

## 不同软段结构聚氨酯-酰亚胺嵌段共聚物的合成 及热性能研究\*

刘 瑾<sup>1,2</sup> 马德柱<sup>1</sup> 陈晓明<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026) (<sup>2</sup> 安徽建筑工业学院 合肥 230022)

**摘 要** 用二步法合成了不同软段(PPO, PEG, PEPA)聚氨酯-酰亚胺(PUI)嵌段共聚物, FTIR 光谱表征了所有合成 PUI 分子主链均含有酰亚胺链段, 并研究了 PUI 嵌段共聚物的热性能受软段类型及长度的影响. DSC 研究表明聚酯型 PUI 的软硬段之间的相容性比聚醚型 PUI 好, 随相同软段分子量的增加, PUI 体系的软硬段相容性变差, 并显示了相分离的特征; 热失重(TGA)研究得出不同软段的 PUI 样品的热稳定性大小顺序为: PEPA-PUI > PEG-PUI > PPO-PUI; 动态力学(DMTA)研究给出了所合成的 PUI 样品在 50 ~ 200℃ 范围内均出现了较长的模量平台显示出有较好的耐热性, 且随硬段含量的升高其储能模量不断增强.

**关键词** 聚氨酯-酰亚胺, 合成, 软硬段结构, 热性能

热塑性聚氨酯(TPU)具有良好的物理、机械性能, 已广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工、纺织等部门. 在材料工业中占有相当地位<sup>[1]</sup>. 但热塑性聚氨酯的耐热性较差, 使用温度不超过 80 ~ 100℃, 另外由于主链上含有易水解的氨基甲酸酯基团, 耐水性较差, 尤其在碱性条件下更甚. 这在一定程度上限制了 TPU 材料在工程技术领域的应用. 聚酰亚胺是一类主链上含有酰亚胺环的聚合物, 由于其具有突出的综合性能已在薄膜绝缘材料、耐高温涂料、先进的航天航空复合材料、防弹、防水织物纤维、耐高温泡沫、塑料、高温结构胶及光电材料等领域有十分重要的应用, 但是在经过 40 年之后仍未成为一个更大的品种的主要原因是成本太高<sup>[2]</sup>. 同时聚酰亚胺的刚性及不溶不熔性也决定了其在制备加工工艺上存在很多难题. 让这两类重要的聚合物相互改性, 制备出一种新型的高分子材料品种, 早已引起高分子科学工作者们的重视.

早在 100 多年前就已发现了酸酐与异氰酸酯反应生成酰亚胺<sup>[3]</sup>, 70 年代初 Farrissey 等首先利用小分子二异氰酸酯和二酸酐反应制备出了一种聚酰亚胺的发泡材料<sup>[4]</sup>. 80 年代中期, Shinde 和 Ghatge 开始利用异氰酸酯和酸酐的快速反应, 首次将酰亚胺杂环结构引入了线型聚氨酯主链上<sup>[5]</sup>. 随后我国程海涛<sup>[6]</sup>等开始了聚(氨酯-酰亚

胺)嵌段共聚物的合成及性能的研究工作, 特别是最近, 含酰亚胺基团的嵌段共聚物在微电子、特种涂料、液晶及气体分离膜等领域发现有很重要的应用<sup>[7~12]</sup>, 因而得到了广泛的重视. 然而, 系统研究不同软段结构 PUI 的合成及热性能的工作不多, 影响了人们对 PUI 嵌段共聚物的全面认识和应用.

