

BADCy/PAN 互穿网络的合成及表征^{*}

祝保林 王君龙

(渭南师范学院复合材料研究所,渭南 714000)

摘要 采用同步合成法和异步合成法分别制备双酚 A 型氰酸酯树脂/聚丙烯腈半互穿聚合物网络(BADCy/PAN-SIPN),研究了几种不同组分的 SIPN 体系。结果表明,BADCy/PAN-SIPN 网络体系的形成对体系的力学性能和耐热性能都有较大的提高,当丙烯腈质量分数为 15% 时,SIPN 体系的冲击强度提高了 89.7%,弯曲强度提高了 56.4%,玻璃化转变温度提高了 5.6%。同时提出了较合理的制备工艺条件。

关键词 氰酸酯树脂 丙烯腈 同步/异步合成法 半互穿聚合物网络 改性

互穿聚合物网络(IPN)是指两种或两种以上交联聚合物通过网络互穿和缠结而形成的独特的聚合物混合物体系。这一概念是 Millar 于 1960 年首次提出的^[1]。近年来,人们在进一步研究的基础上,提出更加广泛的 IPN 定义范畴^[2-3]即 IPN 是具有两种或两种以上聚合物的材料,其中至少有一种聚合物都是网状的。发生聚合时,如果是两种网状高分子基体各自成网,相互嵌套,则称为全互穿(Full-IPN)。如果是一种高分子基体为网状,另一种高分子基体为线性分子,线性分子缠绕贯穿于网状结构中,则称为半互穿(Semi-IPN)。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,或既聚合又交联。

由于 IPN 特有的网络间的缠结及特有的“协同作用”能使两种性能差异较大或具有不同功能的聚合物形成稳定的结合状态,从而实现各组分之间性能和功能上的互补;同时 IPN 的特殊细胞状结构、界面互穿、双相联结等结构形态,使得它们组分间在性能或功能上产生特殊的协同作用^[4-6]。基于 IPN 的诸多特点,自 20 世纪 80 年代以来,在补强橡胶、增强塑料、热塑性弹性体、阻尼材料、涂料、胶粘剂、复合材料及某些功能材料等方面均进行了 IPN 有益的尝试^[7-8]。

作为 20 世纪 70 年代发展起来的高性能双酚 A 型氰酸酯(BADCy)树脂,由于其优异的介电性能、极低的吸水率、良好的力学性能及工艺性能等,作为结构性和功能性高分子材料,已被用于高性能飞机雷达罩及机敏结构蒙皮等方面。如 BADCy 的宽频带性,低介电常数及介质损耗因素,是制造隐形飞机机体的首选材料之一;在计算机领域可用于制造高频印刷电路板等;另外,也被用于制备预浸料、改性树脂,合成新型复合材料等。它是具有一定应用潜

力和发展前途的新型树脂基体。但由于 BADCy 在发生本体聚合时,空间形成了大量的三 环结构,该结构具有高的交联密度,同时聚合物中含有大量的芳香环,导致其韧性仍不能满足高性能航空航天结构材料的要求^[9]。

笔者采用丙烯腈(AN)和 BADCy 在液相中充分混合,经加热发生一定程度的共聚,互相交联形成半互穿聚合物网络(SIPN),从而使聚丙烯腈(PAN)均匀连续地分散在交联网络结构中。PAN 线性分子的引入,一方面延长了碳链,降低了三嗪环结构的交联密度,改善了 SIPN 的韧性;另一方面,三维网络的特殊性,限制了 PAN 线性分子的伸缩及变形运动,不可能产生 PAN 线性分子的富集,使相分离现象得到有效制约,从而制得均匀透明的 SIPN,该 SIPN 的形成,在保留了 BADCy 基体自身优异性能的同时,大幅度改善了基体树脂的缺陷。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BADCy:工业品,纯度 98%,白色晶体,熔点 79℃,中国航空工业济南特种结构研究所;

环氧树脂(EP):E-51,工业品,无锡迪爱生环氧有限公司;

AN:化学纯,天津市科密欧试剂厂;

偶氮异丁腈(AIBN):化学纯,天津市科密欧试剂厂。

1.2 主要设备、仪器

高速分散均质机:FJ-200 型,上海分析实验仪器厂;

