐

(吉林大学化学系, 长春, 邮政编码: 130023)

摘 要

用同步预聚合法合成了聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 (SEN), 通过拉伸试验、TBA 和 SEM 等手段对其性能和形态进行了表征。结果表明, 在一定组分比下半 SEN 的力学性能协同增加。该半 SEN 为部份相容体系, 具有两相结构, 相区尺寸约 8000nm 左右。讨论了形态对性能的影响。

关键词 聚丙烯酸丁酯、蓖麻油聚氨酯、半 SEN、形态、力学性能、相容性

互穿网络聚合物 (IPN) 大体上可分为三大类, 即分步 IPN、同步 IPN 和胶乳 IPN^[1]。由此派生出若干个小类^[2], 其中 IEN (Interpenetrating Elastomer Networks) 即为常见的一类^[3]。通常, IEN 是采用将两种长链橡胶或分子量较高的预聚物混合, 然后同步硫化的方法制备。由于分子量较高的橡胶在热力学上的不相容性及不易混合均匀等因素, 通常导致 IEN 有较大幅度的相分离^[4]。

众所周知, 互穿网络聚合物研究中的一个重要课题是研究互穿、缠结及其对性能的贡献。由塑料/橡胶两组分构成的互穿网络聚合物, 由于组分间各种性能均有较大差异, 难于用同一类方法进行表征, 且 IEN 的相分离程度高, 不易于研究互穿、缠结及其对性能的贡献。

我们采用同步法, 由小分子单体合成了 IEN, 称其为 SEN (Simultaneous Elastomer Networks)。由于采用小分子单体为初始原料, 初始体系的热力学相容性好; 又由于采用同步法, 两组分间可产生较多的互穿、缠结, 导致强迫相容。同时, 两组分均为弹性体, 易于用相同方法进行表征。做为聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯同步互穿弹性体网络研究的一部份, 本文重点讨论聚丙烯酸丁酯未交联成网的同步法半互穿弹性体网络 (半-SEN) 的性能、形态与组成的关系。

实 验 部 分

1. 原料

蓖麻油 (CO), 上海化学试剂厂产, 实验试剂, 经 5A 分子筛干燥后, 减压蒸馏。丙烯酸丁酯 (nBA), 北京化学试剂厂产, 化学纯, 减压蒸馏。2,4-二甲苯二异氰酸酯 (TDI), 上海化学试剂厂产, 化学纯。偶氮二异丁腈 (AIBN), 北京化学试剂厂产, 化学纯, 重结

* 1990 年 11 月 30 日收到; ** 通讯联系人

晶。N,N-二甲基苄基胺 (DMBA), 上海化学试剂厂产, 化学纯。

2. 样品合成

(1) 蓖麻油聚氨酯 (COPU)

将等当量的蓖麻油与 TDI 混合, 加入 3% 的催化剂 DMBA, 在室温下强烈搅拌 30 秒, 真空脱气, 注入模具中固化。固化条件为: 100℃ 下 24 小时, 130℃ 下 4 小时。样品在测试前经真空除去未反应的小分子, 并至少在室温下放置 24 小时。

(2) 聚丙烯酸丁酯 (PnBA)

在装有搅拌器和回流装置的反应瓶中加入丙烯酸丁酯混合物 (含 0.5% 的引发剂 AIBN), 通入氮气驱除瓶内空气, 在氮气保护下于 80℃ 预聚至一定粘度后, 注入密封的模具中。反应及处理条件同(1)。

(3) 半 SEN

将蓖麻油、TDI 和丙烯酸丁酯在上述反应瓶中均匀混合, 加入 DMBA 和 AIBN, 按(2)项的条件预聚至蓖麻油聚氨酯接近凝胶, 注入密封的模具中固化, 条件与(1)同。

3. 样品表征

(1) 力学性能 用 Instron 1121 型试验机测定。试片为 4×20(mm) 的哑铃, 十字头速度为 10mm/min, 测试温度 20℃。得到应力-应变曲线、抗张(屈服)强度、断裂伸长率和杨氏模量。