为了进一步研究不同软段结构对聚氨酯酰亚胺材料热性能及力学性能的影响, 本文用二步法合成了不同软段 PUI 嵌段共聚物, 得到了一种具有较高耐热性且不失原有热塑性弹性体特征的新型高分子材料, 并研究了不同软段结构对 PUI 热性能的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料

聚环氧丙烷二醇(PPO) ( $M_n = 2300$ ), 由南京塑料厂提供. 聚环氧乙烷二醇(PEG) ( $M_n = 2200$ ,  $M_n = 1031$ ) 由上海试剂厂购置; 聚己二酸乙二醇丙二醇酯(PEPA) ( $M_n = 2000$ ,  $M_n = 1300$ ) 由燕台合成革厂提供; 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI) 由德国拜耳公司购置; 均苯四甲酸酐(PMDA), 化学纯, 上海试剂一厂试剂, 用前经真空升华处理; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) 用前经 0.4 nm 分子筛干燥 24 h 后蒸馏提纯.

## 1.2 仪器

红外光谱分析在 WQF-300 型(北京瑞利光学仪器厂生产,扫描范围  $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , 32 次扫描,分辨率  $1 \text{ cm}^{-1}$ )上进行,所有 PUI 样品均为 KBr 晶片上涂膜除溶剂后测试.

热分析在 Perkin-Elmer Pyris1 DSC 仪上进行,样品用量 10 mg 高纯 He 气保护,温度和热焓用纯 In 校正,先加热样品至  $200^\circ\text{C}$  恒温 3 min 后,以  $100 \text{ K/min}$  迅速淬火至  $-100^\circ\text{C}$ . 第二次扫描来测试样品的  $T_g$ , 硬段聚集构成物理交联的玻璃态温度的测定为先加热样品至  $200^\circ\text{C}$  恒温 3 min 后以  $100 \text{ K/min}$  迅速淬火至  $-50^\circ\text{C}$ ,以消除热历史,后取出在室温放置 5 h 后,再进行扫描来测试样品的  $T_{gh}$ .

热失重在 Smarzer TG 仪上进行,在  $\text{N}_2$   $100 \text{ mL/min}$  保护下以  $10 \text{ K/min}$  的加热速率从室温升至  $800^\circ\text{C}$  左右考察聚合物的热失重情况.

动态力学性能在 Rheometric Scientific 公司的 DMTA IV 型动态粘弹谱仪上进行,采用单悬臂梁工作方式,扫描程序为试样通液氮淬冷至  $-80^\circ\text{C}$ ,停留 2 min,升温至  $200^\circ\text{C}$  (升温速率  $5 \text{ K/min}$ ),共振频率  $1 \text{ Hz}$ .

样品的特性粘数分析在乌氏粘度计,DMF 为

溶剂  $30^\circ\text{C}$  恒温下测试见表 1.

## 1.3 PUI 样品的合成

PUI 嵌段共聚物按二步法工艺路线合成见图 1. 首先将羟基封端的软段(PEG、PPO、PEPA)在  $20 \text{ Pa}$  真空度  $105^\circ\text{C}$  下加热脱气 1.5 h,然后冷却至  $70^\circ\text{C}$ ,按  $\text{NCO}/\text{OH} = 2/1$  摩尔比加入 MDI,并在  $70^\circ\text{C}$  下反应 1 h 后加入 DMF,继续在搅拌下反应 2 h 后得固含量为 40% 的 NCO 封端的预聚体,其次将 50% PMDA 的 DMF 溶液及上述合成的 40% 的预聚体按  $\text{NCO}:\text{PMDA} = 2:1$  进行混合,在氮气保护下经强力搅拌使混合体系充分混合,同时让该体系移至冰-水浴中反应 8 h 得聚氨酯酰亚胺聚合物的前驱体,随后在真空下脱除部分 DMF 溶剂后,将该体系倾入聚四氟乙烯模板中在  $120^\circ\text{C}$  下烘干 24 h,同时用红外光谱进行跟踪监控,最后获得黄色多孔的聚氨酯酰亚胺嵌段共聚物样品.为了进一步研究的目的,将合成的 PUI 样品重新溶解在 DMF 中,并浇注在聚四氟乙烯模中,让其在  $70^\circ\text{C}$  下缓慢挥发 24 h 之后所得膜在  $80^\circ\text{C}$  减压下抽气 2 周后,再经  $110^\circ\text{C}$  后处理 10 h 得均匀的薄膜样品.

