

互穿网络聚合物的进展

耿奎士 董 然

(天津商业学院食品系, 天津, 300400)

提要 在这篇文章中, 我们首先简要地叙述了互穿网络聚合物的定义和类型, 还进一步说明了它们特殊的性质与结构形态的关系。并且概要介绍了相稳定性理论, 最后讨论了近年来IPN研究方法的新进展。

关键词 拓扑键, 结构形态, 相稳定性, 微区结构

自从1960年Millar第一次报道了由两个不同的化学组份合成互穿网络以来^[1,2], 关于这方面的报道一直在不断地增加, 到1970年大约发表文章250余篇。多数的文献与材料的合成及性质有关, 只有少数关于热力学性质的半经验理论和它的形态微区尺寸的报道。在这些文章的基础上Lipatov和Sperling分别总结出两本专著^[3,4]。本文拟简要介绍一下互穿网络聚合物的定义、种类和结构形态研究, 并结合一些实例来说明它的特征及互穿网络聚合物相分离的新理论。

一、互穿网络聚合物的定义及类型

两组份的互穿网络聚合物是由两个化学上不同的组份分别形成的各自独立的网络, 而两网络相互缠结在一起构成“拓扑键”形成的互穿网络聚合物, 简称IPN。如图1示意的结构^[5], 其中有一种称为假IPN, 在它的内部有一个组份通过交联形成网络, 而另一个聚合物则以线型链存在, 每条线型分子通过不同网络互穿在产物中; 另一种则是两个组份分别形成网络以后互穿在一起称为全IPN。

根据它们的形成过程不同, 可以将IPN

分为两类: 分步IPN, 即首先制备单体A的预聚体, 然后再与交联剂作用形成网络A; 其次将单体B、交联剂、引发剂、催化剂混合均匀后, 在网络A中进行溶胀交联形成分步IPN。同步IPN: 将网络A和B的单体与交联剂、引发剂、催化剂混合均匀进行反应形成同步IPN。

一般的讲, 当将两个不同的线型聚合物

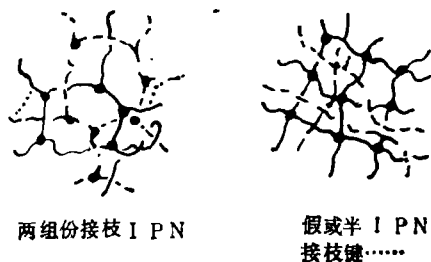


图 1 IPN和假IPN示意图



耿奎士 副教授, 1937年生, 1961年河北师范学院化学系毕业。现在天津商业学院食品系工作。长期从事高分子化学及有机化学教学和科研工作。近年来主要进行多相高分子-互穿网络聚合物等的研究工作, 先后在《高分子学报》、《化学学报》等有关刊物上发表论文30余篇。

A和B放在一起时,它们往往不能自发的混合,即表现出明显的不相容性^[6]。这样,无论分步或同步IPN,当网络A同网络B的键增长时在热力学上是不相容的,这时只有提高单体的扩散能力才能得到均匀的反应混合体系。IPN材料的形成是局部结构形态和相分离之间动力学平衡的总结果。它们包括的范围从基本的分子均相材料,到具有不同尺寸的微观相分离材料。

在同步IPN中由于两个网络的交联反应具有不同的反应速率,当A网络形成速度快,而B网络的组份在网络中能溶胀时,结果形成微区相分离的样品。若B网络的组份在A网络中不能溶胀则互穿程度是很小的,结果形成完全相分离产品,即不能称为IPN。现将不同类型的IPN列于表1。

表1 不同类型的互穿网络聚合物

类 型	研究 者	时间, 年	文献号
两组份IPN	Frisch, Klempner	1969	[1]
	Sperling, Friedman	1969	[2]
阴离子IPN	Shilov, Lipatov	1978	[9]
阳离子IPN	Hagest, Manson	1980	[10]
离子键IPN	Siegfried, Thomas	1981	[11]
聚电介质IPN	Sperling, Mihalakis	1973	[12]
热塑性IPN	Cassidy, Xiao, Frisch	1984	[13]
	Siegfried, Thomas	1981	[14]
三组份IPN	Cassidy, Xiao, Frisch	1984	[15]
RIMIPN	Pernice, Frisch	1982	[16]
刚性骨架IPN	Ika, Frisch	1984	[17]

