

两亲聚氨酯弹性体(APU)的研究^{*}

II. IPN 型 APU 制备及力学性能

庞永新 吴 燕 潘 慧 贾德民

(华南理工大学, 广州 510641)

摘要 以聚酯型聚氨酯为疏水组分, 光固化聚乙二醇为亲水组分, 通过溶液聚合制备了具有互穿聚合物网络(IPN)结构的 APU。研究了亲疏水组分比例、光固化条件等因素对 IPN 型 APU 力学性能的影响。试验结果表明 当 APU 中光敏剂质量分数为 0.010, 光照前停放 20 h, 光照时间为 6 min 时, IPN 型 APU 的力学性能最佳。

关键词 聚氨酯弹性体, 两亲聚合物, 互穿聚合物网络, 力学性能

互穿聚合物网络(IPN)是由两种或者两种以上相互缠结贯穿的聚合物构成的网络结构。IPN 的特点是能够形成高分子链相互缠结贯穿的相界面或两相连续的微观形态^[1]。IPN 的这个特点对于不相容聚合物共混和多种高分子材料的性能复合具有重要价值, 因而在橡胶、塑料、粘合剂以及涂料等方面得到广泛的应用^[2~5]。但以往有关 IPN 的研究多针对于疏水聚合物, 而用亲水和疏水聚合物构成 IPN, 仅有极少的报道^[6]。由于亲水和疏水聚合物性质差别较大, 难以通过简单共混法获得物性好的两亲聚合物, 因此只能用嵌段或接枝聚合等方法来制备^[7, 8]。通过 IPN 技术来实施亲水与疏水聚合物共混, 利用其分子链缠结产生“强迫共容”, 将有助于获得性能较好的两亲聚合物混合物。

以前的工作已研究了嵌段型 APU 的合成及力学性能^[9], 本工作将主要研究用 IPN 技术制备 APU 的方法以及所得的 IPN 型 APU 的力学性能。有关 APU 的结构表征及其它性能研究将在随后的工作中进行。

1 实验

1.1 原材料

聚己二酸乙二酯(PEA), 烟台合成革厂产

品; 甲苯二异氰酸酯(TDI)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA), 拜耳公司产品; 聚乙二醇(PEG), 上海化学试剂一厂产品; 安息香乙醚(BEE), 广东佛山化工实验厂产品; 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA), 苏州农药集团前进分厂产品; 其余均为化学纯试剂。

1.2 IPN 型 APU 的制备

经纯化处理的 PEA 和 PEG 分别与 TDI 反应制得两种聚氨酯预聚物。PEG 预聚物进一步与 HEMA 反应, 制得甲基丙烯酸酯封端的可光固化的预聚物(PPEG)。两种预聚物按一定比例溶于溶剂中, 同时加入扩链剂 MOCA 和光敏剂 BEE, 然后在玻璃模框中成膜, 再经光固化及后固化, 即得到 IPN 型 APU 膜试样。将试样在常温干燥器中存放一周后进行力学性能测试。

1.3 力学性能测试

拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形按 GB/T 528—92 测定, 撕裂强度按 GB/T 529—91 测定, 以上项目采用 DXLL-2500 型电子拉力试验机测定。邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—92 用邵尔 A 型硬度计测定。

2 结果与讨论

2.1 IPN 型 APU 合成反应原理

IPN 型 APU 的疏水组分——聚氨酯(PU)网络的形成反应过程与嵌段型 APU 相同, 可参见文献[9], 在此不再讨论。亲水组分——光固化聚乙二醇网络的合成原理如图 1 所示。

为了进一步证实图1所示的化学反应过

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

作者简介 庞永新, 男, 1965 年 4 月出生。副教授, 博士。主要从事高分子合成与改性及多组分多相聚合物方面的研究。主持和参加了多项“七五”国家重点科技攻关项目和科学基金资助项目。

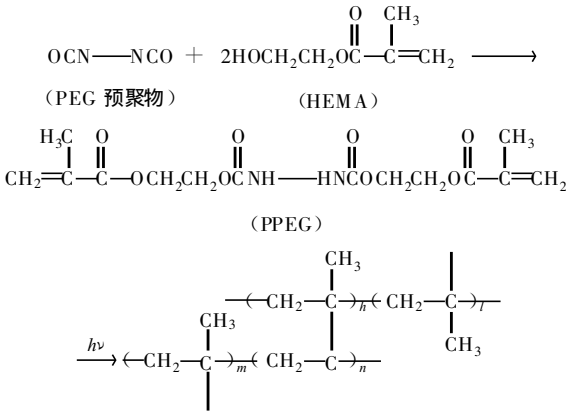


图 1 IPN 型 APU 亲水网络形成过程

程,用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 跟踪了 APU 形成过程中相应聚合基团的变化,所得的曲线如图 2 所示。