根据反应式 1 所合成的 PUI 样品的特性粘数在  $0.25 \sim 0.52 \text{ dL/g}$  (见下表 1).

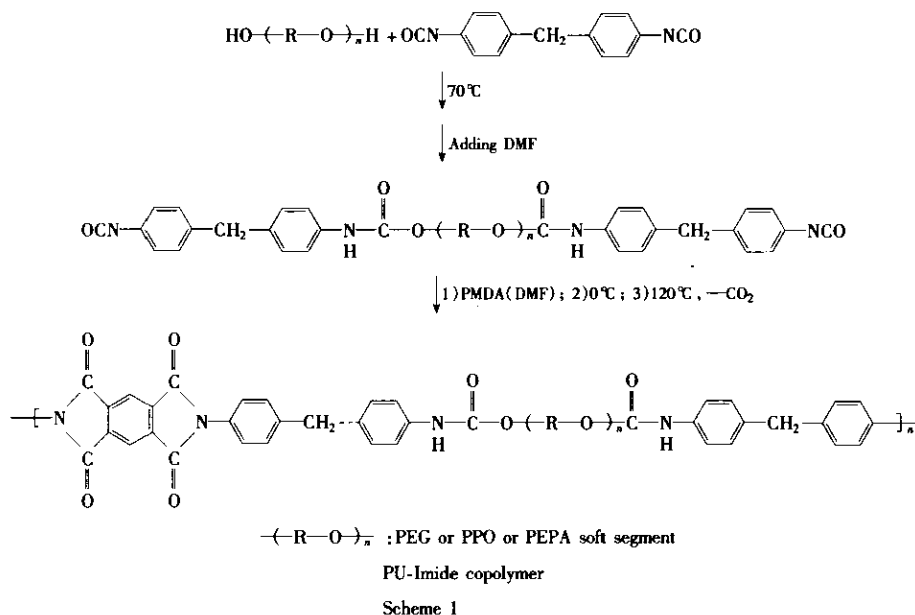


Table 1 The inherent viscosity's for PUI samples

| Samples                           | PEG2200PUI | PEG1031PUI | PPO2300PUI | PEPA1300PUI | PEPA2000PUI |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| $\eta_{\text{inh}} (\text{dL/g})$ | 0.52       | 0.51       | 0.51       | 0.33        | 0.25        |

2 结果及讨论

2.1 PUI 的 FTIR 研究

不同软段的 PUI 样品的 FTIR 测试结果见图 1 所示,一般来说芳香族酰亚胺键的存在可以用 1780、1720  $\text{cm}^{-1}$  (亚胺-I), 1380 ~ 1370  $\text{cm}^{-1}$  (亚胺-II), 1120  $\text{cm}^{-1}$  (亚胺-III) 和 720  $\text{cm}^{-1}$  (亚胺-IV) 处的吸收峰来表征. 亚胺-I 是弱耦合的环上二碳基的对称和不对称伸缩振动, 亚胺-II、III、IV 分别对应于亚胺环结构的轴向、横向、面向处的振动<sup>[13]</sup>.

从 FTIR 结果可见所合成的 PUI 样品均出现了酰亚胺键的特征谱带, 其中最为明显的为 1780  $\text{cm}^{-1}$  及 725  $\text{cm}^{-1}$  这两个典型特征吸收的存在证明了所合成的样品具有酰亚胺结构, 同时 2270  $\text{cm}^{-1}$  处—NCO 吸收谱带完全消失, 表明了聚合物中不存在游离的—NCO 基团.

