

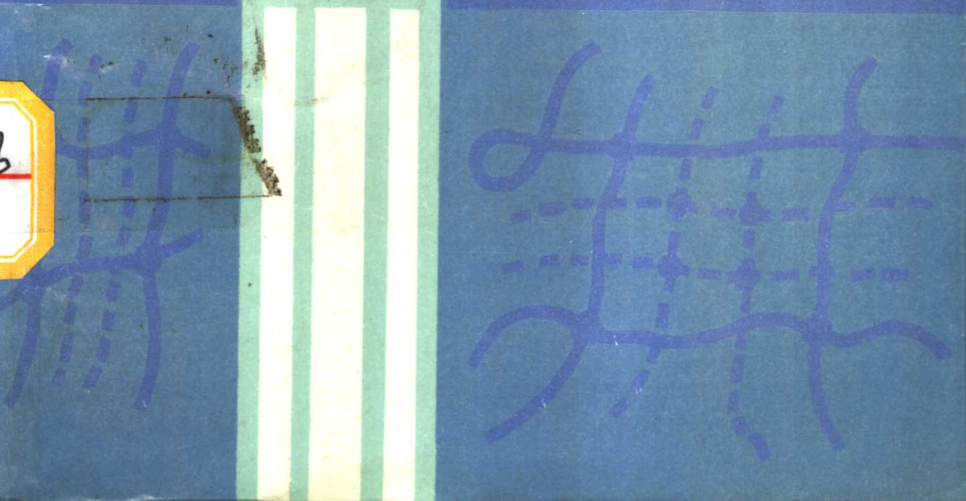
HUCHUAN
WANGLUO
JUHEWU

互
穿
网
络

聚
合
物

张留成 刘玉龙 编著

烃加工出版社



互穿网络聚合物

张留成 编著
刘玉龙

烃加工出版社

内 容 提 要

本书系统地阐述了互穿网络聚合物的基本概念、命名、制备方法、形态结构、性能与应用。全书贯穿理论联系实际、普及与提高相结合的原则。本书可供从事聚合物生产、加工和改性方面工作的技术人员、研究人员以及高等学校有关专业的教师、本科生和研究生参考之用。

互穿网络聚合物

张留成 编著
刘玉龙

*

烃加工出版社出版

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 6⁵/₈印张 149千字 印1—1000

1990年7月北京第1版 1990年8月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-112-6/TQ·068 定价：2.95元

前 言

互穿网络聚合物 (IPN) 作为聚合物共混与复合的重要手段, 可看作是以化学方法来实现聚合物物理共混的一种新技术。近年来无论在理论上或实践上的发展都十分迅速, 已形成聚合物共混与复合的一个独立分支, 在聚合物改性的理论与实践已占有重要地位。近几年来我国也广泛开展了这方面的研究和应用工作。将这方面的系统知识和当前的进展情况介绍给读者是不无裨益的。

IPN技术的出现可追溯到1951年, 当时, Staudinger等合成了以甲基丙烯酸甲酯为基的半-IPN作具有光学光滑表面的塑料。IPN这一名称则是Millar于1960年首先提出的。此后, Frisch, Sperling及Липатов等人进行了系统的研究工作。至80年代, IPN已进入工业规模的应用阶段。

关于IPN的研究工作, 近几年发展十分迅速。除美国和苏联外, 西德、日本、法国也正广泛地开展研究工作。我国是从80年代初开始起步的, 近几年, IPN技术已进入应用阶段, 有许多产品投入市场。IPN在增强橡胶、增韧塑料、皮革改性、压敏渗透膜、粘合剂、离子交换树脂、阻尼减震等方面的应用具有很大的潜力。可以说, 共聚、共混和IPN在聚合物改性方面已成为相互独立而又密切相关的三个分支。

关于目前IPN方面的专著仅有1979年苏联出版的Ю.С. Липатов等著《Взаимопроникающее Полимерные Сетки》及1981年美国出版的L.H. Sperling著《Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials》这两

本专著。这两本专著内容各有侧重，所反映的发展情况仅限于1981年以前。本书以上述两部专著为基础，结合1981年以来国内外的情况，力求深入浅出，理论联系实际，并兼顾提高与普及两个方面编著而成。

