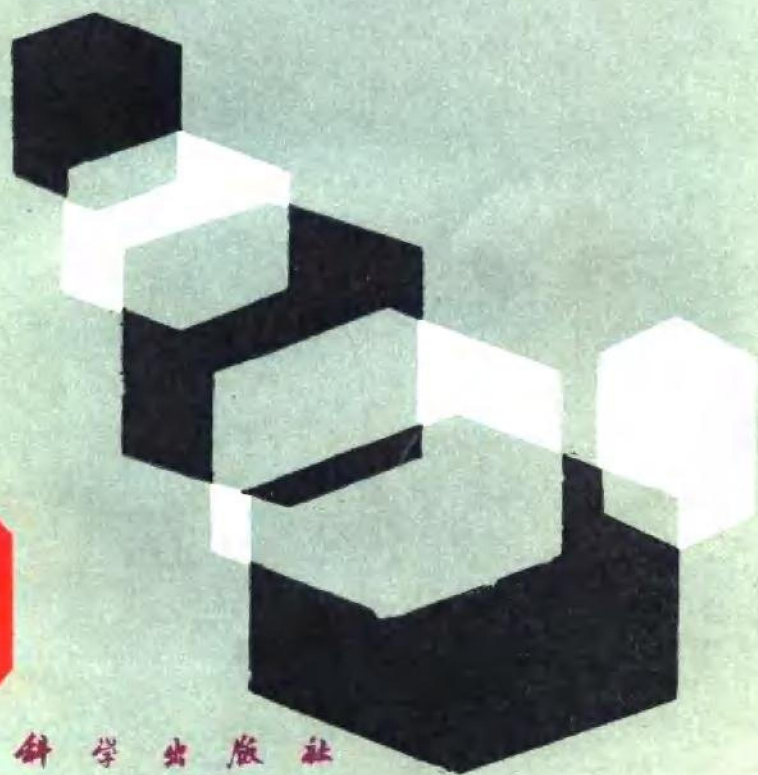


互穿聚合物网络和 有关材料

〔美〕 L. H. 斯珀林 著



科学出版社



科工委学院802 2 0027011 3

互穿聚合物网络 和有关材料

64124/24

〔美〕L. H. 斯珀林 著

黄宏慈 欧玉春 译

佟振合 校



科学出版社

1987

内 容 简 介

互穿聚合物网络(IPN)是目前高分子科学和材料科学中迅速发展起来的一个新领域.本书系统地总结了该领域的发展状况.全书共有八章,包括绪言,多组分聚合物体系的相分离和力学性能,复合聚合物体系的命名法,作为模型网络的同质 IPN,IPN 和有关材料的合成、形态学和玻璃化转变行为,工程的、力学的和一般的性能,实际的和推荐的应用等.本书内容全面系统,既有基础理论也有实际应用,并展现了其发展的广阔前景.

本书可供科研人员、工程技术人员及高等院校师生参考.

L. H. Sperling

INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AND RELATED MATERIALS

Plenum Press, 1981

互穿聚合物网络和有关材料

〔美〕L. H. 斯珀林 著

黄宏慈 欧玉春 译

佟振合 校

责任编辑 杨淑兰

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

景山学校印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年8月 第一版 开本: 787×1092 1/32

1987年8月第一次印刷 印张: 9⁵/₈

印数: 0001—2,200 字数: 217,000

统一书号: 13031·3619

本社书号: 5053·13-4

定价: 2.30 元

译 序

由于高分子科学的发展,高分子材料在国民经济的各个方面得到广泛的大量的应用,成为工业、农牧渔业、交通运输和建筑业、国防建设和尖端技术、医药卫生和人民生活等方面不可缺少的材料。但近年来发现新的能够大量应用的单体很少,因而研究现有高分子材料的最佳结合,改善高分子材料性能等成为目前和今后十分重要的发展趋向。互穿聚合物网络就是改善高分子性能的一个重要的迅速发展的新领域。

本书作者美国利哈伊大学 L. H. 斯珀林教授是在该领域进行长期研究并取得重要成就的著名高分子科学家。作者在总结整个互穿聚合物网络和有关材料的文献的基础上写成了本书。书中不但介绍了互穿聚合物网络的定义、发展历史、命名方法、研究方法、合成方法、形态和性能,并且介绍了实际的应用和推荐的应用。本专著是该领域中第一本系统的既有理论又有实际应用的著作。可供有关的科技工作者参考。

