

液化 MDI/PHMA 体系形状记忆聚氨酯结构与性能的研究*

陈少军 曹 琪 刘朋生*

(湘潭大学化学学院 湘潭 411105)

摘 要 用聚己二酸己二酯(PHMA)为软段,液化 MDI 和 BDO 为硬段,采用两步溶液法合成了具有形状记忆功能的多嵌段聚氨酯,利用 DSC, WAXD 等测试手段分析了该体系的形态结构,同时讨论了该体系的形状记忆行为、拉伸力学性能及动态力学性能.结果发现,该体系 SMPU 的硬段以无定形存在,软段具有很好的结晶性能;具有很好的形状记忆性能,形状固定率可达 100%,形状回复率在 97% 以上,回复温度在 35 ~ 45℃;同时它兼有较高的拉伸强度(约为 28 ~ 50 MPa)和断裂伸长率(约为 900% ~ 1400%);动态力学性能卓越,其室温模量可达 279.8 MPa,软段熔融前后模量比可达 140.

关键词 形状记忆, 聚氨酯, 液化 MDI, 形态结构

“形状记忆”是指具有某一原始形状的制品,经过变形并定型后,在特定的外界条件下能自动恢复原始形状的现象^[1].形状记忆聚氨酯(SMPU)具有良好的生物相容性和力学性能,属多嵌段共聚物.在医疗卫生,土木建筑,机械制造,印刷包装,日常用品,文体娱乐等方面具有很大的应用价值^[2].

尽管 SMPU 的应用前景很广阔,但也有其缺点,与普通 PU 相比,成本较高,加工性能也较差,恢复形状的温度也不够精确,机械性能和化学耐久性能还不够好,以及不具有双向记忆性等^[3].目前,国内外主要研究的体系有, PCL(聚己内酯)/MDI(4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯)^[4~6], PTMO(聚四亚甲基醚)/MDI^[7], PEA(聚己二酸乙二酯)/MDI^[8], PBA(聚己二酸丁二酯)/MDI^[9]等.而所采用的原料,软段是价格昂贵的结晶 PCL,或是机械性能和形状回复性能都不理想的 PTMO, PEA 等为可逆相;而硬段则多采用加工不方便,室温是固态的 MDI 为基质.本实验室曾经开发了一类室温稳定的液化 MDI^[10],并进行了系统研究^[11,12].为了解决目前 SMPU 存在的问题,选择该液化 MDI 与 1,4-丁二醇(BDO)构成硬段,而引入价格低廉的结晶 PHMA 为软段,合成了一系列不同分子量,不同硬段含量的 SMPU.通过 DSC, WAXD 分析了该体系的形态结构,并考察了它的形状记忆性能,拉伸性能和动态力学性能.

1 实验部分

1.1 原料

聚己二酸己二酯二醇(PHMAG), $M_n = 2000$,

3500, 山西山风聚氨酯厂产品,工业级;MDI, 烟台万华合成革集团公司,工业级;液化 MDI, $\omega(\text{NCO}) = 23\%$, 自制^[10];1,4-丁二醇(BDO), 中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,汕头市光华化学厂.

本文样品号以 XHAY 的形式表示,X 代表聚酯分子量,HA 代表 PHMA,Y 是硬段含量,硬段含量是体系中所加的液化 MDI 与 BDO 质量总和相对纯样品总量的质量含量.

1.2 样品制备

1.2.1 液化 MDI 配制 按文献[10]方法配.

1.2.2 半预聚体的合成^[13] 将少量经过脱水处理的 PHMAG 与过量的液化 MDI 在氮气保护下,80℃反应 2 h,然后用二正丁胺反滴定法检测 NCO 含量.

1.2.3 SMPU 的合成 将 NCO 含量较高的半预聚体($\omega(\text{NCO}) \approx 12\%$)加在配置了温度计,氮气入口,回流冷凝管及搅拌装置的四口烧瓶中,然后按刘促成等^[13]提供的半预聚物法原料组分计算方法补加 PHMAG 和 BDO,80℃下反应 2 h,反应过程中,当粘度上升时,不断补加 DMF,当溶液呈透明状时即可结束反应,最后倒入模具中,80℃烘箱挥发 DMF,即得样品.

