

聚乙二醇型聚氨酯软硬段对其相变储热性能的影响*

栗劲苍 刘朋生**

(湘潭大学化学学院高分子材料研究所 湘潭 411105)

摘要 以不同分子量的聚乙二醇(PEG)为软段,MDI-BDO为硬段,采用两步法溶液聚合合成一种具有固-固相变储热性能的聚氨酯材料.通过DSC,WAXD等测试手段对体系的软硬段结晶性,微相分离,相变可逆性及循环热稳定性进行研究,结果表明,聚氨酯中硬段的存在对软段结晶有着很大的影响,当软段分子量达到2000或以上时,软段才具有较大的结晶度和熔融相变焓,且硬段含量必须高于一定值才能形成较为完善的物理交联网络以保证材料在发生相变时维持固体状态.同时符合这两个条件的试样能具有较好的固-固相变储热性能.就软段PEG含量及分子量对材料储热性能的影响进行了研究,通过调节软段含量与分子量得到一系列具有不同相变焓和相变温度的聚氨酯固-固相变储热材料.经测试还发现,该材料具备很好的相变可逆性和循环热稳定性,是一类很有开发前景的相变储热材料.

关键词 硬段微区,软段结晶,固-固相变储热聚氨酯,相变可逆性

聚氨酯相变储热材料是一类还在开发的材料,它是利用物质相变过程中的热效应实现能量的储存和释放,且相变过程是一种从固体到固体的转变.除了具有普通相变材料储热密度大,储热、放热过程近似等温,过程易控制等优点,聚氨酯相变储热材料与其它高分子固-固相变材料相似,还有许多特有的优异性能,如相变过程体积变化小,无液体产生,可减少对容器的要求,甚至可直接用作结构材料,从而大大简化了工艺,降低了成本^[1~4].目前对多嵌段聚氨酯已有很多研究,但人们更多的是侧重于它的热塑性弹性体性能,尽量避免软段区的结晶,因此这些聚氨酯不显示储热性能.本实验室通过选用中高分子量聚乙二醇(PEG)为软段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与丁二醇(BDO)为硬段合成具有储热性能的聚氨酯固-固相变材料(PUPCM),通过DSC,TG,POM,X-ray等分析结果表明该材料具有很好的固-固相变储热性能和热稳定性^[5].本文通过调节软段含量及软段分子量获得一系列具有不同相变温度和相变潜热的聚氨酯储热材料,并对其分子结构组成等因素与多嵌段聚氨酯的结晶性及相变储热性能之间的关系进行研究,得到材料组成与储热性能关系间的一些规律,为此类材料的性能改进和实际应用提供一些理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

PEG,化学纯($M_n = 600, 1000, 2000, 4000, 6000, 1 \times 10^4, 2 \times 10^4$),天津市科密欧化学试剂开发中心;MDI,工业级,烟台万华合成皮革厂;BDO,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,汕头市光华化学厂.所有原料使用前均经脱水提纯处理.

1.2 样品制备

采用两步法溶液聚合制备PUPCM样品.软段分子量由600到 2×10^4 7个类别,软段含量从50%~90%不等.制备步骤如示意图1所示.将在100~120℃下真空脱水3~4 h的PEG加入到适量DMF中,搅拌溶解后,加入计量MDI,在 N_2 保护下,于60~70℃反应2 h,生成NCOPEG预聚物.2 h时取样1~2 g于锥形瓶中用二正丁胺法测NCO值.按所测得的NCO值加入计量BDO,扩链反应2 h,粘度过大时补加适量的DMF,最后倒入模具中于80℃真空干燥箱中保持48 h,即得PUPCM.

1.3 分析与测试

采用美国PE公司DSC-7型差示扫描量热仪(试样量为5 mg左右,升温速率10 K/min,扫描温度范围从0~120℃)测试样品相变温度和相变焓.

