

互穿聚合物网络(IPN)形成过程的 动力学研究进展

谭甦生 张东华*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 本文评述了目前在互穿聚合物网络(IPN)形成过程的动力学研究方面所取得的成果和存在的不足。认为FT-IR是一研究复杂的IPN体系动力学的有效手段。阐述了几种IPN体系的形成动力学行为及其特点。

关键词 互穿聚合物网络(IPN), 动力学

1 引言

互穿聚合物网络(IPN)是由两种或两种以上聚合物网络相互穿透或缠结所构成的化学共混网络合金体系,其中一种网络是在另一种网络的直接存在下现场聚合或交联形成的;各网络之间存在物理贯穿,而几乎无化学结合^[1]。它可以同时具备有一般物理共混、接枝、嵌段聚合物的优异性能。

自1960年J. Millar^[31]定名以后,具有不同优异性能的互穿聚合物网络已在世界各地许多实验室里得到广泛的研究,并仍在引起越来越多的人的兴趣^[2~4]。与之有关的专利也正在逐年增加^[1,5,6]。这些材料的研究成为解决聚合物互不相容性的一种新方法,使得两组分或多组分可以在它们形成的网络中亲密地结合在一起。

通过改变一给定IPN体系的合成条件,如组成比^[7]、交联密度^[8]等,可以获得具有不同力学性能或其他方面优异性能的材料。但从本质上讲,这些条件的改变使得形成IPN的动力学特征发生了改变。因为在IPN的形成过程中,一网络是在另一网络的存在下形成的,或者两网络同步形成,从各组分来讲,它们各自的固化交联不外乎自由基聚合、加成聚合或缩合聚合反应,然而由于反应受到体系的限制,第二网络实

际上是在微观非均相网络的基体中形成的,在合成中要发生相的分离,这就使得其形成动力学特征与纯组分的形成动力学有很大差别,不能再简单地用纯组分的反应动力学来描述IPN体系的反应动力学。因此研究IPN形成过程的动力学在理论上和实践中都具有重要意义。

研究IPN合成与一般表征工作的论文很多,但自Djomo等^[9,13]开展IPN的动力学研究以来,研究反应动力学的文章却很少。本文仅就已发表的动力学研究的文章作一概括性的介绍,以引起有兴趣的研究人员的注意。

2 研究IPN形成动力学的方法

2.1 差示扫描量热法(DSC)

DSC法广泛地应用于各种热固性体系固化特征的研究。可以从动态DSC热谱和Kissinger方程获得体系中不同固化反应的表现活化能(E_a)和频率因子(A)^[30]:

$$-\ln(\varphi/T_p^2) = E_a/RT_p - \ln(AR/E_a) \quad (1)$$

式中 φ ——DSC的升温速度;

T_p ——放热峰尖的温度。



谭甦生 1966年生。1987年毕业于江西师范大学化学系,同年分配在江西赣州地区农业干部学校工作,助理讲师。1991年考入中国科学院长春应用化学研究所攻读硕士学位,高分子化学专业。

* 通信联系人。

从而可以计算出反应速率:

$$d\alpha/dt = Ae^{-E_a/RT}(1-\alpha)^n \quad (2)$$

文献[10~12,30]报道了用 DSC 法对不同 IPN 体系的动力学研究结果。

2.2 微介电松弛谱(microdielectrometry)法

利用微介电松弛谱可以监测固化过程中聚合物材料的介电系数和介电损耗因子的变化,由此可以得到固化过程中网络形成的动力学数据。Brenda S Holmes 等^[13]用此法研究了 Pu/PBA(聚丙烯酸正丁酯)IPN 体系的形成过程。

2.3 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)法

FT-IR 法广泛地应用于各种固化体系的动力学研究。红外光谱可以按程序自行跟踪聚合反应过程中各单体的结构变化,而且灵敏度高,因此它是研究复杂的 IPN 体系的动力学的有效手段。对于不透明体系,可以用反射红外光谱技术来进行研究^[14~29]。

