

· 研究简报 ·

聚醚氨酯的微区形态*

王盈康 黄东耘 盖秀贞**

(北京大学化学系, 北京)

关键词 聚醚氨酯、多嵌段共聚物、微区分离、形态

聚醚氨酯热塑弹性体是属于 $-(AB)_n$ 类型的线型多嵌段共聚物, 包括交替的硬段和软段单元。自从1966年 Cooper 和 Tobolsky^[1] 首先提出聚氨酯具有微相分离的本体结构之假设以后, 至今已有大量文献报道了这类材料结构形态与性能关系的研究结果。

Wilkes^[2-5] 和 Koberstein^[6,7] 等使用 SAXS 研究了聚氨酯体系的形态特征。一般认为, 聚氨酯材料的微相结构包括一个叠层状或类似叠层状形态, 由相分离的软段和硬段组成, 平均尺寸为 100 Å 的数量级, 在软硬段微区之间还存在一相混合的过渡区, 其厚度可以从几个埃至几十个埃。然而, SAXS 虽然能够高分辨地给出多相体系相分离情况的定量信息, 但它毕竟是间接的结构数据。

利用电子显微镜观察可获得聚氨酯相分离结构的直观图象, 这种高分辨电镜观察聚氨酯微相分离的工作曾引起不少学者的兴趣。Kousky^[8] 在1970年第一次提供了聚氨酯相分离结构的透射电镜照片。Wilkes 和 Samuels^[9] 和 Thomas^[10] 等也都发表过小微区的电镜照片。在这些照片中, 微小颗粒均匀地分布在样品上, 其大小与 SAXS 计算的结果属同一数量级。然而, 这是否代表微区相分离的真实情况? Thomas^[11] 随后在一篇专论离焦电子显微镜技术应用于多相高聚物体系研究的论文中, 对于 Kousky 等人和他本人以前观察到的微区单元的电镜图象提出质疑, 他通过比较聚苯乙烯膜、碳膜和聚氨酯膜的离焦电子显微镜照片指出, 由于离焦量直接影响物象的迁移函数, 所以同一聚氨酯样品, 在不同照片中微区尺寸不同, 可能是因为离焦量不同造成的。另外, 样品的漂移物镜象散和光阑孔径偏轴等因素都将导致微区尺寸增大。这样使这些均匀分散的微区单元的电镜结果成为不可靠的。此外, 其他人^[9,10,12,13] 通常观察到尺寸大得多(一般上千埃至几微米)的微区形态。我们认为, 许多以前发表的电镜照片所看到的聚氨酯微区形态并不是最基本的微区单元。

我们采用一系列聚醚氨酯样品, 其制备方法和性能将另文报道^[14]。用 0.5—1% (wt %) 的 DMF 溶液在 70℃ 时用溶液制膜法做成适合于电镜观察用的薄膜, 在 SEM-200CX 型电子显微镜下进行了高放大倍数 (10—15 万倍) 的透射电镜观察。图 1—3 为样品的电镜照片。我们可清楚地看到硬段岛相区域是由更小的颗粒构成的。重要的是, 这些小颗粒大小不一、疏密不同分布在硬段和软段相中。我们认为这是硬段基本微区单元的真正图象, 这种非均匀地分散在软段基质中并聚集成更大微区结构的基本微区的形

