

室温固化蓖麻油聚氨酯/乙烯基聚合物 互穿网络材料的一些规律及其性能*

张晨曦 谢洪泉**

(华中理工大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430074)

摘 要

研究了蓖麻油与甲苯二异氰酸酯及丙烯酸酯或苯乙烯等乙烯基单体在室温下生成的互穿网络聚合物 (IPN) 的一些规律及其性能。用红外光谱追踪表明, 聚氨酯的生成快于甲基丙烯酸甲酯的聚合。研究 IPN 凝胶点指出, 凝胶点时间随聚氨酯含量增加及聚苯乙烯含量减少而缩短。丙烯酸甲酯在生成 IPN 过程中凝胶的生成速度要比苯乙烯的场合快。丙烯酸丁酯、丙烯腈或丙烯酸甲酯与蓖麻油聚氨酯生成的 IPN 的抗张强度在聚氨酯占一半时呈现最大值。透射电镜观察表明, 生成速率较快的聚氨酯的微区存在于聚丙烯酸甲酯中。聚丙烯酸甲酯与蓖麻油聚氨酯形成的 IPN 在 $\tan \delta-T$ 曲线上呈现一个宽的玻璃化转变温度。

关键词 互穿网络聚合物、蓖麻油、聚氨酯、聚丙烯酸酯

Sperling 等最早合成了蓖麻油聚氨酯/聚苯乙烯的互穿网络聚合物 (IPN)^[1,2]。他们利用苯乙烯与交联剂二乙烯基苯生成一种网络、蓖麻油的三个羟基与多异氰酸酯生成另一种网络; 聚合在升高温度的条件下进行。他们未考虑蓖麻油的三个双键与苯乙烯可能发生的聚合反应。我们则报道过^[3]不用交联剂二乙烯基苯, 而在利用蓖麻油的三个羟基生成聚氨酯的同时, 利用蓖麻油的三个双键与苯乙烯等取代乙烯聚合, 并找到室温聚合的引发剂, 使之在室温生成 IPN。后来我们进一步证明了该 IPN 实际上是接枝型 IPN^[4]。

本文报道的是聚氨酯网络与乙烯基聚合物网络生成速率的比较、凝胶点与凝胶含量的关系、不同生成条件下的形态变化、不同类型及组成的乙烯基单体与蓖麻油聚氨酯生成的 IPN 的抗张强度及动态力学性能。目的在于了解该 IPN 的一些特殊规律和性能。

实 验 部 分

1. 原料

所用取代乙烯均为化学纯。2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为分析纯。甲苯、苯胺 (A)、二丁基二月桂酸锡 (Sn) 及过氧化苯甲酰 (BPO) 均为化学纯。蓖麻油也为化学纯, 使用前用甲苯共沸脱水。

* 1990年10月10日收到; 国家自然科学基金资助项目。参加部分工作的有汪明忠同志; ** 通讯联系人。

2. 互穿网络聚合物的合成

将蓖麻油与 TDI 以 NCO/OH = 2.2 克分子比在室温下搅拌反应 1 小时,得到的聚氨酯预聚物,然后与乙烯基单体、蓖麻油、BPO、Sn 以及 A 混合,搅拌均匀后浇注成型,在室温下固化。

3. 用红外光谱比较二网络的生成速率

将预聚物与蓖麻油、甲基丙烯酸甲酯、0.2% BPO 及 A 和 0.5% Sn 搅拌均匀后,涂在 KBr 晶片上,每隔一定时间用 PE-580B 红外分光光度计进行测量,对 $400-4000\text{cm}^{-1}$ 范围内进行扫描,观察特征吸收峰的变化。整个反应体系中 NCO/OH 之比为 1:1。聚氨酯与聚甲基丙烯酸甲酯的重量比 PU/PMMA = 60/40。

4. 凝胶化时间及凝胶含量的测定

将预聚物、蓖麻油及乙烯基单体按所要求的配比分别称好,在干燥反应瓶中混合均匀,不断观察其流动性。当聚合体系失去流动性时即为凝胶点。凝胶含量的测定是在聚合物组分搅匀后每隔一定时间取样,用甲苯溶解。不溶物过滤、干燥及称重,求得每一时间所形成的凝胶量。

5. IPN 力学性能的测试

室温固化三天后所得薄片,用标准刀具裁片,按国标 GB-528-76 法在 XQ-250 拉力机上测定力学性能。测试温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$,拉伸速度为 250 mm/min。

