

知识介绍

胶乳型互穿聚合物网络 (LIPN) 阻尼材料

曾 威, 李树材*

(天津轻工业学院化工系, 天津 300222)

摘要: 详细讨论了 LIPN 体系的阻尼原理。高分子材料在发生玻璃化转变时, 大分子链段在玻璃化转变温度 T_g 附近的运动可以把振动能转化为热能耗散掉, 借此可以达到减振降噪的目的, 这也是 LIPN 作为阻尼材料的依据。阻尼性能是分子运动的结果, LIPN 组分间的相容性及相互作用是影响阻尼性能的重要因素; 采用不同的合成方法, 将形成不同的微观形态, 也会导致材料阻尼性能的差异。因此本文又深入探讨了各种合成参数及合成条件对体系性能的影响, 并且指出了合成过程中特别需要注意的几个问题。

关键词: 互穿聚合物网络; 乳胶; 阻尼

自从 1960 年 Millar 首次合成出聚苯乙烯/聚苯乙烯 (PS/PS) 互穿聚合物网络 (IPN) 并提出 IPN 这一概念以来, 该聚合物共混体系被广泛加以研究。互穿聚合物网络是由两个 (或两个以上) 分别形成的聚合物网络通过大分子链段的永久缠结 (或互穿) 形成的独特的聚合物合金。胶乳型互穿聚合物网络 (LIPN) 作为其中的一个重要分支是采用改进的乳液聚合方法合成的一种微观 IPN 互穿体系。

IPN 体系结构特殊, 性能独特, 随着国内外研究人员对 IPN 体系研究的不断深入, 其应用领域也愈来愈广泛。早在 70 年代, Sperling 就认为半相容 LIPN 在噪音、振动阻尼上有潜在用途。作为阻尼材料, IPN 材料有着其他聚合物无可比拟的优势, 日益引起国内外研究者的重视, 特别是 LIPN, 以其优良的加工特性而备受研究者的青睐。研究主要集中在聚氨酯 (PU)/环氧树脂 (EP)^[1,2], 聚氨酯 (PU)/丙烯酸酯类聚合物 (PACE)^[3~6], PACE/PACE^[7,8], 聚苯乙烯 (PS)/PACE^[9,10]等领域。

1 高分子材料的阻尼原理

高分子材料一般都具有一定的阻尼特性, 因为高分子是典型的粘弹性材料, 在交变应力的作用下, 其形变行为是弹性变形与粘性流动的结合, 会产生“滞后现象”, 即在交变应力作用下, 形变落后于应力, 因此在每一应力循环过程中, 都会产生能量损耗, 称之为力学损耗或内耗, 则:

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2)$$

式中 E' ——储能模量;

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (963610411); 天津市教委基金资助项目 (990805);

作者简介: 曾威 (1976—), 男, 教师, 硕士, 从事涂料及粘合剂方面的研究;

* 通讯联系人。

$\text{tg}W$ — 损耗因子 (阻尼值);

E'' — 耗能模量;

i — 复数。

当振动或噪声由基体传递到高分子材料时,机械振动被转化为大分子链或链段的运动,通过分子间的内摩擦,把机械能转化为热能,起到阻尼效果

高分子阻尼材料应用中分为两类,如图 1 所示,一类为自由阻尼(扩展阻尼),另一类为约束阻尼。后者的阻尼效果远远优于前者。一般来讲,自由阻尼的效果可由 E'' 反映,约束阻尼可由 $\text{tg}W$ 反映。 E'' 、 $\text{tg}W$ 值越大,阻尼效果越明显。对高分子材料而言, E'' 、 $\text{tg}W$ 值在玻璃化转变温度 (T_g) 附近会达到最大值。玻璃化转变温度是非晶高聚物(或半晶高聚物的非晶部分),由玻璃态转变至高弹态,大分子链段运动的初始温度。玻璃化转变的温域决定了高聚物的有效阻尼温域。对均聚物及无规共聚物来说,有效的阻尼温域只有 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ (玻璃化转变区)。振动、噪声的频率跨度非常大,从 $16\text{Hz} \sim 20000\text{Hz}$,跨越四个数量级,由 WLF 方程可知,一个数量级的频率变化相当于温度变化 $6^\circ\text{C} \sim 7^\circ\text{C}$,即全程 ($16\text{Hz} \sim 20000\text{Hz}$) 的频率变化相当于 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 温度变化。也就是说,均聚物只可在一个温度下对各种频率振动起到良好的阻尼效果,但在实际应用中,许多产生振动噪声的系统自身温度随外界条件在不停变化,这就要求通用型高分子阻尼材料至少要有 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变区,同时有较高的阻尼值 ($\text{tg}W > 0.3$)^[11, 12]。

