

以聚氨酯为基材的互穿聚合物网络

许美萱 肖劲松

(天津大学应用化学系, 天津, 300072)

提要 本文以对聚氨酯为基材的互穿聚合物网络的混合程度、网络形成与相分离的相关性及所得 IPN 形态与性质的关系进行了评述。此处 IPN 包括相容和不相容体系, 这为有效地改善 IPN 性质提供了依据。

关键词 互穿聚合物网络, 聚氨酯, 网络形成, 相分离, 动力学

1 引言

互穿聚合物网络(IPN)和其它多组分聚合物体系不同之处在于聚合前单体拼料可互溶, 只是在聚合时才产生热力学上的不相容现象, 体系开始相分离。就是说 IPN 形成是网络形成的化学过程及相分离的物理过程的竞争结果, 最终 IPN 产品的形态则和这两个相互竞争的动力学过程的相对速率相关, 若反应速率比相分离速率快得多, 所得 IPN 多相结构较为均一, 如相分离速率比化学反应速率大, 则得非均相 IPN。因而可通过调节反应条件来控制合成和加工过程中形成 IPN 的微相分离的多相结构的水平, 以使 IPN 产品性能优化。

鉴于 IPN 中两个网络具有相对独立性, 故可利用此性能进行聚合物的有效改性。本文拟对具有应用前景的聚氨酯(PU)互穿聚合物网络的研究与开发进行综述, 以期对研制高性能 PU-IPN 提供依据。

2 IPN 合成过程中的相分离

大多数聚合物共混物存在下部临界互溶温度(LCST), 其溶混性随温度升高而降低, 且高温下大分子链的流动性增大, 使分离速率显著增大。Lee 等对聚氨酯-聚苯乙烯 IPN 的研究表明, 提高合成温度导致混合程度的降低, 说明凝胶时间缩短起了决定作用。

Hourston 等^[1]用聚氨酯预聚体, 三羟甲基

丙烷(TMP), 在有机锡(DBTL)存在下交联得到 PU 网络, 将其与含双甲基丙烯酸乙二醇酯的丙烯酸甲酯自由基聚合, 制得聚氨酯-丙烯酸甲酯(PU-PMA) IPN, 并考察了含 50(wt)% PU 的 IPN 混合程度与合成温度的关系。图1所示为在不同温度下合成的 PU-PMA-IPN 试样的机械损耗温度谱。可见当合成温度为 120℃、90℃、71℃时, 与 PMA 组分相关的玻璃化转变温度移向低温, 且 $\tan \delta$ 值减小, 与 PU 组分相关的松弛损耗峰移向高温, 且 $\tan \delta$ 值增大, 而在低温 55℃、45℃下制备的两个试样的松弛损耗峰有合并的趋势, 表明混合的改善。

$\tan \delta$ 峰的半峰宽度, 可用来度量相分离聚合物体系中组分的混合水平, 即半峰宽度随混合程度而增大, 所以动态力学谱反映相分离程度。对于相容体系, 混合程度则由 Fox 方程量度。

3 IPN 的生成动力学与相分离过程

IPN 的性质不仅与网络组分的热力学参数相关, 而且受化学反应动力学的影响。为考察网



许美萱 江苏南通人, 1936年生, 现为天津大学应用化学系高分子化工教研室副教授, 长期以来从事聚氨酯的研究与开发工作, 其中氰凝堵漏剂项目荣获1988年国家级科学技术进步三等奖。