文献^[14~29]报道了用这一技术研究各种 IPN 体系的动力学行为及其特征。

3 几种 IPN 体系的合成动力学行为及特征

3.1 PU/PMMA IPN 体系

对于⁶⁰Co- γ 射线预辐照 PMMA/PU IPN 体系^[15~16],固化动力学的研究表明,IPN 中各组分按互不干扰的机理进行。PU 网络的形成反应是二级的;由于 MMA 在反应中起溶剂作用,导致 PU 在 IPN 中形成时的表观活化能高于纯组分状态下的表观活化能;另外,PMMA 的形成按一级反应机理进行,由于首先形成的 PU 网络起“笼子”作用,使得 MMA 的扩散受到阻碍,导致 PMMA 网络形成时的表观活化能也高于其在纯组分下的表观活化能(图1~图4)^[15]。

当在 IPN 形成时,增加 PMMA 的交联剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)的浓度,PMMA 网络的形成速率增加,表观活化能降低(图5、表1)^[15]。PU 网络的表观形成速率也随其交联剂(TMP)浓度的增大而增大,同时

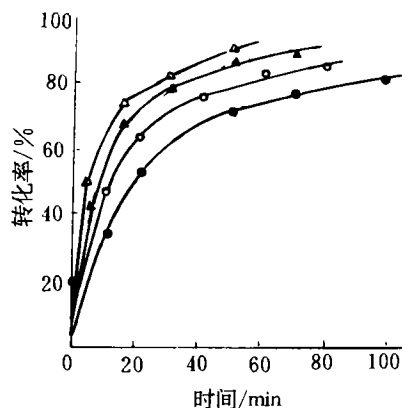


图 1 IPN 中 NCO 的转化率-时间曲线

PU/PMMA=50/50; TMPTMA/MMA=3/100;

TMP/(polyether+TDI)=3/100;

OcSn(辛酸锡)=0.25%; AIBN(偶氮二异丁腈)=0.5%

反应温度(°C): ●-60; ○-70; ▲-80; △-90

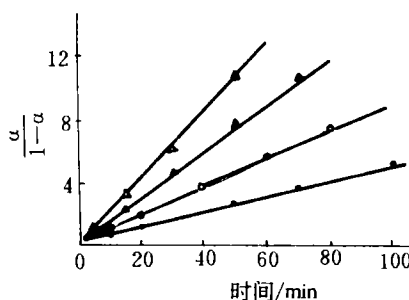


图 2 IPN 中 NCO 的 $\ln(1/(1-\alpha))$ 与时间关系

反应温度(°C): ●-60; ○-70; ▲-80; △-90

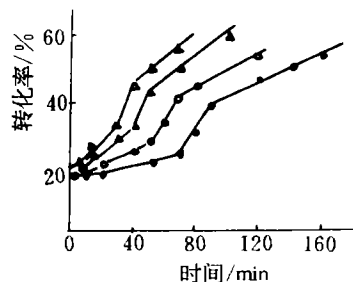


图 3 IPN 中 C=C 的转化率和时间关系

反应温度(°C): ●-60; ○-70; ▲-80; △-90

其表观活化能降低(表2)^[15]

从反应的表现活化能数据可知,IPN 中各组分和相应纯组分是按不同的反应途径进行聚合和交联的。在 IPN 的形成过程中各组分采取怎样的历程,还未见有报道。另外,图3、图5画成

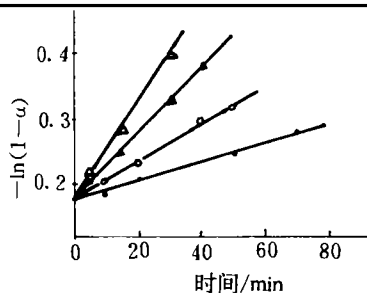


图4 IPN 中 C=C 的 $-\ln(1-\alpha)$ 与时间关系
反应温度(℃):●—60;○—70;▲—80;△—90;