6. IPN 形态的观察

用 Phillips 300 透射电镜观察,样品薄片在室温下用 OsO_4 水溶液的蒸汽中暴露二周,以便 OsO_4 与蓖麻油所剩余的双键反应,增加反差。然后经液氮冰冻后用超薄切片机切片,厚度为 400—800 nm。置于透射电镜下观察并照像。

7. IPN 的动态力学性能测试

用日本 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪测定 IPN 的动态力学性能。振动频率为 35 Hz,升温速度为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。温度范围为 -50°C 至 150°C 。

结果与讨论

1. 用红外光谱比较二种网络生成的速度

图 1 表示向蓖麻油聚氨酯预聚物加入蓖麻油、甲基丙烯酸甲酯、BPO、Sn 及 A 后室温聚合不同时间的红外光谱图。可以看出,聚合开始后反应基团的吸收峰都在变化。例如 2278cm^{-1} 的 NCO 吸收峰、 3400cm^{-1} 的 OH 吸收峰、 3350cm^{-1} 的 NH 吸收峰及 1528cm^{-1} 的 NHCO 吸收峰。本工作选择 NCO 峰的衰减作为聚氨酯生成的标准。甲基丙烯酸甲酯的聚合可用 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰 (965cm^{-1}) 的变化作为标准。从图上可以看到 NCO 吸收峰 (2278cm^{-1}) 的消失速度快于双键吸收峰 (965cm^{-1}) 的消失速度。这表明在此 IPN 的形成中,尽管 PU 生成和 MMA 聚合基本上是同步进行的,但实际上 PU 生成更快一些。这是由于 MMA 是自由基聚合。在开始阶段有诱导期。进行较慢,然后进入自动加速阶段,不像 PU 的生成反应为氢转移聚合,一开始就快速进行。所以 PMMA 的形成较 PU 为慢。蓖麻油的 3 个 OH 与 TDI 的 2 个 NCO 反应形成第一个网络的同时 MMA 的双键开始与蓖麻油的双键共聚^[4],导致 PMMA 接枝在蓖麻油

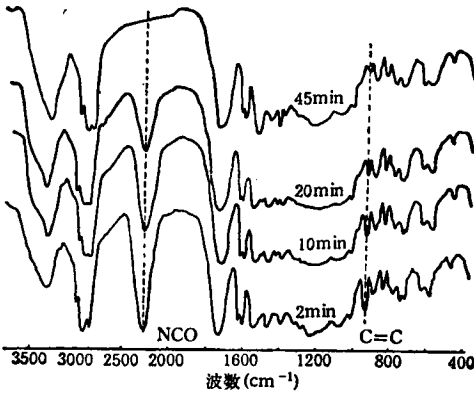


图 1 不同聚合时间反应体系的红外光谱图

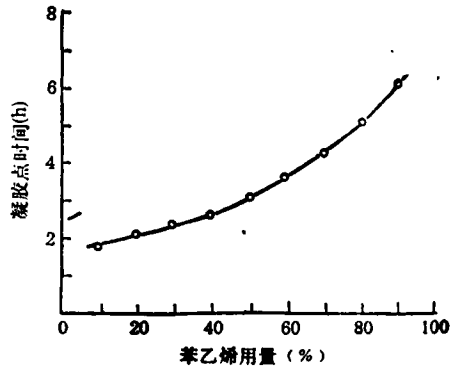


图 2 苯乙烯用量对凝胶点时间的影响

聚氨酯网络上,实际上形成接枝型 IPN。从该 IPN 的最终凝胶含量为 98% 以上,也可说明 PMMA 是接在蓖麻油聚氨酯网络的双键上的,否则 PMMA 必然溶解,凝胶含量势必减少将近一半。

2. 凝胶点与凝胶含量

图 2 表明不同组分含量的蓖麻油聚氨酯/聚苯乙烯 IPN 发生凝胶点的时间,可见苯乙烯用量愈多,凝胶点时间愈长,特别是苯乙烯含量在 60% 以上,凝胶点时间明显增大。这也说明 PU 生成速率大于苯乙烯自由基聚合的结果。

图 3 指出二种不同乙烯基单体在生成 IPN 时凝胶的生成速率。表明丙烯酸甲酯(MA)与蓖麻油聚氨酯生成 IPN 的速率较苯乙烯(S)为快,这可能是由于苯乙烯中苯环的空间位阻较大,阻碍了双键的反应。