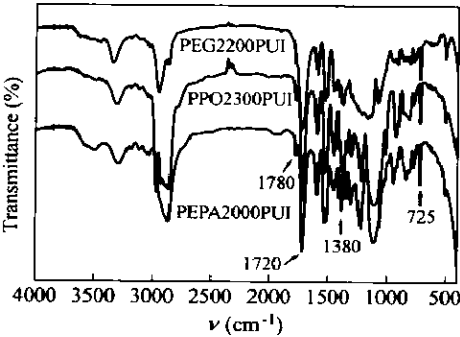


Fig. 1 FTIR spectra of all samples of PUI

2.2 PUI 聚合物的热性能研究

不同软段的 PUI 的 DSC 测试结果见图 2、图 3、图 4 及表 2, 从结果中可以看出软段分子量相近的不同软段的 PUI 的软段玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 是不相同的, 聚酯基 PUI 的软段转变温度要明显高于聚醚基的 PUI, 相同软段类型 (PEG) 随软段长度的增加  $T_g$  有明显的下降, 这是由于链长加大, 链柔性增大, 链中束缚点之间的分子链变长, 软段的微布朗运动可以在更低的温度下进行, 导致  $T_g$  变小, 对不同软段但软段长度相近的 PUI 来说, 其硬段结构基本相同, 但硬链段较短, 很难形成较长的链段聚集, 但因其硬段间氢键作用很强, 很容易形成硬段富集相, 该硬段聚集成物理交联的玻璃态, 因而在加热时热转变作用很小, 很难观测, 为其在进行 DSC 测试时采用先将热历史都消除后, 放置相同的一段时间, 再进行测试, 见图 3 和图 4, 看到了该硬段聚集成物理交联的

玻璃态温度 ( $T_{gh}$ ) 如表 2 所示. 结果可见聚酯基 PUI 的  $T_{gh}$  与相应软段长度的聚醚基 PUI 相比要降低 45  $^{\circ}\text{C}$ . 这说明了聚酯 PUI 的硬段与软段之间有很好的相容性, 可理解为硬链段中氨基甲酸酯中的酰胺 N—H 较易与软段中的酯羰形成氢键导致的. 此外, 对相同软段不同软段长度的聚酯或聚醚 PUI 都显示了软段分子量的增长其硬段的  $T_{gh}$  变大, 这里我们可以得出 PUI 体系随软段体系长度变大而使软硬段相容性变差, 显示了相分离的特征, 对 PPO-PUI 甚至出现了明显的硬段结晶的熔融峰, 这说明了 PPO-PUI 体系中存在明显的硬段相畴, 表明其软硬段更加趋于相分离.

Table 2 Thermo-physical properties of PUI samples

| Samples      | Soft segment<br>cont( % ) | $T_g (^{\circ}\text{C})$ |                    |
|--------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|
|              |                           | $T_{gs}$                 | $T_{gh}$           |
| PEG1031-PUI  | 58.9                      | -42.0                    | 185.2              |
| PEG2200-PUI  | 75.4                      | -50.5                    | 195.1              |
| PPO2300-PUI  | 76.8                      | -59.6                    | 222.1 ( $T_{mh}$ ) |
| PEPA1300-PUI | 65.0                      | -33.8                    | 140.7              |
| PEPA2000-PUI | 73.6                      | -37.9                    | 150.9              |

$T_{gs}$ : The temperature of soft segment glass transition of PUI;  
 $T_{gh}$ : The temperature of hard segment rich phase glass transition of PUI;  
 $T_{mh}$ : The temperature of hard segment crystal fusion of PUI

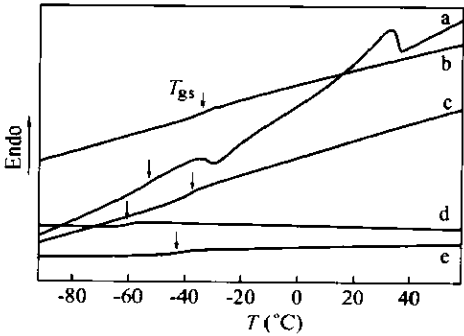


Fig. 2 The DSC scan plots for PUI samples with different soft segment  
a) PEG2200-PUI; b) PEPA1300-PUI; c) PEPA2000-PUI; d) PPO2300-PUI; e) PEG1031-PUI