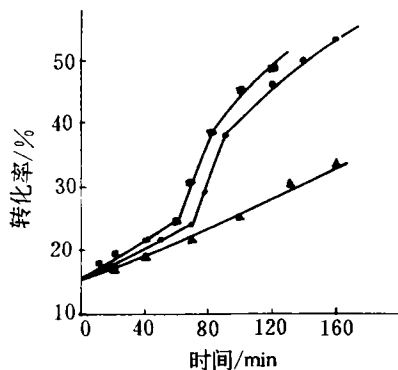


图5 TMPTMA 浓度对 IPN 中 C=C 转化率的
影响(60℃)
PU/PMMA=50/50;AIBN=0.5%;OcSn=0.25%;TMP/
(polyether+TDI)=3/100;TMPTMA/MMA:
▲—0/100;●—3/100;■—5/100

表1 60℃时 TMPTMA 浓度对 IPN 中 PU 和 PMMA
网络的表现形成速率常数和表现活化能的影响

TMPTMA /MMA	表现形成速率常数		表现活化能 kJ·mol ⁻¹	
	PU L·mol ⁻¹ s ⁻¹	PMMA s ⁻¹	PU	PMMA
0/100	6.08×10 ⁻⁴	1.94×10 ⁻⁵	48.2	64.2
3/100	6.05×10 ⁻⁴	2.45×10 ⁻⁵	48.5	60.5
5/100	6.07×10 ⁻⁴	2.76×10 ⁻⁵	48.4	57.8

折线是不妥当的,且这些曲线均不通过原点,可见作者未对预辐照期间的动力学作出解释。图4仅是图3稳态聚合下按一级反应处理的结果,对自加速现象(见图3、图5)以后的动力学未作任何考虑。

提高反应温度和增加引发剂用量有利于提高 PMMA 网络的表现形成速率(图6,表3)^[20],同时也可以使两网络的互穿缠结程度增大,减小两网络的凝胶速度差,控制 IPN 形成过

表2 60℃时 TMP 浓度对 IPN 中 PU 和 PMMA
网络的表现形成速率常数和表现活化能的影响

TMP/ (聚酯 +TDI)	表现形成速率常数		表现活化能 kJ·mol ⁻¹	
	PU L·mol ⁻¹ s ⁻¹	PMMA s ⁻¹	PU	PMMA
0/100	3.85×10 ⁻⁴	2.67×10 ⁻⁵	61.3	58.2
3/100	6.05×10 ⁻⁴	2.45×10 ⁻⁵	48.5	60.5
5/100	7.54×10 ⁻⁴	2.34×10 ⁻⁵	41.9	61.7

PMMA 和 PU 单独成网时的表现速率常数(60℃)分别为 4.20×10⁻⁵s⁻¹和1.18×10⁻³L·mol⁻¹·s⁻¹,表现活化能分别为50.9和26.6KJ·mol⁻¹[15];TDI—甲苯二异氰酸酯。

程,使两网络尽可能同步进行,从而改善了相容性。

改变催化剂用量可以改变网络形成的动力学特征^[21~24]。在现场同步 IPN 中无须改变组分的相对量,而只通过调节两网络的形成动力学因子就可改变最终材料的性能。

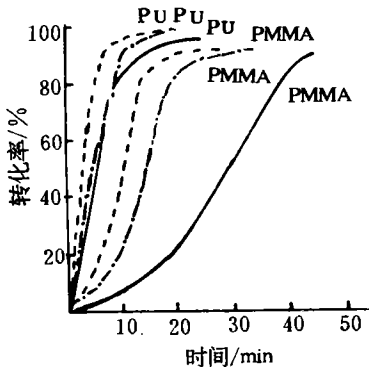


图6 不同温度下 PU/PMMA IPN 转化率与
时间的关系
- - - - -85℃;— · — · —75℃;——65℃

加入接枝剂可以使 PU、PMMA 间形成接枝^[25]。此时固化交联反应将变得更为复杂。如何获得这方面的动力学证据是一个难题,但又是急待解决的问题。

在 PU/PBMA(聚甲基丙烯酸正丁酯)半 IPN 的形成过程中,各网络的表现交联速率是相互依赖的,但这种依赖关系与各网络的化学相互作用无关,只在较高引发剂用量(大于2%)下可观察到 PU 网络形成速率的延缓。^[27~29]

