

· 研究简报 ·

端羟基芳香酯二醇扩链的聚氨酯-酯的 DSC 研究*

陈 静

余学海 杨昌正

(南京化工学院应化系 南京 210009)

(南京大学化学系 南京 210093)

关键词 嵌段聚醚聚氨酯-酯, 结晶性, 微观相结构, 差示扫描量热法, 形态结构

众所周知, 聚氨酯嵌段共聚物是一类结构特殊、用途广泛的热塑性弹性体。它们的特性来自于内部的微观相分离结构, 相分离的产生使材料具有较宽的橡胶平台。有关其形态与结构关系的研究受到人们普遍的重视^[1]。DSC 热分析一直是表征聚氨酯材料形态结构的重要工具。Cooper^[2,3]、Jacques^[4]和 Wilkes^[5]等曾用 DSC 研究了二醇和二胺扩链的各类聚氨酯在退火、急冷等条件下形态结构的变化关系。Hesketh^[6]就聚氨酯退火热处理过程中高温退火诱导有序的动力学过程进行了描述。此外, Van Bogart^[7]曾对聚氨酯硬段模型缩聚物进行过退火热分析。

我们曾合成了一系列以对苯二甲酸双羟基乙二醇酯 (BHET) 和其二聚体 (BHET-D) 扩链的嵌段聚醚聚氨酯-酯新型热塑性弹性体, 它们具有良好的力学和热性能^[8]。本文就这类含酯基二醇扩链的聚氨酯材料进行了 DSC 热分析研究, 详细阐述了热处理对样品形态结构的影响, 并在此基础上进一步探讨了这类材料形态和结构之间的关系。

用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 与对苯二甲酸双羟基乙二醇酯-聚体 (BHET) 或对苯二甲酸双羟基乙二醇酯二聚体 (BHET-D) 进行溶液缩聚, 分别制得 MDI/BHET、MDI/BHET-D 聚氨酯-酯缩聚物^[9], 其结构见图 1。

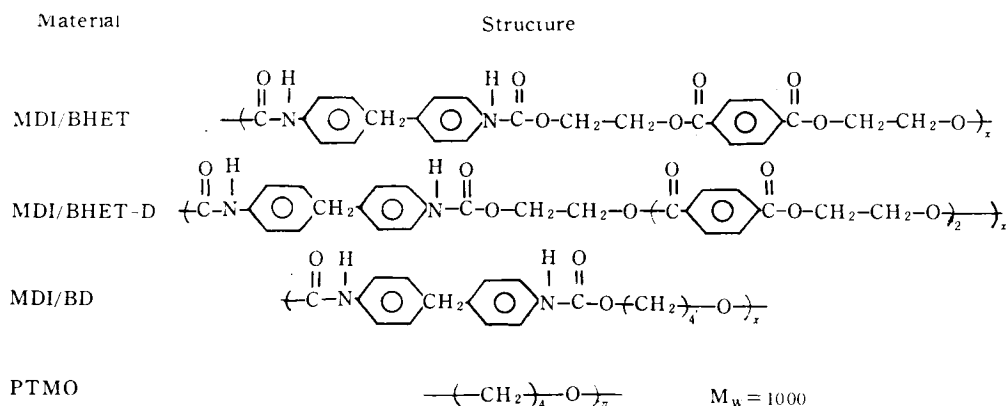


Fig.1 Schematic structure of materials used in this study

* 1994-07-11 收稿

以聚四氢呋喃 (PTMO, $M_w=1000$) 作软段, MDI 与扩链剂 BHET 或 BHET-D 组成硬段, 按文献[8] 合成了一系列不同比例的嵌段聚醚聚氨酯-酯共聚物, 以四氢呋喃作溶剂成膜, 65℃ 常压蒸发一天得固体透明膜. 所用样品的结构和组成见表 1.

