

互穿网络聚合物与特种橡胶制品

耿 奎 士

(天津商学院 食品系, 天津 300400)

摘要: 介绍了互穿网络聚合物——IPN (Interpenetrating Polymer Network) 材料的特殊性能及其在 高分子材料中的地位, 回顾了 IPN 材料和多相高分子体系的形成过程, 探讨了 IPN 材料作为特种橡胶制品应用的可行性以及其优缺点。

关键词: 互穿网络聚合物; 多相高分子体系; 微区结构

中图分类号: TQ317; TQ336. 8 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X (2002)08-0471-03

近年来新兴起的互穿网络聚合物——IPN 材料从出现到发展都与橡胶制品有着密切的关系。早在 1844 年 Goodyear^[1] 将 NR 进行硫化得到橡胶制品, 实际上就是将线形的聚异戊二烯分子通过硫键转变成为网络结构, 这为以后的 IPN 材料奠定了基础。“互穿网络聚合物”(Interpenetrating Polymer Network)的名称是 Millar 在 1960 年第一次提出的^[2]。目前将 IPN 材料直接作为橡胶制品来应用还不多见, 但 IPN 材料与橡胶的关系非常密切。

1 IPN 材料的特殊性能及其在 高分子材料中的地位

自 1960 年 Millar 首次发表 IPN 成果以来, IPN 材料以其特殊的结构及性能引起了人们的极大注意, 关于 IPN 材料的研究工作一直开展得很活跃, 目前已基本上成为高分子学科中的一个较大领域, 有些 IPN 材料的产品已直接应用于电子工业和医用材料中^[3, 4]。PU IPN 材料又是该领域中最受重视的品种之一, 现以 PU IPN 为例对其特点作简要介绍。

(1)能理想地使两种以上的聚合物网络相互缠结、互穿而不失去原聚合物的固有特性, 从而获得其它聚合物无法比拟的独特性能。如全 PU 网络聚合物的拉伸强度为 30.3 MPa, 全聚甲基丙烯

酸甲酯 (PMMA) 网络聚合物为 48 MPa, 而 PU/PMMA (并用比为 90/10) IPN 材料则为 57.1 MPa^[5]。显然, 材料性能的变化是由于 IPN 的微观结构形态与单网络有所不同而引起的。

(2)在 IPN 材料的制备中可以通过控制不同组分 的比例达到改善材料物理性能的目的, 这就为合成材料的分子设计提供了有利条件。例如 PU/聚醋酸烯丙酯 (PAAC) IPN 材料的拉伸强度随 PU 和 PAAC 的质量比例的改变而发生变化 (具体见表 1^[6])。

表 1 PU/PAAC IPN 的拉伸强度 MPa

拉伸强度	PU/PAAC 质量比				
	100/0	80/20	60/40	20/80	0/100
编号 1	42.05	48.95	44.98	25.61	17.73
编号 2	42.05	40.50	43.44	15.53	11.12
编号 3	38.61	30.53	35.96	20.80	17.73
编号 4	38.61	12.58	24.94	14.60	11.10

注: 编号 1 原材料 PU 与 PAAC 都为交联网络; 编号 2 原材料 PAAC 为线形, PU 为交联网络; 编号 3 原材料 PAAC 为交联网络, PU 为线形; 编号 4 为线形 PU 和线形 PAAC 的共混物。

(3)由于 PU 网络与其它网络的相容性较好, PU IPN 材料具有许多独特的化学特性。由于 PU 分子中既含有羰基又含有氨基, 可以与许多极性基团相互作用形成氢键以提高彼此的相容性, 因此, 制备 PU IPN 的原料种类较多, 可以合成各种各样的 PU。

(4)PU IPN 独特的微观结构形态使其物理性能与通常的物理共混物及接枝、嵌段共聚物有

作者简介: 耿奎士 (1937-), 男, 河北隆尧人, 天津商学院教授, 主要从事高分子化学的教学和研究工作。

着明显差别。通常,组成物理共混物的聚合物之间没有化学键的结合,只是利用机械力尽可能地接近分子级混合,故在热力学上是不稳定体系。而 IPN 聚合物形成了形态上独特的微区结构,虽然有些 IPN 材料在微观结构上也存在着部分相分离现象,但与宏观相分离比较,其对聚合物性能的影响较小,故 IPN 材料一般都具有较好的物理性能。

