

PUR/EP/PPGDA 三元 IPN 的光电子能谱研究*

钟发春¹ 傅依备¹ 高学敏² 王晓川¹ 赵晓东¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

摘要 用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了以聚氨酯(PUR)为第一网络的 PUR/环氧树脂/聚-β丙二醇二丙烯酸酯互穿聚合物网络(PUR/EP/PPGDA IPN)弹性体的表面元素分布,并用氩离子刻蚀进行材料内部元素分析。结果表明,三元 IPN 弹性体中主要元素 C、O、N、Cl 在材料表面和内部分布明显不一致,这种差异表明形成 IPN 后,三种组分聚合物在材料的表面和内部的分布是不均匀的,这种不均匀性与三种聚合物的比例有关。

关键词 三元互穿聚合物网络 X 射线光电子能谱 离子刻蚀

互穿聚合物网络(IPN)是由两种或两种以上的聚合物网络相互贯穿或缠结所构成的一类化学共混网络合金体系,其中一种网络是在另一种网络直接存在下现场聚合或交联形成的,各网络之间存在物理贯穿而几乎无化学结合^[1]。自 1960 年 J. Millar 首次使用“聚合物互穿网络”这个名词以来,IPN 以其独特的拓扑结构和协同效应成为制备交联聚合物合金的重要手段,为制造特殊性能的聚合物材料开拓了崭新的途径。

三元 IPN 是指三个单元聚合物组分网络间相互贯穿和缠结所形成的交织网络聚合物。20 世纪 80 年代,Frish 和 Klempner^[2]首次报道了聚氨酯/环氧树脂/聚甲基丙烯酸正丁酯(PUR/EP/PnBMA)三元 IPN 合成,它以其更为复杂的拓扑结构引起人们的极大关注,三元 IPN 的研究也成为 IPN 发展的一个重要方向。但由于三元 IPN 的制备要考虑更多的影响因素,其结构更为复杂,目前,有关这方面的研究报道并不多见。为了进一步研究三元 IPN 弹性体中主要元素分布及组分聚合物的分布,笔者用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了 PUR/EP/聚-β丙二醇二丙烯酸酯(PPGDA)三元 IPN 弹性体表面的主要元素分布,并采用氩离子刻蚀,分析了三元 IPN 弹性体的内部元素分布。

1 实验部分

1.1 原材料

2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI):化学纯,大连染化厂;

聚四氢呋 (PTMG):数均分子量 1120,日本保土谷公司;

3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA):化学纯,苏州前进化工厂;

EP: R-140,环氧值 0.52,日本三井公司;

2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚:DMP-30,分析纯,上海试剂三厂;

过氧化苯甲酰(BPO):化学纯,北京试剂厂;

PPGDA:自制^[3]。

1.2 试样制备

先将 PTMG 和 TDI 制成由异氰酸酯封端的预聚物。按设计配比依次加入 PUR 预聚物、MOCA、PPGDA、BPO、EP 及 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚,快速混匀脱气,浇铸于聚酯模上,制成厚度小于 0.5 mm 的薄膜,室温固化 2 d,再在 60℃加热 4 h,80℃加热 4 h,100℃加热 2 h,120℃加热 2 h,然后室温放置 7 d,制得试样。

1.3 XPS 分析

用 NP-1 型 X 光电子能谱仪,以 MgKα 为激发源,在样品室真空度为 1.3×10^{-5} Pa、能量扫描宽度为 25 eV 的条件下对试样进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 IPN 的元素分析

在 IPN 的形成过程中,由于各组分分子量大小、分子极性和成网速度的差异,各基团乃至链段在形成 IPN 后的分布是不均匀的。

表 1 列出 IPN 中 C、O、N、Cl 元素在试样最表面(下标 S)和刻蚀后内部(下标 I)的相对丰度变化。

表 1 三元 IPN 表面和内部的元素丰度 %

PUR/EP/PPGDA	C _S	O _S	N _S	Cl _S	C _I	O _I	N _I	Cl _I
50/40/10	79.9	13.1	5.8	1.0	84.7	10.2	4.1	0.8
70/25/05	77.0	18.2	3.1	1.5	77.5	15.4	6.0	0.8
80/15/05	76.9	15.6	5.4	1.9	78.4	14.1	5.6	1.7