本书前言、第一、二、三、四、五章由黄宏慈译,第六、七、八章和索引由欧玉春译,全书由佟振合博士校核。

由于译者水平有限,再加上互穿聚合物网络是个新的迅速发展的领域,书中错误在所难免,请读者批评指正。

原 序

本世纪六十年代和七十年代复合聚合物材料的研究与工程应用稳定地增长,这是不足为奇的。越来越多的人注意到我们研究的重点不再放在发现能进行聚合的新单体上,未来聚合物性能的改善将主要依靠现有材料的相互结合。

本世纪六十年代中期,人们认识到三种不同的复合聚合物结合物:聚合物共混物、接枝物和嵌段物。虽然互穿聚合物网络(IPN)在聚合物历史上很早就合成了,并且在1960年Millar就命名了这种复合物,但在二十世纪六十年代后期和七十年代之前,它们在聚合物研究发展中只起着不太重要的作用。

我倾向于把IPN作为接枝共聚物的一个分支来考虑。但是IPN的独特拓扑结构使得材料具有在没有交联情况下不易得到的性能。

这本书的目的之一就是介绍已经进行的IPN以及与它密切相关的材料的大量研究工作。由于许多实际上跟IPN有关的论文和专利没有这样说明过,所以这类文献要比最初想象的多得多。也许很多作者都是第一次在这些文献中彼此会面,并认识到他们正在同一个领域中工作。

专利文献所提出的应用数目是大量的,并且是逐渐增长的,所包括的内容有抗冲击塑料、离子交换树脂、噪声阻尼材料、热塑弹性体类和许多其它材料。

在研究方面,IPN的概念激励着人们去发挥想象力。它们在什么意义上互穿?两种网络能以多少种明显不同的方式交

又排列？本书将描述和比较几十种早已报道的变化方法。我希望这本书将促进不同结合方法的研究。

L. H. 斯珀林

目 录

第一章 绪言：聚合物网络和IPN	1
1.1 关于交联的本质	1
1.2 互穿聚合物网络的定义	3
1.3 IPN的历史发展	6
1.4 IPN的研究方法	10
第二章 多组分聚合物体系的相分离和力学性能	11
2.1 引言	11
2.2 聚合物 I / 聚合物 II 的不相容性	11
2.3 聚合物/聚合物相图	14
2.4 两相体系的形态	15
2.5 更复杂的材料	17
2.6 关于决定相连续性的因素	18
2.7 两相体系的力学性能	20
2.8 聚合物共混物、接枝物和嵌段物的应用	26
第三章 复合聚合物体系的命名法	32
3.1 现有的命名法	32
3.2 新命名系统的介绍	33
3.3 本著作中的命名法	39
3.4 缩写和术语	40
附录3.1 推荐命名法的应用实例	42
附录3.2 新系统与旧系统的关系	48

第四章 作为模型网络的同质IPN	51
4.1 聚苯乙烯/聚苯乙烯IPN.....	51
4.2 理论的发展	53
4.3 网络的相对连续性和物理交联	59
第五章 IPN和有关材料的合成	67
5.1 引言	67
5.2 顺序IPN	68
5.3 胶乳互穿弹性体网络(IEN)	75
5.4 胶乳IPN	78
5.5 同时互穿网络(SIN)	82
5.6 AB交联聚合物(ABCP).....	103
5.7 热塑IPN	108
第六章 形态学和玻璃化转变行为	110
6.1 引言	110
6.2 分子的形态控制	111
6.3 通过光学显微镜看到的形态.....	113
6.4 通过透射电子显微镜看到的形态.....	113
6.5 相区尺寸的定量解释.....	133
6.6 诱发的形态变化.....	141
6.7 物理性能和玻璃化转变行为.....	145
6.8 过渡层的厚度.....	169
6.9 通过模量评价相的连续性.....	171
6.10 互穿的问题	177
第七章 工程、力学和一般的性能	179
7.1 引言.....	179