(2) 动态力学性能 用国营 8200 厂产 QNP-1 型全自动扭摆仪测定。测量温度范围为 110—450K, 升温速度为 3K/min。得到 $\Delta \sim T$ 曲线和 $\frac{1}{P^2} \sim T$ 曲线。样品采用将预聚物在玻璃布上固化的方法制得。

(3) 密度 用比重瓶法测定, 测量温度为 20℃。

(4) 形态 将半 SEN 试样在重铬酸钾-浓硫酸溶液 (硫酸: 水 = 4:1) 中浸泡 30 min, 用水冲洗、干燥, 经真空喷金后, 用日立 X-650 扫描电镜观察并拍照。

结果与讨论

1. 力学性能

如前所述, 本文研究的聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯互穿网络中, 聚氨酯为交联网, 聚丙烯酸丁酯为非交联网。由于采用同步法合成, 故可称为同步法半互穿弹性体网络 (半 SEN)。这种从小分子单体出发, 用同步法合成的半 SEN 将有较大程度的互穿和缠结, 两个组分又都是弹性体, 其力学行为将有一定的特殊性。

图 1 和表 1 分别给出了聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 的应力-应变曲线和力学性能。由图 1 可见, 当聚丙烯酸丁酯含量较高时 (75%), 半 SEN 的应力-应变曲线与纯聚丙烯酸丁酯相似, 呈现屈服。其它组分比下, 半 SEN 的应力-应变曲线与纯蓖麻油聚氨酯相似, 没有屈服现象产生。

由表 1 可见, 聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 的力学性能随组成的变化趋势是: 当聚丙烯酸丁酯含量增加时, 断裂伸长率增大、抗张强度和拉伸模量减小。当蓖麻油聚氨酯含量不低于 50% 时, 半 SEN 的抗张强度高于线性加和值, 与纯蓖麻油聚氨酯较为

表 1 聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 的力学性能

COPU/PnBA (W/W)	屈服强度 (MPa)	屈服伸长 (%)	抗张强度 (MPa)	断裂伸长 (%)	拉伸模量 (MPa)		断裂能 (J/cm ²)
					10—15(%)	100—110(%)	
100/0	—	—	1.80	120	2.05	1.10	0.63
90/10	—	—	1.85	135	2.00	1.14	0.71
75/25	—	—	1.50	140	1.41	0.82	0.63
50/50	—	—	1.20	220	0.73	0.44	0.75
25/75	0.044	200	0.04	210	0.012	0.02	0.02
0/100	0.04	150	0.026	1600	—	0.03	0.25

接近。当聚丙烯酸丁酯含量为 10% 时,半 SEN 的抗张强度高纯聚丙烯酸丁酯。当聚丙烯酸丁酯含量高时,半 SEN 的抗张强度低于线性加和值,与纯聚丙烯酸丁酯相近。半 SEN 的断裂伸长率均远低于线性加和值。

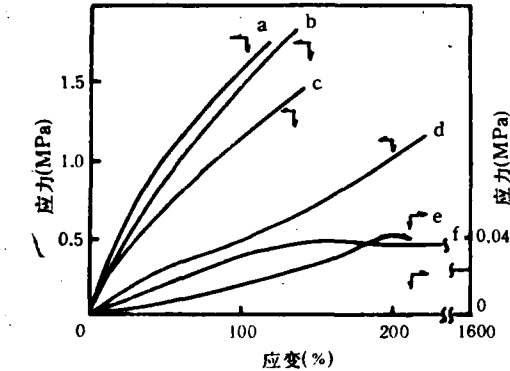


图 1 PnBA/COPU 半 SEN 的应力~应变曲线
PnBA/COPU: (a) 0/100; (b) 10/90; (c) 25/75;
(d) 50/50; (e) 75/25; (f) 100/0.