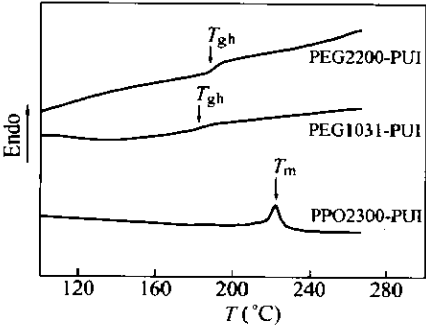


Fig. 3 DSC scan plots for PUI samples with polyether soft segment

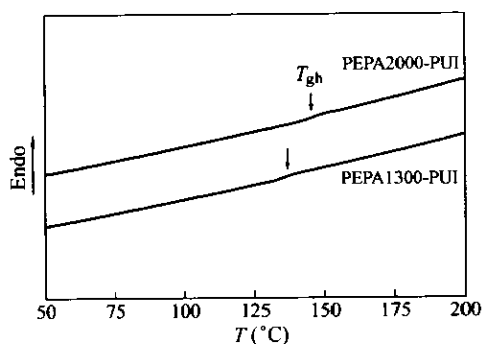


Fig. 4 DSC scan plots for PUI samples with PEPA soft segment

### 2.3 热失重研究

图5为不同软段PUI嵌段共聚物样品的TG曲线,表3为热分解过程的代表性温度.从图5中我们可以看出软段长度相近的不同类型软段的PUI样品虽然聚酰亚胺链段的引入量也相近,但其失重10%的温度 $T_{10\%}$ ,失重速率最大的温度( $T_{\max}$ )、第二分解失重台阶出现的温度 $T_{d(2)}$ ,都有

Table 3 The thermal TG data for different soft segment PUI samples

| Samples   | Soft segment<br>cont (%) | $T_{10\%}$ (°C) | $T_{\max}$ (°C) | $T_{d(2)}$ (°C) |
|-----------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| PPO-PUI   | 76.8                     | 296.7           | 371.52          | 535.66          |
| PEG2-PUI  | 75.4                     | 307.5           | 382.29          | 585.46          |
| PEPA2-PUI | 73.6                     | 315.8           | 408.32          | 596.45          |

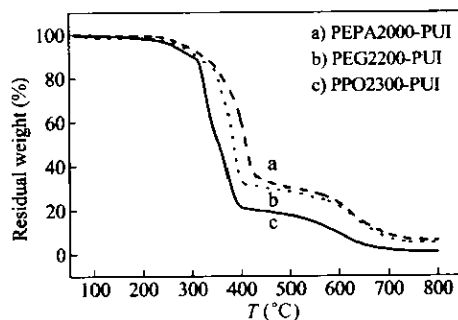


Fig. 5 The thermogravimetric analysis plots of PUI samples with different soft segment

变化,可以看出其稳定性为 PPO-PUI < PEG-PUI < PEPA-PUI,这只能与软段的热稳定性有很大的关系,这里 PEPA 的内聚能密度及硬段与软段间的相互作用均要比 PEG 大而 PPO 的皆为最小,同时链的规整性也是 PEPA > PEG > PPO,两者都会导致在相同硬段时的稳定性为 PEPA-PUI > PEG-PUI > PPO-PUI.