全书共分七章。第1章介绍IPN的基本概念、分类、命名与标注；第2章结合实例简述各类IPN的制备方法；第3~5章论述IPN的形态结构与性能；第6章介绍填充IPN；第7章阐述IPN的应用和发展前景。第1~5章由张留成编写；第6、7章由张留成、刘玉龙编写。全书由张留成整理、定稿。

本书在编写过程中得到战英民、夏巨敏、刘天昌同志的大力支持，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，不足和谬误之处在所难免，敬希读者斧正。

编者 1987.4

目 录

前言

第一章 概论	(1)
1.1 聚合物共混体系	(1)
1.2 聚合物网络的基本概念	(4)
1.3 IPN的分类	(7)
1.4 命名与标注	(10)
1.5 IPN的发展历史	(13)
参考文献	(15)
第二章 IPN的制备方法	(17)
2.1 分步IPN的制备方法	(17)
2.2 同步IPN (SIN) 的制备方法	(21)
2.3 胶乳IPN (LIPN)的制备方法	(32)
2.4 互穿网络弹性体 (IEN)	(37)
2.5 其它	(37)
参考文献	(42)
第三章 互穿网络聚合物的形态结构	(46)
3.1 IPN形态结构的基本特点	(46)
3.2 IPN形态结构的研究方法	(49)
3.3 影响IPN形态结构的主要因素	(58)
3.4 形态结构的热力学理论	(81)
参考文献	(88)
第四章 互穿网络聚合物的松弛性能和玻璃化转变	(91)

4.1	IPN松弛性能和玻璃化转变的一般特点·····	(91)
4.2	影响IPN松弛性能和玻璃化转变的 主要因素·····	(102)
4.3	互穿网络聚合物的过渡层·····	(111)
	参考文献·····	(129)
第五章	互穿网络聚合物的物理及力学性能·····	(132)
5.1	聚合物共混物力学性能的一般概念·····	(132)
5.2	IPN的力学性能·····	(142)
5.3	IPN的热稳定性·····	(150)
5.4	IPN的有效交联密度·····	(152)
	参考文献·····	(160)
第六章	填充互穿网络聚合物·····	(162)
6.1	填充IPN的转变温度·····	(162)
6.2	填料对大分子堆砌密度的影响·····	(163)
6.3	填料对IPN吸附热力学的影响·····	(166)
	参考文献·····	(170)
第七章	互穿网络聚合物的应用·····	(172)
7.1	橡胶和塑料的改性·····	(172)
7.2	片状成型料(SMC)和反应注塑(RIM)·····	(181)
7.3	离子交换树脂及压渗膜·····	(184)
7.4	减震阻尼·····	(186)
7.5	皮革改性·····	(189)
7.6	粘合剂及涂料·····	(192)
7.7	其它·····	(193)
7.8	现状及前景·····	(194)
	参考文献·····	(201)
附录	缩写名词一览表·····	(204)

第一章 概 论

互穿网络聚合物(Interpenetrating Polymer Network, 简称IPN)是两种或两种以上交联聚合物相互贯穿而形成的交织网络聚合物。这是一种新型复相聚合物材料,是聚合物共混改性技术发展的新领域,为制备特殊性能的聚合物材料开拓了崭新的途径。本章将从聚合物共混改性和复相聚合物材料的总体概念出发,简要阐明互穿网络聚合物的基本概念、类型、命名方法和发展历史,为以后章节打下必要的基础。

1.1 聚合物共混体系

聚合物共混物的初期概念仅限于异种聚合物组分的简单物理混合。本世纪50年代ABS树脂的出现,形成了接枝共聚-共混物这一新的概念。随着对聚合物共混体系形态结构研究的深入,发现复相结构是此种体系普遍、重要的特征。广义而言,凡具有复相结构的聚合物体系均属于聚合物共混物的范畴。这就是说,具有复相结构的接枝共聚物、嵌段共聚物、复合的聚合物(复合聚合物薄膜、复合合成纤维)、互穿网络聚合物都属于聚合物共混体系,甚至含有晶相与非晶相的均聚物,含有不同晶型结构的结晶聚合物均可看作聚合物共混物。聚合物共混物体系可按图1-1分类。