考虑到我们研究的是接枝型 IPN,凝胶主要取决于 PU,我们试用 Carother 或 Flory-Stockmayer 方程式预测凝胶点时的凝胶含量。表 1 是实验测定凝胶点时的凝胶含量与按 Carother 或 Flory-Stockmayer 方程式预测结果的比较。

表 1 凝胶点时凝胶含量的实测值与理论值的比较

IPN	总 NCO/OH	凝胶点时的凝胶含量(分数)		
		实测值	Carother 方程	F-S 方程
PU/PMA	1.1	0.780	0.837	0.731
PU/PMA	1.0	0.805	0.870	0.767
PU/PS	1.1	0.740	0.837	0.731
PU/PS	1.0	0.760	0.870	0.767

$$\text{Carother 方程为: } P_g = 0.5 + \frac{1}{rf_0} \quad [2]$$

$$\text{Flory-Stockmayer 方程为: } P_g = \frac{1}{[r(f_0 - 1)]^{1/2}} \quad [2]$$

其中 P_g 为凝胶点时的凝胶含量, f_0 为反应物中最大官能度。蓖麻油的三个官能度严格说来,应为 2.7 个。 r 是反应官能团之比,本实验中为 NCO/OH 值。

由表 1 可知, 不论 NCO/OH 即 r 为 1.0 或 1.1, PU/PS IPN 体系凝胶点的凝胶含量实测值与 Flory-Stockmayer 方程式的预测值相近, 而与 Carother 方程式相差较大. 但 PU/PMA IPN 体系的实验值介乎二方程式的预测值之间.

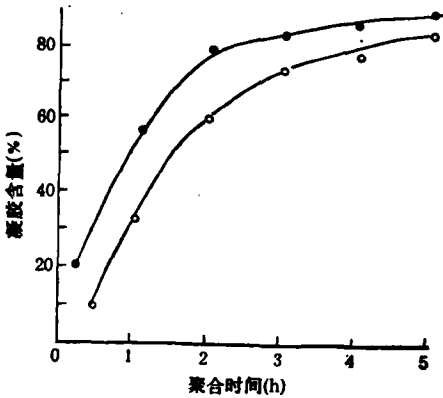


图 3 聚合时间与凝胶含量的关系

○-PU/PS = 60/40; ●-PU/PMA = 60/40

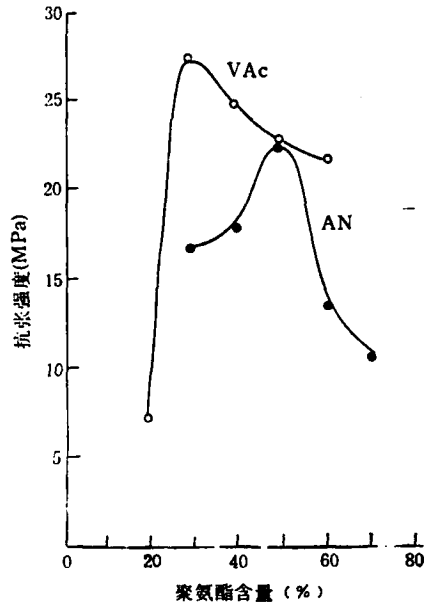


图 4 不同乙烯基单体形成的 IPN 的抗张强度与聚氨酯含量的关系

●-丙烯腈, ○-醋酸乙烯酯

3. 不同组分对 IPN 强度的影响

在这类 IPN 中所用的乙烯基单体不同及其与聚氨酯的比例不同对强度有不同的影响. 图 4 及图 5 分别表示总 NCO/OH=1.5 时乙烯基单体为乙酸乙烯酯 (VAc)、丙烯腈 (AN)、丙烯酸丁酯 (BA) 或丙烯酸甲酯 (MA) 时聚氨酯与乙烯基单体的比例与 IPN 抗张强度的关系. 可见在 PU/PVAc = 30/70—40/60 时有最大的抗

