

用 WAXD 和 SAXS 研究新型聚醚-聚酯-聚脲 浇铸型弹性体的形态*

朱育平

余学海 杨昌正

(南京大学现代分析中心 南京 210008) (南京大学化学系 南京 210008)

摘 要 用 WAXD 和 SAXS 研究了一种新型的聚醚-聚酯-聚脲浇铸型弹性体的形态结构。WAXD 的结果表明: 用三种不同的二异氰酸酯, 其硬段中的结晶度依次是 HDI > MDI > TDI。对于 HDI 和 MDI 混合合成的体系、由于与“Polamine”的反应速度不同, 形成三相体系。SAXS 的结果表明: 增加“Polamine”分子量, 有利于软、硬段的微相分离。对于不同的二异氰酸酯, 相分离度依次是 HDI > MDI > TDI。

关键词 聚醚-聚酯-聚脲, 结晶度, 相分离度, 界面厚度

近几年来, 由 Polaroid 公司首先开发了一种聚醚-聚酯-聚脲浇铸型弹性体, 它是基于对氨基苯甲酸酯封端的聚四氢呋喃用二异氰酸酯扩链, 在室温条件下进行本体浇铸而成, 它一反以往浇铸型聚氨酯所采用的以二胺为扩链的高温浇铸。因该材料具有突出的物理机械性能、低毒性和方便的施工条件, 引起了普遍的关注^[1]。本文用广角 X 射线衍射 (WAXD) 和小角 X 射线散射 (SAXS) 测试分析了一系列不同软段分子量以及不同二异氰酸酯及其混合物组成的聚醚-聚酯-聚脲的形态结构。

1 实验部分

1.1 试样的制备

三种不同分子量的聚四氢呋喃-双-对氨基苯甲酸酯 (M_n 分别为 956, 1266 和 1915), 由 Polaroid 公司提供, 其商品名称“Polamine”。这些预聚体在 70℃ 真空烘箱干燥 24 小时后备用。4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 经减压蒸馏提纯, 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 及 1,6-己二异氰酸酯 (HDI) 均来自 Aldrich 公司, 直接使用。

以等当量的“Polamine”和二异氰酸酯或其不同比例的混合物在室温下充分混合, 经真空脱泡后, 铸入可密封的聚乙烯薄膜袋中压平, 在 70℃ 固化 24 小时, 即制得 0.5mm 左右的薄膜试样。

第一组试样是分别用 MDI、HDI 和 TDI 与等当量、分子量为 1266 的“Polamine”合成的共聚物。

第二组试样是三种不同分子量的“Polamine”与等当量的 MDI 合成的共聚物。

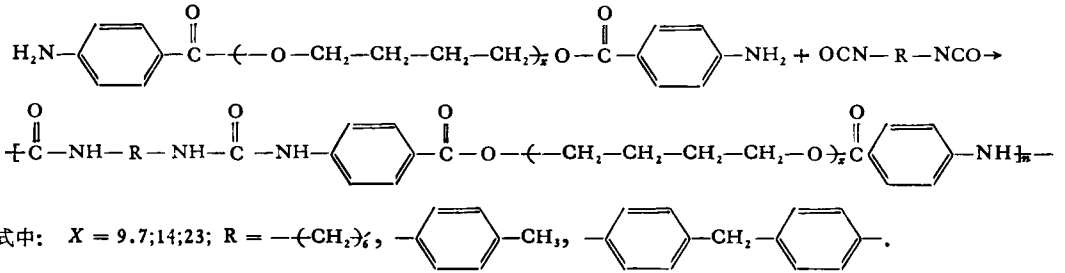
以上两组试样, 软段为聚醚, 硬段为聚酯-聚脲, 均属于 $-(A-B)_n$ 型二嵌段共聚物。

第三组试样是用不同摩尔比的 MDI 和 HDI 同时与等当量、分子量为 1266 的

* 1992-08-04 收稿

“Polamine” 合成的聚醚-聚酯-聚脲共聚物。

反应式如下:



1.2 WAXD 和 SAXS 测试

WAXD 用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶. SAXS 用 Kratky 狭缝系统, 测试范围: $2\theta = 0.08-4.00^\circ$, 步进扫描.