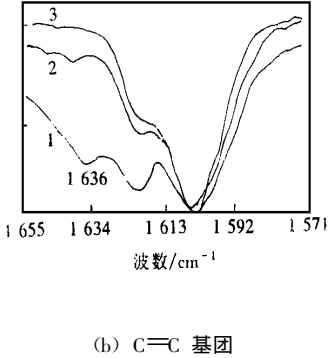
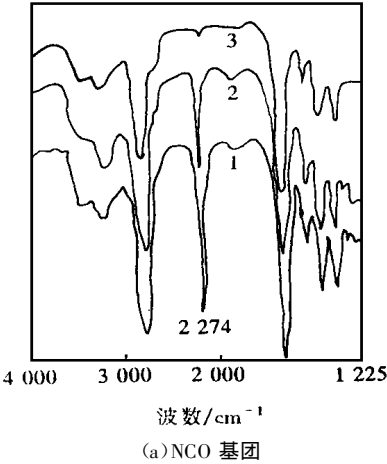


图 2 APU 形成过程中的 FTIR 曲线
PU/PPEG 用量比为 20/80

由图 2 可见, NCO 基团在 2 274 cm⁻¹及 C=C 基团在 1 636 cm⁻¹处的特征吸收峰随反应时间的延长而逐渐减弱,表明网络逐渐形成。根据高分子拓扑学原理,长链分子以各种

形式相互缠绕,形成 IPN 结构^[10]。

2.2 IPN 型 APU 的力学性能

就本工作中的 IPN 结构而言,对疏水组分 PU 力学性能产生影响的因素与嵌段型 APU 类似,可以参阅文献[9]。因此,在本工作中,仅考察亲水网络 PPEG 的形成条件对 IPN 型 APU 力学性能的影响,而保持疏水网络不变,即固定 PEA 相对分子质量为 2 000,其预聚物的用量比 [NCO]/[OH] 为 3.3,总官能团比 [NCO]/([OH] + [NH₂]) 为 1.5,扩链剂为 MOCA。

(1) 光敏剂 BEE 用量的影响

首先考察光敏剂 BEE 用量对 IPN 型 APU 力学性能的影响,如图 3 所示。

由图 3 可见,随着光敏剂 BEE 用量的增

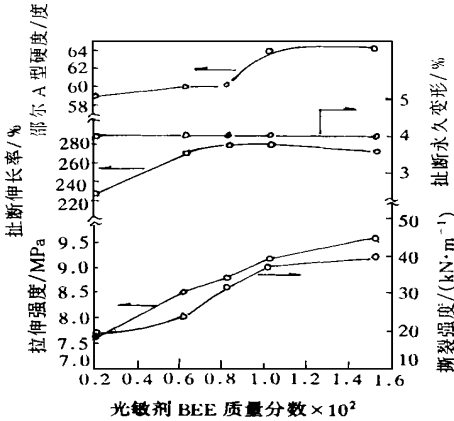


图 3 光敏剂 BEE 用量对 IPN 型 APU 力学性能的影响

PU/PPEG 用量比为 40/60, PEG 的 M_n 为 4 000,
光照时间 6 min, 光照前停放时间 20 h

大, APU 的拉伸强度、扯断伸长率及硬度都明显增大,但在光敏剂 BEE 质量分数大于 0.010 后,变化便不太明显。光敏剂的质量分数直接反映了 PPEG 网络的形成速度。由图 3 可见,光敏剂 BEE 质量分数小于 0.010 时,光照 6 min 尚不能达到交联终点,故 APU 的力学性能较差。但当光敏剂用量过大时,初级自由基与活性链偶合终止的几率增大,可能导致产物的交联密度降低,力学性能下降。因此,在光照时间为 6 min 的条件下,选择光敏剂 BEE 质量分数为 0.010 较为适宜。