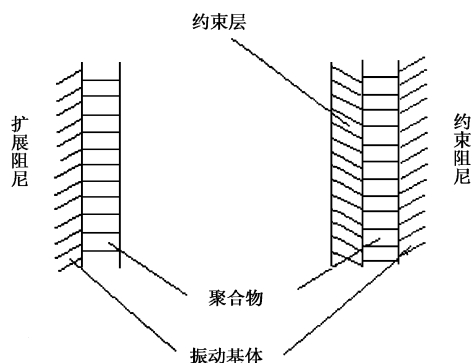


图 1 阻尼结构

拓宽玻璃化转变区域可用许多方法^[11]:

- (1) 加入增塑剂、填料或纤维;
- (2) 通过共混、接枝共聚;
- (3) 采用互穿聚合物网络

第一类方法拓宽温域有限,第二类方法可拓宽温域,但两主转变区之间的区域阻尼值较低,第三类方法选用适当组分,通过控制组分间的相互作用、相畴尺寸,合成出半相容的 LIPN 材料,中间过渡区域的阻尼值得以提高,达到宽温域、高阻尼,这是其越来越多的应用于阻尼材料的优势所在。

2 影响 LIPN 阻尼性能的因素

理想的 LIPN 体系是不同网络在分子水平上的互穿,而实际的 LIPN 多数呈微观相分离,互穿仅发生在相的交界处。这是因为聚合物长链的混合熵极小,与其他聚合物共混物、接枝、嵌段共聚物一样,是热力学不稳定体系。由于 LIPN 以网络结构存在,可以通过交联加强对链段运动的控制,相分离所产生的链段的迁移也会受到链间引力(表现为本体粘度)及网络间相互缠结的阻碍,最终形成动力学稳定体系^[13],也正是由于 LIPN 中存在交联,限制了相区尺寸(相区尺寸一般在 $10\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 左右),促进了微观多相结构的形成,为其在阻尼领域的应用提供了可能^[14, 15]。LIPN 的特殊结构决定了它的性能,因此, LIPN 体系中单体的性质、两网络的单体配比、合成方式等一系列对体系结构产生影响的因素,最终都会导致 LIPN 体系阻尼性能的差异。

2.1 组分间相容性及相互作用的影响

2.1.1 相容性的影响 组成 LIPN 的两网络单体可分为完全相容、半相容、完全不相容三大类,完

全相容的 LIPN 类似于单组分高聚物,只是玻璃化转变温域有所加宽,但仍呈现单一尖峰, E'' 、 $t_g W$ 值变化幅度仍然较大;完全不相容的 LIPN 类似于共混,由于两网络的强迫互穿,加强了两网络间的相互作用,使其在原位拓宽了各自的玻璃化转变峰,但中间区域呈现出较低的 E'' 、 $t_g W$ 值^[16];半相容的 LIPN 玻璃化转变峰相互靠近,同时中间过渡区域的 E'' 、 $t_g W$ 有明显上升。

合成高阻尼性能材料需要适当的组分和工艺条件,其最终目的是在组分间相界面处产生适当的相容性。因为在动态力学谱图上,平台峰的中间部分实际上是两网络之间界面过渡层贡献的结果。恰当的相容才使过渡区域的阻尼值得以提高。相容性太好,两玻璃化转变峰内移严重,使有效阻尼温域减小;相容性太差,中间区域的阻尼值下降,呈现出两个尖峰。

Houston 等人通过丙烯酸酯类聚合物研究了相容性对结构的影响,证实随相容性变差,“核-壳”结构界限越明显,总体阻尼性能下降;相容性上升,则分子混合程度也随之明显提高,“核-壳”结构界限趋于模糊,总体阻尼性能上升^[16]。

刘瑞瑛等人则充分利用 PACE/PS 体系的不相容性,通过多组分共聚,以衔接玻璃化转变温度,并适当改变合成工艺、合成条件,从而扩大有效阻尼温度范围^[17]。

2.1.2 组分间相互作用的影响 组成 LIPN 两网络分子链的极性和分子链间的相互作用有助于提高体系的阻尼性能。李树材等合成了 PMMA/P(EA-*n*BA) LIPN,在 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的测试范围内,该体系的阻尼值小于 0.4。而在该体系第一网络中加入 10 份丙烯腈后,阻尼性能明显提高,在 82°C 的温域内 ($-32^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$) 阻尼值大于 0.4。因为丙烯腈是强极性单体,它的加入增加了两网络之间的相互作用。此外,在 LIPN 体系中引入极性基团^[9,18],如 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{OH}$,一方面可以利用极性基团之间的反应在颗粒之间形成粒间交联,另一方面在颗粒间或颗粒内部两网络之间可以形成氢链,增加了粒子内两网络间及粒子间的相互作用。因此,选择合适的极性单体,加强两网络之间的相互作用,是合成高阻尼、宽温域 LIPN 材料的一个必不可少的条件。