* 1986年10月20日收到; 国家自然科学基金资助课题。

** 北京大学电镜室。

状的近似球状(直径 50—150 Å)或棒状(长度 100—300 Å)。

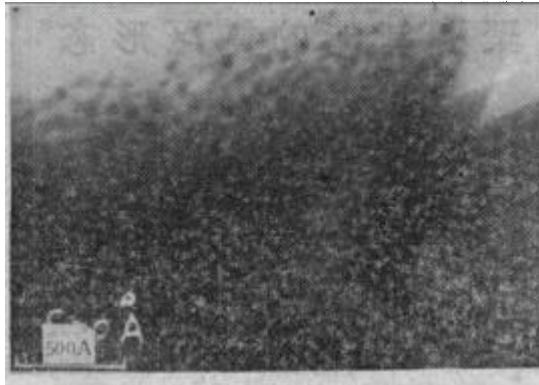


图1 MDI/BDO/PTMG 摩尔比为 2/1/1 聚醚氨酯的透射电镜图

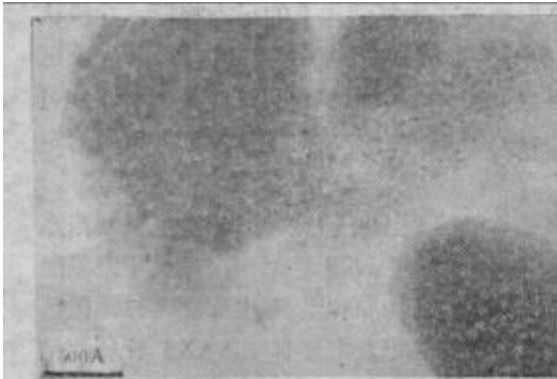


图2 MDI/BDO/PTMG 摩尔比为 3/2/1 聚醚氨酯的透射电镜图

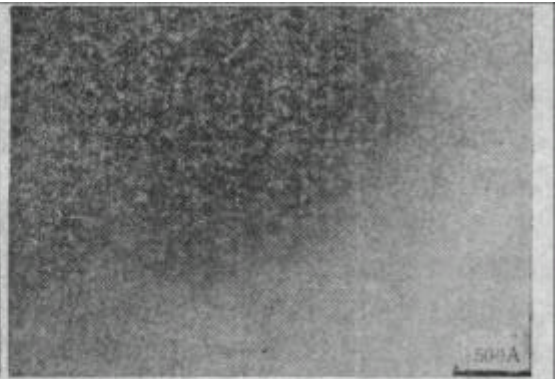


图3 MDI/BDO/PTMG 摩尔比为 9/8/1 聚醚氨酯的透射电镜图

聚醚氨酯试样的硬段由 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和扩联剂丁二醇 (BDO) 组成软段是分子量为 1000 的聚 1,4-丁二醇 (PTMG), 对于硬段含量最低 (~35% *w*t) 并且由于按照线性聚醚氨酯的化学配料比进行投料 (MDI/BDO/PTMG = 2/1/1) 的薄膜试样来说(图 1), 它的微区尺寸比较均一, 在 100 Å 左右。软段相基本观察不到硬段微区, 说明在软段相中, 只存在着分散着的硬段。在软、硬段区域交界处才可以清楚地看到小微区的聚集状态, 表现为软段相向硬段相过渡时, 这种基本微区逐渐密集直至聚集成较大的硬段微区的过程。

对于中等硬段含量的 46% (*w*t%), 即 MDI/BDO/PTMG = 3/2/1 的聚醚氨酯, 硬段微区的大小与形状(图 2)与图 1 比较是不均匀的。浓度很小的区域呈小颗粒状(直径约 50—100 Å)分散在软段相中, 这种小颗粒(小微区)变密集时呈现更深的颜色, 并且微区尺寸变得大小不均, 50—300 Å 不等。虽然硬段微区堆积厚度的差异也会产生深浅不同的黑色区域, 但我们认为较分明的黑色区域和白色区域是相分离比较完全的硬段相和软段相, 那些疏密不同的微区集聚区(在照片上表现为多层次的浅的黑色)可能是由相分离的不完全性造成的, 短硬段容易与软段产生氢键相互作用而分散在软相中^[15,16]。当然, 这也可能是小微区单元薄膜厚度方向堆积较少所致, 这一点我们受到了二维电镜照片研

究三维结构网络的局限性的限制,除非膜的厚度和微区尺寸属同一数量级。

当硬段含量更高时 (73% wt), 我们看到(图 3), 在软段相中有许多细小的颗粒分散着, 尺寸 40—80 Å, 当这些基本微区逐渐密集时, 出现更密的微区密度和增大的微区尺寸 (100—500 Å), 呈不规则形状。即使在尺寸为微米数量级的聚集体中, 也由于基本微区堆积密度的不同而表现出多层次的结构。

