

聚氨酯硬链段球晶生长与软硬链段混容性的关系*

马敬文 马德柱 李英杰

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

徐 慧

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 线型可溶性聚氨酯的硬链段结晶难以长成球晶,然而本实验室已经证明即使从熔体结晶硬链段也是能够长成球晶的.研究了聚酯与聚醚型聚氨酯硬链段长球晶的规律,并发现聚氨酯硬链段长球晶的难易与聚氨酯软硬链段混容性密切相关.动态力学分析(DMA)与示差扫描量热(DSC)实验表明聚 ϵ -己内酯(PCL)、聚己二酸丁二醇酯(PBTA)、聚四氢呋喃(PTMO)及聚环氧丙烷(PPO)型聚氨酯的软硬链段混容性从前至后递减.从熔体退火结晶时,聚氨酯硬链段长成球晶的退火温度范围是有限的,软硬链段混容性越好,聚氨酯硬链段能长成球晶的温度范围越窄,所需长的时间越长.聚氨酯硬链段长球晶的下限温度取决于软硬链段间所存在的氢键作用,聚氨酯硬链段长球晶的上限温度与软硬链段混容性直接相关.

关键词 聚氨酯,软链段,硬链段,混容性,球晶的生长

线型可溶性聚氨酯为优良热塑性弹性体,具有高模量、高强度、高回弹性及优异的耐磨性等力学性能.其软链段贡献弹性,常是不结晶的,与硬链段形成氢键少比较好;硬链段起物理交联点作用,贡献强度,硬度,硬链段间的氢键和硬链段结晶都可加固物理交联点,从而形成比较理想的网状结构.对各种不同软链段的聚氨酯的研究^[1~4]已表明,聚氨酯可呈现软硬链段两种微相结构,由于聚氨酯软硬链段以化学键相连并有氢键相互作用,它们难以分聚(Segregation)完全,但不同软链段的聚氨酯的软硬链段的混容性仍有明显差别.聚 ϵ -己内酯型聚氨酯的软硬链段混容性比较好,不同组成的样品均显示出一个玻璃化转变^[3].聚丁二烯型聚氨酯的软硬链段混容性相当差,不同组成的样品显示两个玻璃化转变,这种聚氨酯可呈现为具有软链段富集相和硬链段富集相的两相结构^[4].

一般用的聚氨酯,通过选择适当化学结构或适当分子量的软链段,使它不结晶.聚氨酯的硬链段可能结晶,形成的微晶,其尺寸一般为几至二十纳米左右,然而,聚氨酯硬链段结晶实际上是困难的,必须克服硬链段和软链段间、硬链段自身之间氢键的束缚,得以重排形成微晶,长成微米尺寸的球晶更难. Harrell^[5]用特殊的方法制备了无氢键

聚氨酯, Wilkes^[6,7]用小角激光光散射法观察了这样的聚氨酯硬链段形成的球晶. Kimura^[8]用小激光光散射研究聚醚型聚氨酯脲也观察到了硬链段形成的球晶.前者因为没有氢键的障碍,容易结晶并长成球晶,后者是因为脲基比氨基甲酸酯基结构更为对称,且软硬链段间混容性也比较差,也比较容易长成球晶,尽管如此,还是用溶液成膜结晶才观察到球晶. Brife 和 Thomas^[9]曾用电子显微镜与广角 X-射线衍射研究了共聚醚型聚氨酯,硬链段由对苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与1,4-丁二醇组成;软链段是环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,不结晶,软硬链段间和硬链段间仍存在复杂的氢键相互作用.他们总结研究结果,概括地指出:聚氨酯硬链段受到氢键相互作用和其他因素的束缚,不具备足够的活动性,自身不能重排结晶并长成球晶,须借助在溶液成膜过程中溶剂所赋予硬链段的活动性,或在聚合过程中单体给予已聚合成大分子的硬链段提供的活动性,才能结晶长成球晶,他们认为这类聚氨酯从熔体直接结晶时硬链段不能长成球晶.