^{*} 陕西省自然科学专项基金项目(2010K06-07),陕西省教育厅专项基金项目(2010JK547)、(2010JK546),西安市工业科技攻关项目(YF07058)

电子拉力机: DL-1000B 型, 吉林省长春市材料试验机厂;

冲击试验机: X CJ-40 型, 河北省承德市试验机厂;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF-310 型, 北京第二光学仪器厂;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-MDSC2910 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 200 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 同步合成法

称取一定质量的 BADCy 于烧杯中, 定量加入 EP, 加热熔融后, 定量加入经预处理后的 AN 单体, 得到 AN 与 BADCy 具有较好相溶性的液态共混物, 定量加入引发剂 AIBN, 以均质搅拌器搅拌均匀后, 将混合液浇注于自制的模具中, 在一定压力和温度下抽真空, 固化工艺为: 70℃/4 h + 90℃/2 h + 120℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h, 后处理为 200℃/3 h, 自然冷却至室温脱模。再按国家标准规定裁成合适尺寸的测试板材试样。

(2) 异步合成法

称取一定质量的 BADCy 于烧杯中加热熔融后, 定量加入 EP, 油浴熔融后, 定量加入 75℃ 时已预聚 2 h 的 AN 预聚物 (此时 AN 已预聚成溶胶状预聚体), 再加入引发剂 AIBN 使其发生本体聚合, 此时 AN 与 BADCy 粘度较大, 为了便于浇铸, 可适当加入丙酮稀释, 在后期真空恒温室, 丙酮将被抽尽, 而无残留。将混合液以均质搅拌器搅拌均匀后浇注到自制模具中, 在 70℃ 静置 2 h, 抽真空 100~120 min (真空度保持在 -0.09 MPa), 固化工艺为: 70℃/4 h + 90℃/2 h + 120℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h, 后处理为 200℃/3 h, 自然冷却至室温脱模。再按国家标准规定裁成合适尺寸的测试板材试样。

1.4 性能测试

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

弯曲性能按 GB/T 570-1995 测试;

DSC 分析: 高纯度钢作校正, 氮气流速 20 mL/min, 以 200℃/min 的速率从 25℃ 升温至 100℃, 在 100℃ 恒温 1 min, 然后以 200℃/min 的速率快速冷却到 -80℃, 再以 20℃/min 的速率升温至 100℃, 在热流曲线上取 12 Δ_c 处的温度为试样的 T_g;

将试样断面先进行喷金处理, 然后用 SEM 观察

试样断面微观形貌并拍照;

采用 FTIR 仪对试样的结构进行分析 (200℃/2 h);

采用流体静力称衡法测定试样的物理密度。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 BADCy/PAN-SIPN 体系力学性能的影响

图 1 所示为不同 AN 含量及不同合成工艺对 BADCy/PAN-SIPN 体系力学性能的影响。由图 1 可知, 采用两种合成工艺 (同步合成法和异步合成法) 均能提高 SIPN 体系的力学性能。总体来说, 同步合成法制备的 SIPN 力学性能略优于异步合成法, 故笔者以同步合成法为例, 讨论 AN 含量对 SIPN 力学性能的影响。

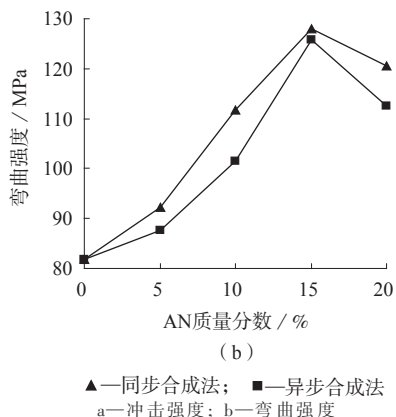
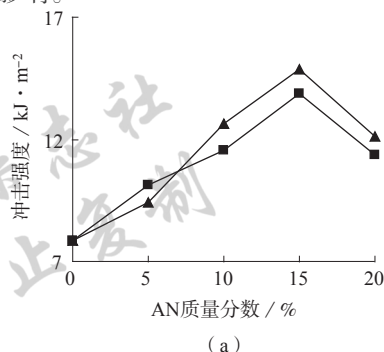