IPN可看作是一种特殊形式的聚合物共混物。从制备方法上说,它接近于接枝共聚共混法;从相间有无化学结合考

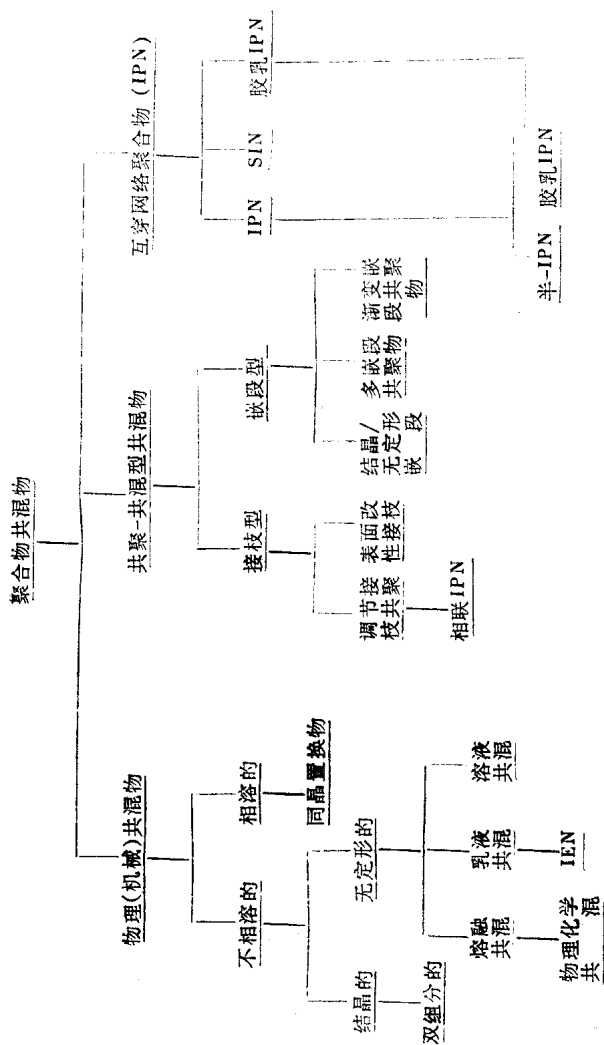


图 1-1 聚合物共混物的类型

虑,则接近于机械共混法。因此,可把IPN视为用化学方法实现的机械共混物。IPN与用其它共混方法制备的共混物中,两种聚合物之间的各种组合方法如图1-2所示。

聚合物共混物的基本特点是组分之间在热力学上缺乏混溶性,因此一般是微观复相体系。由双组分构成的两相聚合物共混物,按相的连续性可以分成三种基本类型^[1]。第一种为单相连续结构,即一个相是连续的而另一个相是分散的。第二种为两相连续结构,即两个相都是连续的。第三种是两相交错结构。

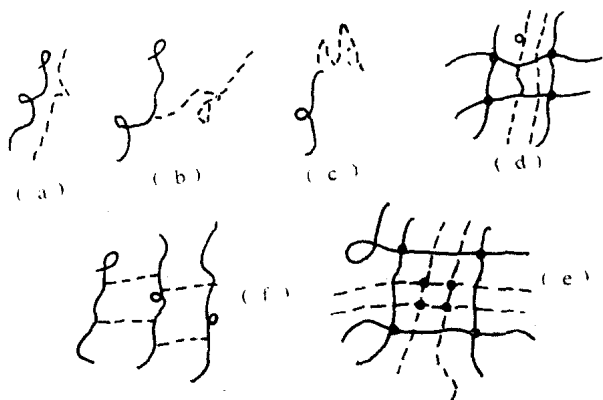


图 1-2 两种聚合物之间各种组合方法的示意图

实线为聚合物(I); 虚线为聚合物(II)

(a) —机械共混物; (b) —接枝共聚物;

(c) —嵌段共聚物; (d) —半-IPN;