聚 ϵ -己内酯型聚氨酯是一综合性能优异的聚氨酯,其软硬链段混容性比较好^[3,10].我们的实验结果已表明它的软硬链段仍可以分聚,并硬链段从熔体结晶长成球晶^[11].软链段聚 ϵ -己内酯

* 1999-08-10 收稿, 1999-11-18 修稿;国家自然科学基金基金资助项目(基金号 29674026)

图 1 给出 DMF 溶液成膜的不同软链段的聚氨酯样品的储能模量 E' 和损耗因子 $\tan\delta$ 对温度的关系,各转变峰的位置列于表 1 中.图中 α 转变峰是软链段富集相的玻璃化转变.对于不同软链段的聚氨酯,其 T_g 值在 -20°C 至 -40°C 范围内.以 PCL、PTMA、PTMO 为软链段的聚氨酯在约 -140°C 有一个 γ 转变峰,它的位置一般不受软链段和硬链段含量的影响.这个次级转变被认为是亚甲基序列包含氧原子的曲柄运动的反映^[14].序列中的亚甲基数 ($n > 4$) 是能被观察到此转变的必要条件,以 PPO 为软链的聚氨基酯没有 γ 转变峰便是一有力的旁证.对于聚酯型聚氨酯,在 -90°C 至 -70°C 左右还有一个 β 转变峰,这一峰所对应转变机制不十分清楚.本工作的动态力学谱表明,以 PTMA 为软链段的聚氨酯,其 β 转变峰的峰高值比相同硬链段含量的 PCL 为软链段的聚氨酯的 β 峰值大,且在聚醚 (PTMO, PPO) 为软链段的聚氨酯的动态力学谱中没有这一转变,因此,可以认为这一转变峰可能与软链段中的酯基或邻近酯基的亚甲基序列的运动有关.

Table 1 Characterization parameter and transition of polyurethane with different soft segments

Samples	Polydio/MDI/BDO (molar ratio)	Hard segment content	$[\eta](\text{m/g})$	T_g	$\tan\delta(^{\circ}\text{C})$		DSC($^{\circ}\text{C}$)	
					T_β	T_γ	T_g	T_g
PCL-PU	1/2/1	41	95	-22	-90	-140	-26	
PTMA-PU	1/2/1	40	75	-25	-95	-140	-31	
PTMO-PU	1/2/1	38	102	-40		-150	-55	
PPO-PU	1/2/1	40	50	-20,25			-19	

1000 左右,然而它们的主转变的温度范围或相应的模量下降的温度范围是不同的,以 PCL 和 PTMA 为软链段的聚氨酯的 α 峰温为 -22°C 和 -25°C ,而以 PTMO 为软链段的聚氨酯的 α 峰温为 -40°C .已知纯的 PCL、PTMA 和 PTMO 均聚物的 T_g 为 -70°C 左右^[15,16].这就是说以 PTMO 为软链段的聚氨酯的 α 转变比较接近纯软链段的玻璃化转变,在这种聚氨酯内软硬链段间的微相分离比较明显,PTMO 软链段富集相内硬链段平均含量比较少.与此同时可看到,两种聚酯型聚氨酯的 α 转变峰比较窄,而 PTMO 为软链段的聚氨酯的 α 转变峰相当的宽.这就表明 PCL 和 PTMA 聚氨酯为软链段的聚氨酯内软链段富集相中组成比较均匀,即硬链段含量分布比较窄,而 PTMO 聚氨酯为软链段的聚氨酯内软链段富集相中组成比较不均匀,即硬链段分布比较宽.这两种现象都表明以 PCL 和 PTMA 为软链段的聚氨酯内软硬链段混容性比较好,而以 PTMO 为软链