* 2005-11-29 收稿,2006-01-25 修稿 湖南省自然科学基金(基金号 01JJY33011)资助项目;** 通讯联系人,E-mail jps@xtu.edu.cn

少而急剧下降。

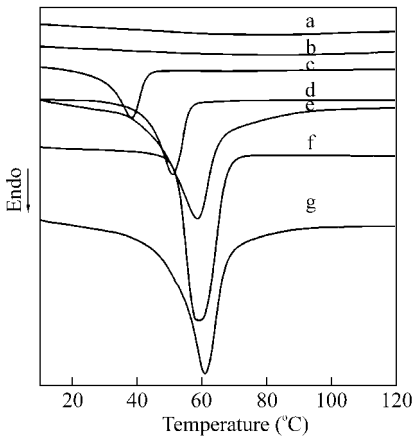


Fig. 1 DSC curves of PUPCM with different soft segment molecular weight

a) PEG600; b) PEG1000; c) PEG2000; d) PEG4000; e) PEG6000; f) PEG10000; g) PEG20000

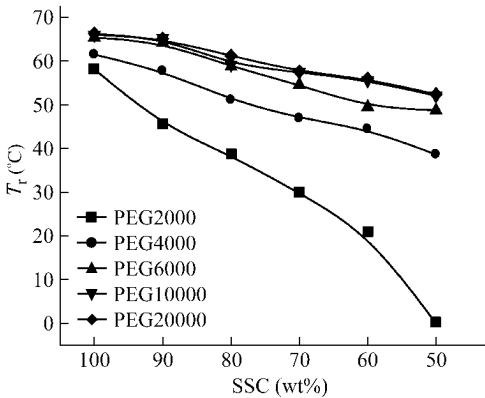


Fig. 2 Relational curves between the transition temperature and the soft segment content(SSC)

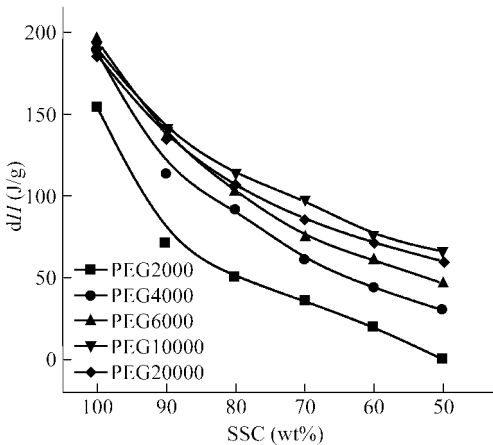


Fig. 3 Relational curves between the enthalpy and the soft segment content

在该材料中,相变焓和相变温度随软段含量的降低而降低的原因有几方面.首先,由于硬段对

相变焓没有贡献,因此软段含量的减少单位质量中材料相变焓也将降低,这是相变焓降低的一个较主要的原因,但这并非相变温度降低的原因.因为高分子的相变点的本质是由高分子组成决定的,同一种物质的相变点是相同的,分子量变化才会对相变点产生影响,随着分子量的升高相变点会升高,因而同一软段分子量合成的聚氨酯中软段熔融相变点不会因软段含量的减少而降低.引起相变焓和相变温度降低的另一个重要原因就是硬段存在对软段结晶的限制.聚氨酯是一个多嵌段共聚物,由软硬段两相构成,由于热力学不相容,软硬段将形成各自的微区^[6].硬段微区连接于软段的末端,软硬段微区之间有一个交界区,在此交界区的 PEG 分子链节不能自由排列进入软段晶区,使实际参与结晶的 PEG 链节数目减少,相当于 PEG 的分子量降低,所以相变焓和相变温度都将下降.第三个方面的原因就是由聚氨酯微相分离引起的,当软段分子量小于 2000 时,软硬段间微相分离程度很小,软硬段相容程度较大,所以软段以不结晶的无定型态存在,如常温下结晶 PEG600 和 PEG1000 在聚氨酯中就以无定型态存在.随着软段长段增加,微相分离程度也增大^[7],但软硬段仍不可能完全分离,必定会有部份硬段溶于软段相中,这也将影响软段 PEG 的结晶完整性,使结晶区内晶格缺陷增多,从而结晶度降低,相变焓也将降低,也导致结晶在较低温度就被破坏造成材料相变温度下降.

