

聚氨酯 聚苯乙烯互穿网络聚合物的性能特征讨论

耿奎士 方静 牛月兰 唐明义

(天津商学院 300400)

摘要 介绍了具有网络交联键的互穿网络聚合物 (IPN) 及其合成与表征方法, 讨论了聚氨酯 (PU) 与聚苯乙烯 (PS) 合成的 IPN 的性能特征。结果表明, 具有网络交联键的 IPN 力学性能、动力学性能都随交联密度的增大而改善, 而其透气性和热解性能则随交联密度的增大而下降。

关键词 PU, PS, IPN, 交联键

近年来, 对互穿网络聚合物 (IPN) 材料的合成方法、结构形态、结构与性能的关系以及实际应用都有较深入的研究, 其中对具有网络间交联结构的 IPN 也有研究^[1,2]。在典型的二组分 IPN 中, 每种聚合物都是独立形成立体网络, 两个网络之间并无化学键相交联, 其间仅存在着相互贯穿的物理缠结。因此, IPN 的性能除保留原有聚合物的一些特性外, 还会产生新的特性, 这主要来源于两个网络的物理缠结。而具有网络间交联结构的 IPN 则与上述情况不同, 即在原来两个独立网络之间不仅存在物理缠结, 而且形成了一定数量的交联键, 使这种 IPN 形成了一个立体大网络, 但网络间交联程度比较低, 所以这种聚合物具有不同于典型 IPN 的性能特征。

1 样品的合成^[3]

按不同质量比将 PU 和 PS 合成 IPN。PU 由不饱和聚酯多元醇 (PUP-2) 和三羟甲基丙烷 (TMP) 以及甲苯二异氰酸酯 (TDI) 组成, PS 由含有 2% 过氧化苯甲酰 (BPO) 的苯乙烯单体制成。

具体操作是: 在通风厨内, 将 PUP-2 和

TM P 混合, 然后升温至 70℃, 待 TM P 溶解在 PUP-2 中后, 在温度为 80℃、压力为 133.3~266.6 Pa 条件下搅拌 1h, 再将混合物冷却至室温, 随后加入 TDI, 继续搅拌 5min。在烧杯中称取一定量的 PU 和含有 2% BPO 的苯乙烯单体, 搅拌混合均匀, 随后将其倒入铝制模具里 (模具尺寸为 250mm×250mm×2.5mm)。

将 IPN 在室温下固化 24h, 待 PU 完全形成网络后, 在 90℃ 下保持 20h, 再在 120℃ 下保持 6h 至苯乙烯完全聚合。不同 PU/PS 比的 IPN 样品见表 1。

表 1 不同 PU/PS 比的 IPN 样品

项 目	样品编号				
	1	2	3	4	5
PU/PS(质量比)	100/0	90/10	80/20	70/30	50/50
交联系数	2.07	8.33	7.40	6.48	4.36
桥的长度*	—	1.49	3.35	5.63	13.40
固态下链间距					
离, nm	0.404	0.415	0.415	0.419	0.396

注: * 也表示苯乙烯单体的结构单元数量。

2 样品的性能测试

2.1 力学性能的测试

采用邵氏硬度计测量 IPN 样品的邵尔 A 型硬度, 试样厚度为 6mm。拉伸试验在 Instron 拉力试验机上进行, 试样厚度为 2~

作者简介 耿奎士, 男, 教授。国家自然科学基金委员会同行评审专家。主要从事高分子化学的教学与科研工作, 已发表论文 70 余篇。

3mm, 拉伸速率分别为 20 和 50 mm^o min⁻¹。

2.2 动力学分析

采用动态力学分析流变仪研究 IPN 试样的粘弹行为, 试样规格为 1.2cm × 6.0cm × 0.2cm, 扭转张力振幅高于 0.5%, 频率为 100Hz, 温度范围是 -70~130°C, 升温速度为 10°C · min⁻¹。

2.3 渗透性的测量

将 IPN 薄膜切成直径为 2.5cm 的圆盘放入渗透装置内^[4], 测量其透气性。所有样品的测量温度为 35°C, 压力为 20.685MPa, 所用气体为氮气 (N₂) 和二氧化碳 (CO₂)。

3 问题讨论

3.1 网络间交联 IPN 的力学性能与交联系数的关系

IPN 试样的力学性能测量结果见表 2

表 2 IPN 试样力学性能

性能	试样编号				
	1	2	3	4	5
邵尔 A 型硬度, 度	27	84	74	70	66
初始模量, M Pa					
A	17.64	179.05	96.82	70.26	42.73
B	2.84	11.07	5.98	4.50	2.84
拉伸强度, M Pa					
A	4.41	15.28	14.30	14.01	10.19
B	2.06	6.96	5.68	6.37	4.80
扯断伸长率, %					
A	38.7	22.0	29.0	29.5	39.0
B	83	75	78	122	158