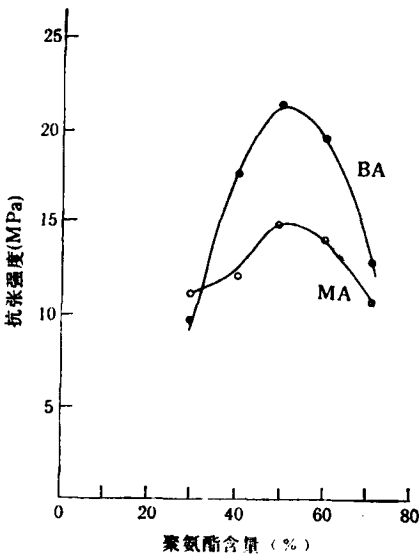


图 5 不同乙烯基单体形成的 IPN 的抗张强度与聚氨酯含量的关系

○-丙烯酸甲酯 ●-丙烯酸丁酯

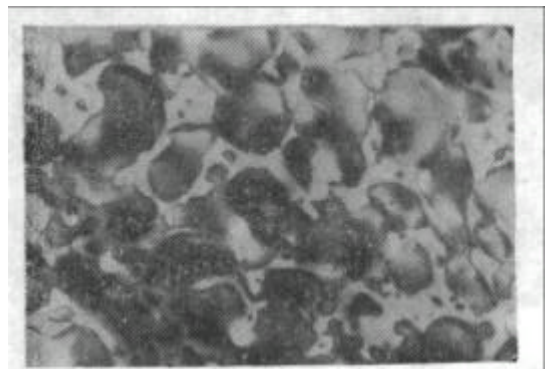


图 6 IPN 的透射电镜照片(放大 2 万倍)

张强度, 最高可达 27 MPa, PU 比例增加或减少均使抗张强度下降, 而 AN、BA 或 MA

形成 IPN 时也呈现大体相同的规律, 只是均在 $PU = 50\%$ 时有最大的抗张强度。这可能是由于在二种网络重量相近的条件下二个网络有最大的互穿程度, 从而引起更多的强迫互容, 产生最大的协同效应。

4. IPN 的形态结构

当预聚物与蓖麻油、丙烯酸甲酯、 S_n 、BPO 及 A 一起反应后所得的同步 IPN 的形态如图 6 透射电镜照片所示, 其中暗相为蓖麻油聚氨酯, 明相为聚丙烯酸甲酯 (PMA), 可见 PU 成微区分散在 PMA 中, 这正是由于上述红外光谱结果所指出的 PU 的形成速度比乙烯基聚合物的大。PU 先形成网络, 其粘度变大, 相分离时有利于 PU 形成微区。如果将预聚物与蓖麻油先反应 20 分钟, 然后再加入 MA, 则产物的透射电镜照片如图 7 所示。可见微区普遍变大。这说明 PU 成网比 MA 聚合更早, 导致相分离时微

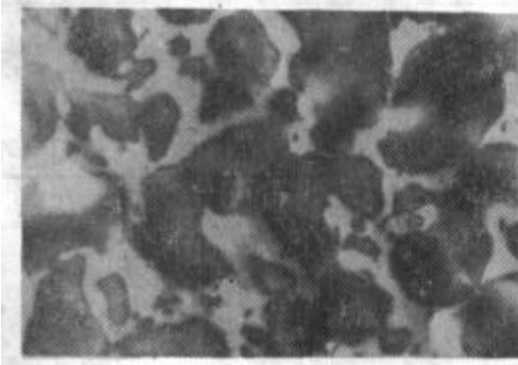


图 7 IPN 的透射电镜照片(放大 2 万倍)

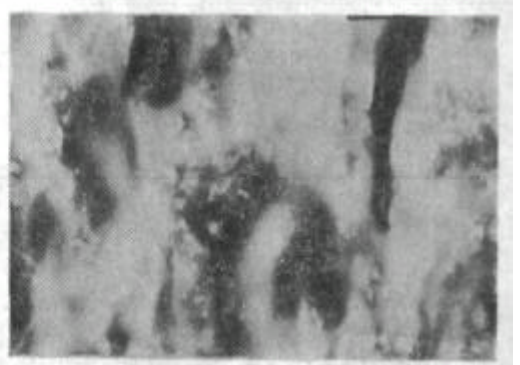


图 8 IPN 透射电镜照片(放大 1 万倍)

区更大。由此可见, 如需将微区变小, 只有调节引发剂及催化剂用量, 使二种聚合物形成的速率相近, 或将 MA 与蓖麻油先聚合, 再加入预聚物。

如果在乙烯基单体中引入能与预聚物中 NCO 反应的甲基丙烯酸 (MAA), 则所得产物的透射电镜照片(图 8)大为变样, 微区变长且少, 相界面很模糊, 部分呈现交叉连续相的样子, 这是由于 MA 与 MAA 的共聚物分子链上可能有几处与 PU 网络结合, 使部分微区与连续相连接起来。