在横向比较了 PUPCM 中软段 PEG 的含量对材料热物性的影响后,再纵向考察 PEG 分子量对储热性能的影响.将同一软段含量的 PUPCM 软段分子量与相变温度和相变焓关系图列于图 4 和图 5.从图中可以看出,任意软段含量下 PUPCM 相变焓和相变温度与软段 PEG 的分子量的变化趋势同纯 PEG 相似,随着软段分子量的增大, PUPCM 相变焓也大幅增加,当分子量大到一定值时,相变焓略微下降.相变温度也随软段分子量的增加而大幅升高,达到一分子量,上升呈平缓趋势.所不同的是纯 PEG 的相变焓在分子量为 6000 时达到最大值,而在 PUPCM 中,相变焓的最大值在分子量为 1×10^4 处.这是由于在纯 PEG 中,分子量较低时,端基数目也较多,它成为杂质影响晶体的完整性,因而分子量增加时,端基数目减少,晶体缺陷减少,结晶度也增加,相变焓自然随之增加,当分子量达到某一极限值时,分子量继续增

大,端基虽然更少了,但分子间的缠绕也增多,这时结晶度将降低,所以熔融相变焓也降低了. PUPCM 相变焓变化趋势产生的原因同纯 PEG 相同.只是在 PUPCM 中,相变焓最大值为软段分子量为 1×10^4 时,这就是由于 PUPCM 中软段 PEG 的结晶还受到硬段的限制,PEG 端链节结晶受到硬段限制,无法自由排列进入晶区,使实际能够参与结晶的链节数目减少,类似于 PEG 的分子量降低了.

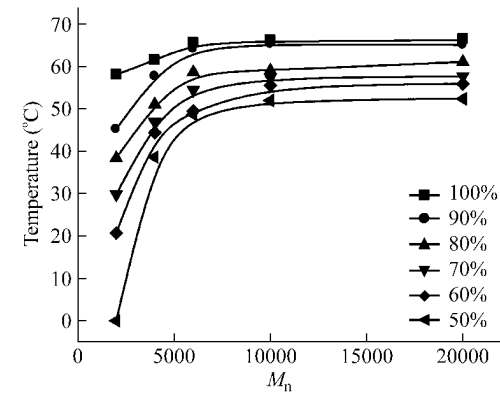


Fig. 4 Relational curves between the transition temperature and the soft segment length

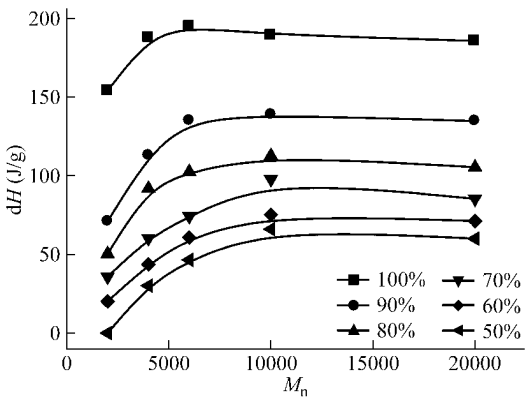


Fig. 5 Relational curves between the enthalpy and the soft segment length

2.3 硬段含量对材料相变储热性能的影响

聚氨酯具备固-固相变储热性能另一个必要条件是硬段含量必须达到一定值,即硬段能够聚集成微区,形成物理交联网络,保证材料在高于软段熔融温度时仍保持固体状态.用作相变储热的多嵌段聚氨酯要求软段具有较大的分子量,这些被很长软段隔开的硬段是否还能聚集成微区以提供物理交联点成为我们研究的问题.结果表明,PUPCM 中硬段含量高于一定值时,尽管软段分子量较大,硬段还是可以聚集形成微区以保证有较为完善的物理交联网络.图 6(a)~(d)分别为纯