### 2.4 DMTA 分析

软段分子量在 2000 左右的不同类型软段的 PUI 样品的 DMTA 分析结果见图 6 (a), (b), (c), 可以得出虽然引入的聚酰亚胺链段的含量不高,

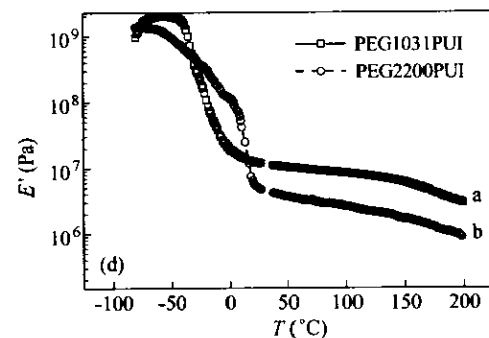
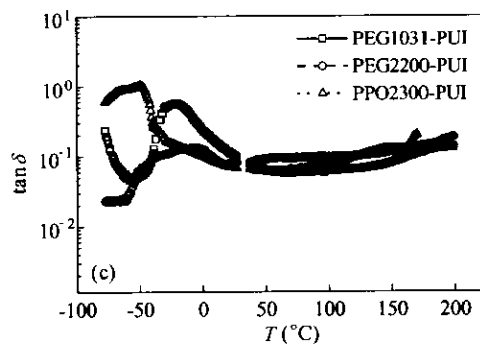
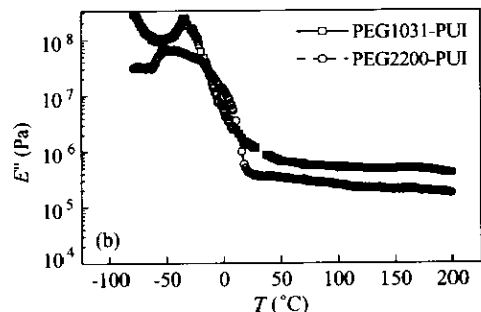
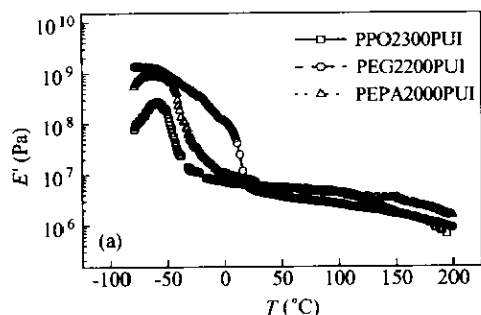


Fig. 6 The dynamic mechanical thermal analysis plots for PUI samples with different soft segments(a),(b),(c) and (d)

但从储能模量随温度的变化来看均出现了明显的从0℃到200℃的平台区,反映了PUI的储能模量随温度升高而出现缓慢的下降,这一结果说明了PUI具有较好的耐热性,图6(a)也清楚地给出聚酯型PUI的整体储能模量明显高于两种不同聚醚型PUI.在比较了不同软段长度PUI样品的DMTA曲线图(b)后,可得这三种样品的 $\tan\delta$ 随温度的变化情况,它们的低温损耗角正切峰位置分别为-23℃(PEG1031)、-36℃(PEG2200)和-49℃(PPO2300),分别对应于各自的软段微区的玻璃化转变温度 $T_g$ ,这一结果与DSC实验结果大小顺序是一致的.但从图6(c) $E''$ 的损耗峰的宽窄上我们可看出PEG(1031)-PUI样品的软段主损耗峰要比PEG(2200)-PUI样品窄的多,这说明PEG(1031)-PUI的软段相分子量较小,同时受硬段相的作用较大,软段的松弛运动比较单一,而对PEG软段分子量为2200的PUI来说软段的分子链较

长,柔韧性较好,松弛运动形式比较丰富、多样,同时值得注意的是,图2 DSC测试显示PEG2200PUI软段玻璃化转变发生之后随温度的升高紧跟出现了软段的冷结晶过程,随后发生了软段结晶的熔融,在软段结晶熔融过程中,势必会进一步提高软链段的松弛程度,必然会使PEG2200软段更加容易进行各种松弛运动,必会导致 $E'$ 及 $\tan\delta$ 峰的展宽,而对PEG软段分子量为1031的PUI来说没有这一松弛过程,所以损耗峰相对较窄.余学海,陈江宁<sup>[14]</sup>等也有过类似的研究.图6(d)比较了不同硬段含量的以PEG为软段PUI嵌段共聚物的 $E'$ 随温度的变化关系,DMTA试验结果给出了高温段储能模量平台 $E'(PEG1031PUI) > E'(PEG2200PUI)$ ,这一结果说明了提高硬段含量PUI的储能模量会有进一步的提高的结果.因此,可以得出通过改变软段的类型及长短来控制 and 改善PUI嵌段共聚物的热性能.