从表1可以看出几乎所有类型的聚合方法都可以用来合成IPN,如自由基型,阴离子或阳离子型的链锁反应以及缩聚和加聚的分步反应等。

二、IPN的特殊性能及其 对结构形态的探讨

在IPN材料结构形态的研究中有待探讨的问题包括以下三个方面。

(a) 在IPN中当大环的分子量增加较大时,可能发生拓扑异构现象。形状结构的DNA能相当好的说明这一特征,这些材料存在着最简单的环、链锁、结,如图2。

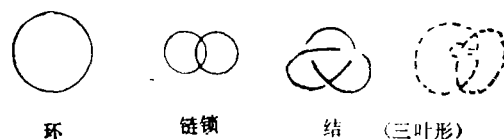


图2 在IPN中发生的拓扑现象

它们彼此之间在三维空间互相嵌入。目前可以用高分辨率扫描电镜进行测试,并且还可以由合成实验得到进一步证实。总之,IPN具有复杂的空间立体结构,即大环形的空间互穿、互嵌结构^{[[8]]}。

(b) IPN的形成可以视作增加聚合物-聚合物相容性的化学方法,一般是采用接枝或嵌段共聚合反应,并可以得到三维的无限结构。它们对热和试剂的进攻是稳定的,这些方法能更好的增加聚合物的相容性。

(c) IPN材料实际上是处于化学上冻结的非平衡态,这类材料具有较强烈的记忆效应,如聚二乙炔-环氧树脂IPN就是个典型例子。在低温条件下,IPN经过热铬转换,由红色变为蓝色,若在高温则变成深橙色,当在室温条件下用适当溶剂蒸气溶胀后变成橙红色,若除去蒸气重新回到高温则IPN仍恢复深橙色。这些变化显然与IPN的分子结构及微区结构有关,为了搞清这些现象还需要进一步研究的有以下问题。

1. 寻找直接的结构证据,对于环形的DNA来说,它只是IPN的类似模型,但还不是自由互穿的直接结构证据。实验结果说明,在复杂的IPN结构中还没有自由互穿的有效方法。

2. 还没有确定的研究微区结构的方法,假设电子密度固定用透射电子显微镜是有效的,由适当的染色法可以得到清楚的图象。近年来扫描电子显微镜也已引入IPN材料的

研究中。研究发现,在纯的交联网络中具有单一的玻璃化温度(T_g)。具有微观相分离的IPN能表现出两个 T_g ,这一点从示差扫描量热(DSC)测定所得到的 T_g 和力学损耗峰测量的 T_g 相互一致而得到证明。另一个有力工具是反相气相色谱,目前它已用来研究具有较高互穿程度的IPN^[3,4]。

3. 结构和性质相关的问题,在IPN中由于对基本结构缺乏认识,常常把容易相分离的IPN作为两相材料,因这种IPN的弹性模量对能观察到的相转移是敏感的。另一方面,有些性质如拉伸断裂强度表明在中间组成时数值最大^[7,19],而其它性质如界面张力^[20]或蒸气渗透压则是最小值^[21]。在通常情况下这是由于网络组成达到最大的互穿程度所导致的结果。但是大多数的热力学性质,如弹性模量却不能反应拓扑结构的存在。而动力学性质却与热力学性质不同,如极限强度将能反映拓扑结构存在。显然要回答这些问题还需要有更好的理论。

三、IPN体系中的相

稳定性理论

从以上讨论可以看到IPN是一个微观多相材料,因此相稳定性的问题对于它是十分重要的。最近Binder和Frisch用一个简化条件研究了IPN的相稳定性问题,并对二组份IPN进行了总结,从而得到了表达自由能密度变化(ΔF)的方程式:

$$\frac{\Delta F_{\text{net}}}{KT} = v(\phi_0) \left\{ -\frac{1}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - B \ln \lambda_x \lambda_y \lambda_z \right\}$$

式中 $\lambda_x \lambda_y \lambda_z$ 是沿三个轴的变形率,在网络B存在下变形率 λ 与 $\phi^{1/2}$ 成比例; $v(\phi_0)$ 是有效交联密度; ϕ_0 是最初的组成成分率,分步IPN

的弹性自由能密度的贡献是 N_c^{-1} 。Flory-Huggins已经得到自由能密度相互作用之比 v 和彼此缠结的自由能密度 $fm \cdot e$ 。为了得到一个 $fm \cdot e$ 的估计值,对于大的 N_c 考虑交联点处的位置,B链交联点之间距离 b 比距A链之间距离 a 大,B网络的有效链[表明在图3(a)中的粗线,交联键为黑圆点]能发生所有可能构型。假设没有A网络时,同高斯统计链一致。在A网络存在时它的构型则是有限制的,主要来自于A网络环的缠结。假如预定的位置不能多于A网络的4个有效链,它们在一起交联时形成一个关闭的环。假设B网络链交联A链,B链将充满它的相的空间,并且其熵的变化不受A链影响。当它们没有交联时,对于所有可能的构型显然可以估计熵的变化结果。