从力学性能可以推测,聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 具有两相结构。当蓖麻油聚氨酯含量不小于 50% 时,聚氨酯网为连续相,是承受外力的主体,半 SEN 的抗张强度和模量因而与聚氨酯相近。当蓖麻油聚氨酯含量为 25% 时,聚丙烯酸丁酯为连续相,是承受外力的主体。半 SEN 的强度和模量与纯聚丙烯酸丁酯相近。由于聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 中

聚丙烯酸丁酯为线形高分子,该体系具有“蛇笼结构”,当聚丙烯酸丁酯含量高时,不能全部被关在蓖麻油聚氨酯网络(“笼”)内,互穿、缠结程度较低。此时半 SEN 力学性能与线性加和值的较大偏离,主要归因于组分间固有相容性较差。

2. 动态力学性能

蓖麻油聚氨酯与聚丙烯酸丁酯的溶度参数分别为 9.20^[1] 和 8.80^[2], 比较接近,从热力

学的角度推断,有一定相容性;蓖麻油聚氨酯链上—NCO—基中的氢可能与聚丙烯酸丁

酯侧链上的—C—O—形成氢键^[6],使组分间有较强的相容作用;在半 SEN 合成过程中采用了单体混合物同步预聚合的方法,增加了两组分互穿、缠结的机率,有利于强迫相容。上述三种因素均决定聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 体系应有一定相容性。

扭辫法测得的聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 的动态力学谱如图 2 所示。由图中对数减量-温度谱可以看出,在大多数组分比下均有两个明显的转变峰,分别与聚丙烯酸丁酯及蓖麻油聚氨酯的玻璃化转变温度相对应。两个玻璃化转变峰已发生明显的内

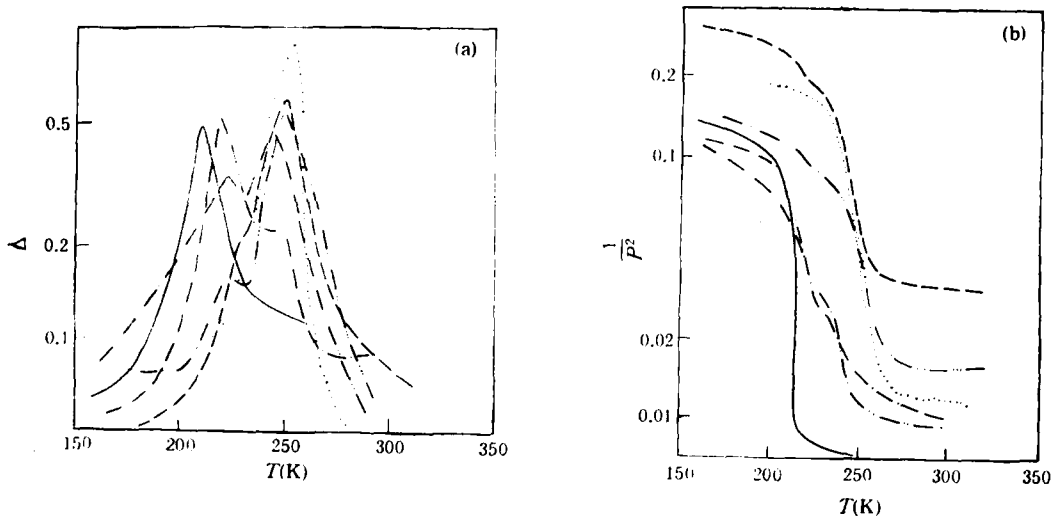


图2 PnBA/COPU 半 SEN 的 TBA 曲线

PnBA/COPU: — 100/0; -.- 75/25; --- 50/50; -...- 25/75;
 ---- 10/90; 0/100.

