

热塑性 IPN 研究进展及相结构理论

韦雨春 袁惠根 潘祖仁

(浙江大学化工系, 杭州, 310027)

提要 本文着重介绍热塑性 IPN 的研究进展和有关 IPN 的相结构理论。

关键词 互穿网络聚合物, 相结构, 综述

按照 IPN 经典的定义, 可定义为两种聚合物以网络的形式互相贯穿结合, 其中至少有一种聚合物是在另外一种聚合物直接存在下进行合成或者既合成又交联的^[1]。它与化学共聚物, 如嵌段共聚物、接枝共聚物、AB 交联共聚物等不同, 在两网络间没有化学键, 这是早先提出的一种理想 IPN。虽然目前这个定义仍然适合于大多数的 IPN 材料, 但 IPN 的定义已经得到了进一步扩展, 如两网络间有接枝反应发生的接枝型 IPN 和两网络皆为物理交联的热塑性 IPN 等, 已使我们能从一个新的角度去重新认识这一概念。

对 IPN 两相结构的研究一直是一个非常活跃的课题。IPN 的相畴尺寸和形状、两相连续性以及相分离等是影响其力学性能的关键。

本文仅就日益受到人们重视的热塑性 IPN 和 IPN 的相结构理论作一介绍。

1 热塑性 IPN

起先, 对于 IPN 人们只考虑到化学交联, 但是正如 Sperling 教授所指出的^[2], 目前发现最令人感兴趣的 IPN 新材料是来自物理交联。物理交联是一种物理性质的键, 主要来源于半结晶聚合物的结晶微区; 嵌段共聚物中的玻璃微区; 离聚体中的离子簇。热塑性 IPN 的制备主要有两种方法: (1) 机械共混 (MBT), 把两种聚合物在熔融状态下机械混合; (2) 化学共混 (CBT), 把单体 II 和引发剂溶胀到聚合物 I 中, 并就地形成聚合物 II。

就目前来看, 研究的最多和最活跃的热塑性 IPN 主要有以下几类。

1.1 EPDM (三元乙丙橡胶) 与部分结晶的聚丙烯或聚乙烯机械共混形成的热塑性 IPN^[2]

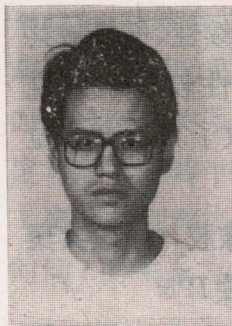
EPDM 和等规聚丙烯共混, 在共混过程中由于剪切作用 EPDM 部分交联, 交联的 EPDM 仍具有热塑性。当共混物冷却时, 聚丙烯出现结晶, 形成物理交联键。由此两聚合物的结合形成热塑性 IPN。

形成此类 IPN, 有几种不同的方法, 其中最令人感兴趣的是 EPDM 的动态固化法。EPDM 形成圆柱形结构, 穿过聚丙烯形成具有两相连续性的材料, 具有高乙烯序列长度和高乙烯含量的 EPDM 有少量结晶, 不需要再交联。

1.2 聚酯和聚碳酸酯机械共混形成的热塑性 IPN

聚碳酸酯和一系列的聚酯, 如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚 ϵ -己内酯等^[3~6] 进行熔融共混, 两种聚合物都是部分结晶的, 因而形成热塑性 IPN。

1.3 基于 SEBS 的热塑性 IPN



韦雨春 男, 1964 年出生, 浙江大学化工系高分子化工专业博士生。曾从事无机化工、天然大分子、有机化学等专业的学习、科研和教学工作。现主要从事高分子共混物的研究。

SEBS 是 SBS 的加氢产物。Davison 和 Gergen^[7,8] 研制了 SEBS 与部分结晶的聚酰胺和热塑性饱和聚酯通过机械共混形成的热塑性 IPN。此外, Gergen^[9] 描述了 SEBS 与尼龙11、聚丙烯和聚醚砜热塑性 IPN 的合成和性质, 着重指出 SEBS 的物理交联使其在形成的 IPN 中仍能保持其原来的结构, 并使 IPN 具有两相连续性。

Siegfried 等^[10,11] 制备了化学共混和机械共混形成的 IPN。用 SEBS 作为聚合物网络 I, 自由基引发聚合的苯乙烯-甲基丙烯酸(10%) 共聚物作为聚合物 II, 化学共混采用类似于分步 IPN 所使用的溶胀工艺进行。当聚合物混炼时, 用氢氧化钠水溶液来中和羧基, 以使聚合物 II 形成由离子簇物理交联的网络, 如图1所示。