Tab.1 Composition and DSC events for polyether poly (urethane-ester)

Sample	System type	Molar ratio	Hard segment content (wt%)	T_g (K)	T_{crst} (K)	Thermal history	Endotherms	
							I (K)	II (K)
PEUE-1-43	PTMO/MDI/BHET	1:2:1	43	233	222	a	381	416
PEUE-1-55	PTMO/MDI/BHET	1:3:2	55	237	224	a	375	454
PEUE-2-49	PTMO/MDI/BHET-D	1:2:1	49	234	219	a	385	419
PEUE-2-62	PTMO/MDI/BHET-D	1:3:2	62	240	223	a	387	489
PEUE-1-43	PTMO/MDI/BHET	1:2:1	43	253	240	b	—	467
PEUE-2-49	PTMO/MDI/BHET-D	1:2:1	49	253	239	b	—	—
PEU-46	PTMO/MDI/BD	1:3:2	46	228	218	a	424	432

a: Filmed by vaporizing solvent at 338 K; b: Quench (320 K/min)

用 Leitz- 热台 350 偏光显微镜, 以定速升温, 观察样品的结晶和熔化过程. 用 PERKIN-ELMER DSC-2C 型差示扫描量热仪进行热分析, 以钢、正辛烷为标样进行高低温校正, 温度区间: 170 ~ 550 K. 样品量 10 ~ 15 mg, 样品为膜, 升温速率 20℃/min, 氩气流速为 20 ml/min. 以 20℃/min 升温扫描至熔化温度, 略高于熔点, 熔 1min 消除热史, 然后快速降温 (320℃/min) 至所需退火温度后, 再快速冷至室温或直接快速冷至室温, 最后以 20℃/min 升温, 测定 DSC 曲线.

1 纯硬段模型缩聚物的热行为

聚氨酯-酯缩聚物 MDI/BHET 和 MDI/BHET-D 的 DSC 曲线见图 2. 图中两个样品均出现了多重吸热峰. 谱图上为: 吸热 (峰 I)、放热、最终吸热熔化过程. 值得注意的是: MDI/BHET 缩聚物的两个吸热峰相距较远. 考虑到这类聚合物有出现液晶的

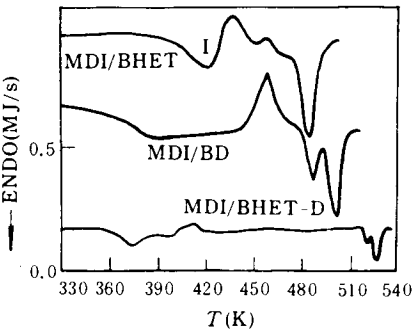


Fig.2 DSC curves for poly (urethane-ester)

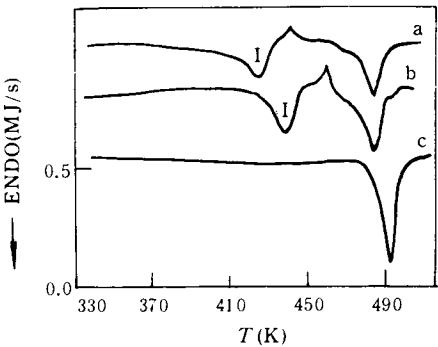


Fig.3 DSC curves for MDI/BHET a- Control; b- Annealed at 403 K for 45 mins; c- Annealed at 465 K for 35 mins

可能性^[10], 我们用热台正交偏光显微镜对该样品整个熔化过程进行了观察, 发现在第一个吸热峰 I (416 K) 处, 样品只是出现收缩现象, 仍是固体, 正交下呈黑、白交替区, 并随着温度的升高逐渐被破坏. 483 K 以后, 正交下全黑, 说明样品全部熔化成各向同性液体. 为了进一步确定峰 I 的归属, 我们对样品进行了退火处理, 其 DSC 曲线见图 3. 从图 3b 可知: 退火处理使峰 I 向高温区移动; 当高于峰 I、低于聚合物熔点处退火时 (图 3c), 吸热峰 I 消失, 只得到一个完整的结晶熔融峰 ($T_m=490$ K). 这证明吸热峰 I 是一个短程有序峰^[2,3], 而非结晶熔融峰, 从而排除了出现液晶的可能性. 此外, 图 3a 中位于 483 K 的吸热峰不随退火处理而变化, 正交偏光显微镜下全黑, 证明此峰为结晶熔融峰^[2,3]. 因此, MDI/BHET 缩聚物是一个良好的结晶共聚物. MDI/BHET-D 缩聚物具有类似的结果.