(2) 光照时间的影响

光照时间也是影响 PPEG 网络形成的一个主要因素。图 4 为 IPN 型 APU 力学性能随光照时间变化的情况。

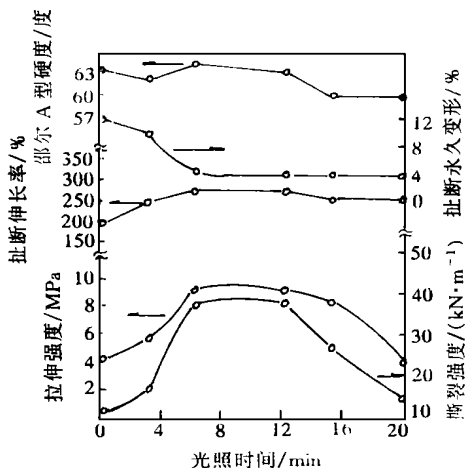


图 4 光照时间对 IPN 型 APU 力学性能的影响

PU/PPEG 用量比为 40/60, PEG 的 M_n 为 1 000,

光敏剂 BEE 质量分数 0.010, 光照前停放时间 20 h

由图 4 可见,在光照时间小于 6 min 时, APU 力学性能随光照时间延长而显著提高;在 6~12 min 范围内,力学性能基本保持不变;超过 12 min 后,力学性能下降,尤其是拉伸强度和扯断伸长率下降十分显著。

紫外光能够引发聚合反应,同时也能使聚合物老化降解。对不同光照时间的 IPN 型 APU 试样进行抽提,发现光照时间大于 12 min 时,抽出量明显增大(详细情况将在以后工作中讨论)。因此,可以认为,光照时间大于 12 min 时,IPN 型 APU 力学性能下降主要是由于紫外光引起的老化降解造成的。

(3) 光照前停放时间的影响

对同步互穿网络来说,两个网络的相对形成速率和绝对形成速率对同步 IPN 的相分离程度及形态有较大影响,从而影响到 IPN 型 APU 的力学性能^[1]。前面已经提到,PPEG 网络在光照几分钟后就能完全形成,而 PU 网络是通过逐步加成聚合而成,需要数小时或更长的时间,两网络的形成速率差别较大,针对于此,可通过调节光照前的停放时间来改变两网络的相对形成速率。图 5 所示为 APU 力学性能与光照前停放时间的关系。

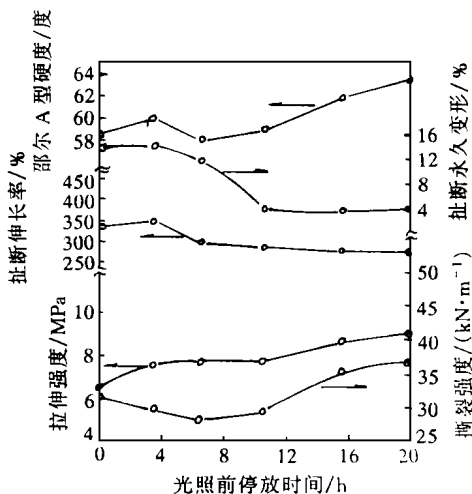


图 5 APU 力学性能与光照前停放时间的关系

PU/PPEG 用量比为 40/60, PEG 的 M_n 为 4 000,

光照时间 6 min, 光敏剂 BEE 质量分数 0.010

由图 5 可见,停放时间延长, APU 力学性能有所提高,这是因为停放时间较长时,两网络形成的相对速率较接近,故 APU 性能较好;另一方面,由于有溶剂存在,增大了两相的相容性,因而网络的相对形成速率对相分离、形态以及性能的影响不十分显著,因此,力学性能提高并不大。

(4) IPN 组成比例的影响

两个网络的相对比例对 IPN 型 APU 力学性能的影响如图 6 所示。

由图 6 可见, PPEG 质量分数增大导致 APU 的力学性能下降,这一结果与嵌段型 APU 情况类似,主要是由于 PPEG 网络的分子链极性小、分子间力小以及力学性能远远低于 PU 网络造成的。

表 1 比较了典型的嵌段型和 IPN 型 APU 的各项力学性能。

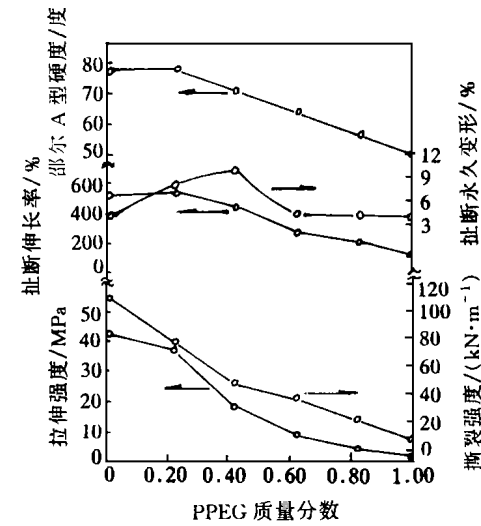


图 6 PPEG 质量分数对 IPN 型 APU 力学性能的影响

PEG 的 M_n 为 4 000, 光敏剂 BEE 质量分数 0.010, 光照时间 6 min, 光照前停放时间 20 h

表 1 组分用量比为 40/60 的嵌段型和 IPN 型 APU 力学性能比较

项 目	嵌段 (1 000) *	嵌段 (2 000)	嵌段 (4 000)	IPN
拉伸强度/MPa	21.7	13.6	7.3	9.2
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	57.7	44.8	25.7	37.2
扯断伸长率/%	620	700	540	280
扯断永久变形/%	16	16	8	4
邵尔 A 型硬度/度	86	63	58	64