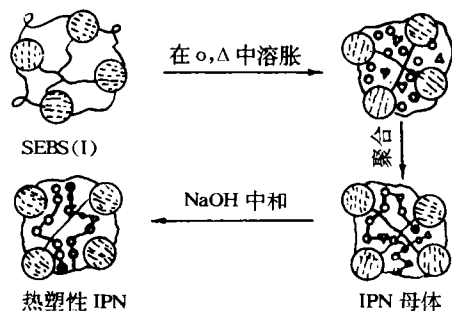


图1 SEBS 与离子体 IPN 的合成

○—苯乙烯; ▽—甲基丙烯酸; ▽—△—聚合物 II 的物理交联点; ~—软段; ···—苯乙烯硬段;
○—聚合物 I 的物理交联点

比较上述化学共混 IPN 与相应近似组成的机械共混 IPN 的性能, 发现化学共混物的熔融粘度比机械共混物低, 甚至低于每个组分的粘度。化学共混物的断裂伸长率比较高。虽然两种 IPN 都有某种程度的两相连续性, 但机械共混 IPN 中聚合物 II 的相连续性较化学共混 IPN 中聚合物 II 更高, 因而导致了其较高的拉伸模量。

1.4 磺化 EPDM 和磺化丁基橡胶与嵌段共聚物、聚烯烃等形成的热塑性 IPN

磺化 EPDM 与 SEBS、聚丙烯、聚乙烯和氯

醚橡胶共混形成的热塑性 IPN 拉伸性能均呈现协同效应^[12]。磺化丁基橡胶与 SBS 和聚丙烯熔融共混, 拉伸强度也呈现较好的协同效应, 与聚丙烯的共混物甚至可超过聚丙烯的拉伸强度, 而与高密度聚乙烯的共混物其拉伸性能呈现加和效应, 与表氯醇橡胶共混则呈抵消效应。这主要由两种聚合物组分的结构相似性和相容性所决定^[13]。

2 IPN 的相结构

Sperling 等^[14] 对 IPN 的相结构作了较为详细的论述。

2.1 相畴尺寸形状

透射电镜(TEM)观察表明, 聚丁二烯/聚苯乙烯(PB/PS)IPN 具有直径达几十个 nm 的不规则细胞结构, 如图2所示。首先聚合的 PB 作为细胞壁, 且发现随 PB 交联密度的增大, 细胞结构尺寸变小。



图2 IPN 的细胞结构模型

聚丙烯酸乙酯/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)IPN 的 TEM 研究也显示出细胞结构(约 100nm, 聚丙烯酸乙酯为细胞壁), 但同时在细胞壁内出现 10nm 大小的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)的精细结构。随甲基丙烯酸甲酯含量的增加, 两网络的相容性增大, 细胞结构变小, 且逐渐被精细结构取代。另外, 两网络的交联密度对 IPN 相畴尺寸的影响大小是不同的。由 SBR(丁苯橡胶)/PS 分步 IPN 的 TEM 研究可看出, 聚合物 I 的交联密度增加极大地减小了聚合物 II 的相畴, 而聚合物 II 交联密度的影响则相对较小。

对于由化学共混形成的热塑性 SBS/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸盐)IPN 的研究表明^[15], 聚合

物Ⅱ中形成的离子簇物理交联作用对IPN的相态影响非常大。在母体用碱中和后,物理交联作用使聚丁二烯相的相畴尺寸明显变小,聚苯乙烯相更加连续。

近年来,小角X光和小角中子散射技术也应用于IPN的研究。对于相畴无规分布的两相体系,由Debye的散射理论,散射强度 I 与相关函数 $r(r)$ 的关系式为:

$$I = K \int_0^\infty r(r) r^2 \frac{\sin(hr)}{hr} dr$$

$$r(r) = \exp(r/a) \quad (1)$$

式中 K ——常数; $h = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$;
 a ——相关距离; λ ——入射光波长;
 θ ——散射角。

由 a 值可计算相畴的平均尺寸 l_1 和 l_2 :

$$l_1 = a/\Phi_2 \quad l_2 = a/\Phi_1 \quad (2)$$

相畴的比表面积为:

$$S_{sp} = \frac{4\Phi_1 \cdot \Phi_2}{a} \quad (3)$$

其中 Φ_1 和 Φ_2 分别为网络Ⅰ和网络Ⅱ的体积分数。

对于相畴尺寸为几十个nm的IPN体系,小角散射的测试结果与TEM研究结果基本一致^[16]。

2.2 两相连续性

两相连续性是一个非常令人感兴趣的问题,其主要研究方法是通过扫描电镜(SEM)观察和动态力学数据分析。

用化学降解方法,通过溶剂选择性地分离掉IPN中的一个网络,剩下的另一个网络则可通过SEM观察相的连续性。另外,用两相连续性方程如Davies方程和Budiansky方程^[17~19]等对动态力学数据进行分析,考察两相的连续性。SEM法和动态力学分析法都已证明IPN具有两相连续性。