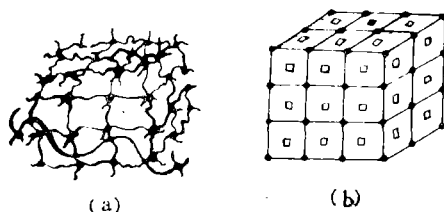


图 3 链互穿的示意图

(a)

细线表示A网络链;粗线表示B链填充在交联键中,说明B链与A网络环有不同程度的缠结

(b)

共同缠结的拓扑问题简化成格子问题,A网络交联排列成简单的立方格,每个格子模型中心有个场,区别于是是否同B链缠结,有缠结的场用 $\square$ 表示

对于简单气体格子统计问题可以说格子的中心位置已被占据。假设链是同环缠结,同时它是空的,在这一点上我们可以近似的忽略B链和A环复杂缠结的可能性。由于这些链服从无规行走统计,距离 a 和 b 大约为 $N_c^{1/2}$ 。但是当 N_c 变得很大时, b/a 值保持有限量,它表明自由能密度 $fm \cdot e$ 很小。这样当 N_c 变为很大时 $fm \cdot e$ 大约是 $N_c^{-3/2}$ 。并且在

同弹性自由能密度的变化比较时可以忽略(大约 N_e^{-1})。这样所有需要的项对 ΔF 值是已知的,用 ΔF 计算出的稳定相的结果强烈地依赖于 B 参数值。假设 $B=0$ 并且 $v_2>0$ 所有SIN、IPN是不稳定的,而且显示微观相分离,在相图上显示一个临界点如图4。

四、IPN结构形态研究

方法的新进展

在70年代,Huelck和Donatelli等对许多不同的分步IPN的形态在较大的玻璃化温度范围内进行过研究。通过对模量的测定提出了两相连续性问题。此后,通过透射电镜的研究,又提出在IPN中有“球”形微区结构存在。这种特殊结构,实际上就是近年来所谓的“壳-核”结构(或称“细胞状”结构)。即第一组份形成壳(细胞壁),第二组份形成核(细胞质)。在此基础上Donatelli^[22]、Michel和Yeo等推导出分步IPN微区“球”形结构直径的方程:

$$D_1 = \frac{4\gamma}{RT(Av_1 + Bv_2)}$$

$$A = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\phi_2} \right) (3\phi_1^{1/3} - 3\phi_1^{4/3} - \phi_1 \ln \phi_1)$$

$$B = -\frac{1}{2} (\ln \phi_2 - 3\phi_2^{2/3} + 3)$$

式中 γ 界面张力; v_1, v_2 分别为网络I、II的交联密度; ϕ_1, ϕ_2 为两相的体积参数; T 为温度; D_1 为聚合物I微区球形结构的直径。另外Donatelli等还推导出适用于全IPN和半IPN的半经验式:

$$\left(\frac{v_1}{C^2 K^2} \right) \left(\frac{v_1}{1 - W_2} + \frac{2}{M_1} \right) D_2^3 + \left(\frac{W_2}{M_2} - \frac{v_1}{2} \right) D_2 = \frac{2\gamma W_2}{RT}$$

式中 v_1 为聚合物I的交联密度; M_1 为交联前聚合物I的分子量; W_2 为聚合物II的重量分数; γ 为界面张力; D_2 为微区尺寸; $C = \sqrt{2}$; $K = (\gamma_0/M_1^{1/2})$; γ_0 为聚合物I的无扰均方末端距。

对于全IPN, $M_2 \rightarrow \infty$, 对相容性较好的PEA/PMMA或PS/PS体系, $\gamma \rightarrow 0$, 根据该方程对PEA/PMMA体系IPN进行计算得

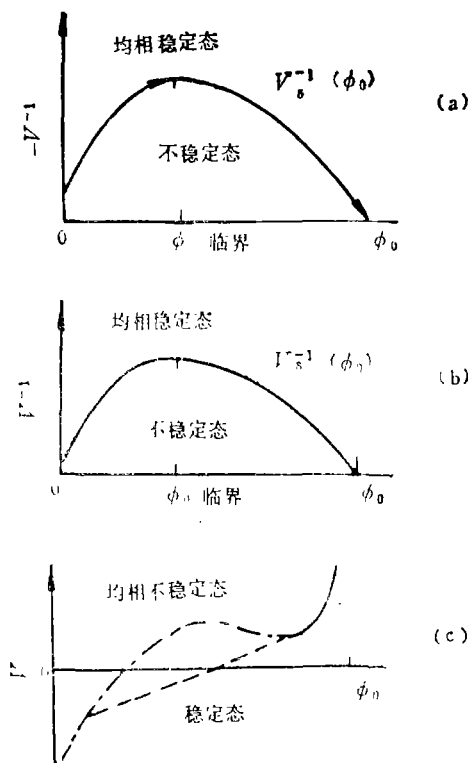


图4 互穿网络聚合物的定性相图

(a)应用James-Guth理论同步互穿交联网络;