IPN 材料以其优良的性能和广阔的应用前景在高分子材料中居重要地位,世界各国对其研究和发展都颇为重视。在美国大约有 90 个国家批准的工业实验室在进行 IPN 的研究,各自的历史都在 20 年以上;英国有 Douglas Hourston 等;韩国有 S C Kim 等;法国有 G Meyer 和 J M Widmaier 等;日本有合成橡胶公司、住友化学公司和三井石油化学公司等都在进行 IPN 材料的研制^[7]。虽然我国对 IPN 的研究起步较晚,但最近几年的发展比较迅速,先后有长春应用化学研究所、吉林大学、中科院化学研究所、南京大学、武汉海军工程学院和成都科技大学(现四川联合大学)等进行此方面的研究工作,并取得一定进展^[8]。

2 IPN 材料与多相高分子体系

IPN 材料是应用范围广泛的新型材料,可作为塑料、橡胶或粘合剂使用,目前其国内外应用较多的名称是“多相高分子材料”。随着科学技术的不断发展,高分子材料的合成方法也在不断地出现,差不多每隔 10 年就产生一种新的合成方法。如 20 世纪 30 年代出现均聚合,40 年代出现共聚合,50 年代出现定向接枝聚合,60 年代出现嵌段共聚合,70 年代产生高分子共混物,80 年代实现互穿网络聚合物的合成。

随着高分子技术的不断发展,物理测试手段的不断更新,特别是红外和紫外光谱法的应用以及对高分子微结构研究的不断进展,人们对于高聚物的结构和性能之间关系的认识已由宏观世界进入了微观世界,因此产生了多相高分子材料的概念。此处的“相”指微观世界的“相”,即在电子显微镜下(或图上)显示的不同的相,对同一种高聚物进行电子显微镜观察或扫描时显示均相,若两种高聚物相容性不好,则显示两相结构^[9]。

目前多相高分子材料基本可以分为三大类:泡沫体(软泡、硬泡);复合材料(高分子材料与金属、陶瓷、二氧化硅等无机材料填充增强、共混或层压等);高分子共混物。其中高分子共混物包括物理共混物、共聚物(无规、交替共聚)、接枝聚合物(表面接枝、规则接枝、偶然接枝)和互穿网络聚合物 4 个部分。

3 IPN 材料作为特种橡胶制品应用的可行性及优缺点

PU 嵌段共聚物是热塑性弹性体的典型代表物,通常由二异氰酸酯和羟基封端的聚醚或聚酯进行反应生成氨基甲酸酯键后再经二醇或二胺扩链而得到的由软、硬链交替组成的多相聚合物。这类材料的特性主要来自于特殊的分子形态和微观结构:硬链段微区的作用可以看作类似于宏观上的增强填料或物理交联点,因而增大了材料的强度;软段微区通过其链段的柔性提高了材料的弹性^[10]。形成两相微区结构的原因主要是这两种链段的不相容性。在 PU 材料里由于氨基酯基团能够形成分子间的氢键,因此更增加了相分离的倾向。

IPN 材料的突出特点是能大幅度地改善材料的物理性能,比各组分的均聚物材料的性能有不同程度的提高,并且其在制备过程中可以通过控制不同组分比例达到预期改性的目的,为合成材料的分子设计提供了理论依据^[11]。将 IPN 材料作为特种橡胶制品的基材应用具有性能优异、可按照应用要求进行目的性设计、应用范围广泛及原料种类多等优点,同时也存在两个不可忽视的缺点。

(1)制备方法操作繁杂。制备方法可概括为 3 个要点^[12]:①反应同时进行还是分步进行;②反应物的混合方式是胶乳相互溶解、搅拌还是溶胀技术;③固化采用室温、加热、紫外线光照还是光-热交替固化等。无论采用何种方法,这 3 个要点缺一不可。另外,制备 IPN 材料可使用的原料种类比均聚、共聚和接枝反应多,一般都在六七种以上,操作技术要求高,即使在实验室条件下制备比较可行,进行工业化生产往往有一定困难。

(2)原料价格一般较贵,成本比一般弹性体

高。如制备 PU IPN 材料需要二异氰酸酯类和丙烯酸羟酯类或多元醇类等价格较贵的试剂。

4 结语

IPN 材料具有其它高分子材料所不具备的特殊性能, 在 高分子材料中占有重要地位, 是一种多相高分子材料。IPN 材料作为特殊橡胶制品基材应用具有性能优异、可按照应用要求进行目的性设计、应用范围广泛及原料种类多等优点, 也存在制备方法操作繁杂及原料价格较贵、成本比一般弹性体高的缺点。只有通过研究人员的共同努力, IPN 材料在特种橡胶制品中的应用才能取得较大发展。

参考文献:

[1] 耿奎士. 新型高分子材料——IPN[J]. 橡胶工业, 1988, 35

(8): 499.