从表 1 可以看出,试样内部 C 元素的丰度比表面的丰度高,O 元素在表面的丰度比内部的丰度高,

* 国家自然科学基金资助项目(59479007)

收稿日期:2002-08-27

N 元素在表面和内部的丰度变化无明显规律, 而 Cl 元素在表面的丰度比在内部的丰度高。由于三组分中均含有大量的 C 元素和 O 元素, 而只有 PUR 中含有 N 元素和 Cl 元素。因此, 笔者对比三种纯组分中 C、O 等元素的理论丰度对三种组分在 IPN 表面和内部的分布作了进一步的分析。表 2 为纯组分聚合物中元素的理论丰度。

表 2 纯组分聚合物中元素的理论丰度				%
组分	C	O	N	Cl
PUR	78.4	16.2	4.3	1.2
EP	80.8	19.2		
PPGDA	73.2	26.2		

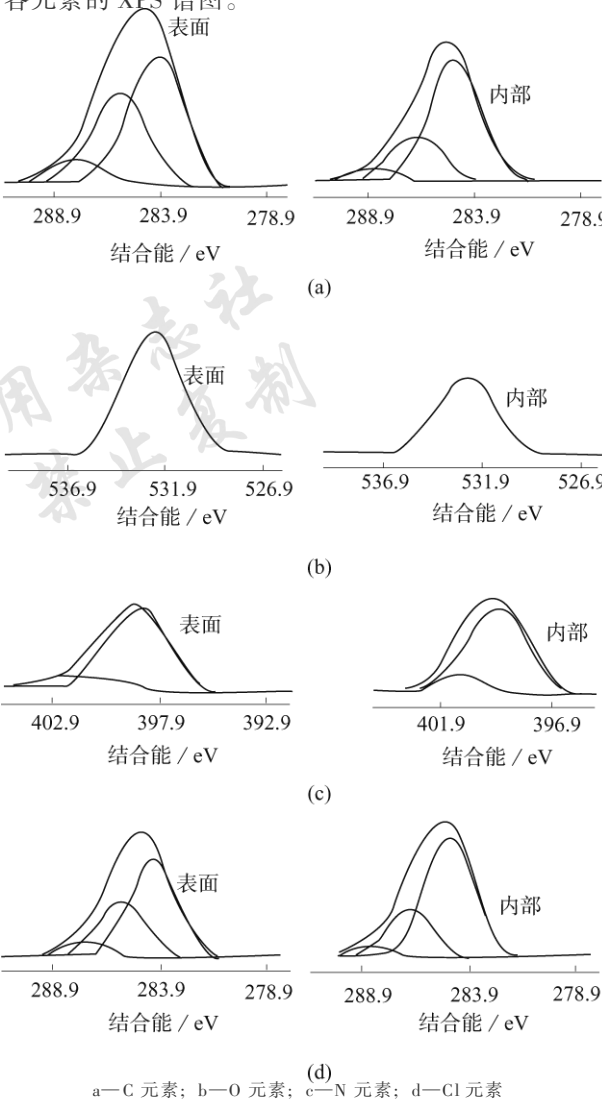
对比表 1 和表 2 数据, 可作如下分析: 由于 PUR 作为第一网络, 最先形成交联网络, 而 EP 和 PPGDA 成网较慢, EP 和 PPGDA 中的碳氧链段与 PUR 中的聚醚软段由于结构相似, 极性相近, 混溶性较好, 因而 EP 和 PPGDA 小分子易在 PUR 网络中溶胀、贯穿, 然后交联成网, 使 EP 和 PPGDA 被包容在 PUR 网络内部。由于 EP 对体系中 C 元素丰度贡献较大, 使体系内部的 C 元素丰度比表面的丰度大。同时, 由于 PUR 中硬段极性和氢键等相互作用更强, 而与 EP 和 PPGDA 作用力较弱, 因而使硬段在表面分布更多。由于 Cl 元素只存在于 PUR 硬段中, 体系中 Cl 元素在表面的丰度比在内部的丰度高。分析 O 元素的丰度分布, 则由于 PPGDA 中 O 元素的相对丰度比其它二组分的 O 元素丰度高, 同时, 由于 PPGDA 的溶解度参数与 PUR 的溶解度参数更为接近[$\delta_{PPGDA} = 19.49 \text{ (J/m}^3)^{1/2}$, $\delta_{PUR} = 18.55 \text{ (J/m}^3)^{1/2}$], 更易与 PUR 中的硬段形成氢键而使相互作用力增强, 使 PPGDA 也趋向于在表面分布更多, 因而使体系中 O 元素在表面的丰度比在内部的丰度高。