5. IPN 的动态力学性能

图 9 为聚丙烯酸甲酯与蓖麻油聚氨酯组成的 IPN 的动态力学谱图。 $\tan \delta$ -温度曲线呈现一个宽的玻璃化温度转变峰。这表明一方面聚丙烯酸甲酯与蓖麻油聚氨酯有部分相容性, 另一方面也说明互穿网络起了强迫互容的作用。这种强迫互容扩大了相界面, 使玻璃化温度转变范围扩大。

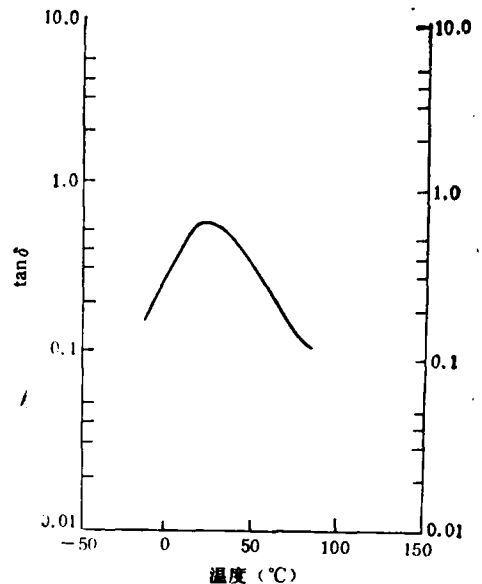


图 9 蓖麻油聚氨酯与丙烯酸甲酯形成的 IPN 的动态力学谱

表 2 是根据不同样品的动态力学谱图中 $\tan\delta$ 曲线的结果求得 $\tan\delta > 0.3$ 的温度范围及其最高的 $\tan\delta$ 值,这些样品的 $\tan\delta$ -温度曲线均呈一个宽的峰。自表可见,乙烯基单体为丙烯酸甲酯时 $\tan\delta > 0.3$ 的温度范围仅 50°C 左右,不是很宽,而乙烯基单体为丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸丁酯共聚时,则温度范围增加了约 23°C ,而最高 $\tan\delta$ 也更高些。如用丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯及丙烯酸三个乙烯基单体共聚,则 IPN 的玻璃化温度转变范围移向较高温度。这一方面是由于聚丙烯酸的 T_g 较高,另一方面后者还参与聚氨酯的交联,使其网络的 T_g 进一步提高。

表 2 蓖麻油聚氨酯与不同乙烯基单体组成的 IPN 的阻尼性质

编 号	IPN 组成	$\tan\delta > 0.3$ 的温度范围($^\circ\text{C}$)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	最大 $\tan\delta$ 值
1	PU/PMA = 60/40	-2 至 +50	52	0.61
2	PU/P(BA + BMA) = 60/40 其中 BA/BMA = 1/1	-10 至 +65	75	0.78
3	PU/P(MA + BA + AA) = 60/40 其中 MA/BA/AA = 5/5/2	+10 至 85	75	0.65

参 考 文 献

- [1] Devis, N., Manson, J. A., Sperling, L. H., Conda, A., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19(12), 869
- [2] Devis, N., Manson, J. A., Sperling, L. H. Conda, A., *Macromolecules*, 1979, 12(3), 360
- [3] 谭培文、谢洪泉,合成橡胶工业, 1984, 7(3), 180
- [4] 谭培文、谢洪泉,高分子学报, 1988, (3), 196

SOME REGULARITIES AND PROPERTIES OF ROOM TEMPERATURE CURED CASTOR OIL POLYURETHANE/VINYL OR ACRYLIC POLYMER INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

ZHANG Chenxi, XIE Hongquan

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Post code: 430074)

ABSTRACT

The relative formation rates of castor oil polyurethane and acrylic or vinyl polymer during formation of the simultaneous grafted interpenetrating polymer networks (IPN) were compared by using IR spectrophotometry. The relation between gelation point and gel content of IPNs with different compositions were determined. Tensile strength of the IPNs containing different acrylic or vinyl polymers varies with polyurethane content and kind of acrylic or vinyl monomer. TEM of the IPN indicated that polyurethane existed as domains in acrylic polymer. A wide glass transition temperature of the IPN occurred in the dynamic mechanical spectrum of the IPN.

Key words Interpenetrating polymer network, Castor oil, Polyurethane, Acrylic polymer, Vinyl polymer