(b)用Flory或Hermans等的理论是适当的;

(c)分步互穿网络聚合物的相图

当 $B=0$ 时SIN由图(a)表示,当 $B>0$ 时同步IPN由图(b)表示,分步IPN由图(c)表示。对于所有的IPN当 $B>0$ 时,将产生热力学稳定相。

从以上情况来看,非常需要从实验和理论上搞清楚这些材料的结构形态,因此研究IPN的方法不仅是直接改变组成的相容性,而且还要注意它的相稳定性问题,特别是从能否部分形成网络的观点出发,在无规体系里,样品的行为如何依赖于它的形成过程。

$D_2 = 6 \sim 10$ nm, 而利用实验测定结果 $D_2 = 5 \sim 10$ nm。

Widmaier和Sperling^[23]对两相连续性问题探讨是通过解交联和萃取的方法进行的。他们用扫描电镜测定IPN, 发现样品为多孔的球形结构, 其球的直径大约为0.1 μ m。

近年来用小角中子散射^[24]对聚丁二烯(PBD)/PS分步IPN的形态进行测定也取得良好效果。另外还用透射电子显微镜研究四氧化钼染色的样品与以上数据进行对比, 结果比较接近。

参 考 文 献

- [1] Frisch, H. L., Klempner, D. and Frisch, K. C., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1969, 7, 775.
- [2] Sperling, L. H. and Friedman, D. W., *J. Polym. Sci. Part A-2*, 1969, 7, 425.
- [3] Lipatov, Yu., and Sergeeva, L., *Vzaimopronikauvushchie Polymerove Setki*, Kiev, Nankova Dumka, 1979.
- [4] Sperling, L. H., *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, New York, Plenum Press, 1981.
- [5] Frisch, H. L. and Wasserman, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 3789.
- [6] Olabisi, O., Robeson, L. M. and Shaw, M. T., *Polymer-Polymer Miscibility*, New York, Academic Press, 1979.
- [7] Frisch, H. L., Klempner, D., Yoon, H. and Frisch, K. C., *Macromolecules*, 1980, 13, 1016.
- [8] Xiao, H. X., Frisch, K. C. and Frisch, H.

- L., *J. Polym. Sci. (Chem. Ed.)*, 1983, 21, 2547.
- [9] Shilov, V. V. and Lipotova, T. E., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1978, 20, 62.
- [10] Hargest, S. C., Mansson, J. A. and Sperling, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 469.
- [11] Siegfried, D. L., Thomas, D. A. and Sperling, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1, 41.
- [12] Sperling, L. H. and Mihalakis, E. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 3813.
- [13] Cassidy, E. F., Xiao, H. X., Frisch, K. C. and Frisch, H. L., *J. Polym. Sci. (Chem. Ed.)*, 1984, 22, 1839.
- [14] Siegfried, D. L., Thomas, D. A. and Sperling, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 177.
- [15] Cassidy, E. F., Xiao, H. X., Frisch, K. C. and Frisch, H. L., *J. Polym. Sci. (Chem. Ed.)*, 1984, 22, 1839.
- [16] Pernice, R., Frisch, K. C. and Navare, R., *J. Cell. Plast.*, 1982, 18, 121.
- [17] Ika, P., Frisch, H. L. and Frisch, K. C., *J. Polym. Sci. (Chem. Ed.)*, Submitted.
- [18] Frisch, H. L., Frisch, K. C. and Klempner, D., *U. S. A.*, 302, 553(1981).
- [19] Frisch, H. L., Frisch, K. C. and Klempner, D., *Pure and Appl. Chem.*, 1981, 53, 1557.
- [20] Frisch, H. L., Foreman, R., Schwartz, R. and Frisch, K. C., *Polym. Eng. Sci.* 1979, 19, 294.
- [21] Chlen, S. A. and Ju, H. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 1105.
- [22] Donatelli, A. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1189.
- [23] Widmaier, J. M., *Macromolecules*, 1982, 15, 625.
- [24] Sperling, L. H., *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prepr.*, 1983, 24, 386.

Advances in Interpenetrating Polymer Networks

Geng Kuishi and Dong Ran

(Tianjin Commercial College, Tianjin, 300400)

Summary We first review briefly the definition and type of interpenetrating polymer networks. This will be followed by the relation of morphology with special properties of IPNs Systems. And brief the outline of a phenomenological theory of the phase stability. Finally we discuss recently developed of studies method of IPNs.

Key words Topological bonds, Morphology, phase stability, Domain