## REFERENCES

- 1 Li Shaoxiong(李绍雄), Zhu Lüming(朱吕民). Polyurethane Resin (聚氨酯树脂). Nanjing(南京): Jiangsu Science & Technology Press(江苏科学技术出版社), 1992
- 2 Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). Polyimide Based New Materials (聚酰亚胺新型材料). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998
- 3 Wurt A. Ann, 1854, 42(3): 54
- 4 William J, Farrissey J R, James S Rose, Peter S, Carleton. J Appl Polym Sci, 1970, 14: 1093 ~ 1101
- 5 Shinde B M, Ghatge N D. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 3505 ~ 3514
- 6 Cheng Haitao(程海涛), Yue Chuanlong(岳传龙), Xu Xiangming(徐祥铭). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 1989, 3: 45 ~ 52
- 7 Yoon T H, Arnord-Mckenna C A, McGrath J E. J Adhes, 1992, 39(1): 15 ~ 27
- 8 Volksen W, Hedrick T P, Swanson R S. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 199 ~ 208
- 9 McGrath J E, Dunson D L, Mecham S J, Hedrick J L. Adv Polym Sci, 1999, 140: 61 ~ 105
- 10 Tsutomu Takeichi, Yutaka Yamazaki, Min Zuo, Akihiro Ito, Akihiko Matsumoto, Michio Inagaki. Carbon, 2001, 39: 257 ~ 265
- 11 Zhu Na(朱娜), Sui Yu(隋郁), Yin Jie(印杰). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(11): 1771 ~ 1775
- 12 Lin Mingfung, Shu Yaochi, Tsen Wenchin, Chuang Fusheng. Polym Int, 1999, 48: 433 ~ 455
- 13 Meyers R A. J Polym Sci Part A-1, 1969, 7: 2757 ~ 2762
- 14 Chen Jiangning(陈江宁), Zhang Junfeng(张峻峰), Yu Xuehai(余学海). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2000, (4): 411 ~

## STUDIES ON THERMAL PROPERTIES OF POLYURETHANE-IMIDE BLOCK COPOLYMERS WITH DIFFERENT SOFT SEGMENTS

LIU Jin<sup>1,2</sup>, MA Dezhu<sup>1</sup>, CHEN Xiaoming<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>2</sup> Anhui Institute of Architectural Industry, Hefei 230022)

**Abstract** PUI block copolymers with three different soft segments were synthesized and characterized. FTIR spectroscopy studies confirmed the characteristic absorption of polyurethane-imide main chain structure of all PUI samples. DSC analysis revealed that the values of the glass transition temperature of hard segments rich phase ( $T_{gh}$ ) were increased with an increase of soft segments length for the same kind soft segment. DSC results additionally support that with an increase of soft segment length, the soft and hard segments phase compatibility was decreased and the soft- hard block phase was more separable. TGA revealed that the thermal stability of different soft segment PUI was in the order of PEPA-PUI > PEG-PUI > PPO-PUI, and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of PUI samples also showed that the storage energy modulus platform dropping is not remarkable from 50 ~ 200 °C, this result proved that thermo-plastic PUI elastomer samples may have good thermal mechanical properties, which was found to be improved by increasing the hard segments content of PUI systems.

**Key words** Polyurethane-imide, Synthesis, Soft-hard segment structure, Thermal properties