SAXS 实验数据进行吸收修正, 扣除空气散射, 用 Lake 迭代法^[2]进行狭缝修正. 计算界面厚度用 Bonart 法^[3]扣除背景散射. 测试 Lupolen (聚乙烯) 标样 $D = 15\text{nm}$ 处的散射强度, 以此将相对强度换算为绝对强度^[4]. 用 Lorentz 修正即 $\theta^2 I(\theta)$ 对 θ 作图, 并用布拉格公式求出长周期 D_s .

2 结果和讨论

2.1 WAXD

WAXD 曲线如图 1、2、3 所示. 在 $2\theta = 20^\circ$ 和 42° 附近均有两个散射峰. 前者为

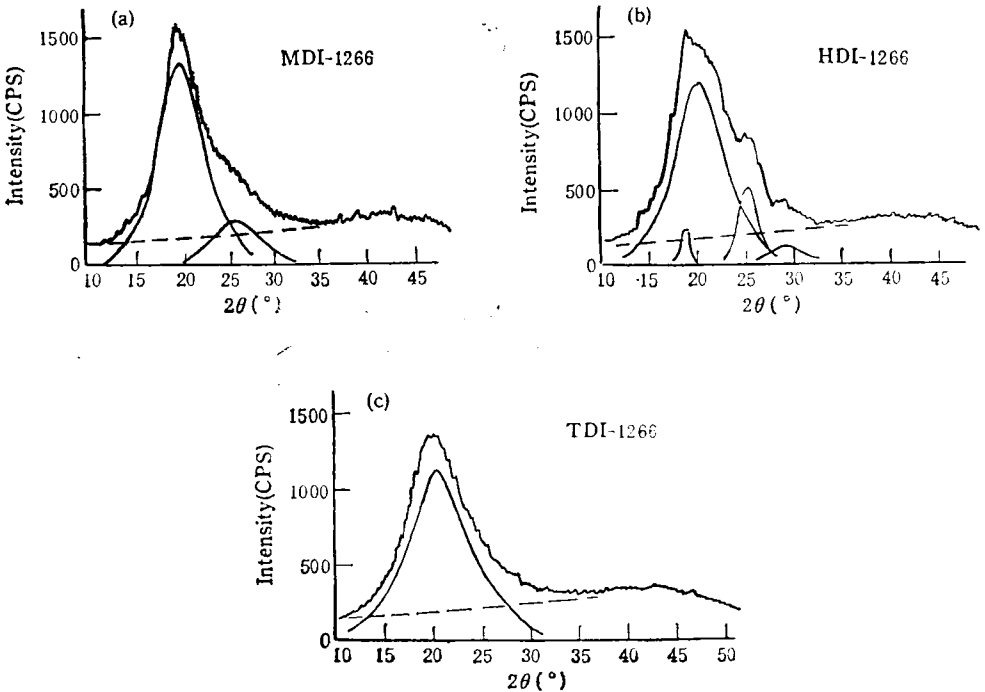


Fig. 1 WAXD profiles of different diisocyanates

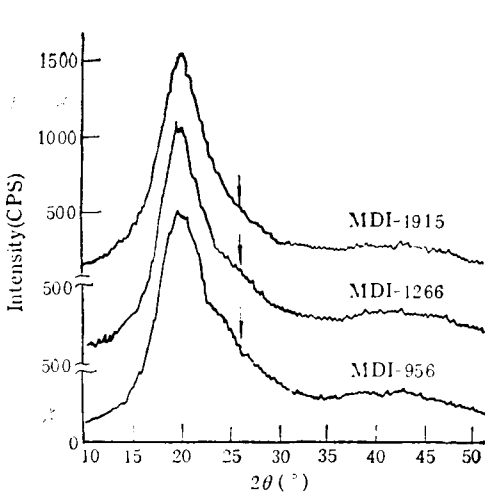


Fig. 2 WAXD profiles of different molecular weight in soft segment

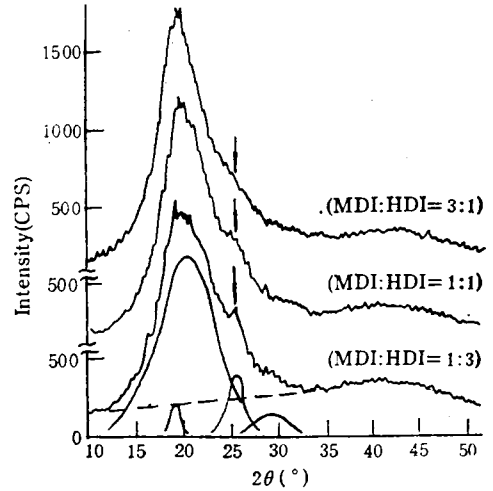


Fig. 3 WAXD profiles of different mole ratio of MDI and HDI

硬段微区的贡献,后者为软段微区的贡献,软段分子链都是碳、氢原子,对称性好,在低温下呈较好的结晶状态^[5],但在室温是完全的无定形。由图表明:该系列试样的软、硬段之间呈良好的相分离状态。