7.2 填充的互穿聚合物网络.....	179
7.3 最终性能.....	183
7.4 电性能和抗渗透性能.....	201
7.5 带离子电荷的IPN	205
7.6 梯度IPN	209
7.7 硫化的橡胶/橡胶共混物	212
第八章 实际的或推荐的应用.....	216
8.1 增强的弹性体	221
8.2 板材模塑料	222
8.3 动态部分固化的热塑性弹性体共混物	227
8.4 具有表面官能度的接枝胶乳在热固性方面的应用	230
8.5 牙齿填充料	232
8.6 在皮革上接枝共聚合	234
8.7 热塑性 IPN	235
8.8 声音和震动阻尼材料	242
8.9 涂料和粘合剂	245
8.10 各种各样IPN的专利和研究.....	250
8.11 应用方面的总结.....	257
参考文献	259
综合文献.....	277
索引.....	295

第一章 绪言：聚合物网络和 IPN

互穿聚合物网络 (Interpenetrating polymer Network, IPN) 可以定义为两种聚合物以网络形式的结合, 其中至少有一种聚合物是在另外一种聚合物直接存在下进行合成或交联或者既合成又交联的。可以用两种方法把 IPN 和简单的聚合物混合物、嵌段物和接枝物区别开: (1) IPN 在溶剂中溶胀, 但不溶解; (2) IPN 不能蠕变和流动

因为每年有大量的高分子文献发表在各种书刊上, 所以绪言这一章不可能包括所有的学术思想和概念, 更不用说实验事实了。另一方面, 很明显, 高分子科学家和工程师们仅仅接触到了这个领域的皮毛, 而该领域正迅速地成为重要科学技术知识领域之一。建议读者阅读在本章末开列的推荐读物, 因为它们较完整地阐明了高分子科学。这章将致力于介绍为研究互穿聚合物网络这一课题所必须了解的几个概念, 并简要地研讨 IPN 及有关材料的历史发展。

1.1 关于交联的本质

我们可以合成线形的、支化的或交联的聚合物, 或含有这三种聚合物的混合物。在许多情况下, 可以说从严格的线形链到稠密交联的网络的整个体系都包括在内。作为极端的例子, 高密度聚乙烯是严格线形聚合物的典型, 而金刚石是可以想象到的最稠密交联的聚合物。

化学交联可以定义为两个以上官能度的共价键连接, 它的链段一般延伸到其它的交联点, 因而形成网络。凝胶理

论^[1]把网络定义为分子量变成无穷大的点。图1.1表示了交联的本质。这样的聚合物是不溶解的(但能高度溶胀),从专业上看,它是由一个宏观的分子*组成。从亚微观水平上看,支化点和交联点在化学上是完全相同的,只不过在支化的情况下,分子链一般经过一定次数进一步支化后就终止了。在最简单情况下,进一步支化数是零。因此支化的聚合物可能有高的分子量和宽的分子量分布。但总的说来它仍然是可溶的。