1.3 样品测试

采用 Q10DSC 差热分析仪(美国 TA 公司产)以 20 K/min 升温,60 K/min 降温速度测试样品的转变温度;采用 Rigaku D/MAX-3B 型 X-射线衍射仪(Cu 靶, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 在 $2\theta = 0 \sim 50^\circ$ 测试样品曲线;采用深圳市瑞格尔仪器有限公司电子拉力试

验机按 GB1039-92 标准以 50 mm/min 拉伸速度测试力学性能. 形状记忆性能按文献[14]的方法测试, 拉伸长度为 600%; 动态力学性能采用 DMTA-V 动态粘弹谱(美国 PE 公司产品), 拉伸模式, 升温速率 3.0 K/min, 频率 1.0 Hz, 温度范围 0 ~ 80℃.

2 结果与讨论

2.1 形态结构分析

将样品在 -60℃ ~ 250℃ 范围内, 先升温后降温再升温, 进行差热扫描分析, 转变峰主要出现在低温范围内, 如图 1 所示; 图中软段原料 PHMAG 分子量较低的样品在硬段含量 20% 以下没有熔融峰出现, PHMAG 分子量高的样品硬段含量 20% 时在 50℃ 出现了熔融峰, 它是软段结晶熔融的结果, 同时发现与文献[5]报道的一样, 随着硬段含量的增加熔融温度略有下降, 分子量大的熔融温度高些; 但是到了硬段含量 45% 时, 由于硬段的影响, 软段的熔融峰也消失了. 检测中我们升温到 250℃, 所有样品在高温区都没有发现有结晶熔融峰, 而在 217.5℃ (样品 35HA30 的 T_g) 有一硬段区玻璃化转变峰, 这表明硬段为非结晶态. 另外在第二次升温的曲线上(图未列出)明显的看出软段 T_g 随着硬段含量的增加而升高, 而且分子量较低的样品在第二次升温中都不再出现熔融峰了, 但是分子量高的样品(例 35HA20)出现了熔融峰, 硬段含量 30% 时在 30℃ 还产生了一个结晶峰.

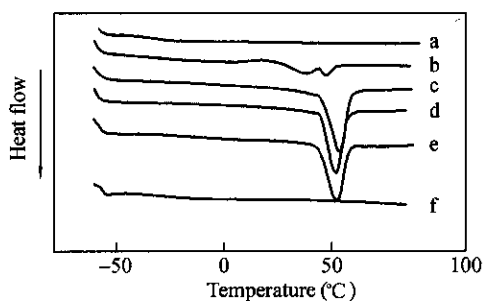


Fig. 1 DSC curves of samples

a) 20HA20; b) 20HA30; c) 35HA20; d) 35HA25;
e) 35HA30; f) 35HA45

另外把样品 35HA30 做了广角 X-衍射分析, 如图 2 所示, 该体系的 SMPU 在 $2\theta = 21.2^\circ$ 处有一强的衍射峰, 在 $2\theta = 23.9^\circ$ 处也有一小衍射峰. 它们分别归属 [100] 和 [101] 晶面, 与 DSC 测试的一样, 它是软段结晶引起的, 而硬段的衍射峰还是没有出现.

从 DSC 曲线与 WAXD 图说明该体系的 SMPU 硬段以无定形态存在, 软段具有很好的结晶性能. 而以前报道的 SMPU, 软硬段均以结晶态^[7]或无定形态存在^[8], 也有些文献认为硬段为部分交联结构, 软段是无定形态^[9]. 李凤奎等^[5]引入结晶的 PCL 合成 SMPU 时要求 PCL 分子量 2000 ~ 4000 才能很好的结晶. 本文用液化 MDI 与 PHMAG 合成的 SMPU 软段分子量为 2000 时就能够结晶, 而其形态结构, 固定相是物理交联结构, 可逆相是部分结晶态.