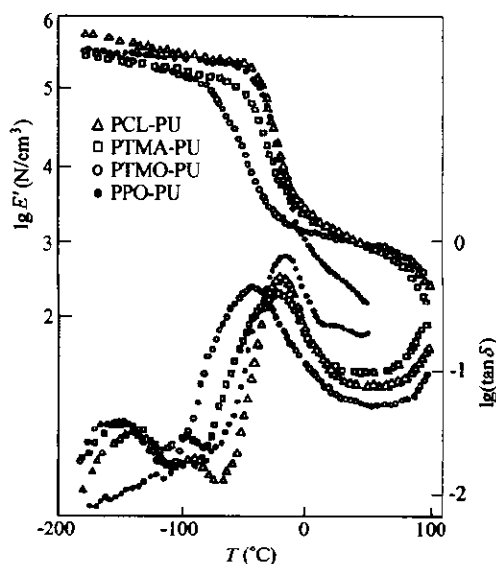


Fig. 1 DMA spectra of polyurethane with different soft segments

比较以 PCL、PTMA、PTMO 和 PPO 为软链段的各种聚氨酯的动态力学谱可以发现,这些聚氨酯具有相同的硬链段含量,软链段分子量均为

段的聚氨酯内软硬链段混容性则比较差.以 PPO 聚醚为软链段的聚氨酯的动态力学谱则显示出两个损耗峰, -20°C 附近的 α 峰为软链段富集相的玻璃化转变峰,而在 25°C 附近的 α 峰为硬链段富集相的玻璃化转变峰,显然,以 PPO 聚醚为软链段的聚氨酯软硬链段混容性最差.纯的 PPO 聚醚软链段的玻璃化转变为 -33°C ^[19],以 PPO 为软链段的聚氨酯的软链段富集区的 α 转变峰出现在 -20°C 是容易解释的,该聚氨酯的 α 转变峰比较强,即链段运动滞后比较厉害,相应的储能模量衰减比较厉害都是很自然的,因为该聚氨酯为软硬链段相分离比较明显,硬链段富集相容易形成某种有序排列,对软链段的影响和限制比较大.综上所述,相同硬链段含量,软链段分子量也相同的四种聚氨酯的软硬链段的相互混容的程度呈现如下顺序,即:

PCL-PU > PTMA-PU > PTMO-PU > PPO-PU

图 2 示出上述各种多嵌段聚氨酯样品的 DSC 曲线,相应的软链段富集区的玻璃化转变温度列于表 1 中.从所列玻璃化转变温度可以看到,与四种聚氨酯的动态力学谱结果基本是一致的,也就是说上述结果得到了进一步的确认.关于用 FTIR 红外光谱研究各种聚氨酯的氢键相互作用的结果^[17,18]也已表明聚醚型聚氨酯的软硬链段混容性劣于聚酯型聚氨酯软硬链段的混容性.

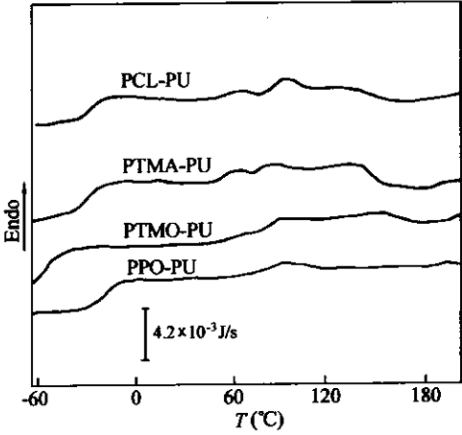


Fig. 2 DSC curves of polyurethane with different soft segments

3.2 不同软链段聚氨酯的硬链段球晶生长规律

如前所述,硬链段不仅可以从溶液成膜结晶形成球晶,而且从熔体成膜也可结晶,形成球晶,只是很困难.这里,我们用偏光显微镜和小角激光

光散射仪观测了不同软链段的聚氨酯硬链段从熔体结晶形成的球晶,示于图 3 和图 4.不同软链段聚氨酯的硬链段结晶并长成球晶的退火温度不同,退火温度范围不同,既有退火温度上限,也有退火温度下限,正如表 2 所示.

