

关于嵌段聚醚氨酯形态结构的研究*

田楠 张广利 李历生 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

本文主要研究了在溶液聚合中,用两种加料方式对嵌段聚醚氨酯 (SPEU) 本体形态结构的影响。由透射电镜观察的结果发现,在预聚反应过程中采用两种加料方式,其最终聚合产物 (SPEU) 都具有明显的两相结构;加料方式不同主要影响 SPEU 中分散相的形态和其内的聚集态结构:(1)采用将端羟基的聚四次甲基醚 (PTMEG) 溶液滴加到 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的溶液中,俟反应完成后再滴加入扩链剂 (Extender) 的加料方式所制得的 SPEU 其分散相在形态上呈现为小棒条状,这种分散微区的宽度一般在 10—60nm 范围内,从选区电子衍射结果证明这种微区的结构是结晶的。(2)而采用将 MDI 的溶液滴加到 PTMEG 溶液中,俟反应完成后再滴加 Extender 的加料方式所制备的 SPEU 其分散相在形态上呈现为球形,它们的直径多在 100 至 300 nm 范围内,由电子衍射证明这种分散微区的结构是无定形的。

聚醚氨酯热塑弹性体是一种线型多嵌段共聚物,由于这种材料显示出有一定的血液相容性而引起了人们极大的兴趣^[1,2]。作为一种医用高分子材料^[3]嵌段聚醚氨酯 (segmented polyether urethane (简称 SPEU)) 之所以受到人们的注意除了它表现出有较好的生物相容性以外,主要还在于这种材料具有优良的力学性能,这种力学性能与聚合物的化学组成和本体形态结构有关。现在,人们一般把 SPEU 所显示出来的力学性能归结于材料内的微相分离 (microphase separation) 和微区 (domain) 结构所导致的结果^[4]。

文献上有关用透射电镜来直接观察 SPEU 本体形态结构的研究表明:这类多嵌段共聚物具有两相结构的特征^[5,6],其微区的形态与尺寸同聚合物的化学组成^[7,8] 和硬链段的含量^[9,10]有关;在材料的加工成型和热处理过程中温度会影响 SPEU 本体内的形态^[11]。在采用溶液聚合的两步法制备的 SPEU 中,微区的形态呈现为放射状纤维构成的球晶结构^[12];采用溶液聚合的一步法与两步法所合成的聚氨酯,两种产物的本体形态基本相同^[13];Peebles 从理论上推证^[14,15]:同一步合成法相比,嵌段聚合物合成的两步法将导致比较窄的硬段长度的分布。

本文主要研究了在溶液聚合的两步法中,采用两种加料方式对所制备的 SPEU 本体形态结构的影响,并从链结构的规整性和微相分离对本体形态影响的观点讨论了实验结

* 1981年5月29日收到,1983年1月修改完毕。

果,最后提出了在聚合过程中改变加料方式会影响硬链段结构的规整性从而使 SPEU 形态结构产生了差别。

实 验 部 分

1. 聚合物

本文选用了两种系列 SPEU^[16,17]。A 系列所用的扩链剂是 1,2-乙二胺 (EDA); B 系列所用的扩链剂是 1,4-丁二醇 (BDO)。聚合反应^[16,17]都是采用溶液聚合的二步法(二甲亚砜-甲基异丁基酮,体积比为 1:1 的混合溶剂);温度 50—90℃;在制备预聚物时采用不同的加料方式:其一是将 PTMEG 的溶液逐步滴加到含有 MDI 的溶液中,俟反应完成后再滴入扩链剂(EDA 或 BDO)中(称为 [PTMEG→MDI]←Extender (I) 方式);其二是先将 MDI 的溶液逐步滴加到含有 PTMEG 的溶液中,俟反应完成后再滴入扩链剂(称为 [PTMEG←MDI]←Extender (II) 方式)。表 1 中列出了这两种系列 SPEU 各试样的组成、配比和反应过程中的加料方式。

表 1 两系列 SPEU 各试样的组成、配比与加料方式^[16,17]

试样编号	软段分子量 (M_n)	反应物的克分子配比 PTMEG:MDI:EDA	加料方式	$^*\eta_{sp}/C$
A-1	1100	1: 2 :1	(II)	0.86
A-2	1100	1: 2 :1	(I)	0.71
A-3	1800	1: 3 :2	(II)	0.50
A-4	1800	1: 3 :2	(I)	0.80
		PTMEG:MDI:BDO		
B-1	1100	1: 2 :1	(II)	0.77
B-2	1100	1: 2 :1	(I)	0.61
B-3	1900	1: 3 :2	PTMEG→[MDI← BDO]	0.90
B-4	1900	1: 3 :2	(I)	0.77