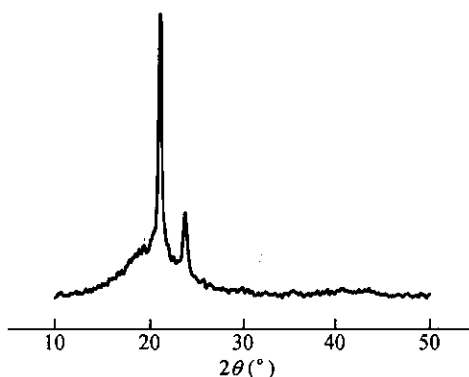


Fig. 2 WAXD image of sample(35HA30)

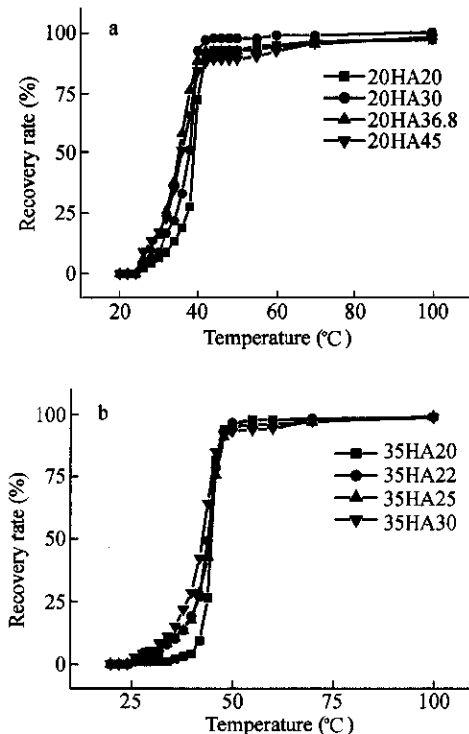


Fig. 3 Strain recovery curves of the samples

a) PHMAG $M_n = 2000$; b) PHMAG $M_n = 3500$;

2.2 形状记忆性能分析

聚氨酯作为形状记忆材料最关键的一点就是

它的形状记忆性能的好坏.图3是 PHMAG 不同分子量下硬段含量变化时的形状回复率对温度的曲线.图中样品 20HA20 形状恢复温度 (T_r) 为 39.1℃,而样品 35HA20 其 T_r 为 45.0℃,而且与文献[5]报道的一样.随着硬段含量的增加, T_r 在降低,PHMAG 分子量大的 T_r 要比分子量小的高.而样品的最大回复率(R_f)没有多大变化,都在 97% 以上,甚至高达 99.8% (如 20HA20),呈现出较好的回复率.对于回复速率则与文献[5]报道的有所不同,硬段含量的影响不大.相对来说含量低的样品其回复速率大些.这与它们的硬段以无定形态存在的结果有关.但相对于其它几类热塑性 SMPU,该体系的 SMPU 回复速率也是较快的.例如 35HA20 从 10% R_f ($T_r = 41.3^\circ\text{C}$) 到 90% R_f ($T_r = 47.0^\circ\text{C}$) 只经过 5.7 K 升温过程.

Table 1 Fixity rate at 0℃ and stability rate of SMPU at 25℃

	20HA20	20HA30	20HA36.8	35HA20	35HA22.5	35HA25	35HA30
Fixity at 0℃ (%)	98	94	85	100	100	95	95
Stability at 25℃ (%)	89	71	61	99.8	90	92	95