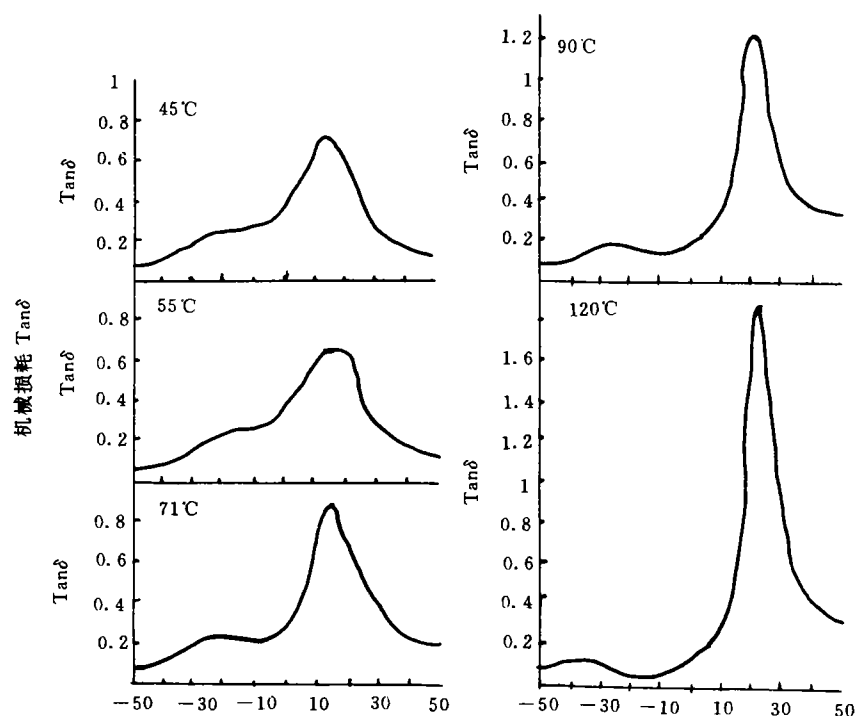


图1 合成温度与 PU-PMA IPN 的机械损耗谱

络之间的相互影响, T. Э. Анпатов 等^[2]用三羟甲基丙烷三-2,4-甲苯二异氰酸酯和聚乙二醇 ($\bar{M}_n=2000$) 合成聚氨酯, 并以甲苯二异氰酸酯制备丙烯酸酯聚氨酯低聚物 PUA, 采用同时固化的方法制得 PU/PUA IPN。作者由固化动力学考察了第二网络 PUA 对第一网络 PU 生成的影响, 固化反应温度为 80 °C, 以 $-\text{CH}_2$ 的价键振动为内标, 由 $-\text{NCO}$ (2270cm^{-1}) 峰的强度变化跟踪固化过程。图2为不同组分 IPN 固化时 $-\text{NCO}$ 基转化率-时间的动力学曲线, 可见表观动力学曲线在转化率小于 50% 时呈线性, 且曲线初始部分的斜率与反应混合物中 PUA 含量有关。

Yu. S. Lipatov 等^[3]以三羟甲基丙烷交联聚氨酯/聚甲基丙烯酸丁酯制得 Cr-PU/PBMA. Semi-IPN, 研究了动力学和相分离过程的相关性, 由弹性模量和机械损耗对温度的依赖性, 确认此 Semi-IPN 为典型的两相聚合物体系, 其损耗谱上有两个玻璃化转变温度。

表1列出了微相分离时生成 Semi-IPN 中 PU 的转化率, 催化剂用量和固化温度对反应速率常数的影响。结果表明微相分离的开始与

表1 PU/PBMA (85/15) Semi-IPN 的物理化学参数

参 数	试 样 编 号				
	1	2	3	4	5
固化温度, °C	60	60	60	40	80
催化剂重量分数	0.005	0.010	0.050	0.010	0.010
反应速率常数 $\times 10^{-4}$	1.3	2.62	8.1	0.73	7.05
相分离形成的 时间, min	100	43	28	29	30
相分离开始时的 转化率, %	0.13	0.23	0.39	0.48	0.56
PU 富集相玻璃 化温度, °C	-12	-20	-25	-24	-8
PBMA 富集相的 玻璃化温度, °C	60	43	50	45	42
分离度, DS	0.32	0.33	0.35	0.34	0.32

氨基酯生成反应速率常数直接相关。催化剂用量可控制氨基酯生成反应速率, 使相分离开始的时

间在28~100min。固化温度也可改变反应速率,且控制相分离开始时的转化率,提高固化温度使相分离开始时转化率提高。如催化剂用量相同,固化温度分别为60℃、80℃时,相分离开始时的转化率则由23%提高到56%,此例说明改变两相体系生成的动力学参数,可有效地控制 IPN 的结构和性能。