对于“Polamine”分子量相同和不同扩链剂合成的聚醚-聚酯-聚脲的衍射图 1,可以看到用 TDI 扩链,其硬段微区基本上是完全的无定形状态。这是因为分子链虽只有三个苯环,但一个苯环在间位,其两边的苯环在对位,分子链的对称性和规整性较差,难以形成有序的排列。用 HDI 形成的硬段微区,在 $2\theta \approx 18^\circ, 25^\circ, 29^\circ$ 附近有三个衍射峰。这说明 HDI 的分子链较为规整,且柔顺性较好,容易形成三维有序排列而结晶。因此,三者中其结晶度为最高。

衍射曲线经计算机分峰处理,结晶度 X_{cr} 用下式计算:

$$X_{cr} = \frac{\int_0^\infty I_{cr}(h)h^2dh}{\int_0^\infty [I_{cr}(h) + I_{am}(h)]h^2dh} \quad (1)$$

式中 I_{cr} 和 I_{am} 分别为晶相和非晶相的散射强度, $h \left(= \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \right)$ 为散射矢量。

用不同分子量的“Polamine”与 MDI 扩链的聚醚-聚酯-聚脲的图 2 中,在 $2\theta \approx 26^\circ$ 附近有一个明显的肩,并随着软段分子量的增大而降低。此现象表明:硬段微区有部分结晶。在硬段分子链中,虽有四个苯环,但因分子链呈刚性,处于伸展状态,有利于有序排列地聚集在一起形成晶体。

各试样的结晶度列于表 1 内。该系列试样中,因随着软段分子量的增大,硬段体积分数减小,故使结晶度也相应减少。如果把该系列试样的体积分数用同等数量来计算,结晶度变化不大。这说明软段分子量增大,对硬段中的分子有序排列即结晶无明显影响。从而也表明软、硬段之间呈良好的微相分离。

Tab. 1 Summary of compositions of materials synthesized

Specimen code	Weight fraction		Volume fraction			Crystallinity of polyurea
	W_s	W_h	φ_s	φ_h		
MDI-1266	0.666	0.334	0.749	0.251		0.179
HDI-1266	0.704	0.296	0.777	0.223		0.221
TDI-1266	0.701	0.299	0.800	0.200		0.000
MDI-956	0.580	0.420	0.673	0.327		0.258
MDI-1266	0.666	0.334	0.749	0.251		0.179
MDI-1915	0.766	0.234	0.828	0.172		0.137
M-H-1266(1:3)	0.694	0.306	0.770	0.066	0.164	0.211
M-H-1266(1:1)	0.684	0.316	0.763	0.129	0.108	0.191
M-H-1266(3:1)	0.675	0.325	0.759	0.188	0.053	0.184

Note: The M and H in the M-H-1266 (1:3) are MDI and HDI respectively, the 1266 indicates molecular weight of "Polamine", the number in parenthesis indicates mole ratio of MDI and HDI.

用 MDI 和 HDI 两种扩链剂、按不同比例合成的聚醚-聚酯-聚脲, 其衍射曲线见图 3 所示。当 M:H 为 1:3 时, 曲线与图 1(b) 相似, 仍然有三个衍射峰或肩, 并随着 HDI 的摩尔比减小而逐渐消失。当 M:H 为 3:1 时, 曲线与图 1(a) 相似, 在 $2\theta = 25^\circ$ 的衍射峰变为一个肩。虽然 MDI 和 HDI 硬段微区的散射峰均处在相同的位置, 给分析带来一定困难。但由图 3 还是清晰可见 MDI 和 HDI 没有形成一个微区, 即 MDI 和 HDI 分子链未聚集在一起, 而是分别独立地形成各自的微区。因此, 由各自的分子链有序排列形成晶体, 互不影响。