表3 不同 AIBN 用量对 PMMA 转化率的影响

AIBN 用量 (wt)%	2min	4min	6min	8min	10min	12min	14min	16min	18min
0.5		12.8	18.1	26.2	27.4	33.7	44.8	61.8	76.7
1	15.1	17.2	21.0	21.6	26.7	33.1	47.5	63.5	77.4
1.2		15.3	20.0	25.4	34.2	54.6	72.5	89.3	89.7

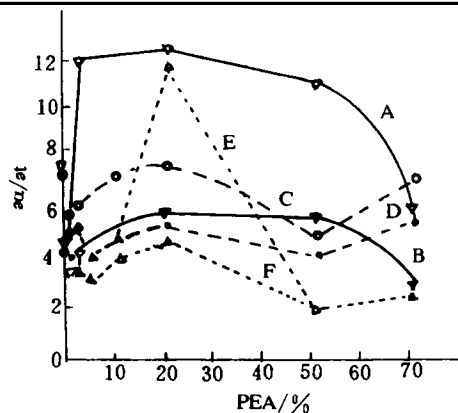
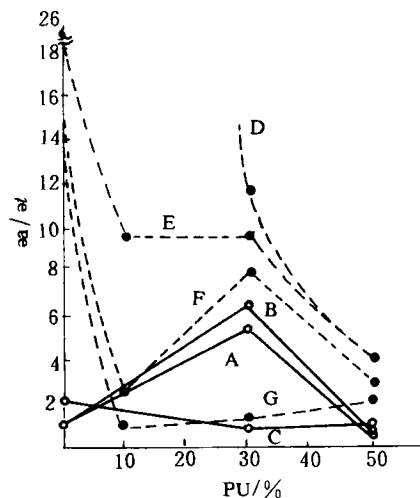


图7 反应开始后5 min(A,C,E)和10min(B,D,F)IPN 组成对 PU 固化速率的影响



8 反应开始后5 min(A,D),10 min(B,E),20 min(F), 40 min(C)和50 min(G)IPN 组成对 PEA (聚丙烯酸乙酯)固化速率的影响。

通过微分转化率-时间曲线,得到 PU 和 PBMA 的瞬时固化速率 α/α_t 。在 IPN 中 PU 的表观形成速率,尤其是在反应开始时,既依赖于 BMA 的浓度,也依赖于它的固化表观速率(图7);PBMA 网络的表观形成速率不仅依赖于引发剂用量,而且依赖于 PU 的含量(图8)。由此

可见一组分的表观固化速率和体积分数将对另一组分的形成起加速或延缓作用^[27]。

3.2 EPO/PU IPN 体系

文献[14]报道,在该体系中 PU 形成快,首先凝胶固化,而 EPO(环氧树脂)凝胶固化慢,所以 PU 在产物中将有较连续的相结构,对性能有较大的影响。

表4~表6^[14]是体系的动力学处理结果。由表中可知,两组分均按一级固化反应处理,这与文献[15]不一致,值得商榷。

文献[19]报道,在有催化剂的存在下,催化剂可能参与该 IPN 体系的交联反应,交联反应的表观速率在一定温度下取决于催化剂的浓度而与体系中羟基总浓度无关。交联反应是表观一级的。

表4 纯组分环氧树脂聚合反应按一级反应动力学处理的结果

t, min	c/c_0	$-\ln[c/c_0]$	k, s^{-1}
0	1.000	0.000	—
17.9	0.570	0.562	0.031
31.0	0.400	0.916	0.030
44.8	0.178	1.726	0.039
65.3	0.143	1.92	0.030
83.9	0.056	2.28	0.034
平均	—	—	0.035

c/c_0 —时间 t 时剩余反应物浓度与起始浓度之比;

k —反应速率常数(表观)。

表5 IPN 中环氧树脂反应动力学处理结果

t, min	c/c_0	$-\ln[c/c_0]$	k, s^{-1}
0.0	1.000	0.00	—
4.2	0.607	0.50	0.12
6.2	0.555	0.59	0.10
8.9	0.495	0.79	0.08
11.9	0.330	1.11	0.09
14.2	0.200	1.61	0.11
平均	—	—	0.10

