应用化学 4(3)，22—25 (1987)
Chinese Journal of Applied Chemistry

预聚法丁腈羟聚氨酯/聚丙烯酸甲酯互穿网络聚合物的研究**

姜声紫* 刘艳秋*** 张东华
（中国科学院长春应用化学研究所）

摘 要 采用同步法合成了预聚法丁腈羟聚氨酯/聚丙烯酸甲酯类互穿网络聚合物，研究了不同 NCO 基含量，不同组份比对聚合物抗张强度、剪切强度的影响，还以热失重方法对该体系的耐热性作了探讨。结果指出，聚合物的机械性能和耐热性皆比单一组成聚合物高，而且在组份比（PU/PMA）= 8/2时机械性能有最大值，其协同效应显著。

互穿网络高聚物（IPN）是目前在高分子改性方面比较引人注目的新型高分子化合物。本文研究的IPN是采用同步法合成的，其中一个网络是预聚法合成的丁腈羟聚氨酯（PU），另一个网络是交联的聚丙烯酸甲酯（PMA），文中讨论了IPN中PU的不同NCO 基含量，不同PU/PMA比对固化过程及IPN物理性能的影响。

实 验 部 分

（一）原料试剂 列于表 1 。

表 1 原料试剂

代 号	名 称	规 格	备 注
HTBN	端羟基丁二烯-丙烯腈共聚物	羟值：$4.49\times10^{-4}N/g$	本 所 合 成
MA	丙烯酸甲酯	化 学 纯	上海试剂一厂
TDI	2,4-甲苯二异氰酸酯	实验试剂	上海试剂一厂
Isonol	NN-二（2-羟丙基）苯胺	实验试剂	本 所 合 成
DB	二乙烯基苯	化 学 纯	上海试剂一厂
BPO	过氧化苯甲酰	化 学 纯	北京化工厂
T-120	二月桂酸二丁基锡	化 学 纯	北京化工三厂
	苯甲酰氯	实验试剂	
	甲苯	化 学 纯	天津试剂二厂

** 中国科学院科学基金资助课题
*** 长春化工二厂

（二）PU/PMA体系IPN的同步合成

1．PU预聚物的合成 在三口瓶中按计算量加入HTBN和TDI，减压除水蒸气之后滴加少量苯甲酰氯，在80℃反应2小时即得PU预聚物。用二丁基胺-盐酸法分析NCO的含量。

2．PMA预聚物的合成 在反应管中称入MA，加入BPO（MA重量的0.8%）和DB。抽空充氮，反复三次后封管，于45℃反应2小时，即得PMA预聚物。

3．同步法合成PU/PMA系IPN 按计算量称取PU预聚物，链延伸剂Isonol，TDI，T-120和PMA预聚物，混匀，脱泡，通氮，在密闭反应器中经45℃ 8小时，60℃ 3小时之后升温至80℃，再固化48小时。

（三）测试方法

用日本今中机械工业公司JSR型固化仪，测得到IPN在某一温度的固化曲线。抗张强度：使CB-1000型电子拉力机测定。抗剪强度的测定：用2 × 6 cm^3的碳钢片，在试片一端2.0cm处涂胶，两片对接固定，固化，用WPM型拉力机测定强度。凝胶含量系将IPN碎块用苯萃取24小时后，按凝胶重量对IPN样品重量的百分比计算。

结 果 与 讨 论

图1为含不同量NCO基的PU预聚物，在固化过程中应力与时间的关系。表明随NCO含量的增加，应力依次增大，固化速度加快。这是由于游离的NCO基含量越多，PU固化中硬链段增多的缘故。

图2是NCO基含量为11%的PU预聚物与PMA，以不同组份比形成IPN时的固化曲线。从图中可以看出，对NCO基含量一定的PU预聚物形成的IPN，PU/PMA比值越大，IPN的应力越大，而且从图1与图2的比较中看出，PU固化物的应力明显地比IPN高。这可能是由于PMA中的甲酯基明显地破坏PU中的氢键所致。