[2] Millar J R Simultaneous interpenetrating networks [J]. J. Chem. Soc. , 1960. 1 311.
[3] 戚文定. IPN 材料在电子工业中的应用[J]. 高分子材料, 1984(1): 89.
[4] 张启耀. 医用高分子材料[J]. 医用高分子通讯, 1985(9): 1.
[5] 余学海, 耿奎士. 聚氨酯 IPN 的进展[J]. 聚氨酯工业, 1987 (3): 7.
[6] Meyer G C. Polyester-polyurethane interpenetrating networks [J]. Eur Polym. J. , 1977, 13(5): 383.
[7] 耿奎士. 新型材料——IPN[J]. 大学化学, 1989, 4(4): 38.
[8] 耿奎士, 董 然. 我国互穿网络聚合物(IPN)的研究进展 [J]. 合成树脂及塑料(建国 40 年专刊), 1989, 103.
[9] 耿奎士. 多相高分子新材料的研究[J]. 化工新型材料, 1988, 6(4): 24.
[10] 耿奎士, 余学海. 几种新型聚氨酯弹性体[J]. 橡胶工业, 1990, 37(3): 136.
[11] 余学海, 耿奎士. 新型聚氨酯弹性体的研究动向[J]. 聚氨酯工业, 1986(3): 1.
[12] 耿奎士, 董 然. 我国 IPN 材料的研究现状[J]. 合成树脂及塑料, 1994, 11(1): 44.

收稿日期: 2002-02-16

新型硫化活化剂 MJ 投放市场

中图分类号: TQ330.38⁺5 文献标识码: C

由烟台新特耐化工有限公司研发的新型橡胶硫化活化剂 MJ 经一年多的实际应用试验, 现已正式投放市场, 并开始批量供货。

硫化活化剂 MJ 是由 3 种主要组分复合而成, 即主体材料、促进剂和复合剂。其主要技术指标为: 外观 白色粉末; 加热减量 (105 ℃) ≤ 1.2%; 筛余物质量分数 (100 目) ≤ 0.015; pH 值 7±0.2。

硫化活化剂 MJ 在胶料中硫化活性较高, 对白色或透明橡塑制品防黄变能力较强, 透明度较高, 不喷霜, 无毒、无味、不迁移。一年多的大量实际应用试验表明, 硫化活化剂 MJ 可替代 40% ~ 50% 的促进剂 M 或 DM 或二者并用体系, 获得更佳的物理性能, 胶料颜色正常, 透明度更高, 而且可降低生产成本。

硫化活化剂 MJ 既可减小促进剂 M 或 DM 或二者并用体系的用量, 又有增白、透明、防变色的特点, 为浅色或透明橡胶制品可选用的一种新的多功能助剂, 同时适用于黑色胶料, 具有显著的经济和社会效益。

(烟台新特耐化工有限公司 姜国清供稿)

橡六集团超长抗撕裂提升带研制成功

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

水泥生产线中的料仓位置一般都比较 高, 各种物料的上料工作均需通过垂直提升机完成。以前, 我国水泥垂直提升机上使用的提升高度大于 70 m、宽度小于 900 mm 的提升带全部需要从国外进口。

近年来, 我国水泥工业发展很快, 对上述提升带的需求也不断增大。青岛橡六集团有限公司进行了多方面的调研后, 决定与合肥水泥设计院合作开发这种宽度小于 900 mm 的超长抗撕裂钢丝绳芯提升带。

在公司科研中心逢健主任和杨建国高级工程师的牵头下, 借鉴国外资料和技术, 通过改进原有提升带的内部结构、覆盖胶配方、工艺条件和生产设备, 经过一年多的摸索试验, 终于 2001 年 3 月研制成功我国第一条宽度小于 900 mm 的超长钢丝绳芯提升带。

用户使用后反映, 这种超长钢丝绳芯提升带抗撕裂性能优异、运行平稳、使用寿命长, 各项性能指标均达到国外同类产品水平, 可以替代进口产品。

(青岛橡六集团有限公司 尹海麟供稿)