移,其内移量随蓖麻油聚氨酯含量的增加而增大。当蓖麻油聚氨酯含量为 90% 时,已观察不到聚丙烯酸丁酯的玻璃化转变峰,只是在蓖麻油聚氨酯玻璃化转变峰上出现一个小的肩峰。上述事实表明,聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 为部份相容体系,其相容性随蓖麻油聚氨酯含量增加而增大,当聚丙烯酸丁酯含量为 10% 时,体系相容性最好。联系到在此组分比下半 SEN 的力学性能最佳(表 1),可以认为相容性是决定半 SEN 力学性能的重要因素。由于聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 中有一个组分是线形的,组分间只能发生“蛇笼”状的互穿和缠结,不能产生永久性的环套缠结,和 SEN 相比,对组分间强迫相容贡献较小。对于部份相容的二组分共混体系而言,通常在组分比为 1:1 时相容性和力学性能都很差^[7],聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 在组分比为 1:1 时仍有较好的力学性能这一事实表明,半 SEN 的形成对改善组分间相容有一定贡献。

3. 密度

密度是分子链堆积紧密程度的反映。当分子间有较强相互作用,或链间缠结、互穿程度增高时,密度将随之增大。

图 3 给出了聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 的密度~组成曲线,由图可以看出,当蓖麻油聚氨酯含量高于 50% 时,半 SEN 的密度远高于线性加和值,当蓖麻油聚氨酯含量为 25% 时,半 SEN 的密度低于线性加和值。上述结果一方面归因于组分间固有的相容性,另一方面归因于生成半 SEN 时两组分间产生的互穿与缠结。半 SEN 具有“蛇笼”结构,当蓖麻油聚氨酯含量高于 50% 时,线型的聚丙烯酸丁酯分子均被包围在蓖麻油聚氨酯交联网络中,组分间产生较大程度的互穿、缠结,使分子链堆积紧密,密度增大。而当蓖麻油聚氨酯含量为 25% 时,聚丙烯酸丁酯不能全部被关在“笼”中,互穿、缠结对分子链堆积影响不大,体系的密度主要取决于组分间的相容性。联系到前面讨论过的动态力学

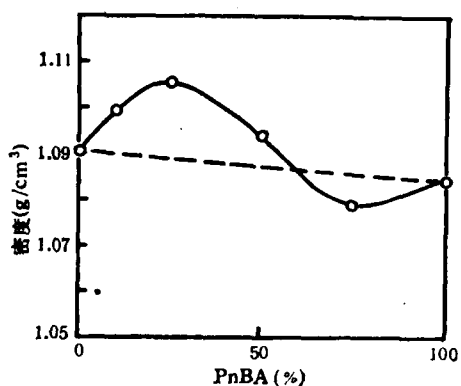


图3 PnBA/COPU ½ SEN 的密度与组成的关系



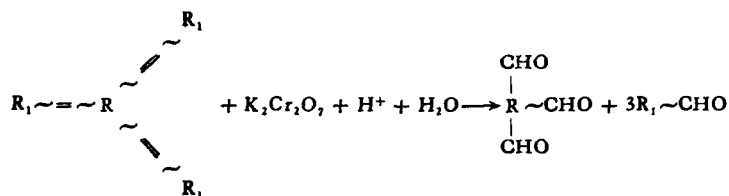
图4 在刻蚀液中浸泡 300min 后的 PnBA 的 SEM 照片

性能和力学性能可以看出,当蓖麻油聚氨酯含量 25% 时,体系相容性最差,在此组分比下半 SEN 的密度最低,强度也最差。三者是一致的。

二组分高分子材料的抗张强度与其密度及两组分各自对强度的贡献有关,后者又取决于组分比及两组分各自的强度。当两个组分的抗张强度相近时,二组分高分子材料的抗张强度随密度增加而增大。当两组分的抗张强度相差较大时,后者则起决定性作用。在聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 中,聚丙烯酸丁酯的抗张强度较蓖麻油聚氨酯约低两个数量级,组分比对强度的影响远大于密度的影响。即蓖麻油聚氨酯含量是决定半 SEN 抗张强度的主要因素,由此可解释密度呈现极值(蓖麻油聚氨酯含量 75%)时,抗张强度并非最大这一实验结果。

4. 形态

SEN 系两个弹性体组成,其形态难于用透射电镜直接进行观察。但在聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 中,蓖麻油聚氨酯链上的蓖麻油部份带有双键,该双键可被重铬酸钾氧化断裂,从而使蓖麻油聚氨酯网分解成碎片。化学反应如下:



经重铬酸钾刻蚀的半 SEN 样品用水抽提,干燥后,用扫描电镜观测形态。

用刻蚀掉一个组分研究二组分高分子材料形态的方法的成功,需满足两个条件,即被刻蚀部份能完全除去且基体不被刻蚀。实验结果表明,聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半

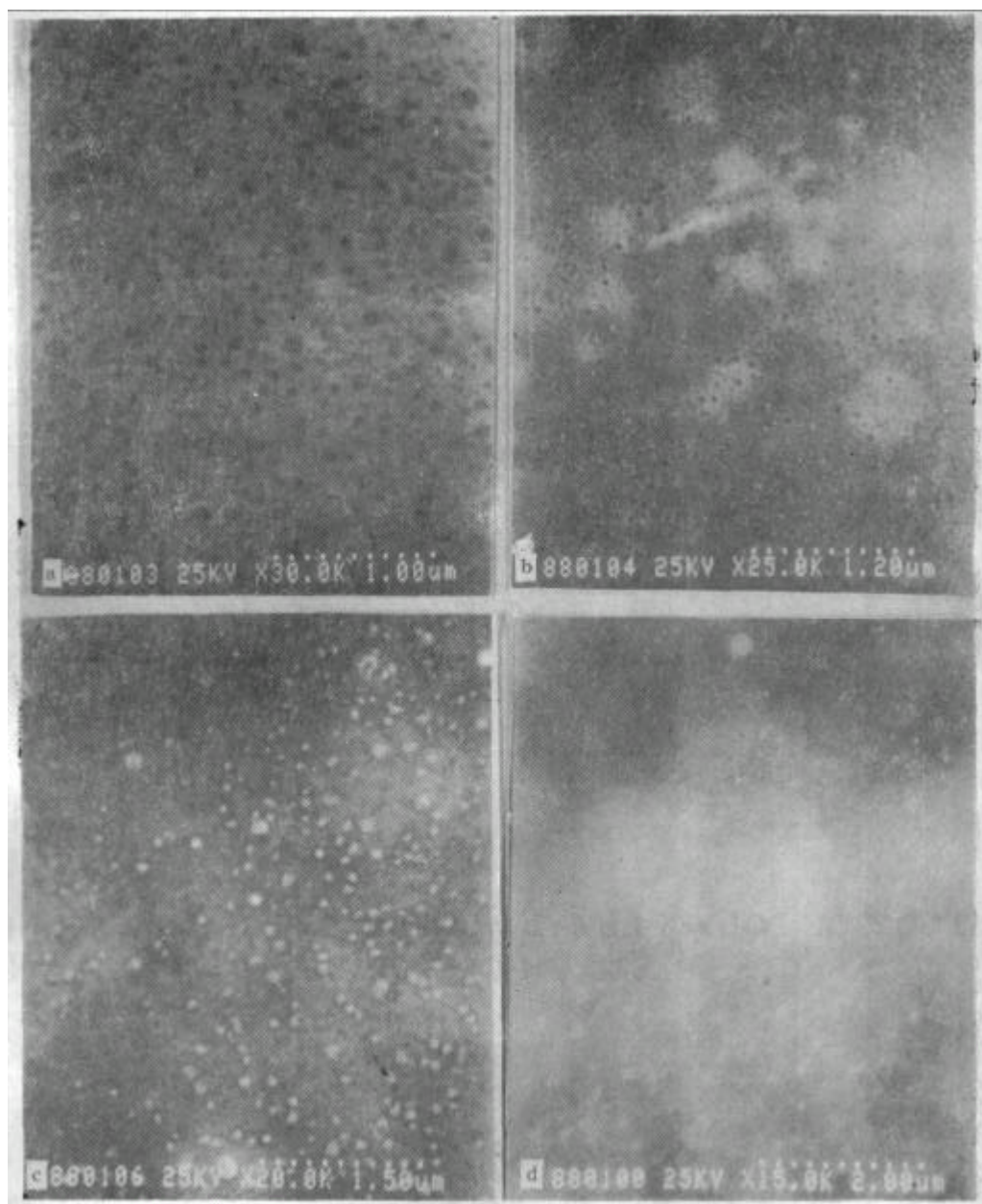


图5 PnBA/COPU 半 SEN 的扫描电镜图
PnBA/COPU; (a) 75/25; (b) 50/50; (c) 25/75; d. 10/90

SEN 完全满足上述条件。其一,蓖麻油聚氨酯能较快溶于重铬酸钾—硫酸溶液;其二,聚丙烯酸丁酯在上述刻蚀液中长时间浸泡(十倍于刻蚀时间)后,其扫描电镜图上只显示出因氧化而产生的裂纹,未显示出细微结构(图4)。可以认为,在半 SEN 刻蚀时,聚丙烯酸丁酯不受影响。

图5给出了聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半 SEN 经重铬酸钾刻蚀后的扫描电镜照片。由图可以清楚地看到,经刻蚀处理后,样品表面呈现明显的相区分布。这进一步证

明,用刻蚀的方法研究聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨基酯这一特定的半 SEN 体系的形态是行之有效的。由图可知,当聚丙烯酸丁酯含量高时,聚丙烯酸丁酯形成连续相,蓖麻油聚氨基酯形成分散相。由于蓖麻油聚氨基酯已被刻蚀掉,形成一个个空洞,图中显示为黑点(5a)。相区尺寸约 8000nm 左右。

当聚丙烯酸丁酯含量较低时,蓖麻油聚氨基酯形成连续相,聚丙烯酸丁酯形成分散相(图 5c、5d)。聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨基酯 = 25/75 和 10/90 时,分散相相区尺寸分别为 7000nm 和 9000nm 左右。

当聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨基酯 = 50/50 时,半 SEN 基本上呈双相连续结构(图 5b)。对于橡/塑组合的 IPN 而言,具有双相连续结构时性能通常比较差^[6],而聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨基酯半 SEN 双相连续亦显示出较好的力学性能,这正是 SEN 在力学性能方面的特殊性。

参 考 文 献

- [1] Sperling, L. H., *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press, New York, 1981, 3, 106
- [2] Sperling, L. H., in *Multicomponent Polymer Materials*, ed. by Paul, D. R. and Sperling, L. H., American Chemical Society, Washington D. C., 1986, 21
- [3] Klempner, D., Frisch, H. L., Frisch, K. C., *J. Elastoplast.*, 1971, 3(1), 2