通常聚醚聚氨酯嵌段共聚物由丁二醇 (BD) 扩链而得, 它的硬段为 MDI/BD 缩聚物. 图 2 还给出了 MDI/BD 纯硬段缩聚物的 DSC 曲线. 由图可知, 这三种纯硬段模型缩聚物均出现了结晶放热峰和熔融吸热峰, 表明它们都是结晶性共聚物. 其中 MDI/BD 样品的结晶温度在三者中最高, 说明聚氨酯-酯较 MDI/BD 易于结晶. 从三者的熔融峰值看, MDI/BHET-D 的 T_m 值最高, 与纯 PET 结晶熔融峰相近 ($T_m=540$ K).

2 PEUE 的 T_g 转变与形态结构的关系

表 1 给出了用不同扩链剂 BHET、BHET-D 合成的嵌段聚醚聚氨酯共聚物 (PEUE) 的 DSC 数据. 所有样品均有一个玻璃化转变温度 T_g . 由 BHET 扩链制得的样品 PEUE-1-43 和 PEUE-1-55 的 T_g 值分别为 233 K、237 K. BHET-D 扩链的样品 PEUE-2-49 和 PEUE-2-62 的 T_g 值分别为 234 K 和 240 K, 都比纯 PTMO 软段高. 由表 1 所列数据可知, 无论用一聚体还是二聚体扩链, 随着硬段比例的增加, T_g 值升高, 转变区变宽. 这说明所合成的嵌段聚醚聚氨酯-酯软、硬段具有一定的相容性, 随硬段比例增加, 相容性变好. 表 1 中还列出了丁二醇 (BD) 扩链的嵌段聚醚聚氨酯 PEU-46 的 DSC 数据, 它的 T_g 为 228 K. 而以 BHET 扩链的聚醚聚氨酯-酯: 硬段浓度比它小的 PEUE-1-43 以及摩尔比与之相当的 PEUE-1-55 的 T_g 值均比它高, 说明所合成的聚醚聚氨酯-酯材料的相容性较 BD 扩链的聚醚聚氨酯好. 从扩链剂结构上来分析, 扩链剂 BHET 的结构相当于在丁二醇分子上加入一个对苯二甲酸酯链段, 由于硬段中含有酯基, 而酯基与 PTMO 软段中的醚键的相互作用较大, 终使聚醚聚氨酯-酯材料的相混合程度增加, T_g 值升高. 聚醚聚氨酯-酯的相容性得到较大的改善.

表 1 中还列出了 PEUE-1-43、PEUE-2-49 熔体急冷的 DSC 数据. 样品的急冷处理使得其玻璃化转变温度 T_g 均向高温移动, 移动值约为 20 K, 这主要是由于样品熔化时, 原来存在的两相, 即纯的硬段相畴和包含有硬段的软段相畴发生了一定程度的相混合, 硬段部分被拉入软段相中, 当快速冷却样品时, 由于动力学因素, 应当产生相应的相分离, 但由于熔体的粘度以及快速冷却, 阻止了相分离的产生, 使得软段的运动未达平衡就被冻结, 最终相混合程度增加, 软段 T_g 值升高. 只有当慢速冷却样品时, 才能相分离充分, T_g 值恢复至原来的值. 快速冷却样品的结果, 进一步证实 BHET 和 BHET-D 扩链的聚氨酯-酯材料的相容性较好. 另外, 急冷处理使高温区原来的多重峰消失或峰型很小, 同样说明聚醚聚氨酯-酯硬段与软段相混合程度增加. 且急冷的