(e) —IPN; (f) —AB交联型共聚物

聚合物共混体系的另一个典型特点是,随着组分含量的变化会发生相的逆转。

既然IPN属于聚合物共混物的一种类型,所以它也具有

上述两个特点,即IPN通常也是复相结构;组分含量变化时会发生相的逆转。

此外,IPN与线型聚合物共混物相似,存在过渡区。从相态结构上看,两种线型聚合物的共混物中存在三种区域结构:两种聚合物各自独立的相和这两相之间的过渡区(亦称界面层)。在此区域发生两相的粘合和两种聚合物链段之间的相互扩散。过渡区的结构对共混物的性能,特别是力学性能,有决定性的影响。IPN是由两种或多种聚合物网络构成的,网络之间存在物理贯穿,但并无化学结合。这种和线型聚合物共混物的内在联系,使得IPN和线型聚合物共混物一样,存在过渡区。过渡区的产生也同样是组分之间的非混溶性引起的。

既然IPN是由两种或两种以上聚合物网络相互贯穿而构成的,那么为什么还会分相?为了回答这个问题,需要先讨论一下有关聚合物网络的基本概念。

1.2 聚合物网络的基本概念

聚合物网络,根据经典的概念,是由于单体或低聚物通过交联反应而形成的。因此聚合物网络应当是其组成分子以化学键连接成三向结构的巨大分子。这种概念的发展导致高弹理论的建立。但是,根据此种概念,交联聚合物的力学强度应决定于化学键的强度,而这与实验事实不符^[2]。在强度上,交联聚合物和线型聚合物之间并无很大差别。

Flory^[3]首先注意到网络缺陷的存在,提出了有效网链和无效网链的概念。

无效网链和成环作用属于网络缺陷。反应分子间的强烈作用或链的缠结而形成的强固的横向结合也导致化学网络的

缺陷。但这种作用起到有效网链的作用，因而可导致网络密度的增加，例如聚氨酯网络的情况。

在某些情况下，线型聚合物也可仅仅由于物理的相互作用而形成具有典型三向交联聚合物性质的体系^[4]。这种物理作用包括：半结晶聚合物的结晶部分；嵌段共聚物中的结晶态嵌段或玻璃态嵌段；聚离子中的离子部分。此外，链的缠结、氢键等也可构成物理交联。许多作者考虑了这些物理作用，建立了凝胶过程的各种统计理论^[5]。这些理论的前提是，反应是在均相条件下进行的。但这并不完全符合实际情况。

T.E.Lipatova等人^[6]发展了网络聚合物结构形成途径的理论，认为，特别涉及到低聚物的反应体系中，由于分子间的相互作用，产生了局部有序区域。在线型或支链型聚合物分子所组成的体系中，由于链段、团粒等聚集体的缔结作用，也可产生一定程度的有序性。因此，特别在熔体或本体中进行的缩聚及聚合反应，发生反应的不是孤立的大分子而是分子或链段的集团。据此可以假定，交联反应是在微观非均相条件下进行的。在交联反应发展过程中会产生微观的或宏观的相分离。

因此，交联作用是体系由一种聚集状态过渡到另一聚集状态（液-固转变）的过程，伴之以分子间相互作用的增大及超分子结构的形成。在三向交联聚合过程中，由于形成强烈支化的分子，首先产生微胶粒作为空间网络的种子，进而成为微观两相体系。交联微胶粒尺寸的增大或者是由于相互之间的直接作用，或者是由于与复杂的支化大分子的结合。这就是说，形成聚合物网络的一般过程可表示如下：开始时先形成胶体尺寸的网络粒子，体系中溶胶与凝胶级分共存。然

后, 胶体颗粒的数量和尺寸同时增长至临界值, 这时, 或者由于微胶粒直接相互联结, 或者是由未进入胶粒的支化大分子联结成三向交联网络。可见, 网络聚合物的微观不均一性是不可避免的^[7-9]。

从三向聚合机理出发, 可以认为, 聚合物网络是尺寸有限的交联聚集体的集合体, 其中, 大分子链节以化学键相结合, 而聚集体本身或者是以化学键结合或者是以次价键相结合^[11]。

聚氨酯网络电子显微镜的直接观察研究结果证明了上述的理论观点^[10]。根据电镜观察, 聚氨酯网络的微区结构为球形。球粒尺寸决定了总表面, 这与有效交联密度直接有关。球粒之间由分子链所联结。这种分子链与半晶聚合物中的系结链相似, 可称之为过渡链。整个体系可视为自增强体系, 过渡链起系结作用, 球粒可视为增强填料。