进一步分析表 1 发现, 配比不同的体系中各元素分布的差异程度各有不同。为了便于研究, 定义元素在表面和内部丰度之差的绝对值为 $|\Delta X|$, X 代表 C、O、N、Cl 元素, 结果如表 3。由表 3 可见, 对于 IPN, 不仅同一体系中存在着 $|\Delta X|$, 并且随条件改变, 同一元素在不同体系中的 $|\Delta X|$ 大小也有明显变化。

表 3 三元 IPN 表面和内部的元素丰度差绝对值					%
PUR/EP/PPGDA	$ \Delta C $	$ \Delta O $	$ \Delta N $	$ \Delta Cl $	
50/40/10	4.8	2.9	1.7	0.2	
70/25/5	0.5	2.8	2.9	0.7	
80/15/5	1.5	1.5	0.2	0.2	

2.2 IPN 的表面基团分析

为了进一步了解主要元素所形成的基团结构, 对 C_{1s} 、 O_{1s} 、 N_{1s} 、 Cl_{2s} 的 XPS 谱图进行了分峰处理, 并考虑 IPN 中 C、O、N、Cl 元素的峰结构复杂特性及差异, 分别列出其分峰曲线并由此得到了体系中各元素在不同化学环境下的结合能^[3,4]。图 1 为分峰后各元素的 XPS 谱图。



a—C 元素; b—O 元素; c—N 元素; d—Cl 元素
图 1 分峰后各元素的 XPS 谱图

首先, 观察 IPN 分峰后的特征峰位, 与聚醚型 PUR^[5]、聚丙烯酸酯及笔者所测的 EP 的 XPS 相比较, 二者峰位情况基本一致。这说明基团形成 IPN 后并没有经历明显的化学环境变化, IPN 中无新的化学键形成。

其次, 分析各元素的结合能, 并根据大小推测各基团的化学结构, 其中 O_{1s} 峰较单一, 可能是由于体系中存在大量醚键, 而羰基、酯基等相对很少, 因而

难以分辨出羰基、酯基中的 O_{1s}结构峰。表 4 为三元 IPN 中各元素的结合能和基团化学结构丰度。

表 4 三元 IPN 中各元素的结合能和基团化学结构丰度

元素	结合能 /eV	化学结构	元素	结合能 /eV	化学结构
C _{1s}	284.41	Ph [*] CH ₂ Ph	N _{1s}	399.35	[*] O NH C [*] O O
C _{1s}	286.10	[*] CH ₂ O [*] CH ₂	N _{1s}	402.15	[*] NH C
C _{1s}	288.06	O C [*]	Cl _{1s}	199.02 201.18	O C Ph [*] Cl
O _{1s}	532.66	[*] O CH ₂ [*] O CH ₂ NH C O			

3 结论

(1) 在 PUR /EP/PPGDA 三元 IPN 弹性体中,主要元素 C、O、N、Cl 在 IPN 的表面和内部的分布是不均匀的,这种不均匀性与三种聚合物的比例有关。

STUDY ON PUR/EP/PPGDA TERNARY IPN BY XPS

Zhong Fachun¹, Fu Yibei¹, Gao Xuemin², Wang Xiaochuan¹, Zhao Xiaodong¹

(1. Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China;

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT The distribution of C, O, N, Cl elements in ternary polyurethane/epoxy/poly-β-propylene glycol diacrylate (PUR/EP/PPGDA) IPNs' surface was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy and the internality was analyzed with argon ion etching. The result demonstrated that the distribution of elements in IPNs' surface and internality was non-homegeneous and varied with composition.