* η_{sp}/C 是在 30℃ 时的测定值,浓度 C 为 0.2 克嵌段聚醚氨酯/100 毫升 N, N-二甲基甲酰胺。

2. 试样的制备

将 SPEU 配制成 0.2% (w/v) 的 N, N-二甲基甲酰胺溶液,在氮气保护下把加热至沸腾状态的聚合物溶液滴到 150℃ 的甘油表面上(指对用 EDA 作扩链剂的 SPEU)或 100℃ 的甘油表面上(指对用 BDO 作扩链剂的 SPEU)使其在表面上展开,然后使甘油浴自然冷却至室温,此时膜即在表面形成。试样薄膜用二次水(经电渗析和离子交换树脂处理过的水)来浮出,然后将其捞放在铜网上置保干器中备电镜观察用。

3. 显微照片的摄制和微区尺寸大小的测量

明场电子显微图象照片和电子衍射图是使用 JEM-6C 型透射电子显微镜在 100 kV 加速电压条件下拍摄得到的。各试样内分散相微区的尺寸大小是由它们的显微照片底片在阿贝比长仪 (Abbe comparator) 上测量并经过计算后得出。

结 果 与 讨 论

A 系列编号 1-4 的各试样(即图 1-4)与 B 系列编号 1-4 的各试样(即图 5-8),各图

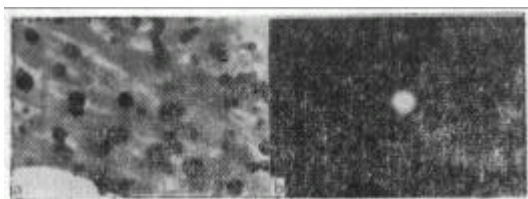


图 1



图 2

中的 a 为电子显微照片, b 为选区电子衍射图。

试样 A-1 的显微图象(图 1a)表明: 聚合物呈现出两相结构形态, 其主要的形态特征是分散相呈大小不同的球形, 这种暗色球形微区的直径在 65—300nm 范围内变化, 以直径为 150—190 nm 的球区在数量上占最多; 有一些分散的微区表现为多个球不规则的聚集状态。电子衍射图(图 1b)为弥散环, 说明是无定形的结构。

试样 A-2 的形态(图 2a)具有明显的两相结构, 浅色的本底构成它的连续相, 分散相在形态上是呈无规取向的小棒或聚集体状态而分散在连续相中, 小棒的平均宽度为 5nm, 电子衍射图(图 2b)表明它们是结晶的。

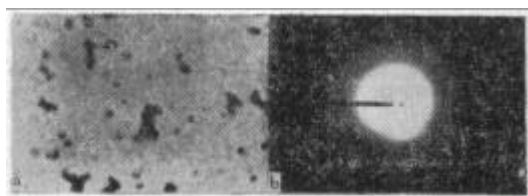


图 3



图 4

由图 3a 可见, 试样 A-3 具有两相结构形态。其特征是分散相呈现暗色的球形, 这种球形微区有的呈相互分立的状态。有的呈多个球的无规聚集的状态, 其直径分布在 90—150nm。电子衍射图 3b 表明球形区内的结构是无定形的。

试样 A-4 的电子显微图 4a 具有明显的两相结构形态, 这里除了有平均宽度为 8nm 的小棒微区分散在连续相中以外, 还可看到一些宽 150nm, 长 600nm 的棒状实体聚集在一起的区域, 电子衍射图 4b 表明是晶体。

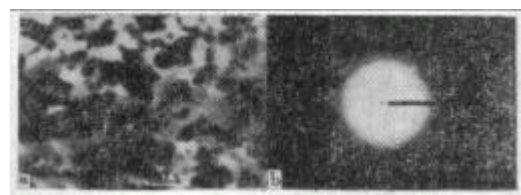


图 5

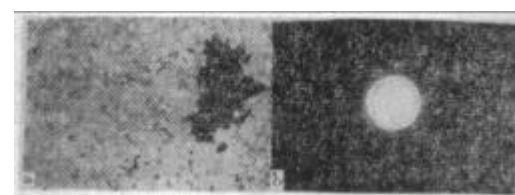


图 6

由图 5a 表明, 试样 B-1 具有两相结构, 分散相是由大小不同的球形无规聚集分布构成的。这种暗色球形区域的直径在 100—150nm 内。电子衍射图 5b 表明是无定形的。