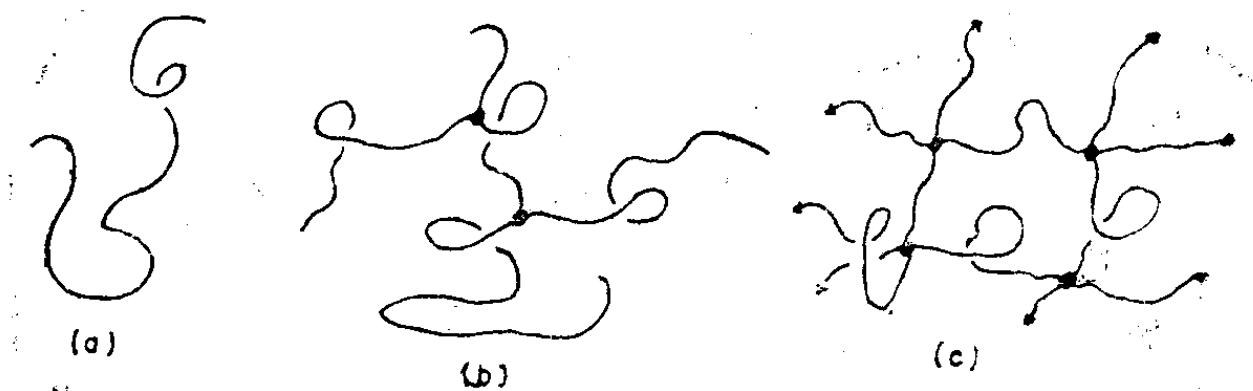


图 1.1 化学交联概念。(a)线形链,(b)支化链,(c)交联网络。箭头表示链进一步增长到交联点。

关于物理交联也必须说一下。物理交联是一种物理性质的键,它把两个或两个以上的链连接在一起。我们能容易地鉴别三类物理交联。它们来源于:(1)半结晶聚合物的结晶部分;(2)嵌段共聚物的玻璃态或结晶部分;(3)含离子键聚合物的离子部分。一般来说,物理交联力可以用提高温度来减少或消除。因此,这样的材料在高温下是热塑性的,而在室温下是热固性的。

*一个普通的橡胶带,除了少量的杂质外,只由一个分子组成。这从两方面符合分子的定义:(1)Maxwell相区能通过相邻共价键横贯整个体系,(2)整个橡胶带是具有该橡胶带性能的最小实体。如果破坏该橡胶带,则产生新的材料,因为这时它不能以通常的方式把物品粘结在一起。

虽然这里所考虑的大部分材料是化学交联的，但有几节集中写物理交联体系。当人们注意到最近几篇专利和论文是应用物理交联来合成具有热塑性性质^[2]的IPN类材料时，物理交联就变得十分重要了。

链之间的缠结也是一种交联。但在线形或支化聚合物中，这种缠结能滑动或移动，因此是非常短暂的。然而化学（或物理）交联限制缠结的移动，增加它们对整体性能的影响。目前，假想网络理论^[3]还怀疑缠结物的真实存在。本专著虽然不能解决这个争论，但在以后章节中所叙述的互穿聚合物网络的某些性能是针对着这个问题的。

1.2 互穿聚合物网络的定义

从广义上来说，互穿聚合物网络(IPN)是含有两种聚合物的材料，其中每一种聚合物都是网状的^[4-13]。实际上每一种聚合物必须在另一种聚合物直接存在下进行聚合或交联或者既聚合又交联。图 1.2 表示两种类型的 IPN^[14]。顺序 IPN 是先合成交联的聚合物 I，然后把单体 II 和它的交联剂、引发剂溶胀到聚合物 I 里，并在里面聚合。同时互穿网络(Simultaneous Interpenetrating Networks, SIN)是把两种单体和它们各自的交联剂混合成共有溶液，然后互不干扰地同时进行逐步聚合和链锁聚合。

第三种类型 IPN 的合成是把两种线形聚合物胶乳混合和共凝结，并使两个组分同时交联。其产物叫做互穿弹性体网络(Interpenetrating Elastomeric Network, IEN)。实际上，有许多不同的方法可以制备 IPN，每一种方法都产生一种特别的拓扑结构。