结果, 硬段的有序性被破坏, 硬段来不及结晶, 致使高温峰不出现或很小。

3 退火热处理对 PEUE 高温区的影响

由于硬段的结晶性和样品中存在无规结构, 所有的嵌段聚醚聚氨酯-酯样品与硬段模型缩聚物相似, 在 353 K 以上均出现两个或多个吸热峰^[8], 为了确定各峰的归属, 我们对样品进行了退火热处理。不同温度下样品 PEUE-1-55 退火处理的 DSC 曲线见图 4。从谱图上我们可以看到: 峰 I 只在原始样品 (即 338 K 成膜) 和 380 K 退火 2 h 出现, 并由原始样品的 363 K 移到 402 K (即高于退火温度 22 K)。这证明峰 I 是硬段的短程有序转变峰, 可以通过退火热处理向高温移动, 最终消失^[2,3]。而峰 II、III 的峰值随退火处理变化不大, 随退火温度升高, 峰 II 减弱, 峰 III 增强, 且峰值均小于纯硬段模型缩聚物的熔点, 可分别归属于硬段的长程有序转变和微晶熔融转变^[2,3]。有趣的是, 样品在 430 K 退火的 DSC 谱图上, 出现了结晶放热峰, 并且峰 II 减小, 峰 III 增大, 峰值温度升高。这可能是由于退火温度接近熔融温度, 硬段相中短程有序结构及较高温度的有序结构被破坏, 而重新排列为更加有序的结构, 而这些有序结构具有足构的有序长度, 导致了微晶的生成^[6]。快速冷却样品, 样品来不及结晶, 定速扫描样品时, DSC 谱图上出现了结晶放热现象。同时, 微晶熔融峰增强, 峰值增加。

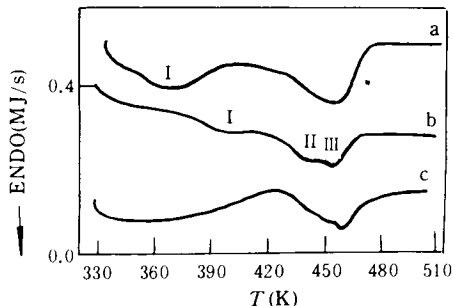


Fig.4 DSC curves for PEUE-1-55

a- Control; b- Annealed at 380 K for 120 mins

c- Annealed at 430 K for 15 mins

参 考 文 献

- [1] Van Bogart J, Lilaonitkul A, Cooper S. *Adv Chem Series* 1979, 176: 3
- [2] Seymour R, Cooper S. *J Polym Lett*, 1971, 9: 689
- [3] Seymour R, Cooper S. *Macromolecules*, 1973, 6: 48
- [4] Jacques G. *Polymer Alloys*, 1977, 10: 287
- [5] Wilkes G, Emersom J. *J Appl Phys*, 1976, 47: 4261
- [6] Hesketh T, Van Bogart J, Cooper S. *Polym Eng Sci*, 1980, 20(3): 190
- [7] Van Bogart J, Bluemke D, Cooper S. *Polymer*, 1981, 22: 1428
- [8] 陈 静, 杨昌正, 余学海. 高分子学报, 1992, (1): 50
- [9] 桥本静信. 高分子化学, 1976, 24(266): 391
- [10] 王良御, 廖松生. 液晶化学, 北京: 科学出版社, 1988, 283

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY ANALYSIS OF MORPHOLOGICAL CHANGES IN POLY(URETHANE – ESTER)

CHEN Jing

(Department of Applied Chemistry Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing 210009)

YU Xuehai, YANG Changzheng

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Morphological changes which are induced in poly(urethane–ester) by annealing and quenching are studied using DSC analysis technique. The samples used in this study are polyether polyurethane elastomers based on either MDI/BHET or MDI/BHET–D hard segments combined with PTMO ($M_w=1000$) as soft segment, and hard segment homopolymers of MDI/BHET and MDI/BHET–D. DSC measurements taken immediately after the quench show that the soft segment T_g is higher than that of the control, suggesting that the applied thermal history promoted increasing mixing of hard and soft segments. Three endotherms are observed in untreated sample at high temperature range. They are attributed to short–range, long–range and microcrystalline ordering of hard segment domains.

Key words Segmented polyether poly(urethane–ester), Crystallinity, Microphase separation, Differential scanning calorimetry, Morphology