试样 B-2 的电子显微图 6a 表明有明显的两相分离, 分散的微区较为均匀的分布在连续相内。小微区的尺寸宽约 60nm, 从电子衍射图 6b 中呈现出来的明晰多晶衍射环的图象说明是结晶结构。



图 7

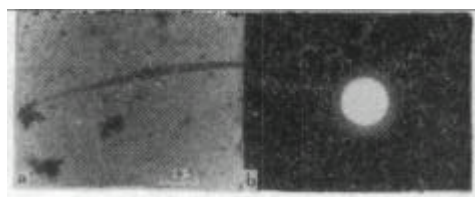


图 8

试样 B-3 的电子显微图 7a 表明,它没有明显的两相结构形态特征,这说明在材料本体内微相分离的程度较低。选区电子衍射结果图 7b 表明试样结构是无定形的。

图 8a 的显微图象表明,试样 B-4 本体内具有明显的两相结构形态,分散相形态的特征是呈小棒状而均匀分布在连续相内。这种棒状的分散微区其平均宽度约在 19nm 左右。电子衍射图 8b 表明它们是结晶的。

由各试样的电子显微照片可见:这些试样都显示出有两相结构形态,浅色的本底区域构成连续相,分散相是由暗色的区域所构成。在不同试样内分散相在形态上有的呈现为球形,有的呈现为棒状,有的呈相互分立的分散状态,有的以小聚集体的方式分散在连续相中。此外,从显微图象上还可见,在各试样的连续相中存在一些呈不同程度暗色背景的弥散区域。

一般认为,在嵌段聚醚氨酯中连续相是由聚醚软段聚集而成,而由硬链段聚集所形成的微区分散在连续相中起到物理交联点的作用。在 SPEU 中,PTMEG 嵌段的聚集态结构是无定形的,这种软链段只有当其在具有较高分子量时或是在被高度拉伸的条件下才能产生结晶结构^[18-21]。已有文献^[22,23]表明:同软段聚集区域相比,由硬链段聚集而成的微区具有较大的密度。由于软、硬链段各自聚集区域质量厚度的不同,因而能够形成在显微图象上试样内不同区域的足够大的反差。如果硬链段聚集体结晶,由于晶体结构对电子的衍射效应,将会进一步增大显微图象中不同区域的反差。除了上述质量厚度反差的原因之外,由构成硬链段的化学结构所决定,在由硬段聚集而成的微区中富集有大量的苯环结构。同聚醚软链段的结构相比,这种含有大量具有较大电子密度的苯环结构的区域对入射电子有较强的散射能力,这种不同区域的电子密度差别对显微图象的反差会有一定的贡献。基于上述考虑,我们认为在各试样的电子显微照片中暗色的分散相主要是由硬链段聚集而成,由聚醚软段相互聚集构成连续相的浅色基体,而在连续相背景中存在的暗色较浅的弥散区域是同软、硬链段间微相分离不完全有关系。

比较表 1 和电子显微照片中(A-1、A-2), (A-3、A-4), (B-1、B-2), (B-3、B-4)这四对试样的有关参数和形态,由表 1 可知:每对试样的化学组成与反应物的配比相同,只是反应的加料方式不同,然而在其形态上却存在较大的差异。显微图象表明,以(II)加料方式制得的 SPEU 其试样(A-1、A-3、B-1)的分散相在形态上呈现为球形,其微区的大小多分布在直径为 100—300nm 间。从选区电子衍射图(见相应各试样的图 b)证明其结构是无定形的。而采用(I)加料方式制备的各试样(A-2、A-4、B-2、B-4)其分散相形态多呈现为小棒条状,其微区的宽度主要分布在 10—60nm 内。从选区电子衍射结果表明,棒形分散微区的结构是结晶的。

对于嵌段聚醚氨酯这种多相聚合物来说,其本体内不同区域的聚集态结构受到微相

分离程度的直接影响, 只有在相分离程度较高的情况下才能产生硬链段间更好的相互聚集, 而这种由硬段聚集而成的微区能否生成结晶结构, 这又与硬链段结构的规整性紧密相关。由前述结果表明, 采用 (I) 加料方式产物中的分散相是结晶的, 这表明在这种 SPEU 中软、硬链段间微相分离程度比较高, 硬段的链结构比较规整, 因而才能使这种微区结晶。在采用 (II) 加料方式所制得的产物中, 由硬段聚集而成的微区其结构是无定形的, 据此我们推断, 在这些试样中微区内硬链段链结构的规整性比较差。