X-光衍射实验为聚合物网络微观非均相结构理论提供了更充分的证据。对以聚氧化丙烯醚二醇和2,4-甲苯二异氰酸酯为基的聚氨酯网络进行小角和广角X-光衍射研究^[12], 证明聚氨酯网络是具有微观复相结构的非晶态物质, 并根据实验数据求得了表征微观非均相结构的特征量: 非均相区的幅度 l_c ; 非均相微区的平均尺寸 l_p ; 非均相微区的平均半径 R ; 比内表面 S/V 以及相之间过渡区的厚度等。

事实上, 聚合物网络微观非均相结构的概念和非晶态线型聚合物凝聚态结构的概念是密切相关的。例如折迭链缨状胶束粒子模型^[13]认为, 非晶态线型聚合物结构存在局部有序的区域, 即包含有序和无序两个部分, 为微观复相体系。由大分子链折叠而成的所谓球粒或链结, 其尺寸约为 $30 \sim 100 \text{ \AA}$, 这为有序区; 球粒之间的区域为无序区, 其中混杂有

分子量较低的分子链以及穿过几个球粒的大分子所构成的过渡区。

最近我国周恩乐等人^[14]研究了顺丁橡胶的凝聚态结构及其拉伸行为,证明顺丁橡胶的内部结构并非均一,而是由具有一定规整度的区域组成。基本结构单元为链结,它是直径约为20 Å的球形结构。由链结构成直径为100~1000 Å的链球,再由链球进一步构成胶团。胶团的尺寸约为几个微米。

综上所述可知,聚合物网络和线型聚合物一样是微观非均相的。这一点对于了解IPN的形成机理和形态结构十分重要。在形成IPN时,第二种聚合物网络实际上是在微观非均相网络的基体中形成的。因此,所谓两种网络的相互贯穿,一般而言并非分子水平上的相互贯穿,而是超分子水平上的相互贯穿,是相区之间的相互贯穿。这就是说,IPN是复相材料,在合成过程中要发生相分离。

1.3 IPN的分类

IPN的分类和命名可从不同的角度出发,例如可从形态学、制备方法等不同角度进行分类。

根据形态学的观点^[15],IPN可相对地分为理想IPN(CIPN)、部分IPN(PIPN)和相分离IPN(PSIPN)三种。

理想IPN是指在分子水平上链均匀贯穿的IPN。由于绝大多数聚合物在热力学上是缺乏相互溶解性的,所以实际上难于得到理想IPN。部分IPN是由于组分之间部分混溶而产生的,其特点是具有宽广的玻璃化转变区。完全不相互溶解的组分构成的IPN为相分离IPN。这样的IPN很少见。这种分

类方法用途不大。最有实用价值的分类是按制备方法进行分类。

按制备方法分类^[16]，IPN可分为同步IPN (SIN)、分步IPN (SIPN)、胶乳IPN (LIPN)。分步IPN中还包括泡沫IPN (FIPN)，这是将含有微孔的交联聚合物在单体或低聚体中溶胀再使单体或低聚体聚合而制得的IPN。

1.3.1 分步IPN (常简称IPN)

它是先合成交联的聚合物 I，再用含有引发剂和交联剂的单体 II 使之溶胀，然后使单体 II 就地聚合而制得，如图 1-3 所示。

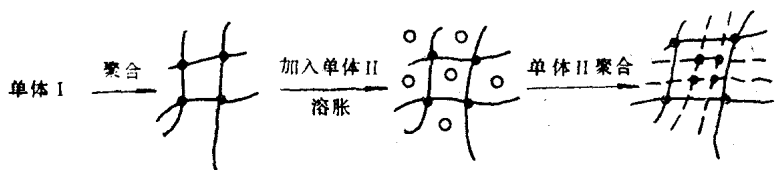


图 1-3 分步法制IPN

由于最先合成的IPN是以弹性体为聚合物 I，塑料为聚合物 II，因此，当以塑料为聚合物 I，而以弹性体为聚合物 II 时就称为逆-IPN (Inverse-IPN)。