从分子链的结构来看, MDI 的硬段微区因带有四个苯环, 分子链呈刚性, 完全伸展, 易聚集在一起形成有序排列。如果 HDI 分子链参与进去, 必然会影响 MDI 分子链的堆砌, 反之亦然。从反应速度来看, MDI 的反应速度大大高于 HDI。因此, 在反应中, 先是 MDI 和 Polamine 反应, 等作用完了, 然后是 HDI 与剩余的 "Polamine" 反应, 从而 MDI 和 HDI 必然形成了各自的微区结构。因此, 该组试样属于 $(A-B-C)_n$ 型多嵌段共聚物。

2.2 SAXS

SAXS 的强度分布是物质中各个电子对 X 射线散射和散射干涉的直接反映。散射强度分布的权重积分与均方电子密度涨落 $\overline{\Delta\rho^2}$ 的关系是

$$\int h^2 I(h) dh = 2\pi^2 I_e V \overline{\Delta\rho^2} \quad (2)$$

式中 I_e 是 Thomson 散射因子, V 为辐照体积。

对于理想两相体系,

$$\overline{\Delta\rho^2} = \varphi_h \varphi_s (\rho_h - \rho_s)^2 \quad (3)$$

式中 φ_s 、 φ_h 、 ρ_s 和 ρ_h 分别为软、硬段的体积分数和电子密度。

对于界面存在过渡区域的准两相体系,

$$\overline{\Delta\rho^2} = (\varphi_h\varphi_s - SE/6V)(\rho_h - \rho_s)^2 \quad (4)$$

S/V 为界面相单位体积的比表面积, E 为界面厚度。

对于理想的三相体系,

$$\begin{aligned} \overline{\Delta\rho^2} = & (\rho_1 - \rho_3)^2\varphi_1(1 - \varphi_1) + (\rho_2 - \rho_3)^2\varphi_2(1 - \varphi_2) \\ & - 2(\rho_1 - \rho_3)(\rho_2 - \rho_3)\varphi_1\varphi_2 \end{aligned} \quad (5)$$

由实验测得 $\overline{\Delta\rho_s^2}$ 与理论计算 $\overline{\Delta\rho_T^2}$ 的比值可求得相分离度

$$f = \overline{\Delta\rho_s^2}/\overline{\Delta\rho_T^2} \quad (6)$$

如果比值为 1, 说明两相体系是完全的相分离, 从 0—1 之间的数值可比较嵌段共聚物的相分离程度。

嵌段聚合物中的硬段微区常以非粒子形状存在, 相区的平均尺寸即非均匀长度 L_p 由下式^[6]计算,

$$\begin{aligned} I(h) &= \frac{K}{\overline{\Delta\rho^2}} \frac{L_p}{(1 + h^2 L_p^2)^2} \\ L_h &= L_p/\varphi_s, \quad L_s = L_p/\varphi_h \end{aligned} \quad (7)$$

L_s, L_h 分别表示软、硬段相区的平均弦长。通过 $1/\sqrt{I(h)}$ 对 h^2 作图, 由斜率和截距之比的平方根得到 L_p 。

Ruland^[7] 和 Vonk^[8] 提出了分析界面厚度的定量方法。此方法是以准两相体系 SAXS 尾部的强度分布与 Porod^[9] 公式的偏离为基础的, 则

$$I(h) = \frac{K}{h^4} \exp(-h^2\sigma^2) \quad (8)$$

σ 为界面厚度参数。如用未经狭缝修正的强度即模糊强度 $\tilde{I}(h)$, 可由下式计算 σ ^[10],

$$\tilde{I}(h) = \frac{K}{h^3} (1 - 2h^2\sigma^2) \quad (9)$$

σ 与 E 的关系^[10]是

$$E = \sqrt{2\pi\sigma} \quad (10)$$

由 SAXS 分析可知, 该系列的聚醚-聚酯-聚脲并不是两相结构, 而是三相结构, 即软段非晶相和硬段中存在的晶相和非晶相。因此, 存在软段相与硬段相的电子密度差。对于用两种扩链剂 MDI 和 HDI 同时合成的聚醚-聚酯-聚脲中, 共有五相, 即软段相、MDI 和 HDI 各自硬段微区中分别存在的晶相和非晶相。如果考虑硬段和软段以及晶相与非晶相的界面相, 其结构更为复杂。为使问题简化, 便于用 SAXS 进行分析, 在此暂不考虑硬段中的晶相, 仅讨论软、硬段微区的形态结构。