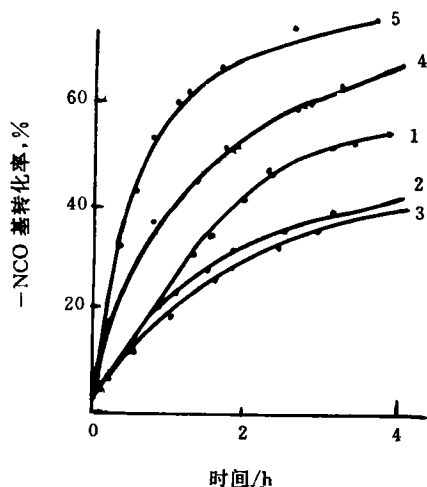


图2 合成 PU/PUA IPN 时 PU 固化动力学曲线
反应混合物中 PU 含量:
1-纯 PU 固化; 2-1%; 3-3%; 4-50%; 5-70%

值得指出的是,除了考虑动力学过程与相分离的关系外,在 IPN 形成的过程中还应考虑两个网络形成时各自化学反应的相互影响。例如,当 PU 和不饱和聚酯(UPE),在反应注射成型(RIM)过程中,应考虑形成 IPN 时两反应间的相互影响。研究表明,UPE 固化时所用的促进剂环烷酸钴,可为其与 MDI 的配合物催化,加速分解;但 PU 网络的笼蔽效应,限制苯乙烯扩散,而降低 IPN 中 UPE 反应的最终转化率^[4]。

4 IPN 的形态与性能

互穿聚合物网络 IPN 是两个或更多的聚合物以网络形式组成的聚合物合金,这里不同类型的聚合物链间的连结是由于链缠结,它们与一般共混物相比具有更为优异的物理性能,这是由于独特的制备方法所致,IPN 的性能

与其形态特别是与微区尺寸密切相关。

K. H. Hsieh 等^[5]以同时聚合方法,由不同分子量的聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA),1,4-丁二醇、TMP 和酚醛缩水甘油醚(GEPF)合成 PU/GEPF IPN,研究确认其力学性能和两聚合物间的相容性密切相关。PU 的软段链(PBA)较短,如采用 $\bar{M}_n=700$ 的 PBA,当 PU 含量增至 40wt% 时,IPN 的拉伸强度稍有提高,这是互穿网络效应所致;当 PBA 的 $\bar{M}_n$ 为 1000、2000,IPN 中 PU 含量低于 30wt% 时,拉伸强度相近,超过 30wt% 时,拉伸强度随 PU 含量增加而降低,这是因为长软链段的引入使 PU 的交联密度较低。同时,由于这里所用的 GEPF,其动态损耗模量 E'' 温度谱图中 -65℃ 和 +115℃ 处有两个转变峰,相应于低温和高温转变微区。因此可改变 PU 的类型(聚酯或聚醚)、交联密度及软/硬段比例使其与 GEPF 的低温或高温微区相容。研究表明聚醚型聚氨酯与 GEPF 的低温转变微区相容,聚酯型 PU 则与前者相反。图3所示为聚酯(a)和聚醚(b)型 PU 在其 PU/GEPF IPN 体系中的形态显微照

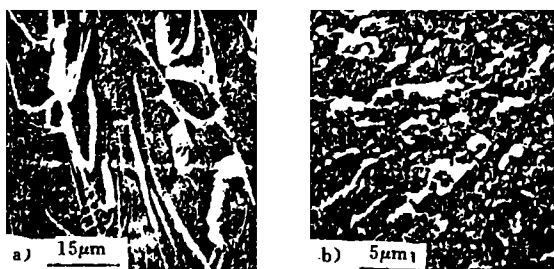


图3 PU/GEPF IPN 于20/80重量比时的显微照片
a—PU(PBA1000)/GEPF
b—PU(PPG1000)/GEPF
PPG—聚氧化丙烯二醇

片。可见它们均属非均相形态,其断裂表面的粗糙度随 PU 中所用多元醇而异,聚酯型 PU 的 IPN 粗糙度小,呈刚性表面;而聚醚型 PU 的 IPN,其断裂表面粗糙,且为柔性表面。说明此时形态由硬段微区基材转变为软段微区基材^[6]。