2.2 交联剂的影响

2.2.1 交联剂种类的影响 有关交联剂种类对 LIPN 结构性能影响的报道并不多。在合成中,两网络单体若属于同类,则使用同种交联剂,若不同,则有使用同种交联剂的,也有使用不同种交联剂的。同是 PS/PACE 类 LIPN,有只使用二甲基丙烯酸二乙二醇酯的^[11],也有二乙烯基苯与二甲基丙烯酸二乙二醇酯并用的^[9,20]。一些研究人员通过实验证实了改变交联剂种类确实对 LIPN 体系阻尼性能有一定的影响,如在 P(MMA-AN)/P(*n*BA-EA) LIP 体系中二乙烯基苯可以提高高温区域阻尼值,一缩二乙二醇二丙烯酸酯可以提高该体系低温区域的阻尼值^[21];使用二乙烯基苯可以提高 P(MMA-EMA)/P(*n*BA-EA) LIPN 体系整体的阻尼性能,而使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后,则体系阻尼性能不佳^[22]。总之,交联剂种类对 LIPN 体系阻尼性能的影响较为复杂,还有待于作进一步系统的研究。

2.2.2 交联剂用量的影响 交联剂用量的多少直接反映了 LIPN 两网络交联点的数目,即交联度的大小。适度的交联能提高两网络间相互缠结、相互锁合的能力,能阻止聚合过程中由于相对分子量增加而导致的相分离,可增加组分间的相容性,并起协同效应,使 LIPN 具有良好的阻尼性能^[23]。交联度太低,交联点之间的链段活动能力增加,削弱了两网络间的链段强迫互锁作用,降低了体系的相容性;交联度太高,限制了第二网络单体的渗透,同样使体系相容性下降,同时,交联度增加太多,链段运动困难,必然导致阻尼值下降。由此可见,恰当的选择交联剂用量对提高 LIPN 体系的阻尼性能是很关键的。每个体系都有各自最佳的交联剂用量,如 PS/PACE 体系中,交联剂用量为 0.4% (w) 时, LIPN 体系的阻尼性能最佳,用量多或少都会引起体系阻尼性能的下降。

就 LIPN 体系中两网络而言,交联剂的用量多少也有不同影响。在第一网络中,交联密度增加对体系性能的影响,国内外研究者都有不同看法。一般认为交联密度增加会减小最终相畴,Sheu 等^[24]的结论是会导致相分离程度的加大,尹玉岭等^[25]的研究表明,第一网络交联密度改变,损耗因子变化不大,且规律性较差,彭伟江^[26]则认为第一网络的交联密度的改变对体系相容性和损耗因子影响不明显。对于第二网络,交联密度越大,则相分离越小,这一结论得到人们的一致认同^[24-27]。

2.3 两网络配比的影响

LIPN 体系随两网络单体配比不同,动态力学谱图发生明显的变化。不同的单体,相互之间都存在一个相对最佳的配比,在此配比下,各组分互穿程度高,具有相对较高的阻尼值,并有较宽的玻璃化转变温域。一般而言,增加第一网络中硬组分的相对用量,可以提高体系高温区域的阻尼性能,增加第二网络中软组分的相对用量,可以提高体系低温区域的阻尼性能^[28]。研究不同的 LIPN 体系,都要首先确定两网络单体的最佳配比,这可以说是每位研究者必需的工作,基本上无经验规律可循,只有经过大量的实验,才能最终确定较佳值。此外,一些研究者在两组分的基础上,引入第三组分^[18,29]乃至第四组分^[25],从而获得宽温域、高阻尼的 LIPN 体系。

2.4 加料方式、顺序的影响

2.4.1 加料方式的影响 加料方式主要是针对第二单体的加入方式而言,大体分缓慢滴加(逐步法)和批量加入(批量法)两种。Sperling 等人经研究发现,在实验室中用批量法、逐步法合成的 IPN 有类似的结构(但绝不相同)。仔细比较二者的 DMS 谱图可以发现,二者的玻璃化转变区的峰形及峰位几乎一致,但二者中间区域的阻尼值有些不同,逐步法普遍稍高,说明其分子混合程度要好于批量法。在工业生产中也大多采用逐步法,因为逐步法更容易实现温度控制,并生产出均一制品。