图 1 不同 AN 含量及不同合成工艺对 SIPN 力学性能的影响

由图 1 可以看出, 随着 AN 含量的提高, SIPN 体系的冲击强度和弯曲强度均先增加后降低, 当 AN 质量分数为 15% 时, SIPN 体系的力学性能出现最大值, 冲击强度与纯 BADCy 相比提高了 89.7%, 弯曲强度提高了 56.4%。这可能是由于 PAN 为高弹性线性聚合物, 这种高弹性物质的加入, 延长了共聚时碳链的长度, 导致刚性体 BADCy 基体内三嗪环交联密度适度下降, 有效提高了其冲击强度和弯曲强度, 改善了其韧性。但是, 当 AN 含量超过一定限度时,

SIPN 体系中 BADCy 作为主连续相的刚性三嗪环特征结构遭到较大幅度的破坏,空间三嗪环网状结构的形成被大幅度削弱,从而导致 BADCy 固有的独特空间网状结构被破坏,所以,共聚的 SIPN 体系的力学性能反而降低。

通过图 1 还可以看出,含不同含量 AN 的 SIPN 体系的力学性能均都优于纯 BADCy,这主要是因为 BADCy 和 PAN 相互贯穿、缠结形成的半互穿网络,是一种材料无规则地贯穿到另一种材料中,起到了“强迫包容”和“协同效应”的作用^[10]。影响 IPN 性能的主要因素通常是网络的互穿程度、组分比和交联密度等。由于 PAN 和 BADCy 的互穿程度的增强,交联密度的降低,才导致 SIPN 的冲击强度和弯曲强度均有所提高。这一实验事实恰好与 IPN 通常所显示的性能相一致^[11]。

图 2 所示为纯 BADCy、纯 PAN 和不同 AN 含量的 BADCy/PAN-SIPN 体系的断面 SEM 照片。

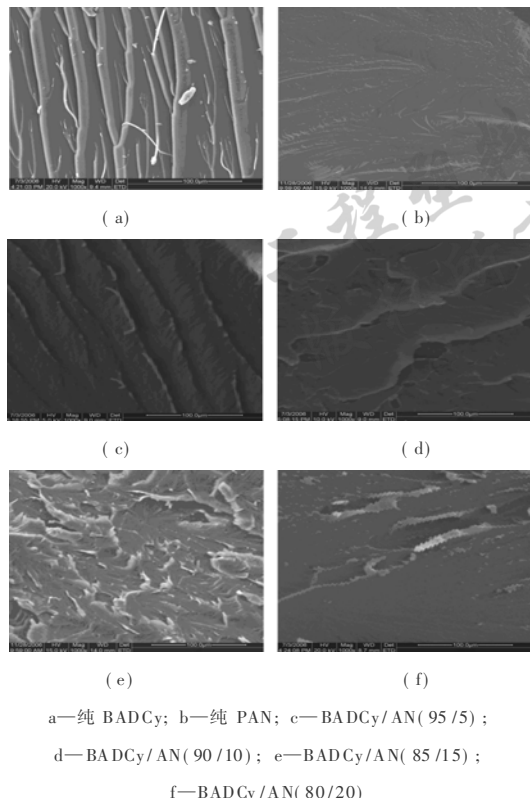


图 2 纯 BADCy、纯 PAN 和不同 AN 含量的 BADCy/PAN-SIPN 体系的断面 SEM 照片

从图 2 可以看出,由于 PAN 是无序分散于基体中的,虽然很难在 SEM 照片中找到重要的裂纹来解释断裂模式,但仍然可以找到一些重要信息从 SEM 的角度分析断裂模式。纯 BADCy 和纯 PAN 的断裂