Frisch 等研究发现,线型脂肪族聚碳酸酯与线型聚甲基丙烯酸甲酯的共混物是不混溶的。但它们的全 IPN 只有一个玻璃化转变温度 T_g ^[7],反映两网络间的永久缠结,且在恒定组成时,拉伸强度呈极大值,耐溶剂性能及耐热性均优于相应的共混物。

Lee 等^[8]将环氧树脂 EPON828 及叔胺固化剂引入到 PU 硬质泡沫塑料配方,制备 PU/EPON IPN 硬质泡沫,由动态力学性能研究,表明此 IPN 仅有一个 T_g (165℃),原因是由于残留痕量二醇的未反应的羟基在后固化过程中,可参与环氧的开环过程,而使环氧树脂接枝于 PU 网络。

IPN 材料可看作是交联聚合物的共混物,故可充分发挥两不溶性聚合物网络的特点。如以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、聚乙二醇($\overline{M}_n = 1000$)及 TMP 为基础的亲水性 PU,与疏水性交联聚苯乙烯 PS 形成 PU/PS IPN 膜,此膜亲水和疏水性共存,亲水 PU 的溶胀受相邻疏水 PS 的限制,可大幅度提高膜的湿强度^[9]。

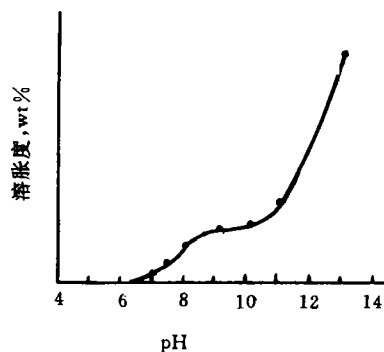


图 4 网络聚合物溶胀的 pH 响应性

5 展望

随着反映材料科学新概念与新构思的梯度材料和智能/灵巧材料的出现,必然会对聚氨酯为基材的 IPN 的研究与开发有所影响。

Lipatov 等^[10]由交联聚氨酯和聚甲基丙烯酸丁酯,以逐步固化法合成了 PU/PBMA 梯度

IPN。这里 IPN 中一个网络的组成在试样截面上呈梯度分布,各层形态与性能均有差别,如 T_g 。不仅与组成梯度有关,且与相组成和相比率有关。

智能高分子材料系指对环境可感知,且可响应,并具有功能发现能力的新材料,可利用高分子间的相互作用如氢键的形成与解离,赋予材料的 pH、离子强度、温度、电场等信号的响应。可以此构思设计智能型聚氨酯为基材的 IPN。作者等^[11]以丙烯酸酯与聚氨酯制得的网络聚合物,其网络溶胀具有 pH 响应性如图 4 所示。由红外光谱确认,它和羟基的解离即氢键解离平衡相关,可望将此刺激响应性网络构成智能型聚氨酯基的 IPN。

综上所述,聚氨酯 IPN 利于发挥柔性网络的特点,更可综合改性网络与聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、环氧树脂等的刚性及耐热性,借反应条件的选择,能使相分离程度调控至适宜水平,以使这种聚合物合金体系性能优化。