第一组试样的 SAXS 曲线如图 4 所示, 计算结果列于表 2 内。图 4 中的散射峰是硬段微区散射干涉所致。TDI 扩链的散射峰低而宽, 较为弥散。由 D, L_h, E 和 f 数值表明: TDI 扩链的硬段微区尺寸和间距非常不均一^[11], 且微畴很小, 故比表面积很大, 软硬段之间具有较好的相容性。

HDI 扩链的散射曲线有两个散射峰, 峰位分别是 $2\theta = 0.56^\circ$ 和 1.70° , 两者之比约

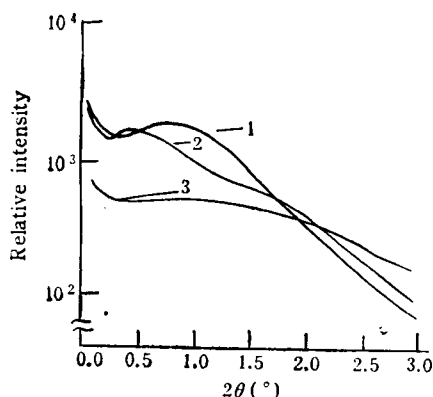


Fig. 4 SAXS profiles of different diisocyanates

1: MDI-1266; 2: HDI-1266; 3: TDI-1266

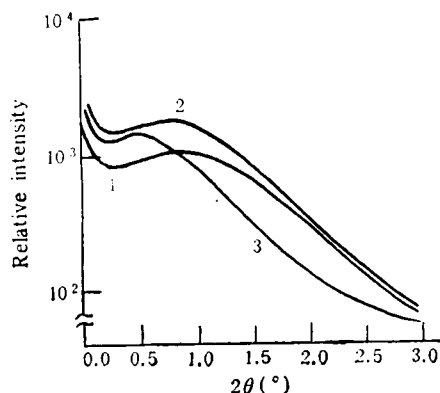


Fig. 5 SAXS profiles of different molecular weight in soft segment

1: MDI-956; 2: MDI-1266; 3: MDI-1915

是 1:3。说明硬段微区的尺寸和间距较为均一, 并规整排列有序地分布在软段的连续相中。三种扩链剂相比较, HDI 扩链的聚醚-聚酯-聚脲的微相分离为最好。

图 5 是第二组试样的 SAXS 曲线。峰位随软段分子量的增大而趋向小角处, 这表明硬段微区的统计平均间距即长周期 D 随软段微区增大而增大, 硬段微区的 L_h 随硬段体积分数减少而减小。由相分离度、界面厚度和比表面积数据都表明软段分子量的增大有利于软、硬段间的微相分离。

第三组试样的 SAXS 曲线如图 6 所示。三种不同比例的散射曲线情况与 WAXD 类似。

在 $M:H = 1:3$ 时, 其曲线与纯 HDI 很相似, 也呈现两个峰。当随着 HDI 的含量减少时, 曲线与纯 MDI 很相似。此现象表明: MDI 和 HDI 扩链形成各自的硬段微区。当 MDI 多时, 散射曲线主要显示了 MDI 硬段微区的形态特征, 反之亦然。当 $M:H$ 为 1:1 时, 散射曲线显示了两者的综合形态特征。这与 WAXD 的分析结果是相吻合的。

因该体系存在一种软段相和两种硬段微区以及各自微区与软段的界面相, 但由于界面相不影响软、硬段微区之间的电子密度。为此其理论的均方电子密度差用(6)式计算。当 MDI 和 HDI 的摩尔比相等时, 相分离度 f 为最大。

在此指出的是: 由于 SAXS 曲线仅反映 MDI 和 HDI 硬段微区综合的散射贡献, 因此该体系的数据是两者的统计平均。 $\Delta\rho_h^2$ 、 E 、 L_h 是随 MDI 的摩尔比增大而增大。