面层为层状发展,表面光滑平整,呈河流状分布,为典型的脆性断裂形貌,说明纯 BADCy 和纯 PAN 基本上表现为脆性断裂,裂缝发展穿过了整个断裂面。而 PAN 的加入使冲击断裂面形貌出现了较大变化。加入质量分数为 5% 的 AN 后,SIPN 体系断裂面开始呈现韧窝状发展,裂纹数目增加,纹路变深,可认为此时断裂开始受到 PAN 棒状长分子链的限制,导致断裂面的变化。加入质量分数为 10% 的 AN 后,韧窝加深,整体呈现鱼鳞状。加入质量分数为 15% 的 AN 后,SIPN 体系断裂面的层状发展现象完全消失,大量 PAN 长链在裂纹发展方向上的弹性伸缩使得层状结构的脆性断裂面完全消失,体现为鱼鳞片状韧性断裂形貌。当 AN 质量分数达到 20% 时,鱼鳞状韧窝又开始变浅,宏观上聚合物韧性开始减弱,原因可能是随着 AN 含量的增加,体系相分离加剧,“协同效应”减弱。PAN 在基体树脂中的存在对于聚合物的力学性能有两点作用:一是分散冲击裂纹的发展,引起多裂纹的断裂模式;二是 PAN 长链在裂纹发展方向上的弹性伸缩,阻碍了小裂纹继续发展为大裂纹。正是由于层状结构的脆性断裂面完全消失,鱼鳞片状韧性断裂形貌的出现,使得 SIPN 体系的力学性能得到极大提高^[11]。

2.2 AN 含量对 SIPN 体系密度的影响

图 3 所示为 AN 含量对 BADCy/PAN-SIPN 体系密度的影响。由图 3 可以看出,随着 AN 含量的增加,SIPN 体系密度近似呈线性增加。这说明 PAN 线性分子是较均匀地分散在 BADCy 大分子网络间,并形成双相缠绕结构,借助范德华力的作用,两种聚合物大分子较为紧密地交叉缠结在一起,二者的界面结合力得到加强,这种特有的网络间的缠结及“强迫互容”作用,和形成的稳定细胞状结合状态,促使 SIPN 体系物理密度增大,力学性能得到提高。

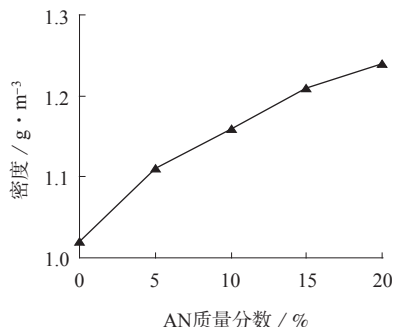


图 3 AN 含量对 SIPN 体系密度的影响

2.3 FTIR 分析

图 4 为纯 BADCy 和 BADCy/PAN-SIPN 体系

的 FTIR 谱图。表 1 为 BADCy 各基团的特征吸收峰值。由图 4a 和表 1 可知, 在 $2\,235\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,270\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的氰基二重峰, 证明半固化后产物中存在氰基; 在 $3\,400\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处有一微弱的吸收峰, 说明半固化后产物中还含有少量未能完全反应的羟基。在 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 处羰基的吸收峰存在, 说明有部分氰酸酯反应生成胺基甲酸酯或亚胺基碳酸酯; 在 $1\,369\text{ cm}^{-1}$ 处的较窄吸收峰, 说明了聚氰酸酯的形成; $1\,565\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收, 证明了三嗪环的生成, 体系已实现聚合, 发生了以形成三嗪环为特征的聚合反应。

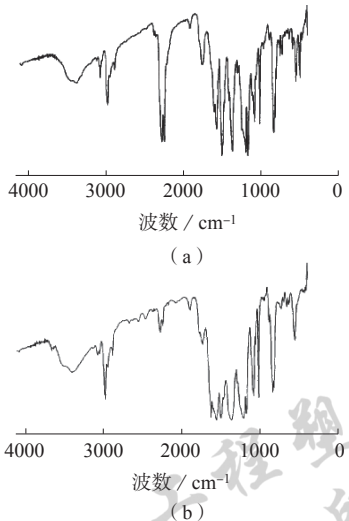


图 4 纯 BADCy 和 BADCy/PAN-SIPN 体系的 FTIR 谱图

表 1 BADCy 各基团的特征吸收峰值 ^[12-13] cm^{-1}									
苯环	醚键	聚氰酸酯	三嗪环	异氰酸酯	胺(基)氰	氰基	甲基	羟基	
830	1 120	1 369	1 565	1 696 1 457	2 210	2 270 2 235	2 960	3 400 ~ 3 600	