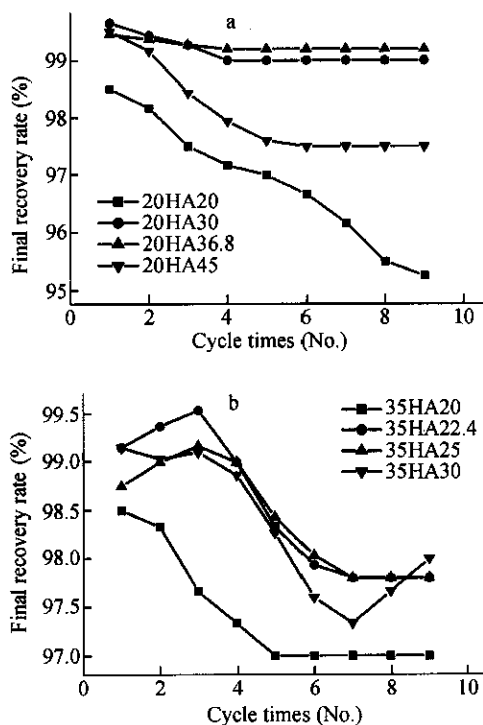


Fig. 4 The changing curves of maximum recovery rate of SMPU in cyclic tests

a) $M_n = 2000$; b) $M_n = 3500$

图4是样品的循环测试中最终形状回复率变化曲线.从图中可以看出,用该液化 MDI 与 PHMAG 合成的 SMPU 的循环使用性能也是良好

另外还研究了该体系的形状固定与保持性能,把样品在 50℃ 中拉伸 600% 后维持外力,在 0℃ 放置 5 min,然后去除外力测试它形变固定率,再把样品放置 25℃ 恒温箱中放置 5 min 测试它的形变保持率^[15],其数据见表 1.测试过程中发现硬段含量低的样品其加工外力较小,而硬段含量高的加工外力需要很大,而且形变量很小.由于聚合物形变中包含普弹形变,室温下形变保持率都不可能达到 100%,而从表中的数据来看,该体系的样品具有很好的形变固定性能,软段分子量大的可达 100%;与文献[7]报道的一致,分子量大的仍然具有较高的形状固定性能,但有所不同的是,硬段含量低的其形状固定率和保持率却较高,这主要是因为硬段无定形区含量减少了,普弹形变就相对来说下降了.

的.虽然随着使用次数的增加,其回复率有所下降,但使用 10 次后,仍能保持在 95% 以上回复率.其原因和变化规律都与文献[4,8]报道的相同,分子量大的,硬段含量较高的相对来说反复使用性能好些.从上面的分析看到该体系的形状记忆性能与以往研究的体系有很大提高.

文献[4]曾指出软段区结晶和高于室温的熔点以及作为物理交联点的硬段微区的形成是聚氨酯具有形状记忆性能的必要的结构特征;从形状记忆性能与图 5 的 DSC 分析来看,样品 20HA20 的初始形状在室温下软段不结晶,经二次形变加工后具有很明显的结晶,而且形变经热变形回复后仍然不结晶;因此低分子量、低硬段含量的样品,通过二次形变的拉伸促进结晶后,也可表现出

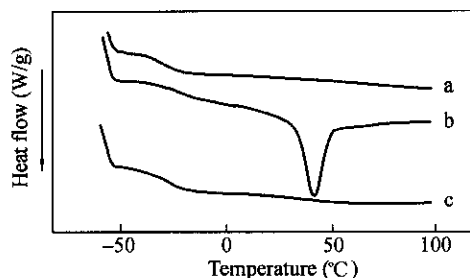


Fig. 5 DSC curves of sample (20HA20) at original shape (a), at second shape (b) and at recovery shape (c)

较好的形状记忆性能;即聚氨酯的形状记忆性能与其二次形变过程中的结晶性能也密切相关。

2.3 拉伸性能

表 2 是该液化 MDI 与 PHMAG 合成的 SMPU 的拉伸性能数据.从表中数据来看,室温下它们都具有很好的断裂强度,且与软段分子量有关,例如分子量 3500 的 SMPU 断裂强度达到 50 MPa 以上.而从断裂伸长率来看,断裂伸长率为 907% ~ 1450%,与普通聚氨酯一样,随着硬段含量增加,其伸长率逐渐减小.硬段与软段都结晶的 SMPU 通常断裂强度很大,而断裂伸长率较小.而该体系的 SMPU 有较高的机械强度和断裂伸长率.主要因为材料软段结晶保障了它有较好的断裂强度,而无定形的硬段则赋予材料较大的断裂伸长率,这体现了该结构的优越性.即使与它相似的 PCL/MDI/BDO 体系^[5]相比,同条件下(相同硬段含量和软段分子量),其断裂强度也要高 7 MPa,断裂伸长率也要超过 400% 左右.以往的形状记忆聚合物断裂强度一般在 20 ~ 40 MPa,最大形变率是 400%^[15],而该液化 MDI 与 PHMAG 合成的 SMPU 断裂强度要扩大到 50 MPa,变形量也可大于 1000%.这大大提高了 SMPU 的机械性能和形变量.