Table 2 Temperature range for spherulite growth of hard segments

Sample	Hard segment content(wt%)	Temperature range of spherulite formation(℃)
PTMO-PU	40	120~140
PTMO-PU	38	120~170
PPO-PU	40	120~200
PPO-PTMO-PUI	38	120~200
PPO-PTMO-PU2	48	120~200
PTMA/PTMO-PU	40	120~155

所形成的球晶与一般结晶高聚物的球晶类似,尺寸相仿.形成球晶的退火温度下限为120℃,正如图 3 所示退火温度为115℃,硬链段就没有形成球晶.这一温度具有一定的普遍性,不管软链段是什么样的,硬链段 MDI-BDO 从熔体结晶只有在这一温度之上才能形成球晶,硬链段含量增加也是如此.这表明必须在硬链段微区的玻璃化转变温度($T_g \approx 110^\circ\text{C}$)以上,而且硬链段的运动能够打破氢键的阻碍才能结晶形成球晶.从表 2 所列形成球晶退火温度范围还可以看到,软硬链段的混容性不同,形成球晶的温度范围不同.混容性越好,温度范围越窄;混容性越差,温度范围越宽,可长成球晶的温度上限越高.硬链段从熔体结晶,形成球晶的退火温度上限取决于硬链段与软链段混容状态的温度依赖性.从自由能变化($\Delta G =$

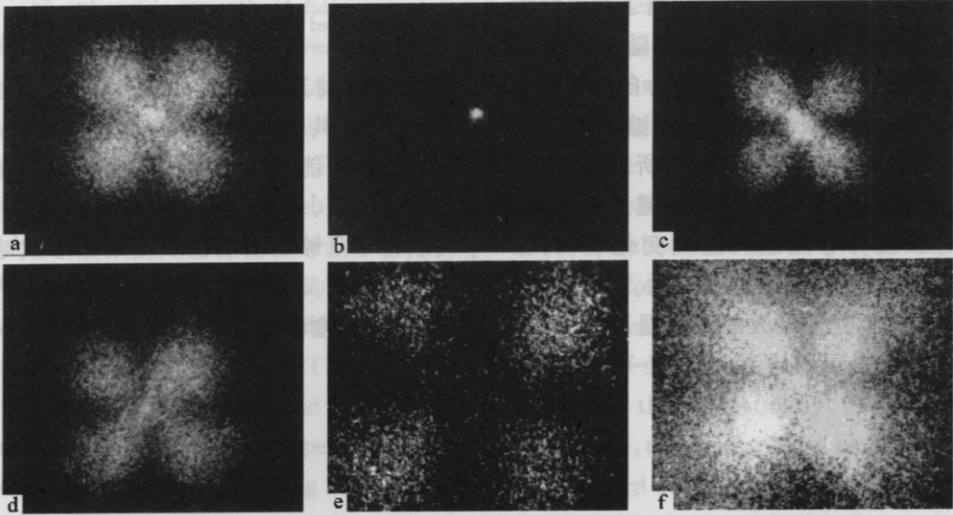


Fig. 3 SALS patterns of hard segments spherulite formed at different crystallization temperature for polyurethane with difference segments
a) PTMA-PU at 120℃; b) PTMA-PU at 115℃; c) PTMO-PU at 120℃; d) PPO-PU at 170℃; e) PPO-PU at 205℃; f) PPU-PTMO-PU at 200℃