“互穿聚合物网络”这个术语在人们认识到相分离的正式结论以前就已创造出来了。分子互穿只有在完全互溶的情况

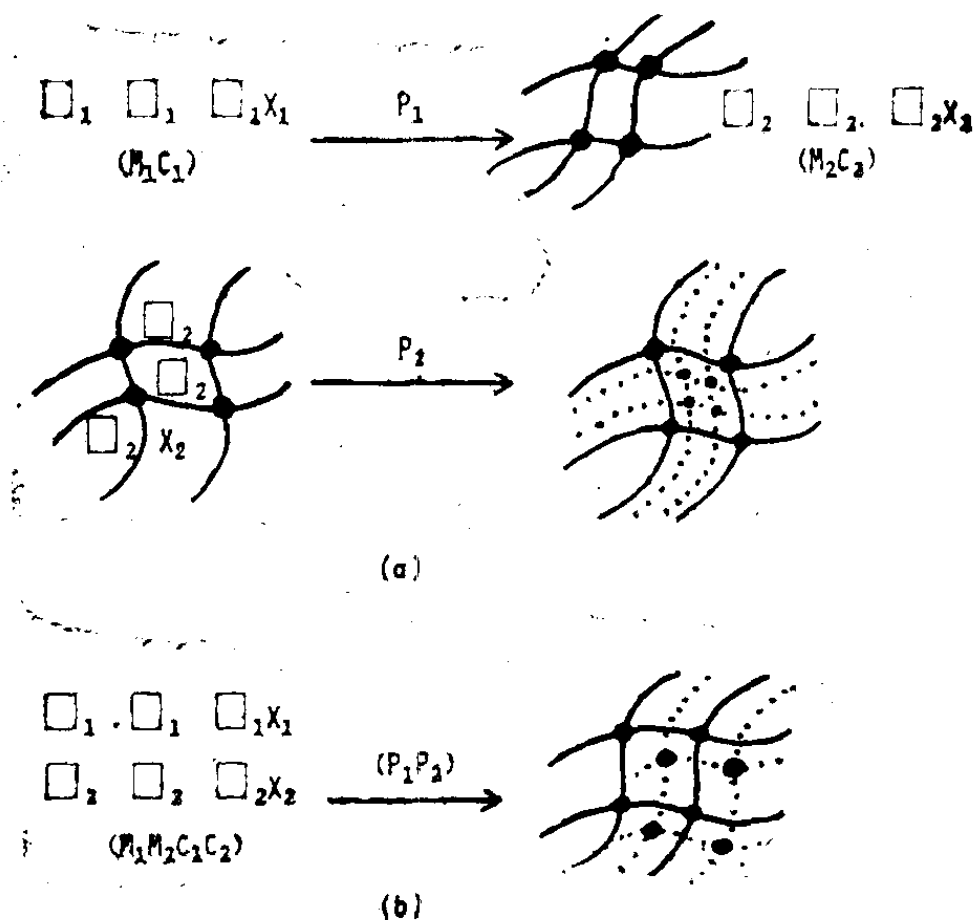


图 1.2 (a)IPN和(b)SIN合成^[14]的比较图。实线代表网络 I, 虚线代表网络 II, 大黑点代表交联点。

下才能发生,然而大多数的IPN的相都有不同程度的分离。因此,分子互穿可能受到限制,或者伴随着超分子水平的互穿。在某些情况下,真正的分子互穿只有在相界才发生。

假定一个合成方法产生两种网络,那么就需要研究每一种网络的连续程度。如果两种网络连续贯穿整个样品,并且该材料是相分离的,那么这些相必然以某些方式互穿。因此可以认为某些IPN复合物含有两个连续的相^[15]。近来,相界分子混合程度引起人们很大的兴趣^[16]。

图1.3表示一些聚合物混合物和IPN的结构^[9]。两种聚合物间没有任何化学键的结构(a)称为聚合物混合物。图中的结构(b)是接枝共聚物,表示侧链聚合物II接在聚合物I旁侧。接枝的位置往往是无规则的,而且不局限于链的一边