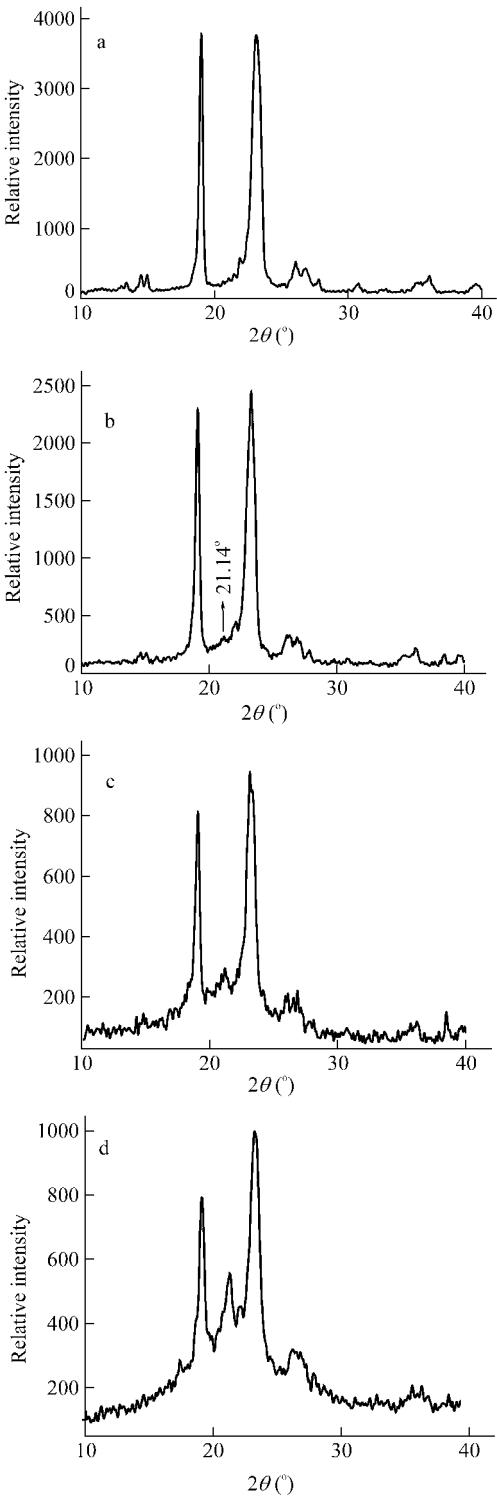


Fig. 6 WAXD patterns of PUPCM with different soft segment content SSC :a) 100%, b) 89%, c) 80%, d) 70% ;Soft segment : PEG10000

PEG10000 及 PEG10000 含量分别为 89%、80%、70% 的 PUPCM 样品的 WAXD 曲线.从图中可以看出,各样品在 $2\theta = 19.02^\circ$ 和 26.06° 出现尖而强的衍射峰,此为 PEG 特征结晶衍射峰,说明各样品

软段结晶度都较大,这与 DSC 分析是一致的.在硬段含量为 11% 的样品中 $2\theta = 21.14^\circ$ 的位置出现很小的衍射峰,此为硬段的结晶峰^[7],说明当硬段含量为 11% 时能聚集成微区.但是由于硬段含量较小,衍射峰强度较小,其晶区尺寸较小,随着硬段含量的增加,PEG 的特征峰峰高逐渐降低,半高宽变大,说明软段结晶度降低了,但硬段的结晶峰越来越明显,其峰高明显增加,即硬段结晶度逐渐增大.由此说明,在该体系中,11% 的硬段含量为一临界值,在它之上,硬段能聚集成微晶从而形成较完善的物理交联网络,使试样在软段熔融温度以上保持固体状态.

图 7 (a) ~ (d) 分别为纯 PEG10000 及 PEG10000 含量分别为 89%、80%、70% 的 PUPCM 样品的 DSC 曲线.从图可知,纯 PEG10000 仅在低温处出现较大的 PEG 熔融峰,而在硬段含量为 11% 时的 PUPCM 样品中,除了在低温处出现明显的软段熔融吸热峰外,在 183℃ 处还出现一很小吸热峰,此为硬段熔融峰,说明当硬段含量为 11% 时能聚集成微晶,这与上述 WAXD 分析是一致的.从图还可以看出,随着硬段含量的增加,硬段熔融温度和熔融焓均有所增加,而软段的熔融温度和熔融焓均降低了,这说明随硬段含量增加,硬段微晶尺寸增大,结晶度增加,软段微晶尺寸减小,结晶度减小,这是由聚氨酯的微相分离所至,由于硬段含量的提高增加了硬链段长度,致使硬链段能有序堆积而更易于结晶,微相分离程度加大,因此硬段结晶度增加,熔融温度亦增加了.然而随硬段含量的增加,软硬段间的相互作用增强,使更多的硬链段混入软段微区中,破坏了软链段的有序性,引起软段的结晶性大幅降低^[8].