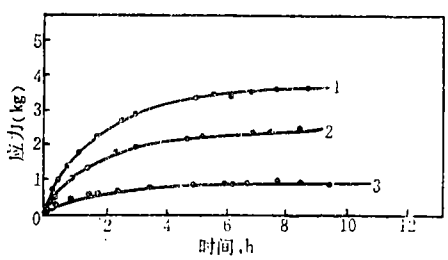


图1 不同NCO基含量的PU应力与时间关系

NCO基含量，1——10%，2——9%；3——8%

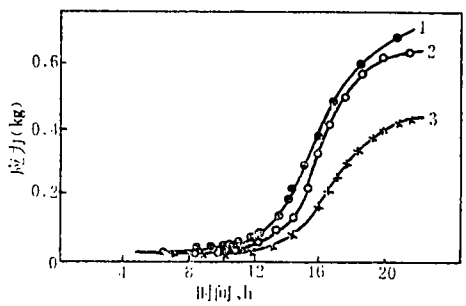


图2 合成NCO基含量为11%的IPN时，应力与时间的关系

PU/PMA：1——9/1，2——8/2，3——7/3

图3表示不同NCO基含量和不同组份比的IPN和PU的抗张强度。对于同一组份比的IPN，预聚物中的NCO基含量越高抗张强度越大。表明在IPN中，分子间氢键增加，弹性体的强度增高。当NCO基含量一定时，不同组份比中，以PU/PMA = 8/2时的抗张强度为最大，高于单一PU固化物的抗张强度。由此看出IPN的某些性能并不是其组成聚合物性质的简单加合，而是产生协同效应的结果。

如图4所示，对于组份比相同的IPN，随着PU预聚物中NCO基含量的增大，剪切强度

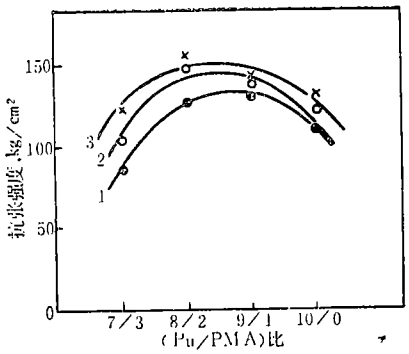


图 3 IPN中不同组份比对抗张强度的影响
PU中NCO基含量：1——9%，2——10%，3——11%

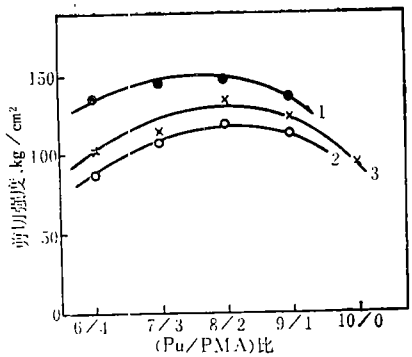


图 4 不同组份比的IPN对剪切强度的影响
NCO基含量：1——11%，2——10%，3——9%

也增高，而当预聚物的NCO基含量一定时，IPN的组份比为8/2时的剪切强度最高，与抗张强度的变化规律相同，并且IPN的剪切强度优于PU固化物。

从表 2 凝胶含量数据看出，NCO基含量越多，凝胶含量越高。当 NCO 基含量为11%，组份比为 8/2 时有凝胶含量的最大值，这与抗张强度和剪切强度在组份比 8/2 有最大值的结果一致，是由于互穿网络的协同效应结果。

从图 5 热失重热谱可以看出，由于互穿网络与缠结，IPN 的分解温度比 PU、PMA 有所提高。

表 2 IPN的凝胶含量

凝胶含量(%) / PU预聚物中的NCO基含量(%) / IPN组份比(PU/PMA)	9	10	11
7/3	—	—	77.1
8/2	76.6	88.9	95.8
9/1	—	—	69.1

结　　论

1. 所合成的PU/PMA体系IPN的固化曲线表明形成 IPN 的应力明显小于单一PU预聚物固化反应的应力。随着IPN 中 PU 预聚物NCO含量的增多，合成IPN 的反应速度越大，应力增大。