两相连续性与总性质 P 具有如下关系:

$$P = P_A \Phi_{A//} + P_B \Phi_{B//} + \frac{P_A P_B (\Phi_{A\perp} + \Phi_{B\perp})}{P_A \Phi_{A\perp} + P_B \Phi_{B\perp}} \quad (4)$$

式中 $\Phi_{A//}$ ——组分A作连续相行为时的体积分数;

$\Phi_{A\perp}$ ——组分A对某个力作分散相行为时的体积分数; $\Phi_{B//}$ 、 $\Phi_{B\perp}$ 的含义与之类似。

定义 C_A 和 C_B 分别为两相的连续系数,

$$C_A = \Phi_{A//} / \Phi_{A\perp} \quad C_B = \Phi_{B//} / \Phi_{B\perp}$$

随 C_A 或 C_B 增大,总性质 P 提高,且两相分性质差别越大,这种倾向就越明显。

2.3 相分离及相分离机理

大多数IPN体系都存在着明显的微观相分离。有两种已知的相分离机理,成核生长相分离和不稳分相。前者为亚稳态,存在能垒,需要大的组成涨落才能发生,临界核,即最小尺寸相畴的存在是其必要的条件;后者是不稳定状态下的相分离,能垒可忽略,即使小的组成涨落也能产生相分离。如图3和图4分别为两种相分离机理图解^[20]。

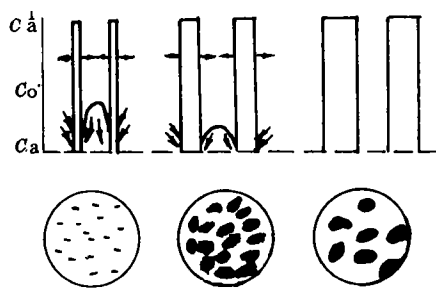


图3 成核生长相分离

(上)浓度分布一维演变图;(下)相结构二维图

c_a —相分离前的平均组成;

c_a, c'_a — t 时刻两相的实际组成

对于成核生长机理,假定单体Ⅱ的聚合速率稳定,且聚合物Ⅱ的相畴为球形。由于球形相畴的体积随时间线性增长,即其半径的立方与时间成线性关系,又由光散射理论可知,散射强度与球形相畴半径的6次方成正比,所以在单体Ⅱ聚合初期时小角度光散射下的散射强度 I 与时间 t 的关系为:

$$I = kt^2 \quad (5)$$

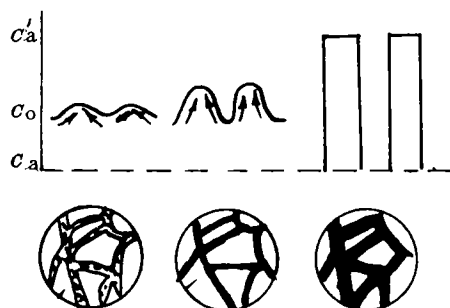


图4 不稳分相相分离

(上)浓度分布一维演变图;(下)相结构二维图

式中 k 为常数。

对于不稳分相机理,散射关系较为复杂。相畴的增长速率 R 与波数 β 的关系为:

$$R(\beta) = -D\beta^2[1 + 2k\beta^2/f''] \quad (6)$$

式中 D ——扩散系数;

f'' ——吉布斯自由能对组成的二阶导数;

k ——梯度能系数。

如果 $R(\beta)$ 为负值,那么组成的不稳定性将随时间衰减。如果 $R(\beta)$ 为正值,则导致浓度波长迅速增大,因此 $R(\beta)$ 是相分离的主要控制因素。

在相分离初始阶段,组成变化可写为:

$$C - C_0 = \sum_{q \neq 0} A(\beta) e^{R(\beta)t} \cos \beta x \quad (7)$$

式中 C —— t 时刻的实际组成;

C_0 ——相分离前的平均组成;

x ——空间变量;

$A(\beta)$ ——系数。

定义 $R(\beta) = 0$ 时的 β 值为临界波数 β_c, β_m 为:

$$\beta_c = (-f''/2K)^{1/2} \quad (8)$$

在 $R(\beta)$ 的极大值处 $R'(\beta) = 0$, 其极值点的 β 值为:

$$\beta_m = \beta_c / \sqrt{2} \quad (9)$$

在聚合物 II 富相中聚合物 I 的浓度 Q 可按式计算:

$$Q = \left[\int_{-\frac{\pi}{2\beta_m}}^{\frac{\pi}{2\beta_m}} (C - C_0) dx \right]^3$$

$$= \left(\frac{2A(\beta_m)}{\beta_m} \right)^3 e^{3R(\beta_m)t} \quad (10)$$

两边取对数可得:

$$\ln Q = 3 \ln \left(\frac{2A(\beta_m)}{\beta_m} \right) + 3R(\beta_m)t \quad (11)$$