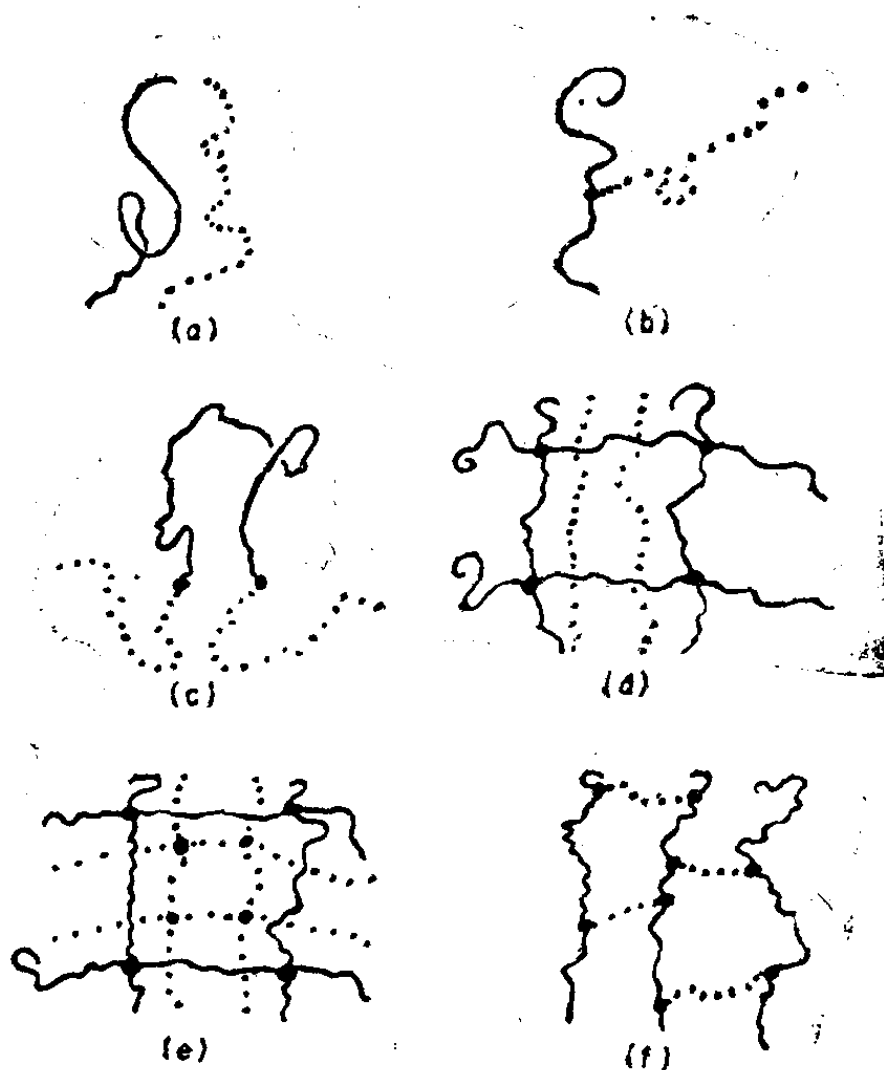


图 1.3 简单的两种聚合物的结合。(a) 聚合物混合物, 两种聚合物间没有共价连结, (b) 接枝共聚物, (c) 嵌段共聚物, (d) 半-IPN, (e) 全IPN, (f) AB交联聚合物. 结构(f)需要两种聚合物构成一个网络, 而(e)有两个独立的网络^[9].

(见下文)。在嵌段共聚物中, 其链是尾-尾连接。结构(c)表示三嵌段共聚物, 是热塑弹性体的基础。当只有一种聚合物交联时, 其产物称为半-IPN结构(d)。如果聚合按时间顺序进行, 则可以分为四种半-IPN。如果聚合物 I 是交联的, 聚合物 II 是线形的, 该产物称为第一类半-IPN 或称为半-I IPN。如果聚合物 I 是线形的, 聚合物 II 是交联的, 就得到半-II IPN。剩下的两种复合物是用颠倒聚合顺序来实现的。当然, 对于同时聚合来说, 能鉴别的只有两种半-IPN 或两种半-

SIN*.

图1.3中的结构(e)表示一种具有两种交联聚合物的IPN. 尽管网络 I 和 II 之间可能发生不同程度的接枝, 但是如果有意地引入的交联点超过偶然引入的接枝点, 那么可以认为 IPN 拓扑结构就会出现. 结构(f)是 AB 交联聚合物, 需要两种聚合物组成一个网络.

应该指出, 尽管许多嵌段共聚物体系, 如结构 (c) 实际上是 100% 的嵌段结构, 但许多最重要的接枝共聚物, 如 ABS 和 HiPS 只有少量接枝, 约 80-95% 是由两种均聚物组成的.

1.3 IPN 的历史发展

正如人们对科学和工程的许多其它方面所进行的努力一样, 确定产生 IPN 概念起源的准确时间是困难的. 很清楚, 发现合成交联聚合物的方法就是 IPN 的起源. 因为没有其它更为合适的起源时间. 表 1.1 是由 Goodyear 关于橡胶的硫化或交联的工作开头的, 该表包括了聚合物共混物、接枝物和嵌段物的发展.

因为直到 1920 年 H. Staudinger 开始工作之前, 还不知道聚合物材料的链状特征. 所以在他工作之前, 几乎不可能有高分子拓扑结构的系统研究. 然而在以后的十年内, Ostromislensky 的专利清楚地表明了对接枝共聚物结构的理解. 在本世纪四十年代和五十年代期间, 聚合物共混物、接枝物和嵌段共聚物取得了很大的进展.

图 1.3 表示了这些聚合物的结构. 在 Amos 和其它人的倡导下, 利用聚合物共混物和接枝物作为橡胶增韧塑料, 包括高冲击聚苯乙烯 (HiPS) 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 塑料.

*K. C. Frisch, H. L. Frisch, D. Klempner 和合作者的一系列论文中, 把半-SIN 称为假-SIN.