若构成IPN的两种聚合物成分都是交联的，则可称为完全的IPN。若仅有一种聚合物是交联的，另一种聚合物是线型的，则称为半-IPN (Semi-IPN)。半-IPN又分为两类：若聚合物 I 为交联型则称为第一类半-IPN，简记为Semi-1；若聚合物 II 为交联型，称为第二类半-IPN，简记为Semi-2。

上述分步IPN都是指单体 II 对聚合物 I 的溶胀已达到平衡状态，因此制得的IPN具有宏观上均一的组成。如果在溶

胀达到平衡之前就使单体Ⅱ迅速聚合，由于从聚合物Ⅰ的表面至内部，单体Ⅱ的浓度逐渐降低，因此产物的宏观组成具有一定的变化梯度。如此制得的产物称为渐变IPN (Gradient IPN)。

还有一种称之为Millar IPN的分步IPN，它是由化学上完全相同的交联聚合物组成的，因此也称为互穿均聚网络聚合物(Homo-IPN)。例如，首先由Millar制得的IPN PS/PS，其性能和一般交联的PS有所不同。比如，在相同交联度的情况下，IPN PS/PS具有较小的溶胀度^[17]。

1.3.2 同步IPN (SIN)

在这种互穿网络聚合物中，两种聚合物成分是同时生成的，不存在先后次序。其制备方法是，将两种单体混溶在一起，使两者以互不干扰的方式各自聚合并交联。当一种单体进行加聚而另一种单体进行缩聚时即可达此目的。

只有一种聚合物是交联结构的SIN称为半-SIN (Semi-SIN)，亦称为假-SIN (Pseudo-SIN)。Semi-SIN亦称作间充复相聚合物 (Interstitial Composites)。生成Semi-SIN的反应叫间充聚合反应^[18]。用该反应可制得一系列含有软段和硬段聚合物的两相复合结构的高抗冲浇注塑料。

1.3.3 互穿网络弹性体 (IEN)

由两种线型弹性体胶乳混合在一起，再进行凝聚、交联，如此制得的IPN称为互穿网络弹性体，简记为IEN。

1.3.4 胶乳IPN (LIPN)

用本体法合成的IPN、SIN及IEN为热固性材料，有难于加工成型之弊病。这可用乳液聚合的方法加以克服。胶乳IPN就是用乳液聚合的方法制得的IPN。将交联的聚合物Ⅰ作为“种子”胶乳，加入单体Ⅱ、交联剂和引发剂，使单体

II 在“种子”乳胶粒表面进行聚合和交联，如此制得的 IPN 具有核壳状结构。因为互穿网络仅限于各个乳胶粒范围之内，所以也称为微观 IPN。

此外尚有所谓的热塑性 IPN，这是由次价键交联的互穿网络聚合物。热塑性 IPN 常常归之于线型聚合物共混物的范畴之中。在下一章关于 IPN 合成方法的讨论中，将对它作一扼要介绍。

1.4 命名与标注

IPN 的命名与标注目前尚无统一的规定。最简单的方法是仿照线型聚合物共混物的表示方法，设聚合物 I 为 A，聚合物 II 为 B，重量比为 X/Y，则此种 IPN 表示为 IPN X/Y A/B。若为同步法制得，则表示为 SIN X/Y A/B；同样有半-IPN X/Y A/B 及半-SIN X/Y A/B 等。这种表示方法最为简单，如无特殊需要，本书的叙述中都采用这种表示方法。

但是这种标注方法不表示系统命名，它不能表征 IPN 与其它相关材料之间的联系。

从制备方法上说，IPN 接近于接枝共聚共混法；从相间有无化学结合考虑，则接近于机械共混法。为了系统地描述 IPN 及其它共混方法，以及其间的区别和联系，Sperling 提出了系统命名与标注方法^[19, 20]。此种命名与标记由三部分组成^[21]：基本元素（见表 1-1）、二元运算符号（见表 1-2）及脚标和数字。

运算符置于两个基本元素之间，表示这两种元素的组合方式。例如 $C_{11}O_1C_{22}$ 即表示由交联聚合物 1 及交联聚合物 2 组成 IPN。下脚标 1, 2, 3, ……，i, j, ……等表示基本元素（聚合物）的号码，如 P_i 表示聚合物 i， P_j 表示聚