由图 4b 可见, 氰基吸收峰基本消失, 说明氰基已基本完全反应。三嗪环吸收峰大大加强, 并且变的尖锐, 表明氰基已完全转化为三嗪环。同时 $3\,400\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处羟基的吸收峰基本不变, 说明羟基在固化过程中依然存在。

比较纯 BADCy 和 BADCy/PAN-SIPN 的 FTIR 谱图可以看出, 两者特征吸收峰有较大差别, 这说明聚合物在固化过程中, 两种组分中 BADCy 基体发生了本体聚合, 在形成大分子网络的同时, 另一种组分 AN 也实现了本体聚合, 形成线性分子链, 所形成的线性分子链分散或交叉缠结在前一种大分子网络中, 两种基体之间既有简单的物理缠绕贯穿作用, 又发生了复杂的接枝和共聚现象。即 BADCy 分子独自形成网络体系的同时, AN 大分子也发生了自身

聚合现象, 形成线性分子, 线性分子水平分散或交叉缠结在 BADCy 大分子聚合物网络上, 形成固化聚合物的复合物。这一结论与图 3 所示的密度曲线图刚好相吻合: 即一种线性体系穿插于另一种网络体系的缝隙间, 导致固化聚合物体系的相对密度增大。更重要的是改善了半互穿聚合物体系的力学性能, 材料的冲击强度和弯曲强度都得到了较大提高。这与实验结果完全吻合。

2.4 DSC 分析

图 5 为纯 BADCy 和 BADCy/PAN-SIPN 体系的 DSC 谱图。

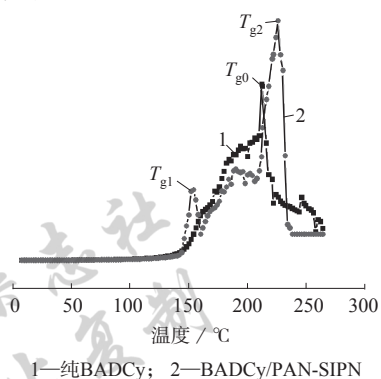


图 5 纯 BADCy 及 BADCy/PAN-SIPN 体系的 DSC 谱图

由图 5 可知, 改性后得到的 SIPN 耐热性能高于纯 BADCy 的耐热性能, 为了讨论性能得到优化的原因, 笔者从玻璃化转变温度 (T_g) 入手, 研究了 AN 含量对 BADCy/PAN-SIPN 体系 T_g 的影响, 如表 2 所示。

表 2 AN 含量对 BADCy/PAN-SIPN 体系 T_g 的影响					
AN 质量分数 / %	0	5	10	15	20
$T_g / ^\circ\text{C}$	214	218	222	226	216

结合表 2 和图 1 可以看出, 随着 AN 含量的增加, SIPN 体系的 T_g 逐渐升高, 力学性能也逐渐随之优化。在 AN 质量分数达到 15% 时 T_g 达到最大值。随着 AN 含量的继续增大, 体系内由于相分离的加剧, 出现相反转, “协同作用”减弱, 使得 SIPN 体系耐热性能和力学性能开始下降。

从图 5 可知, 单一网状 BADCy 基体的谱图上只有一个明显的峰, 即只有一个 T_g (T_{g0}), 说明这只是一种组分的聚合, 没有相分离。对于 SIPN 体系, 则出现了两个峰, 即该体系有两个 T_g (T_{g1} 和 T_{g2})。其中 T_{g2} 比纯 BADCy 高, T_{g1} 比纯 BADCy 低。这说明 SIPN 体系中有两相, 证明了两种组分之间既存在复杂的化学作用又存在简单的物理作用, 既有接枝或共聚, 又有简单的物理缠绕, 即存在“强迫包容”和

协同作用”。这种特殊的结合形式,不仅导致其韧性的增强,又保证了其耐热性的改善。在保持了原树脂的优异性能的基础上,改善了单一树脂的缺陷,使 SIPN 体系的 T_g 提高了 5.6%。

3 结论

(1) 当 AN 质量分数为 15% 时, BADCy/PAN - SIPN 体系的冲击强度和弯曲强度均出现最大值,与纯 BADCy 相比,冲击强度提高了 89.7%,弯曲强度提高了 56.4%,改性效果明显。