从以上的观察中我们看到构成硬段相微区的形态, 尺寸从几十埃到几百埃, 与 SAXS 间接得到的微区尺寸属同一数量级, 而且, 随着硬段含量的增加, 微区尺寸的分布也有变宽的趋势。这可能与硬段长度分布随硬段含量的增加而变宽的趋势^[17, 18]是一致的。因此, 我们认为这类小微区是两相分离时基本的硬段微区单元, 它们具有不同的大小和形状, 是包含不同数量、不同长度的 MDI/BDO 硬链段的结果, 这种不同长度的硬段相互之间以及和软段之间形成氢键的能力各异, 造成了有疏有密的更大微区聚集形态, 在透射电镜中形成了不同的衬度, 照片上呈现出微相分离的多层次性。

Thomas^[11] 曾认为由于离焦程度直接影响迁移函数以及电镜的球差、象散等诸因素的干扰使获得多相体系之可靠的高分辨象成为困难的。但从我们的工作中可以看出, 只要小心地掌握离焦条件, 在很高的放大倍数下几十埃数量级的小颗粒能够得到足够的衬度, 可以通过清晰的图象分析观察到聚氨酯多相体系的基本微区单元的大小、形状以及它们的聚集状况。

参 考 文 献

- [1] Cooper, S. L. and Tobolsky, A. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 1837.
- [2] Chang, Y. J. and Wilkes, G. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, 455.
- [3] Ophir, Z. and Wilkes, G. L., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1979, 20, 503.
- [4] Wilkes, G. L. and Wildnaner, R., *J. Appl. Phys.*, 1975, 46, 4148.
- [5] Wilkes, G. L. and Emerson, J. A., *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, 4261.
- [6] Koberstein, J. T. and Stein, R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 2181.
- [7] Koberstein, J. T. and Stein, R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 1439.
- [8] Koulsky, J. A., Hein, N. V. and Cooper, S. L., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1970, 8, 353.
- [9] Wilkes, G. L. and Samules, S. L., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1974, B10(2), 203.
- [10] Chang, A. L. and Thomas, E. L., *Adv. Chem. Ser.*, 1979, 176, 31.
- [11] Roche, E. J. and Thomas, E. L., *Polymer*, 1981, 22, 333.
- [12] 孙燕慧, 博士毕业论文, 北京大学化学系, 1984.
- [13] 田楠、张广利、李历生、冯新德, 高分子通讯, 1983, 3, 161.
- [14] 王雅玲, 北京大学化学系毕业论文, 1985.
- [15] Sung, C. S. P. Schneider, N. S., *Macromolecules*, 1975, 8, 68.
- [16] Cooper, S. L., West, J. C. and Seymour, R. W., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 1978, 521.
- [17] Peebles, L. H., *Macromol.*, 1974, 7, 872.
- [18] Peebles, L. H., *Macromol.*, 1976, 9, 58.

DOMAIN MORPHOLOGY OF POLYURETHANES

WANG Yingkang, HUANG Dongyun and GAI Xiuzhen*

(Chemistry Department, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The microdomain morphology of a series of MDI/BDO/PTMG segmented polyurethane block copolymers has been observed by transmission electron microscope. The microdomain size ranging from several tens to a few hundreds Å is in the same order with that measured from SAXS. The degree of the microdomain size dispersion increases with increasing the hard segment content in the copolymers. These observed microdomains can be considered as the basic morphology of the hard segment domains and the variation of their sizes and shapes can be related to the content and length distribution of the hard segments. The microdomains exhibit the tendency to aggregate and form the macrodomains which are larger in size (usually from several thousands Å to a few μm) and usually were mistaken for the basic morphology of the hard-segment domains in previous publications.

Key words Polyether-polyurethane, Segmented copolymer, Microphase separation, Morphology

* Electron Microscope Lab of Peking University.