Table 2 The tensile mechanical properties of the samples

Samples	Tensile modulus (MPa)	Strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
20HA20	0.76	27.62	1450
20HA30	2.51	28.22	969
20HA36.8	2.29	20.16	907
35HA20	1.68	43.48	1285
35HA22.4	2.25	50.61	1236
35HA25	2.26	43.13	1206
35HA30	2.36	44.18	1017

2.4 动态力学性能^[16]

图 6 给出了样品的贮能模量(E')和损耗角正切($\tan\delta$)对温度的 DMA 曲线.从曲线上可以分析材料的刚性变化以及能量损耗.与其它软段结晶的 SMPU 一样,软段熔融前 E' 都较高.50℃ 左右软段结晶熔融,分子运动加剧, E' 急剧下降,出现一个低平台模量.软段分子量及硬段含量的影响趋势与文献[6]报道是一致的.不同的是,PCL 体系 E' 在转变时下降得很快,而且它在高温区的平台范围很小,仍在不断下降,所以它在硬段区的物理交联网络结构还不如液化 MDI 体系完善.用液化 MDI 与 PHMAG 合成的 SMPU,分子量高的样品,软段结晶,室温 E' 可达 279.8 MPa (例

35HA25), 60℃ 时又出现了一个低平台模量, E' 只有 2.0 MPa 左右,前后模量比达 140,高的模量比赋予了材料很高的形状固定率.由于 PHMA 软段结构要比 PCL 等复杂,所以它的 $\tan\delta$ 变化也要比文献[6]报道的 PCL 体系复杂,特别是网络结构较完善的样品 35HA25,在 10℃ 还出现了一个很强的力学损耗,另外在 25, 40, 52℃ 依次出现了较弱的肩峰,这说明材料发生多级微相分离^[16].所以,与传统的纯 MDI 合成的 SMPU 相比,液化 MDI 基 SMPU,其硬段结构更为完善,微相结构更为复杂,但是在动态力学性能上略有提高.

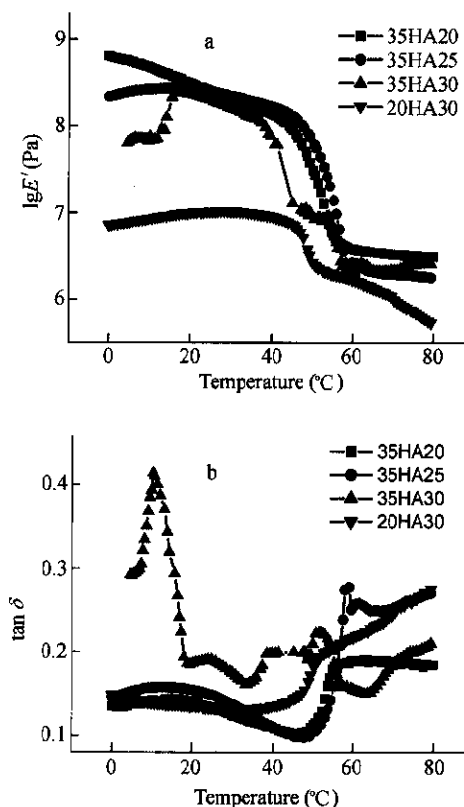


Fig. 6 DMA profiles of SMPU

a) Storage modulus (E'); b) $\tan\delta$

总之,以液化 MDI-PHMA 合成 SMPU,改善了 SMPU 的加工工艺,使反应注射成型进行加工成为可能;同时 PHMAG 作为通用聚酯醇,降低了原料成本;PHMAG 结晶性能良好,可以用分子量 2000 的原料来合成 SMPU;且合成的 SMPU,硬段以无定形态存在,软段为部分结晶结构.这种结构使材料既有较高的拉伸强度(高达 50 MPa),又有很高的断裂伸长率(高达 1450%),有效改善了材料的机械性能;而卓越的动态力学性能,保障了材料优良的形状固定和形状回复性能,室温模量可