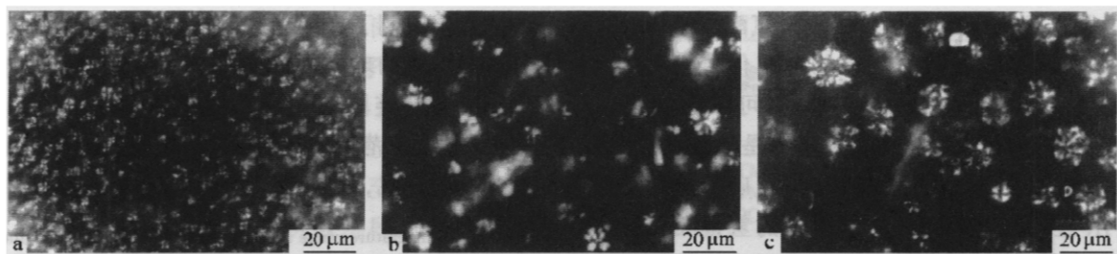


Fig. 4 Polarizing micrograph of hard segments spherulite formed at different crystallization temperature for polyurethane with different soft segments

- a) PPO-PU at 170°C; b) PTMA-PU at 130°C;
c) PTMO-PU at 140°C

$\Delta H - T\Delta S$)角度看,温度高就更加混容,因而不利于软硬链段分聚形成球晶.所以软硬链段混容性越好,形成球晶退火温度上限越低,相反情况下,上限温度越高.

PPO-PTMO 共聚醚型聚氨酯硬链段结晶形成球晶的温度范围与PPO型聚氨酯硬链段形成球晶的温度范围相同,并没有因为软链段中引入PTMO 共聚单元而变化.与此同时,PTMA/PTMO 混合软链段的聚氨酯硬链段结晶形成球晶的温度范围恰好在 PTMA 聚氨酯 PTMO 聚氨酯硬链段结晶形成球晶温度范围的中间.显然,认识聚氨酯硬链段结晶形成球晶的规律是十分重要的,它将指导人们怎样去控制聚氨酯的超分子结构、球晶形态,从而实现获得最佳性能.

实际上,聚氨酯硬链段形成球晶规律是复杂的,影响因素也是多方面的,图5示出了共聚醚为软链段的聚氨酯的酯羰基红外谱带随温度的变化.可以看出 1731cm^{-1} 处的吸收峰为自由羰基的吸收峰,而 1712cm^{-1} 吸收峰为成氢键羰基吸收峰.此种聚氨酯软链段中没有羰基,所以,羰基吸收峰的变化只反映硬链段形成的氢键量的变化.羰基谱带强度分布随退火温度变化表明,在 $135\sim 170^\circ\text{C}$ 温度范围内氢键量比较大,可以认为,存在着一个形成氢键量最大的退火温度,温度范围内氢键量比较大,可以认为,存在着一个形成氢

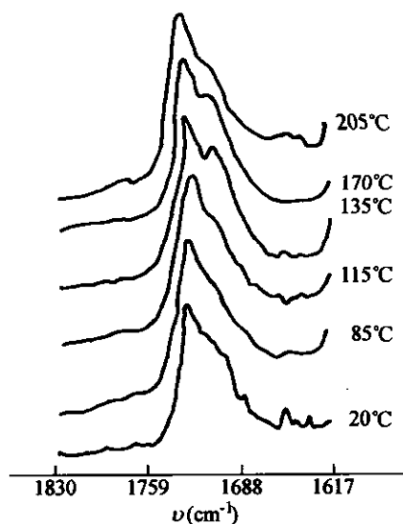


Fig. 5 Carbonvinyl bands in IR spectra of copolyether (PPO-PTMO) based polyurethane annealed at different temperatures

键量最大的退火温度,约为 140°C ,这意味着, 140°C 对于共聚醚为软链段,MDI-BDO 为硬链段的聚氨酯可能是结晶形成球晶的最适宜温度,在这一温度下,一方面硬链段已能够克服氢键的束缚获得了足够的活动性从而结晶形成球晶,另一方面结晶后又重新形成氢键,氢键量愈大,体系的能量愈低,愈稳定.