表1.1进一步说明, 由于 Lunsted 把含有水溶性和油溶性嵌段物的嵌段共聚物作为表面活性剂, 嵌段共聚物就变得重要起来。而由弹性体和塑性嵌段物组成的嵌段共聚物, 则可用作热塑性弹性体。

H.Staudinger的儿子 J.J.P.Staudinger 在这个期间开始做研究工作。他在1941年申请了第一个IPN专利。十年后这个专利在制造表面光滑的、透明的塑料时得到应用。1960年 Millar首次使用“互穿聚合物网络”这个名词。他也对 IPN进

表 1.1 IPN和有关材料的历史发展

事 件	第 一 个 研 究 者	年	参考文献
橡胶硫化	Goodyear	1844	a
IPN型结构	Aylsworth	1914	b
聚合物结构解释	Staudinger	1920	c
接枝共聚物	Ostromislensky	1927	d
互穿聚合物网络	Staudinger 和 Hutchinson	1951	e
嵌段共聚物	Dunn和Melville	1952	f
HiPS和ABS	Amos, McCurdy和McIntire	1954	g
嵌段共聚物表面活性剂	Lunsted	1954	h
同质-IPN	Millar	1960	i
热塑弹性体	Holden和Milkovich	1966	j
AB交联共聚物	Bamford, Dyson 和 Eastmond	1967	k
顺序IPN	Sperling 和 Friedman	1969	l
胶乳IEN	Frisch, Klempner和Frisch	1969	m
同时互穿网络	Sperling和Arnts	1971	n
IPN命名法	Sperling	1974	o
热塑性IPN	Davison 和 Gergen	1977	p

- a. C. Goodyear, U. S. Pat., 3633(1844).
b. J. W. Aylsworth, U. S. Pat., 1, 111, 284(1914).
c. H. Staudinger, *Ber Dtsch. Chem. Ges.* 53, 1073 (1920).
d. I. Ostromislensky, U. S. Pa., 1, 613, 673, (1927).

- e. J. J. P. Staudinger and H. M. Hutchinson, U. S. Pat., 2, 539, 377 (1951).
- f. A. S. Dunn and H. W. Melville, *Nature*, 169, 699 (1952).
- g. J. L. Amos, J. L. McCurdy, and O. R. McIntire, U. S. Pat., 2, 694, 692 (1954).
- h. L. G. Lunsted, U. S. Pat., 2, 674, 619 (1954).
- i. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, 1311 (1960).
- j. G. Holden and R. Milkovich, U. S. Pat., 3, 265, 765 (1966).
- k. C. H. Bamford, R. W. Dyson, and G. C. Eastmond, *J. Polym. Sci.*, 16C, 2425 (1967).
- l. L. H. Sperling and D. W. Friedman, *J. Polym. Sci.*, A—2, 7, 425 (1969).
- m. H. L. Frisch, D. Klempner and K. C. Frisch, *Polym. Lett.*, 7, 775 (1969).
- n. L. H. Sperling and R. R. Arnts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 2317 (1971).
- o. L. H. Sperling, in *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blacks*, L. H. Sperling, ed, Plenum, New York (1974).
- p. S. Davison and W. P. Gergen, U. S. pat., 4, 041, 103 (1977).

行了第一次严肃的科学研究。他用聚苯乙烯/聚苯乙烯IPN作为离子交换树脂材料的样品^[17, 19]。

和大多数其它领域的科学和技术不同，IPN拓扑结构的发现显然是经过几次反复的。虽然Millar最早认识到这项工作，但是Sperling小组和Frisch小组后来几乎同时并独立地达到这个思想水平。然而第一个知道IPN的是Aylsworth^[20]，他是在1914年制备的。即，用天然橡胶、硫和部分反应的苯酚甲醛树脂的混合物在固化时生成的IPN。当然，专利没有用“聚合物”这个词，或任何现代聚合物的概念。

Frisch小组开始由兄弟俩组成，即在奥尔巴尼纽约大学工作的Harry Frisch和在底特律大学工作的Kurt Frisch。Daniel Klempner在那时是H. Frisch的学生，后来他留底特律大学工作并成为一个小组成员。H. Frisch长期对锁环感兴趣。锁环是由物理地结合在一起的联锁环结构组成