2.4 相变可逆性及循环热稳定性测试

衡量相变储热材料性能的一个重要标准就是

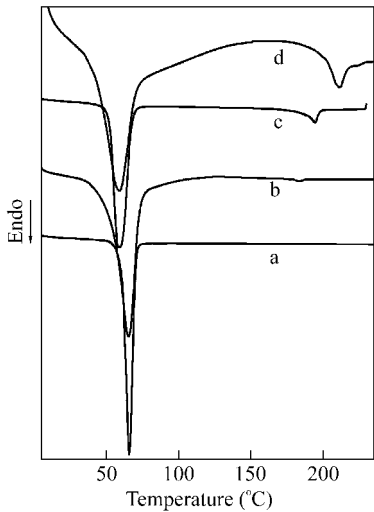


Fig. 7 DSC curves of PUPCM with different soft segment content SSC :a) 100%, b) 89%, c) 80%, d) 70% ; Soft segment : PEG10000

Table 2 Phase transition reverse and thermal cycle tests of PUPCM*

Times	$\Delta H(J/g)$		$T_i(^{\circ}C)$	
	Heatingcycle	Coolingcycle	Heatingcycle	Coolingcycle
0	138.7	126.2	65.3	38.6
50	139.4	124.5	65.8	34.0
100	137.1	124.3	65.3	33.6

* Soft segment :PEG10000 ;SSC 89%

其‘储热-放热’的可逆性和循环热稳定性.表 2 为 DSC 测得的 PUPCM 样品(PEG10000 为软段,软段含量为 89%)经历了 50 和 100 次‘升温-降温’热循环后的热性能数据,从表可知,PUPCM 在降温过程中发生了与升温过程相反的相转变,其转变温度稍低,相变焓也稍小,且样品经历多次储放热循环后其正逆转变的相变温度和相变焓变化不大,由此说明,该材料是一种相变过程可逆、循环热稳定性很好的储热材料,因此将有很好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Mohammed M F, Amar M K, Siddique A R. Energy Conversion and Management, 2004, 45 (19-10) :1597 ~ 1615
- 2 Wang X W, Lu E R, Lin W X. Energy Conversion and Management, 2000, (2) :135 ~ 144
- 3 Jiang Y, Ding E Y. Polymer, 2002, 43 (1) :117 ~ 122
- 4 He Tianbai (何天白), Hu Haijie (胡汉杰). Functional Polymer and New technology (功能高分子与新技术). Beijing (北京) :Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2001. 178 ~ 191
- 5 Su J C, Liu P S. Energy Conversion and Management, 2006, 47 (18-19) :3185 ~ 3191
- 6 Cheng Shiyuan (程时远), Li Jiangzong (李建宗), Chen Qingyuan (陈清元). Polymer Bulletin (高分子通报), 1994, (1) :37 ~ 41
- 7 Shanxi Chemical Industry Research Department (山西化工研究所编). Polyurethane Elastomer Manual (聚氨酯弹性体手册). Beijing (北京) : Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2001. 11 ~ 153
- 8 Liu Jin (刘瑾), Ma Dezhu (马德柱). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (2) :221 ~ 26

EFFECT OF HARD AND SOFT SEGMENTS ON THE HEAT STORAGE PROPERTIES OF POLYETHYLENE GLYCOL-BASED POLYURETHANES

SU Jincang, LIU Pengsheng

(*Institute of Polymer Science, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105*)

Abstract A series of novel solid-solid phase transition heat storage polyurethanes with various molecular weight PEG based soft segments and MDI-BDO based hard segments were synthesized by two-step solution polymerization. DSC, WAXD were used to study the crystallization of the soft and hard segments, microphase separation, phase transition reversibility and thermal cycling stability of the polyurethanes. The results indicated the crystallizability of soft segment was depressed by the introduction of hard segments in the polyurethane, and the soft segments were not able to crystallize until its average molecular weight was above 2000, and the hard segments were not able to form sufficient domains until its content reaching a certain value, those are the two essential conditions for the polyurethanes having good solid-solid phase transition heat storage properties. In addition, the effects of soft segment content and soft segment molecular weight on heat storage properties of the polyurethanes were also studied. The materials also show great phase transition reversibility and reasonably good stability throughout the cycling process and can be considered as promising phase change materials.

Key words Hard segment, Soft segment, Solid-solid phase transition heat storage, Polyurethane