从聚合中反应物间的配比、加料方式和产物结构生成几率我们推论: 在预聚反应过程中, 用 PTMEG—MDI 的加料方式, 体系中 MDI 分子相对过量, 主要得到 MDI—PTMEG—MDI 型结构的预聚物, 这种预聚物经第二步扩链反应生成硬段序列长度分布较均一的、整个分子的链结构比较规整的 SPEU, 这可能是导致微区中聚集的硬段能够结晶的重要条件。而以 PTMEG—MDI 方式进行预聚反应, 所得的预聚产物将是一种含有各种不同 n 值的 (MDI—PTMEG) $_n$ MDI 型结构和游离 MDI 分子的混合物, 其经扩链反应后, 生成的 SPEU 中硬段序列分布较宽, 除了生成具有 $[-\text{Extender}-\text{MDI}-\text{PTMEG}]_n\text{MDI}$ 结构外还包括有各种 m 值 ($m = 1, 2, 3 \cdots$) 的 $[-\text{Extender}-\text{MDI}]_m$ 硬嵌段链结构。由于在这种 SPEU 分子中有不同长度的硬段, 且分子链中的软段又会影晌相邻的硬链段向微区中的聚集, 软段也会由于硬段间的相互聚集而被拖带入微区中, 因而造成以这种加料方式制备的试样中其微区内的聚集态结构是无定形的。

致谢 本系杨福良和黄祖琇同志提供试样并大力帮助工作, 在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Bruck, S. D., *CHEMTECH*, 1977, 7(4), 240.
- [2] Williams, D. F., Eds "Biocompatibility of Chirical Implant Materials", Vol II, CRC. Press, Inc. USA, 1981.
- [3] Szycher, M. and Robinson, W. J., Eds "Synthetic Biomedical Polymers: Concepts and Applications", Technomic Publishing Co., Inc. Westport, 1980.
- [4] Van Bogart, J. W. C., Lilaonitkul, A. and Cooper, S. L., *ACS, Adv. Chem. Ser.* 1979, 176, 3.
- [5] Koutsky, J. A., et al., *J. Polym. Sci., B*, 1970, 8(5), 353.
- [6] Dzierza, W., *Wiad. Chem.*, 1980, 34(12), 803.
- [7] Wilkes, G. L., et al., *J. Macromol. Sci. B*, 1974, 10(2), 203.
- [8] Fridman, I. D. and Thomas, E. L., *Polymer*, 1980, 21(4), 388.
- [9] Chang, A. L. and Thomas, E. L., *ACS. Adv. Chem. Ser.*, 1979, 176, 31.
- [10] Chang, A. L., et al., *Polymer*, 1982, 23(7), 1060.
- [11] Thomas, E. L., et al., *Polymer*, 1980, 21(4), 393.
- [12] Schneider, N. S., et al., *Jr. Macromol. Sci. B*, 1975, 11(4), 527.
- [13] Lunardo, G., Sumida, Y. and Vogl, O., *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, 87, 1.
- [14] Peebles, L. H., Jr., *Macromolecules*, 1974, 7, 872.
- [15] Ibid, 1976, 9(1), 58.
- [16] 杨福良、冯新德, 高分子通讯, 1982, (4), 302.
- [17] 黄祖琇、冯新德, 科学通报, 1982, 27(12), 725.
- [18] Seefried, Jr. G. G., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19, 2493.
- [19] Bonart, R., *J. Macromol. Sci. B*, 1968, 2(1), 115.
- [20] Clough, S. B., et al., *J. Macromol. Sci. B* 1968, 2(4), 553.
- [21] Puett, D., *J. Polym. Sci. A-2*, 1967, 5(5), 839.

[22] Blackwell, J., *Polymer*, 1982, 23(7), 950.

[23] Mark, H. F. and Gaylord, N. G., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1970, 13, 684—685.

STUDIES ON THE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF SEGMENTED POLYETHER URETHANE

Tian Nan, Zhang Guangli, Li lisheng and Feng Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

The influence of two different feeding ways of a two-step method of segmented polyether urethane (SPEU) solution polymerization on morphology of SPEU was investigated in electron microscope. SPEU prepared by [PTMEG→MDT]←Extender reaction feeding way consists of two phases and the dispersion domains which are mainly made up of hard segments are small stick-shaped in morphology; electron diffraction pattern indicates that the domain is crystalline. SPEU prepared by [PTMEG←MDI]←Extender reaction feeding way also showed two-phase structure; The domains are spherical in shape, and they are amorphous.