注: A, B 分别表示拉伸速率为 50 和 20 mm^o min⁻¹。

一般 IPN 材料的硬度低于塑料, 而具有网络间交联键的 IPN 硬度比一般 IPN 的高, 这与交联程度有关。现以具有网络间交联键的 PU/PS 的 IPN 为例解释这一特征。聚合物的交联程度一般可用交联系数 CLF 表示, 而交联系数可用下式求出^[3]。

$$CLF = [C_u(T/100)^f + C_s + 0.5D_b] / ((T/100)^2 + 2E_i) \times 10^4 \quad (1)$$

式中 C_u ——每克 PU 中交联剂的摩尔数;
 T ——异氰酸酯指数;

f ——PU 交联剂的官能度 (TM P, $f = 3$);

C_s ——每克 PS 中交联剂的摩尔数;

D_b ——每克 PU 中出现有双键的摩尔数;

E_i ——过量的异氰酸酯基团摩尔数。

从式中可以看出, 当 C_u 和 C_s 增大时, CLF 也增大, 交联程度增加, 所以这种 IPN 材料的硬度也就增高。

具有网络间交联键的 IPN 的拉伸强度也依赖于交联密度。当在 PU 网络中加入 10% 的 PS 时, 拉伸强度有较大的提高, 而扯断伸长率却减小; 再进一步增加 PS 的含量 (超过 30%), 拉伸强度反而减小, 扯断伸长率却增加。其原因在于, 加入 10% 的 PS 时, PS 主要形成了网络之间的桥, 增加了交联密度, 使拉伸强度增加; 而当加入 PS 的量超过 30% 时, 则 PS 主要使桥的长度增加, 交联密度反而相对降低, 所以拉伸强度降低; 由于桥的长度增加, 实际上相当于网孔的尺寸增大, 所以扯断伸长率增大。

3.2 网络间交联 IPN 的动态力学性能与交联剂用量的关系

IPN 试样的动态力学性能见表 3

表 3 IPN 试样的动态力学性能

性能	试样编号				
	1	2	3	4	5
$T_g, ^\circ\text{C}$	41	38	39	48	36
					110
$\text{tg}W$	1.1250	0.8392	0.8542	0.9728	0.7713
					0.2518
交联点间分子量	11976	4940	6800	7779	3186

注: * PS 相的相应数据

交联剂用量对该种 IPN 材料的内耗峰值有明显影响。在 PU 网络中含有 10% PS 时, $\text{tg}W$ 值减小, 当进一步提高 PS 用量时, $\text{tg}W$ 值逐渐增大。

贮能模量 G' 值达到 1000MPa 时, 温度在 -5~7°C 范围内。温度稍低的原因是由于

IPN 材料的自由体积增大了,也说明了 PS 相的存在不妨碍 PU 链的运动。这类 IPN 已经形成了类似于嵌段共聚物的结构,即 PS 相作为桥存在于 PU 网络链之间。桥的长度,即交联点之间的分子量 (M_c)可用下式计算:

$$G' = dRT / M_c \quad (2)$$

式中 d —— IPN 材料的密度;

R —— 气体常数;

T —— 绝对温度

由该方程求出的 M_c 数据列于表 3 当 10% PS 加入到 PU 中时, M_c 值明显减小,这是由于网络间形成桥的数目增加的缘故。随 PS 含量增加, M_c 值增大,这是由于桥的长度也在增大的缘故。

3.3 影响网络间交联 IPN 透气性的因素

气体的渗透性是气体通过聚合物吸收和扩散的结果。气体对 IPN 材料的渗透率 (P) 见表 4

表 4 IPN 透气性测试

试样编号	压力 MPa	P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}
1	20.685	3.9×10^{-12}	3.6×10^{-10}	92
	24.115	—	4.4×10^{-10}	—
	27.560	—	5.0×10^{-10}	—
2	20.685	3.3×10^{-12}	2.7×10^{-10}	83
	13.790	—	4.0×10^{-10}	—
3	21.512	3.7×10^{-10}	3.3×10^{-10}	99
	27.560	—	1.9×10^{-10}	—
	20.685	2.2×10^{-12}	1.9×10^{-10}	84

注: * 单位为 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^2 (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})^{-1}$, 其中 STP 表示标准温度和气压条件。

气体透过率由下式计算得到:

$$P = D \cdot S \quad (3)$$

式中 D —— 扩散系数;

S —— 气体在聚合物中的溶解性

气体在 IPN 中的扩散主要依赖于 IPN 的骨架结构。自由体积和透过的尺寸;而溶解性依赖于聚合物和气体的相互作用和自由体积。 N_2 和 CO_2 气体在各种压力下通过 IPN 的情况已有文献报道^[4]。 N_2 是惰性气体,它

和 IPN 的相互作用很弱,其渗透性主要由扩散系数决定; CO_2 却与 IPN 有较强的相互作用。因此它的渗透性将由扩散系数和溶解性两者决定。

若 PU 网络中含有 10% PS 时, PS 是作为网络间桥的形式出现,并不发生相分离,进一步增加 PS 含量,到超过 30% 时使主链尺寸增大,这个大的骨架尺寸导致两种气体对 IPN 的渗透性提高。

气体对 IPN 的渗透性与相邻链之间的有效距离 (d_{eff}) 和 CLF 的关系可用下面的经验公式表示:

$$\ln(P_1/P_2) = m \ln(d_{\text{eff}1}/d_{\text{eff}2}) - n \ln(CL F_1 / CL F_2) \quad (4)$$