2.4.2 加料顺序的影响 LIPN 阻尼材料通常含有软相、硬相,即“核-壳”结构。软相即橡胶相,提供低温阻尼性能及最终制品的柔软性、粘性;硬相即塑料相,提供常温乃至高温的阻尼性能及最终制品的强度、硬度^[30]。在 LIPN 制备过程中,一般先合成的种子胶乳成核,后加入的第二网络单体在核外聚合成壳。首先,软、硬两相的亲水性不同,改变加料顺序,壳层的连续性有所不同,对体系相容性影响较大^[31],其次,在一定的配比下,亲水性不同的两相单体改变加料顺序可能发生“相反转”,即先加入的单体聚合成壳,后加入的反而聚合成核^[32-34]。再者,两相分子本身结构存在差异,改变合成顺序,即加料顺序,生成 IPN 时,两网络互穿程度、缠结程度也有区别,同样影响阻尼性能。一般认为具有复杂“核-壳”结构的 IPN 体系其使用性能是由连续相的壳组分控制。

以 PS/PACE 合成 LIPN 为例。PS 亲水性差,PS/PACE 结构的 LIPN 中,PS 富集于核,亲水性强的 PACE 在水溶液介质中,富集在胶乳粒子表面,形成连续结构。经透射电镜观察,PS/PACE 的相区尺寸较小,而 PACE/PS 则较大,直接削弱了阻尼性能^[16]。同时,PS 的分子链段刚性大,链段运动较为困难,分子堆砌松散,造成链段间空隙较大,这样先形成种子胶乳后,丙烯酸酯可以比较容易扩散入 PS 网络中,加大了分子混合的程度,提高了阻尼性能^[18]。

2.5 乳化剂浓度的影响

LIPN 体系采用乳液聚合的方法,其乳化剂大多采用阴离子乳化剂与非离子型乳化剂的复配体系,其用量的多少,一方面直接影响乳液中乳胶粒子的大小,进而影响 LIPN 体系的稳定性,另一方面影响聚合速率。

乳化剂浓度提高,乳胶粒子变小,同时粒子数目增多,聚合速率增大;乳化剂浓度降低,则乳胶粒子变大,数目减少,聚合速率降低。浓度过高,则反应速率过快,体系放热量太大而不易控温;浓度过低,乳胶粒子粒径过大易于破乳,使体系稳定性下降。故此,一般乳化剂用量在 3%~4%^[19]。

2.6 填料的影响^[35,36]

填料对 LIPN体系的阻尼行为有正反两方面的影响。一方面,它填充了高分子链段堆砌的空间,使自由体系减小,限制了部分分子链段的运动,降低了阻尼值,起负作用;另一方面,在玻璃化转变区,填料与聚合物及填料之间的内摩擦作用随分子运动的加剧而增大,从而提高阻尼值,填料对体系的阻尼行为起加强作用。这两种作用究竟哪一种占优势,取决于填料本身的结构。片状结构的填料在材料发生应变时,其层片可以有助于增加层片间聚合物的剪切变形,不仅可以提高阻尼值,而且也可以使阻尼温域加宽,如云母。但并非所有的片状填料都能提高体系的阻尼性能。其中,蛭石和玻璃粉等反而使体系阻尼性能有所下降。这可能与片状填料在体系中的分布有关,分布不均造成 LIPN中局部颜基比过高,降低了阻尼性能^[37]。

3 前景展望

合理使用阻尼材料可以提高各类机械产品及工程结构的抗振性和稳定性,延长其工作寿命,也能有效地降低噪音,防止噪声对环境的污染。此外,由于机械产品的振动及噪声水平已成为衡量现代产品内在质量的重要标志之一,所以,阻尼材料在提高产品质量方面也起到重要作用。

LIPN结构特殊,阻尼性能优良;合成前后均不造成污染;加工极为方便,成本低廉。随着世界各国对噪声环境污染的日益重视,不断开发高阻尼性能的环境友好型 LIPN阻尼材料已成为材料领域研究的热点之一。

参考文献:

- [1] Fny J J, M rurphy G J, Thomas D A, et al. J Polym Sci Eng, 1987, 60: 649.
- [2] Kempner D, Frisch K C, Xiao X H. J Polym Eng Sci, 1985, 25: 488.
- [3] 李滨耀,张东华,彭新生,等.高分子通讯,1983,(3): 208.
- [4] Hourston D J, Za Y. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 2951.
- [5] 王贵友,胡春圃.高分子学报,1999,(1): 24.
- [6] 高南,于志钢,张锁俊,等.涂料工业,1994,(6): 8.
- [7] Hourston D J, Satgurunathan R, Varma H. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 215.
- [8] Hourston D J, Satgurunathan R, Varma H. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 901.
- [9] 刘瑞瑛,王静媛,杨松茹,等.涂料工业,1995,(3): 4.
- [10] Yeo J K, Sperling L H, Thomas D A. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 3283.
- [11] Hu R, Dimoxie V L, Ms. El-asser, et al. J Polym Sci Polym Phys, 1997, 35: 1501.
- [12] Foster J N, Sperling L H. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 2637.
- [13] 姚树人,王源升,尹玉岭.高分子材料科学与工程,1987,(2): 2.
- [14] Omoto M, Kusters J, Sophien D, et al. J Polym Mater Sci Eng, 1988, 58: 459.
- [15] Wang J, Liu J, Li W, et al. J Polym Int, 1996, 39(2): 101.
- [16] Hourston D J, Satgurunathan R, Varma H. J Appl Polym Sci, 1986, 31: 1935.
- [17] 刘瑞瑛,王静媛,韩庆国,等.高分子学报,1997,(2): 213.
- [18] Peng Weijiang, Li Shucui. J Appl Polym Sci, 1995, 58: 967.
- [19] 韩怀芬,张诚.高分子材料科学与工程,1997,13(6): 50.
- [20] 单海峰,韩怀芬.涂料工业,1999,(2): 4.
- [21] 邱庆文. P(MMA-AN)/(EA-nBA)乳胶 IPN s 阻尼涂料的研究.天津:天津轻工业学院,1998.
- [22] 卢秀萍,李树材,张明珠.功能高分子学报,1999,12(3): 315.
- [23] 袁慧根,谢雪奋,唐舜英,等.合成橡胶工业,1997,20(4): 227.
- [24] Sheu N R, El- Aasser M S, Vandhoff J W. J Polym Sci Polym Chem, 1990, 28(3): 653.

[25] 尹玉岭,郑淑贞,姚树人.高分子学报,1988,(1): 5.

[26] 彭伟江. PS/P(EA- nBA)乳胶 IPN s 的阻尼及转变行为的研究.天津: 天津轻工业学院,1994.

[27] 李树材,李允明,杨敏.高分子材料科学与工程,1991,(2): 78.

[28] 张明珠,李树材,卢秀萍,等.涂料工业,1999,(3): 1.

[29] 冯克鲁,王纬春.合成化学,1994,2(3): 193.

[30] 管蓉,艾照全,李建宗,等.高分子材料科学与工程,1997,13(3): 123.

[31] Morgan LW, Johnson S C, Son. J Appl Polym Sci,1982,27 2033.

[32] Lee D I, Ishikawa T. J Polym Sci Polym Chem,1983,21 147.

[33] Muroi S, Hashimoto H, Hoshi K. J Polym Sci Polym Chem,1984,22 1365.

[34] 黄鹤,李建宗,程时远.聚合物乳液通讯,1994,(1): 5.

[35] Wang Jingyuan, Liu Ruiying, Li Weihua, et al. J Int Polym,1996,39 101.

[36] Li Shucai, Peng Weijiang. Intern J Polym Mater,1995,29 34.

[37] 于杰,战凤昌.涂料工业,1994,4 1.

Latex Interpenetrating Polymer Networks in Damping

ZEN G Wei, LI Shu-Cai

(Department of Chemical Engineering, Tianjin Institute of Light Industry, Tianjin 300222, China)

Abstract LIPN s have potential practical value for noise and vibration damping. This paper described the damping principle of LIPN. The effects of miscibility and interaction among components, synthesis method and other important variables on damping properties were reviewed and discussed, which should be valuable to design polymeric damping materials.

Key words IPN; Latex; Damping

(上接第 52页)

[23] Hart J R, Guergens S G, McCormack W E. US, 4340442, 1982.

[24] 东レ株式会社. 日本专利: JP 08-74129. 1996-03-19.

[24] 谷山阳一.纤维科学,1998,40(1): 34.

Biodegradable Fiber Material

ZHU Ying-xian, CHEN Da-jun, LI Yao-jun

(State Key Lab of Fiber Material Modification, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract In this paper, the synthetic technologies of biodegradable materials and the application of these technologies to make biodegradable fibers were discussed. Several biodegradable fibers, such as modified natural fibers, polyester fibers and polyamide fiber, were introduced. Among these fibers, it was pointed out that starch fibers had a promising future due to the low cost and easy accessibility of starch.

Key words Biodegradable; Natural occurring polymer; Fiber materials