KEYWORDS ternary IPN, X-ray photoelectron spectroscopy, ion etching

可降解塑料应用前景广阔

据统计,近年来中国包装用塑料已超过 400 万 t,其中难以回收利用的一次性塑料包装约占 30%,每年产生的塑料包装废弃物约 120 万 t,塑料地膜 40 多万 t。由于塑料地膜较薄,用后破碎在农田中并夹杂了大量的沙土,很难回收利用;难以回收利用的一次性塑料日用杂品及不宜回收利用的医疗用品约 40 万 t。

综合以上各项一次性塑料废弃物达 200 万 t 左右,引起了全社会的极大关注和强烈反响。针对一次性饭盒和塑料包装,国家和各部门颁布了有关规章和法令。北京、广州、武汉、杭州、长春、大连等 10 多个城市出台禁用或限用发泡聚苯乙烯(PS-E)餐具、超薄塑料袋的法令后,实行“源头控制、回收利用、逐步禁止、鼓励替代”的原则。可降解塑料的普及应用已是众望所归。

可降解塑料既具有传统塑料的功能和特性,又可在土壤和水中的微生物作用下,或通过阳光中紫外线的作用,在自然环境中分裂降解和还原,最终以无毒形式重新进入生态环境中,回归大自然。可降解塑料一般分为生物降解塑料、光

表明由于存在化学结构的差异和交联速率的不同,使得组成 IPN 的聚合物在 IPN 的表面和内部的分布也是不均匀的。

(2) 从 C、O、N、Cl 元素的 1s 结合能可以初步确定相应的基团化学结构与纯组分聚合物中的特征基团一致,从另一方面也验证了在 IPN 的组成网络之间没有明显的化学键连接。

参考文献

1 Sperling L H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York: N. Y. Plenum Press, 1981 .
2 Frisch K C, Klemptner D, Frisch H L. Recent advances in interpenetrating polymer networks. Polym Eng Sci, 1982, 22(17) : 1143
3 钟发春,傅依备,高学敏. 三元互穿聚合物网络弹性体的合成与性能. 热固性树脂,2001, 16(3) : 9
4 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京: 高等教育出版社, 1995 .
5 戴杰,高学敏,蒋国基. 紫外光可固化丙烯酸酯改性聚氨酯(PU-RA) 的 ESCA 及 SEM 分析. 高分子学报,1991(5) : 609

降解塑料和生物/光降解塑料。

可降解塑料作为高科技产品和环保产品正成为当今世界瞩目的研究开发热点,而其中生物降解塑料能保持塑料特性,即使用中的稳定性、各种应用性、易处理以及经济性;在降解方面利用生物系统使塑料分子链的主要成分发生断裂,其在塑料材料领域中有着广阔的前景。(中化)

车用塑料消费有所上升

随着汽车向家庭化、舒适化的方向发展,汽车用塑料也从最初单纯用于制造电器绝缘件和转向盘等零件的热固型树脂等少数几个品种迅速增加到内饰件用 PVC、车顶棚用 PUR、车身覆盖件用 PC、燃油箱用 PP 等几十种。

这其中热塑性塑料占很高的比例。而 PP 用量占热塑性塑料的 42%,它被广泛用于保险杠、油箱等车体内外部件,并且因为今后要扩大它在车内部件中的应用,所以其用量会以每年 8% 的速度增加;PVC 需求次之,占 18. 6%,今后可保持 4% 的年增长率;PE 已呈现出强劲增长势头,主要是 HDPE 在燃油箱和 LLDPE、LDPE 在电线电缆方面用量的增加。(中化)