表6 纯聚氨酯反应按一级反应动力学处理结果

t, min	c/c_0	$-\ln[c/c_0]$	k, s^{-1}
0.0	1.00	0.00	—
2.0	0.71	0.34	0.17
6.0	0.47	0.75	0.13
8.4	0.26	1.35	0.16
12.3	0.18	1.71	0.14
平均	—	—	0.15

3.3 PU/PS_t IPN 体系

不同组分比、催化剂浓度和引发剂浓度对该体系的形成动力学有不同程度的影响^[17,18]。增大PU与PS_t的比例,PU的形成表观速率增大,而PS_t网络的表现形成速率则下降,这可能来自于PU网络的笼子效应(图9~图12);增大PU网络形成反应的催化剂(OcSn)浓度会使其形成的表观速率增大,但并不改变IPN中PS_t网络的表现形成速率^[17]。引发剂的用量对PS_t的表现形成速率有影响,但不影响PU的表现形成速率(图13,图14)^[17]。

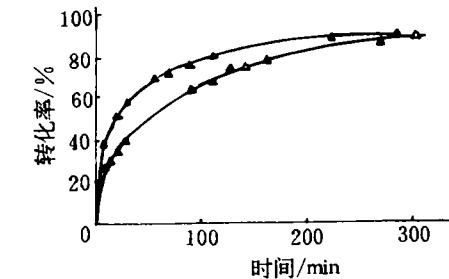


图9 IPN中NCO的转化率与时间的关系
AIBN=0.41%;OcSn=0.238%;
▲—PU/PS_t=50/50;△—PU/PS_t=25/75

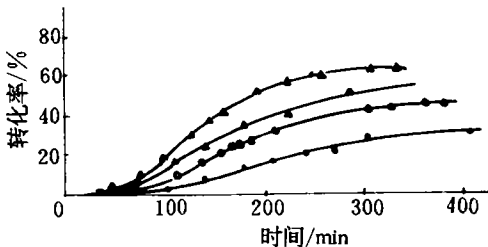


图10 IPN中St的转化率与时间的关系
AIBN=0.41%;OcSn=0.238%;
△—PU/PS_t=25/75,70℃;▲—PU/PS_t=50/50,70℃;
○—PU/PS_t=25/75,60℃;●—PU/PS_t=50/50,60℃

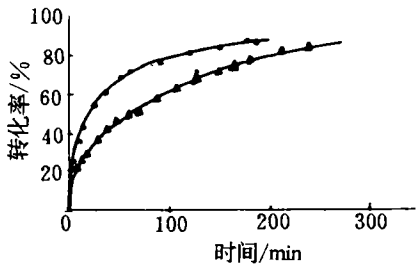


图11 60℃时OcSn浓度对IPN中NCO转化率的影响

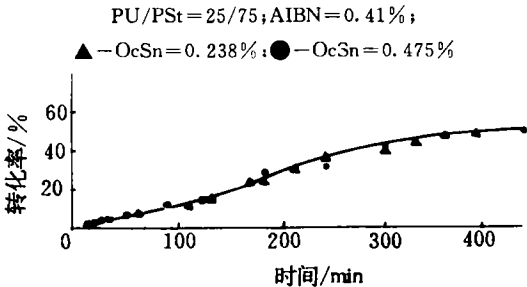


图12 60℃时OcSn浓度对IPN中St转化率的影响
PU/PS_t=25/75;AIBN=0.41%;
▲—OcSn=0.238%;●—OcSn=0.475%