注: 括号中为 PEG 的 M_n

3 结论

(1)通过在聚乙二醇分子链两端引入甲基丙烯酸酯基团,得到可光固化的 PPEG 亲水组分。PPEG 与聚酯型聚氨酯预聚物经溶液共混及各自交联反应后可形成具有 IPN 结构的 APU。

(2)IPN 型 APU 的力学性能受到组分用量比及 PPEG 网络固化条件的显著影响。PPEG 质量分数增大,力学性能单调下降。光照时间少于 6 min,力学性能随光照时间的延长显著提高;光照时间大于 12 min 后继续延长,力学

性能明显下降。光照前停放时间延长,力学性能有所提高。PU/PPEG 用量比为 40/60 的 IPN 型 APU,在光敏剂 BEE 质量分数为 0.010,光照时间 6 min,光照前停放时间 20 h 条件下,力学性能最佳:拉伸强度 9.2 MPa,撕裂强度 37.2 kN·m⁻¹,扯断伸长率为 280%。

参考文献

- 1 斯柏林.互穿聚合物网络和有关材料.黄 慈,欧玉春译,北京:科学出版社,1987.38
- 2 Allen G, Bowden M J, Lewis G, *et al.* Composites formed by interstitial polymerization of vinyl monomers in polyurethane elastomers. Part IV. Preparation, properties and structure of acrylonitrile and styrene based composites. *Polymer*, 1974, 15 (1): 19
- 3 Patri M, Samui A B, Deb P C. Studies on sequential interpenetrating polymer network (IPN) based on nitrile rubber and poly(vinylacetate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48(10): 1 709~1 716
- 4 Heim P, Wrotecki C, Avenel M, *et al.* High-impact cast sheets of Poly (methyl methacrylate) with low-levels of polyurethane. *Polymer*, 1993, 34(8): 1 653~1 660
- 5 Xiao H X, Frisch K C, Alkhatib S. Ionomer interpenetrating polymer network coatings from polyurethane. *ACS Symposium Series*, 1988, 367: 309~323
- 6 Prabha D N, Jayabalan M. Polyurethane-polyacrylamide IPNs. Part I . Synthesis and characterization. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1990, 28(13): 3 775
- 7 Eschbach F O, Huang S J. Hydrophilic-hydrophobic binary systems of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) and polycaprolactone. Part I . Synthesis and characterization. *J. Bioactive and Compatible Polymers*, 1994, 9(1): 29
- 8 Yamashita S, Kodama K, Ikeda Y, *et al.* Chemical modification of butyl rubber. Part I . Synthesis and properties of poly (ethylene oxide)-grafted butyl rubber. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1993, 31(10): 2 437
- 9 庞永新,吴 燕,潘 慧,等.两亲聚氨酯弹性体 APU 的研究. I .嵌段型 APU 制备及力学性能. *橡胶工业*, 1999, 46 (2): 67~70
- 10 Nielsen L E. Cross-linking effect on physical properties of polymers. *J. Macromol Sci.*, 1969, C3: 69
- 11 Touhsaent R E, Thomas D A, Sperling L H. Epoxy/ acrylic simultaneous interpenetrating Networks. *J. Polym. Sci.*, 1974, C46: 175

收稿日期 1998-09-15

Study on Amphipathic Polyurethane Elastomer

II. Preparation of IPN Type APU and Its Mechanical Properties

Pang Yongxin, Wu Yan, Pan Hui and Jia Demin

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract An amphipathic polyurethane elastomer(APU) with the interpenetrating polymer network(IPN) was prepared by the solution polymerization using polyester urethane as hydrophobic component and light-cured polyglycol as hydrophibic component. The influence of the hydrophibic and hydrophobic components ratio, and the light curing condition on the mechanical properties of IPN type APU was investigated. The results showed that the optimum mechanical properties of IPN type APU were obtained if 0.010 part of light sensitive agent by mass in APU was used, APU was exposed to the light for 6 min and conditioned for 20 h before light exposure.

Keywords polyurethane elastomer, amphipathic polymer, interpenetrating polymer network, mechanical properties