可以认为小角散射的散射强度依赖于 C 与 C_0 之差的平方,结合上式可得:

$$\ln I(\beta, t) = \ln I(\beta, 0) + 2R(\beta)t \quad (12)$$

从式(5)和式(12)看出,不稳分相与成核生长机理的散射强度与时间的关系是完全不同的。

不稳分相的特点可以概括为:(1)散射强度的对数与时间成线性关系;(2)干涉强度存在最大值;(3)形成高度的互连结构;(4)扩散系数 $D = Mf''$ (M 为扩散淌度),由于不稳分相的 $f'' < 0$, 所以 D 为负值。

对几个 IPN 体系的散射研究已发现散射强度的对数与时间成线性关系,以及扩散系数为负值。另外,TEM 观察以及模量与组成关系的研究显示出相的互连结构和两相连续性。这些都是不稳分相的特征。

IPN 的不稳分相不同于温度淬火处理,它是由固定温度下的组成变化构成分相驱动力。组成变化速率,亦即单体的聚合速率与相分离过程密切相关。对于 IPN,由于交联的存在,它似乎比线性共混物更倾向于不稳分相。

图5为 IPN 的相分离模型。首先为成核生长分相,随后相畴变为圆柱形,并互相连结形成连续相,不规则的连结体是不稳分相的结果。其中的一些球形相畴可能是成核生长阶段所遗留的或后期聚合阶段圆柱结构破碎的结果。

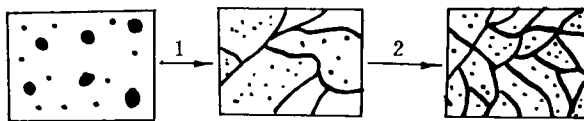


图5 IPN 相分离机理模型

热固性 IPN 难于加工成型,因此,热塑性 IPN 正日益受到人们重视,其应用前景十分可
(下转第79页)

以上所述主链旋光性高分子和侧链旋光性高分子都是由旋光性单体的某一对映异构体进行聚合而得的。然而,利用不对称反应也可直接由混旋的手性单体或潜手性单体来制备旋光性

高分子。

(待续)

(上接第128页)

观。目前,热塑性 IPN 大多用机械共混法制备,而使用化学共混法制备这类 IPN 则研究较少,对两种方法的比较也缺乏足够的认识,希望今由于 IPN 的双交联性质,两种网络极好地控制着相区的尺寸、形状和组成,而 IPN 的形态和两相结构反过来又极大地影响着材料的物理性能和力学性能。因此,对 IPN 相结构理论的研究不论在理论上还是在实际应用上都有十分重要的意义。

3 参考文献

- 1 Sperling L H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York: Plenum Press, 1981
- 2 Sperling L H. CHEMTECH, 1988, 18: 104
- 3 Wahrmund D C, Paul D R, Barlow J W. J. Appl. Polym. Sci., 1978, 22: 2155
- 4 Nassar T R, Paul D R, Barlow J W. J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23: 85
- 5 Cruz C A, Paul D R, Barlow J W. J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23: 589
- 6 Mohn R N, Paul D R, Barlow J W. J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23: 575
- 7 Davison S, Gergen W P. U. S. Patent 4,041,103. 1977
- 8 Gergen W P, Davison S. U. S. Patent 4,101,605. 1978
- 9 Gergen W P, Kautsch. Gummi, 1984, 37(4): 284
- 10 Siegfried D L, Thomas D A, Sperling L H. J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26: 177
- 11 Siegfried D L, Thomas D A, Sperling L H. Polym. Eng. Sci., 1981, 21: 39
- 12 马步勇, 谢洪泉. 合成橡胶工业, 1991, 14(3): 227
- 13 Xie H Q, Xu J G, Zhou S B. Polymer, 1991, 32(1): 95
- 14 An J H, Sperling L H. Coss - Linked Polymers. Washington D C: American Chemical Society, 1988. 269
- 15 韦雨春, 袁惠根, 潘祖仁. 文章待发表
- 16 Sperling L H. Polym. Mater. Sci. Eng., 1988, 59: 150
- 17 Davies W E A. J. Phy., 1971, D4: 1176
- 18 Budiansky B. J. Mech. Phys. Solids, 1965, 13: 223
- 19 Budiansky B. J. Compos. Mater., 1970, 4: 286
- 20 Olabisi O, Robeson L H, Shaw M T. Polymer - Polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979

Advances in Thermoplastic IPN and Morphological Studies

Wei Yuchun, Yuan Huigen, Pan Zuren

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Summary This paper reviews the advances in thermoplastic IPN. It also introduces the recent morphological studies on IPN.

Key words Interpenetrating Polymer Networks, Multiphase Morphology, Review