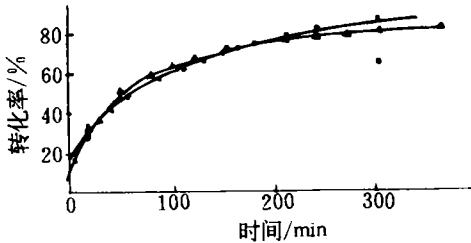


图13 AIBN浓度对IPN中NCO转化率的影响
PU/PS_t=25/75;OcSn=0.238%;60℃
▲—AIBN=2%;●—AIBN=0.41%

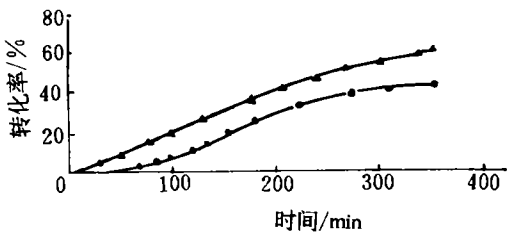


图14 60℃时AIBN浓度对IPN中St转化率的影响
PU/PS_t=25/75;OcSn=0.238%;
▲—AIBN=2%;●—AIBN=0.41%

3.4 脂环环氧/丙烯酸酯 IPN 体系

紫外光照射下,该体系中环氧和丙烯酸酯网络的起始表观形成速率比相应纯组分时慢,

然而经过这个阶段后各自的表观形成速率又得到加速^[26]。

4 结束语

IPN 与接枝、嵌段等共聚合反应比较,IPN 的形成显得极其复杂,由于两网络的形成相互影响,任何条件的改变都可能对其动力学产生影响。尽管各单网络的形成机理不变,但其形成历程显然随条件的改变而不同。

由于微介电松弛谱法、差热法不能直接得到聚合过程中的任何结构信息,使得它们难于对各单一网络的形成动力学作精确的分析。由于 FT-IR 对化学反应可以快速跟踪,而且制样简单,测量快速,因此它是研究 IPN 形成动力学特征的有效手段。

5 参考文献

- 1 Sperling L H, Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York: Plenum, 1981, 298
- 2 张留成, 刘玉龙. 互穿网络聚合物. 北京: 轻工业出版社, 1990, 205
- 3 Ismat A, Abu - isa. J. Appl. Polym. Sci, 1991, 43: 1133
- 4 Murthy C N, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1991, 43: 993
- 5 Lu C, et al, U. S. Pat. , 4370800. 1983
- 6 Rizk S D, et al. U. S. Pat. , 4766183. 1988
- 7 Hyung - Il K, et al. Macromolecules, 1989, 22(8): 3374
- 8 Donatelli A A, Macromolecules, 1976, 9(4): 671
- 9 Djomo H, et al. Polymer, 1983, 24(1): 65
- 10 Hsu J T, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1988, 36: 1157
- 11 Chou Y C, Lee L T. Polym. Mater. Sci, Eng. 1991, 65: 57~58
- 12 Hsu J T, et al. Polym, Composit, 1985, 25(15): 951
- 13 Brenda S H, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1988, 35: 1399
- 14 马嵩等. 高等学校化学学报, 1988. 9(2): 168
- 15 Wang G C, et al. Polym. Inter. 1991, 25: 237
- 16 王庚超等. 高分子材料科学与工程, 1992, (2): 32
- 17 Xue Shu - Chang, et al. Polymer. 1989, 30(7): 1269
- 18 He Xiongwei, et al. Polym. Mater. Sci, Eng, 1991, 65: 44
- 19 景遐斌等. 高分子材料科学与工程, 1989, (2): 81
- 20 王静媛等. 高等学校化学学报, 1991, 12(1): 120
- 21 Tabka K, et al. Polym, Mater, Sci, Eng, 1989, 60: 659
- 22 Jin S R, et al. Polymer, 1988, 29(2): 346
- 23 Jin S R, et al. Polymer, 1986, 27(4): 592
- 24 Hermant I, et al. Eur. Polym. J, 1984, 20(1): 85
- 25 王静媛等. 合成橡胶工业, 1991, 14(2): 116
- 26 Udagawa A, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1991, 42: 1861
- 27 Lipatov Y S, et al. Polymer, 1992, 33(2): 361
- 28 Lipatov Y S, et al. Polymer, 1992, 33(3): 610
- 29 Lipatov Y S, et al. Polymer, 1991, 32(8): 254
- 30 Lu S P, et al. Polym. Mater. Sci. Eng, 1992, 67: 173
- 31 Millar J R. J. Chem. Soci. 1960, 1311

Advances in Study on the Kinetics in the Formation of Interpenetrating Polymer Networks (IPNs)

Tan Susheng, Zhang Donghua *

(Changchun Institute of the Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

Summary The behaviour and charactor of the kinetics in the formation of IPNs was discussed in this article with 31 references.

Key words IPN, Kinetics