REFERENCES

- 1 Estes G M, Cooper S L. *J Macromol Sci Revs Macromol Chem*, 1970, C4(2):313~316
- 2 Cooper S L, Estes G M. *Adv Chem Ser* 1979, 176:3~127
- 3 Seefried C G, Kjoleske Jr J V, Critchfield F E. *J Appl Polym Sci*, 1975, 19:2493~2502 and 2503~2513
- 4 Xu M, MacKnight W J, Chen C N Y, Thomas E L. *Polymer*, 1983, 24:1327~1340
- 5 Harrell L L Jr. *Macromolecules*, 1969, 2:607~612
- 6 Samuels S L, Wilkkes G L. *J Polym Sci, Polymer Letters*, 1971, B9:176; 1973, C43:149~178
- 7 Wilkkes G L, Samuels S L, Crystal R. *J Macromol Sci, Phys*, 1974, B10:203~229
- 8 Kimura I, Ishihara H, Yoshihara N, Nomura S, Ranai H. *Macromolecules*, 1974, (7):335~363
- 9 Brifer R M, Thomas E L. *J Macromol Sci, Phys*, 1983, B22:509~528
- 10 Van Bogart J W C, Blurmke D K, Cooper S L. *Polymer*, 1981, 22:1428~1438
- 11 Ma D Z, Mao R S, Luo X L, Xu M. *Chinese J Polym Sci*, 1990, 8(4):353~358
- 12 Li Yingjie, Ma Dezhu, Yang Huichang. *Polym Mater Sci Eng*, 1987, 1:43~48
- 13 Li Y, Liu J, Yang H, Ma D, Chu B. *Polym Mater Sci Eng*, 1961, 65:297~299
- 14 Reding F P, Fanden J A, Whitman R D. *J Polym Sci*, 1962, 57:483~498
- 15 Woo E M, Barlow J W, Paul D R. *Polymer*, 1985, 26:763~773
- 16 Dreyfuss P. *Poly(tetrahydrofuran)*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1982. 157~192
- 17 Srivathrapimuk V W, Cooper S L. *J Macromol Sci, Phys*, 1978, B15:267~311
- 18 Xiao F, Shen D, Zhang X, Hu S, Xu M. *Polymer*, 1987, 28:2335~2344
- 19 Christenson C P, Harthcock M A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1986, 24:1401~1439

SPHERULITE FORMATION OF HARD SEGMENTS AND COMPATIBILITY BETWEEN SOFT AND HARD SEGMENTS IN POLYURETHANES

MA Jingwen, MA Dezhu, LI Yingjie

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

XU Mao

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The spherulite growth of hard segments in polyurethanes and its relation to the compatibility between the soft and hard segments were studied. DMA and DSC measurements indicate that polyurethane with different soft segments(PCL, PTAM, PTMO and PPO) exhibit different compatibility between their soft and hard segments. The compatibility between hard and soft segments in polyurethanes decreases in a sequence of PCL, PTMA, PTMO and PPO. The temperature range for hard segments of polyurethane to grow spherulites in annealing from melt is limited. The better the compatibility between the soft and hard segments, the narrower the temperature range for spherulite formation and the longer the crystallization time. The low temperature limit of spherulite growth is 120°C for polyurethane with MDI-BDO hard segments and does not change with soft segments. This limit is determined by the hydrogen bonds between the hard segments and soft segments. The high temperature limit of spherulite growth strongly depends on the compatibility between the soft and hard segments. The worse the compatibility, the higher the high temperature limit. Only when the temperature becomes high enough, the compatibility between the soft and hard segments can prevent the forming of spherulite. When the hard segments crystallize from melt, there exist a most appropriate temperature of forming spherulites, at which the amount of hydrogen bonds has a maximum as shown by FTIR. In such cases the crystallites and spherulites are more stable.

Key words Polyurethane, Soft segment, Hard segment, Compatibility, Growth of spherulite