(2) 通过 FTIR 谱图和 DSC 曲线表明, SIPN 各基体组分之间既存在复杂的化学作用(发生了接枝或共聚),又存在简单的物理作用(存在缠绕或贯穿现象),存在“强迫包容”和“协同作用”。使得 BADCy 基体的力学性能和耐热性能得以提高, T_g 提高了 5.6%。用线性 PAN 分子改性 BADCy 得到的 SIPN 体系具有良好的工艺性和综合性能,它在室温下粘度小,贮存稳定性好,适用于树脂传递模塑工艺(RTM)成型复合材料。

参考文献

- [1] Stelian V, Angelica V, Stefan O. Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polysiloxane [J]. Eur Polym J, 2002, 38 (20): 829 - 832.
- [2] Byung K K, Kazunari R D, Kim K H, et al. Modification of water-borne polyurethane by forming latex interpenetrating polymer networks with acrylate rubber [J]. Colloid Polym Sci, 2002, 42 (280): 716 - 719.

- [3] 张留成,刘玉龙.互穿网络聚合物[M].北京:北京大学出版社,1990:1-15.
- [4] 郭宝春,邱清华,贾德明. IPN 技术在功能高分子中的应用 [J]. 功能材料, 2000, 31(1): 11 - 13.
- [5] 段景宽,江文斌,邵双喜,等.互穿网络聚合物研究及其应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(7): 40 - 44.
- [6] Fu R Q, Woo J J, Seo S J, et al. Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: Preparation and characterizations [J]. J Power Sources, 2008, 179 (2): 458 - 462.
- [7] 邓如生. 共混改性工程塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 5: 591 - 594.
- [8] 段景宽. 环氧树脂/丙烯酸酯互穿聚合物网络的制备及其纳米复合材料在电场下组装行为的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009: 65 - 72.
- [9] Patri M, Vaccari A, Alexandre M, et al. Sequential interpenetrating polymer network based on styrene butadiene rubber and polyalkyl methacrylates [J]. J Apply Polym Sci, 2007, 103 (2): 1 120 - 1 126.
- [10] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 16 - 22.
- [11] 张玉龙. 纳米复合材料手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 461 - 482.
- [12] Simi S, Dunji B, Tasi S. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing [J]. Prog Org Coat, 2008, 63 (1): 43 - 16.
- [13] Takao I, Tomohiro K, Masao T. Modification of cyanate ester resin by soluble polyimides [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88(1): 1 - 3.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF BADCy/PAN

Zhu Baolin, Wang Junlong

(Composite Material Institute, Weinan Teacher's College, Weinan 714000, China)

ABSTRACT Semi-interpenetrating polymer networks of cyanate ester resin/PAN (BADCy / PAN SIPN) polymer material were prepared by synchronous and asynchronous synthesis and several SIPN systems with different components were discussed. The results showed that the formation of BADCy/PAN - SIPN network system improved the mechanical properties and heat resistance of SIPN greatly. When the mass fraction of AN was 15%, the impact strength of SIPN was improved by 89.7%, flexural strength was improved by 56.4% and glass transition temperature was increased by 5.6%. Meanwhile, an optimal preparation conditions was proposed.

KEYWORDS BADCy, AN, synchronization/asynchronism synthesise, SIPN, modified

俄日车企联合开发车用塑料

日前,俄罗斯本土最大的汽车制造商伏尔加同日本汽车制造商日产公司签署了一份共同开发车用塑料的合作协议,伏尔加将为该材料的生产提供技术支持。

在没有设立新设备的情况下,伏尔加和日产汽车公司将在三年时间内实现车用塑料的标准生产,推动汽车生产的现代化程度,提高汽车生产效率。

而伏尔加旗下的拉达汽车、以及其合作伙伴日产以及法国汽车制造商雷诺旗下车型的生产都将需要大批汽车塑料配件。

2020 年,雷诺、日产和伏尔加组成的新联盟计划将他们在俄罗斯的汽车年产能提升至 188 万辆,其中雷诺日产品牌的汽车将占总量的一半,雷诺品牌汽车 44.5 万辆,日产品牌汽车 40.6 万辆。
(工程塑料网)