达 279.8 MPa, 软段转变前后模量比可达 140; 形状记忆性能突出, 形状固定率可达 100%, 形状回复率都在 97% 以上, 循环 10 次后仍有 95% 以上, 回复温度在 35 ~ 45℃ 之间, 可以根据分子量和硬段含量进行调节。

REFERENCES

- 1 Bai Zhiwen(白子文), Zhang Xuqing(张旭琴), Han Xuegang(韩雪岗). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1999, 22(3): 184 ~ 188
- 2 Wang Ling(王玲), Cheng Guoxing(成国祥). China Plastics(中国塑料), 2000, 14(8): 21 ~ 28
- 3 Wu Jiaming(吴嘉民), Jiang Zhigou(姜志国), Wang Dechun(汪德春), Zhou Hengjing(周亨近). New Chemical Materials(化工新型材料), 2002, 30(11): 31 ~ 34
- 4 Lu Fengkui(李凤奎), Zhang Xian(张贤), Hou Jianan(侯建安), Zhu Wei(祝巍), Xu Mao(徐懋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996(4): 462 ~ 467
- 5 Li F K, Zhang X, Hou J A, Xu M, Luo X L, Ma D Z, Kim B K. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1511 ~ 1516
- 6 Kim B K, Lee S Y. Polymer, 1996, (37): 5781 ~ 5793
- 7 Lee B S, Chun B C, Chung Y C, Sul K I, Cho J W. Macromolecules, 2001, 34: 6431 ~ 6437
- 8 Wu Jiaming(吴嘉民), Jiang Zhigou(姜志国), Zhao Chunyu(赵春玉), Zhou Hengjing(周亨近). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2003, 30(1): 89 ~ 91
- 9 Lin J R, Chen L W. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 1305 ~ 1319
- 10 Liu Pengsheng(刘朋生), Li Youfen(李友芬), Liu Jing(刘锦). China Plastics(中国塑料), 1990, 4(3): 44 ~ 48
- 11 Liu Pengsheng(刘朋生), Li Youfen(李友芬). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1991, (5): 60 ~ 63
- 12 Liu Pengsheng(刘朋生), Li Youfen(李友芬). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1991, 14(4): 259 ~ 262
- 13 Liu Baocheng(刘保成), Liu Jingchun(刘锦春), Liu Bao(刘宝), Hao Lixing(郝立新). China Elastomers(弹性体), 1998, 8(4): 53 ~ 56
- 14 Zhu Guangming(朱光明), Liang Guozheng(梁国正), Fei Jingying(费敬银), Ma Xiaoyan(马晓燕), Zhang Longbing(张龙彬). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, 5: 667 ~ 672
- 15 Zhu Guangming(朱光明). Shape Memory Polymer and Application(形状记忆聚合物及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 178 ~ 222
- 16 Lu Xiusan(鹿秀山), Hao Guangjie(郝广杰), Guo Tianying(郭天英), Song Moudao(宋谋道), Zhang Banghua(张邦华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 821 ~ 824

STUDIES ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF PHMA LIQUIFIED MDI/BDO SHAPE MEMORY POLYURETHANES (PU)

CHEN Shaojun, CAO Qi, LIU Pengsheng

(Research Institute of Polymeric Materials of Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Segmented polyurethanes, Poly(hexamethylene adipate)/liquified 4, 4'-methylenedi(phenylisocyanate) (L-MDI)/butanediol (PHMA/L-MDI/BDO) were prepared by a two-step process, and their structure and shape memory effect were investigated by DSC, WAXD testing, the tensile mechanical, dynamical mechanical properties were discussed also in this paper. It was found that the hard segment regions of these PUs were amorphous, and the soft segment ones were crystalline. The samples exhibited obvious shape memory behavior with shape recovery temperature around 35 ~ 45℃. The strain fixity was close to 100%, and the maximum shape recovery rate was more than 97%. The sample showed high tensile strength, 28 ~ 50 MPa, and large elongation at break, 900% ~ 1400%, at room temperature. Dynamic mechanical tests indicated that the modulus at room temperature was about 140 times as high as that in the rubbery plateau region, it shown an excellent dynamical property.

Key words Shape Memory, Polyurethane, Liquified-MDI, Morphology