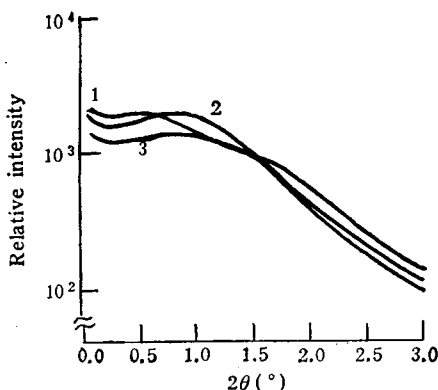


Fig. 6 SAXS profiles of different mole ratio of MDI and HDI

1: M—H (1:3); 2: M—H (3:1);
3: M—H (1:1)

Tab. 2 Experimental results of SAXS

Specimen code	D (nm)	$\frac{\bar{\Delta}\rho_E^2 \times 10^3}{\left(\frac{\text{mole elec.}}{\text{cm}^3}\right)^2}$	$\frac{\bar{\Delta}\rho_T^2 \times 10^3}{\left(\frac{\text{mole elec.}}{\text{cm}^3}\right)^2}$	f	σ (nm)	E (nm)	$\frac{S/V}{\times 10}$ (nm ² /nm ³)	L_p (nm)	L_h (nm)	L_s (nm)
MDI-1266	6.8	8.039	9.366	0.858	0.30	0.75	2.128	2.5	3.3	10.0
HDI-1266	17.7	7.018	8.084	0.868	0.26	0.65	2.114	1.5	1.9	6.7
TDI-1266	4.1	6.380	17.402	0.367	0.21	0.53	11.434	0.6	0.8	3.0
MDI-956	6.0	8.967	11.310	0.793	0.30	0.75	3.645	2.7	4.0	8.3
MDI-1266	6.8	8.039	9.366	0.858	0.30	0.75	2.128	2.5	3.3	10.0
MDI-1915	8.7	5.735	6.443	0.890	0.24	0.60	1.560	1.2	1.4	7.0
M-H-1266(1:3)	17.7	7.688	8.424	0.913	0.27	0.68	1.368	1.3	1.7	5.7
M-H-1266(1:1)	5.7	8.388	8.749	0.959	0.29	0.73	0.608	1.4	1.8	5.9
M-H-1266(3:1)	6.6	8.502	8.986	0.946	0.30	0.75	0.784	2.0	2.6	8.3

参 考 文 献

- [1] Baron RC. Synthetic Polymers by Polyisocyanate Polyaddition Process U. T. Patent, 1982, 4, 328, 322
- [2] Lake JA. *Acta Cryst*, 1967, **23**: 191
- [3] Bonart R, Muller EH. *J Macromol Sci-Phys*, 1974, **B10**(1): 177
- [4] Kratky O, Pilz I, Schmitz PJ. *J Colloid Interf Sci*, 1966, **21**: 24
- [5] Li C, Yu X, Speckhard TA, et al. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 1988, **26**: 315
- [6] Higgins TS, Stein RS, *J Appl Cryst*, 1978, **11**: 346
- [7] Ruland W. *J Appl Cryst*, 1971, **4**: 70
- [8] Vonk CG. *J Appl Cryst*, 1973, **6**: 81
- [9] Guinier A, Fournet G. *Small Angle Scattering of X-ray*, J. Wiley Sons Inc., London, 1955
- [10] Hashimoto T, Fujimura M, Kawai H. *Macromolecules*, 1980, **13**(6): 1660
- [11] RS 斯坦. 散射和双折射方法. 北京: 科学出版社, 第一版, 1983, 97

THE MORPHOLOGY STUDY ON A NEW TYPE POLYETHER-POLYESTER-POLYUREA CAST ELASTOMER BY WAXD AND SAXS

ZHU Yuping, YU Xuehai, YANG Changzheng

(Center of Materials Analysis, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract WAXD and SAXS were used to study the morphology structure of a new type polyether-polyester-polyurea cast elastomer. The WAXD result shows that the crystallinity in its hard segments is in the order of HDI > MDI > TDI by using three different diisocyanates. As for the mixed synthesis series of HDI and MDI, three phases morphology are formed due to the quite different reaction rates with "polamine". The SAXS result shows that the increasment of "polamine" molecular weight is favourable for the phase separation of soft and hard segments. For different diisocyanates, the degree of phase separation is also in the order of HDI > MDI > TDI.

Key words Polyether-polyester-polyurea, Crystallinity, Degree of phase separation, Interfacial thickness