作者等^[12]以轻度交联的聚氨酯与不饱和聚酯-苯乙烯组分制得浇注组成物,固化形成 IPN,其冲击强度不饱和聚酯显著提高。

随着高新技术的开发,产业的发展,对聚氨酯提出了高性能与高功能的要求,可以预计聚氨酯为基材的 IPN 必将有其愈益开发的应用前景。

6 参考文献

- 1 Hourston D J, Huson M G, J. Appl. Polym. Sci., 1992, 45 (10): 1755~1762
- 2 Cepreeba J I M, Cetehobuy L M, Kalasahosa J I B, Jnatoba T A, ДАН СССР 1986, 288: 1234~1137
- 3 Lipatov Yu S, Alekseeva T T, Rosovitsky V F, Babkina N V, Polymer, 1992, 33(1): 610~618
- 4 Lee Sun Suk and Kim Sung Chul, Polym. Eng. and Sci., 1991, 31(7): 1182~1188
- 5 Hsick K H, Chiang Y C, Chern Y C, Chiu W Y, Ma C C M, Angew. Makromol. Chem. 1991, 193: 89~98
- 6 Hsich K H, et al. Angew. Makromol. Chem. 1992, 194: 15~22
- 7 Frisch H L, et al. J. Polym. Sci. part A. Polym. Chem.,

- 1991,29(7): 1031~1038
- 8 Lee Y L, Ku W H, Tsou J O, Wei K T and Sung P H. J. Polym. Sci, part A. Polym. Chem. 1991, 29(80): 1083~1088
- 9 Lee Y K, Sohn L S, Teon E J and Kim S C. Polym. J. 1991, 23(5): 427~433
- 10 Lipatov Yu S, et al. Polymer International, 1992, 28: 99~103
- 11 Xu Meixuan and Wen Hua Zhang, Polym. Bull to be published
- 12 许美萱, 肖景松. 文章待发表

Interpenetrating Polymer Networks(IPNS) based on Polyurethane

Xu Meixuan, Xiao Jinsong

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 3000720)

Summary The miscibility, correlation between the network formation and phase separation and the relationship between the morphology and the properties of IPNs are reviewed. The IPNs based on polyurethanes (PUS).

Key words IPN, Polyurethane, Network formation, Phase separation, Kinetics

(上接第59页)

2 热致型聚酯液晶高分子材料

主要研究新型主链、侧链型热致液晶高分子和 X 型、T 型二维液晶高分子, 包括分子设计、单体制造与聚合、结构与性能的表征及应用等。其研究内容已在国内外学术刊物和会议上发表论文 37 篇, 受到国内外学者的重视, 获省教委科技论文二等奖。学术带头人为李自法教授。

3 聚烯烃基和尼龙基复合材料

主要研究以聚烯烃和尼龙为基体的高分子复合材料, 包括其形态结构设计、制造工艺及材料设计、化学共混、物理共混、填充复合、层间复合、分子复合的工艺路线和条件研究、结构与性能及应用研究等。在聚合桥连接动态硫化增韧聚丙烯中, 具有类似 ABS 的形态结构, 在保持聚丙烯刚性的基础上, 可大幅度提高冲击韧性, 是聚丙烯基复合材料研制、增容及界面理论研究方面创造性的工作。烧结尼龙复合材料在 1992 年北京国际发明展览会上获银奖; APA 型复合薄膜包装材料, 1990 年被评为国家级新产品。“聚丙烯/ABS/滑石粉代木复合工程塑料”

一文获省教委科技论文二等奖, 国内外许多学者来信索取资料。学术带头人为王经武教授。

4 新型精细高分子材料

主要研究尼龙粉末热熔胶、改性聚乙烯热熔胶、多层复合薄膜层间胶粘剂、丙烯酸系列涂料、防腐涂料等。许多产品已投入实用, 效果好, 有的已打入国际市场, 取得了显著的经济与社会效益。其中石油发酵尼龙粉末热熔胶、HB-120 尼龙粉末热熔胶的研究, 在原料的选用、合成、成粉工艺等方面的工作均独具特色, 居同领域先进水平。

目前承担的科研任务有国家自然科学基金 2 项、省科学基金 4 项、省攻关项目 6 项、中科院高分子物理开放实验室基金 2 项、省教委项目 8 项、横向开发项目 3 项。

郑州大学高分子材料专业还非常重视国际间学术交流, 先后有 3 位教师赴美、日进修或考察, 还邀请日本著名高分子专家来校讲学, 并聘请为本专业的客座教授, 建立了良好的协作关系。