其中 m 和 n 是经验系数。从上式可以看出气体对 IPN 的渗透率随交联密度的增加而减小,这是网络间交联 IPN 透气性的一个典型特征。

3.4 网络间交联 IPN 的热性能分析

Pandit^[3] 对 PU/PS 网络间交联 IPN 的热重分析结果列于表 5

表 5 PU/PS 网络间交联 IPN 的热解性能

试样编号	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$
1	261	386	—	626	710
2	227	359	—	606	696
3	250	365	—	599	701
4	237	370	—	587	701
5	253	354	394	557	657

注: T_i 为最初分解温度; T_1, T_2, T_3 分别表示第 1, 2, 3 峰的最大分解温度; T_f 为最终分解温度。

表 5 数据表明,纯 PU 网络的最初分解温度是 261°C , 而加入 10% 的 PS 后 T_i 减小,这是由于加入的 PS 形成网络间的桥,从而形成物理键,因而降低了网络分解时所需要的活化能。随 PS 量增加, T_i 会更低,但 PS 增加而桥的长度也随之增加,导致 IPN 结晶相的出现,从而提高了 IPN 的热稳定性,所以 T_i 又会稍有升高。尽管由于存在着各方面的原因, IPN 的分解温度并不完全随 PS 含量

增加而递减。但总的来看,网络间交联 IPN 的分解温度都低于纯 PU 网络的分解温度。这说明这种 IPN 材料的耐热性能较差

参考文献

- 1 Pandit S B *et al.* Interconnected interpenetrating polymer networks of polyurethane and polystyrene. 2 structure-property relationships. *Macromolecules*, 1994; 27(16): 4595

- 2 马荣堂,马 嵩. 环氧树脂 / 聚丙烯酸酯型网间交联互穿网络聚合物的研究(I)形态和动力学行为. *高等学校化学学报*, 1985; 16(11): 1037
- 3 Pandit S B *et al.* The structure of the interconnected IPNs. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993; 32(12): 3089
- 4 Cabasso *et al.* *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed, New York: John, Wiley and Sons, 1987: 509

收稿日期 1996-08-30

国外简讯 12 则

△俄罗斯橡胶制品的年产量从 1990 年的 85 万 t 下降到 1994/1995 年度的 32 万 t, 目前下降趋势已终止,一些部门已开始有所回升。

ERJ, 178[8], 9(1996)

△尼日利亚计划通过提高其 NR 质量来增加其外汇收入。

ERJ, 178[8], 22(1996)

△泰国政府调拨 30 亿泰铢 (1.2 亿美元) 支撑夏季的生胶价格,政府希望将夏季烟胶片价格维持在 25 泰铢 $\cdot \text{kg}^{-1}$, 而通常价格会季节性下降。

ERJ, 178[8], 22(1996)

△为了提高生产效率,美国 Mark IV 工业公司将关闭 5 个工厂,裁员 1700 人。该公司主要产品包括汽车用胶管、胶带和工业制品,1996 年销售额约 12.5 亿美元

RPN, 1996, 10, 14, P1

△1996 年 7 月 17 日中国签署了第 3 个国际天然橡胶协议 (INRA), 使中国成为最后一个签署该协议的国家 and 第一个批准该协议的国家。作为 NR 的消耗国和生产国,中国将从该协议受益

ERJ, 178[8], 8(1996)

△为减少生胶进口量,巴基斯坦开始在南方进行种植 NR 的试验,最终目标是用本地种植的生胶供应日益增长的国内轮胎业。

ERJ, 178[8], 16(1996)

△俄罗斯雅罗斯拉夫橡胶公司自 1994 年 11 月被 Adamant 金融公司控股以来,局面已彻底改观,每股股票已从当时的 50 美分升至 6 美元,产量提高了 50%,并购置了 100 台新型计算机

ERJ, 178[8], 22(1996)

△未来几年泰国将在其东北方几个省份种植约 3.2 万公顷橡胶,以将劳动密集型产业从已工业化的南方向比较落后的北方转移。

ERJ, 178[8], 22(1996)

△印度尼西亚制定了将 NR 产量 2000 年提高到 197 万 t, 2005 年提高到 234 万 t 的目标

ERJ, 178[8], 22(1996)

△越南计划到 2000 年收获 28 万 t 干胶,而要实现此目标需求 2.482 亿美元国外投资

ERJ, 178[8], 22(1996)

△据天然橡胶生产国协会 (ANRPC) 预测,未来两年 NR 价格将保持平稳,虽然也可能稍有上涨,因为需求将继续增长。ANRPC 成员国将通过促进国内消耗的方法来减少出口,稳定胶价。

ERJ, 178[8], 30(1996)

△据天然橡胶生产国协会 (ANRPC) 预测,1996 年协会成员国共产 NR 524 万 t, 而 1995 年为 509 万 t, 2000 年将达到 591 万 t。ANRPC 约占世界 NR 产量的 80%。

ERJ, 178[8], 30(1996)