- [4] Matsuo, M., Kwei, T. K., Klempner, D., Frisch, H. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1970, 10, 327
- [5] Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, John Wiley & Son Inc., New York, 1966, IV-362
- [6] 岳传龙、程海涛、姚洪熹、徐祥铭, *高分子材料科学与工程*, 1989, 5(2), 74
- [7] Paul, D. R., Barlow, J. W., *J. Macromol. Sci.*, 1980, C18(1), 109
- [8] Touhsaent, R. E., Thomas, D. A., Sperling, L. H., in *Toughness and Brittleness of Plastics*, ed. by Deanin, R. D., Crugnola, A. M., American Chemical Society, Washington D. C., 1976, 206

STUDY OF POLY(*n*-BUTYL ACRYLATE)/POLYURETHANE BASED ON CASTOR OIL

SEMI-SIMULTANEOUS ELASTOMER NETWORKS (SEN)

MA Song, MA Rongtang, ZHANG Jin, TANG Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, Post code: 130023)

ABSTRACT

Poly(*n*-Butyl Acrylate)/Polyurethane based on castor oil semi-SEN(PnBA/COPU) has been synthesized by simultaneous prepolymerization and characterized by TBA, SEM and tensile test. The results show that some mechanical properties, such as Young's modulus, tensile strength and elongation at break, increase synergistically at PnBA/COPU=10/90, whereas the fracture energy shows the maximum at PnBA/COPU=50/50. The semi-SEN is a partial compatible system and two-phase structure with domain size of about 800Å is observed. The effect of morphology on the properties of the semi-SEN has been discussed.

Key words Poly(*n*-Butyl Acrylate), Polyurethane based on castor oil, Semi-SEN, Morphology, Mechanical property, Compatibility