2. 预聚法PU/PMA体系IPN的凝胶含量随着 PU 预聚物中 NCO 含量的增多而增加，是由于PU与 PMA 网络之间缠结加强。

3. PU/PMA体系IPN，网络之间存在互穿。这一结构上的特点使 IPN 的抗张强度，剪切强度及耐热性一般高于单一组份聚合物。

在组份比 8/2的 IPN，抗张强度，剪切强度，凝胶含量都有一个最大值，其协同效应较显著。

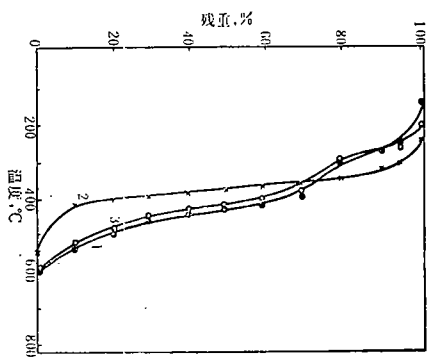


图 5 IPN及其组成聚合物PU、PMA热失重曲线
1 ——IPN (PU:PMA = 7.3)，2 ——PMA，
3 ——PU

参 考 文 献

〔1〕 失田诚规，永田伸夫，プラスチックス，30(41)，16(1979)。

〔2〕李滨耀，张东华，彭新生，钱保功，高分子通讯，（3），202(1983)。
〔3〕J.R. Miller *J.Chem.Soc.*, 263, 1311(1960).
〔4〕H.L, Frisch, D.Klempner, K.C. Frisch *J.Polym.Sci.*, Part A-2 ,8, 921(1970).
〔5〕L.H, Sperling, D.W. Friedman *J.Polym. Sci.*, Part A-2, 7, 425(1969).
〔6〕中村忠夫，プラスチックス，27(1)，50(1976)。

（收稿：1986年3月1日；修改稿：1986年10月30日）

STUDY ON INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS FROM POLYURETHANE OF HTBN PREPOLYMER AND POLY (METHYL ACRYLATE)

Jiang Shengzi*, Liu Yanqiu and Zhang Donghua
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

An IPN from polyurethane of hydroxy terminated poly (butadiene-acrylonitrile) (HTBN) prepolymer and poly(methyl acrylate) was synthesized by simultaneous crosslinking polymerization. The relationship between the mechanical properties of IPNs and the ratio of components and NCO contents in polyurethane networks has been studied through the measurement of tensile strength, shear strength and TG analyses.

The results showed that the IPN has better mechanical and thermal properties than the homopolymers from corresponding monomers. When PU/PMA = 8/2, the mechanical property of IPNs showed a maximum value due to the synergy effect.

研究生论文摘要

高钙黑钨精矿中钙对钨浸取的影响及湿法处理新方法的研究

龚建平　（中国科学院化工冶金研究所）

本文对我国华南地区高钙黑钨精矿中钨矿物杂质的赋存状态及特征进行了考察。大部分钨矿物连生于黑钨矿中，细颗粒白钨矿在黑钨矿内形成连晶体。

用苛性碱浸取时，钨的侵出随率黑钨精矿中钨含量的增加而明显下降。实验表明，不同的钨化合物浸取的影响和行为不同，以磷酸盐和氟化物存在的钙对钨浸出率无影响；以硅酸盐，碳酸盐和硫酸盐存在的钙会降低钨浸出率。以钨酸钙形态存在的白钨矿在一般苛性碱浸取条件下是难溶解的，会影响钨的总浸出率。从热力学分析，Eh-pH 图和相对溶解度等方面对结果进行了讨论。

提出了湿法处理高钙黑钨矿的新方法，即在苛性碱溶液浸取的同时，添加少量的可溶性磷酸盐以促使白钨矿溶解。实验表明，此法在不改变现有黑钨精矿常压苛性碱浸取工艺条件下，可使浸出率由85%左右提高到98%。

导师：柯家骏