

含呱嗍聚硅氧烷聚脲聚氨酯及其离聚物的研究*

陈 雷 黄 诚 余学海 杨昌正

(南京大学化学化工学院 南京 210093)

摘 要 以氨基封端聚二甲基硅氧烷及脲键改性聚硅氧烷低聚体分别与4,4-二异氰酸酯二苯甲烷(MDI)反应,并用1,4-二(2-羟乙基)-呱嗍(N)扩链,合成了一系列含氮杂环聚氨酯共聚物。产物为透明热塑性弹性体,具有良好的成膜性能和宽阔的使用温区。通过碘乙烷和 γ -丙磺酸内酯对上述样品进行季铵化,合成了阳离子型及双离子型离聚物。用傅里叶红外光谱(FT-IR)、示差量热分析(DSC)、动态力学谱(DMTA)、力学性能等方法对样品进行了表征。结果表明,在聚硅氧烷中引入脲键,提高了软、硬段两相的相容性,体系中既有软段间的氢键作用又有两相间的氢键作用,从而使这类材料的杨氏模量、抗张强度和断裂伸长均明显高于相应的聚二甲基硅氧烷聚脲聚氨酯体系。

关键词 聚硅氧烷, 聚氨酯, 离聚物

聚氨酯嵌段共聚物是典型的热塑性弹性体,其结构和性质已被广泛研究。通过在聚氨酯主链引入第三胺并对其季铵化以改善材料性能的研究已引起人们关注^[1,2]。

以聚硅氧烷为软段合成的聚氨酯、聚酯等共聚物表现出良好的低温柔顺性、介电性、表面富集性和优良的生物相容性^[3],已广泛用于电子工业及人造器官等领域^[4]。但这类材料由于软硬相之间相容性差,力学性能较差^[5,6]。为了提高聚硅氧烷聚脲聚氨酯的力学性能,亦作了许多努力^[7,8,9]。本文通过引入呱嗍氮杂环并对其季铵化,研究了离子化前后这类聚合物的形态结构和物理性质的变化。同时,在聚二甲基硅氧烷软段引进极性脲键,通过增加两相间氢键作用提高材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 合成

胺丙基封端聚硅氧烷(ATPS)以及脲键改性胺丙基封端聚硅氧烷预聚体(HMATPS)的制备参见文献[9,10],产物为无色或微黄色透明液体。聚合物的合成反应在干燥的四颈瓶中进行,在电磁搅拌和氮气保护下先将4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷(MDI)放入四颈瓶中,用N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)溶解,溶液浓度为20wt%。升温至50℃后从滴液漏斗缓慢加入胺丙基封端聚二甲基硅氧烷(ATPS)四氢呋喃(THF)溶液(20wt%),于70℃反应2h后再从滴液漏斗中滴加扩链剂1,4-二(2-羟乙基)-呱嗍(N)DMAc溶液,并加速搅拌。溶液粘度明显增大,再反应4h使反应完全。实验过程中溶液始终保持澄清,未出现宏观相分离现象。将产物倒入大量蒸馏水中

* 1994-02-08 收稿; 1994-06-20 修稿

沉淀, 得到白色弹性固体. 用乙醇洗涤, 除去低聚体, 然后抽滤, 再于真空烘箱中干燥.

1.2 季铵化

碘乙烷: 称取 0.5g 聚氨酯样品于 100 mL 锥形瓶中, 溶于 20 mL DMAc. 用微量注射针筒加入约 0.1 mL 碘乙烷. 在电磁搅拌下升温至 50 ~ 60 °C, 反应 2h, 溶液变黄. 停止反应后倒入聚四氟乙烯模盘中成膜, 过量的碘乙烷随溶剂一同挥发.

Tab.1 Composition of the materials synthesized

Sample Code	Mn of polysiloxane oligomer	Type of the soft segment	Mole Ratio (ATPS: HDI: MDI: N)	Ionization	
				Degree	Anion
PS680-M-N	680	ATPS	1:0:2:1	0	—
PS1260-M-N	1260	ATPS	1:0:2:1	0	—
PS680-H-M-N	1528	HMATPS	2:1:2:1	0	—
PS680-M-N-I	680	ATPS	1:0:2:1	100	I ⁻
PS1260-M-N-S	1260	ATPS	1:0:2:1	100	SO ₃ ⁻
PS680-H-M-N-S	1528	HMATPS	2:1:2:1	100	SO ₃ ⁻

γ -丙磺酸内酯: 称取 2g 聚氨酯样品于 250 mL 四颈瓶中, 加 DMAc 20 mL 搅拌溶解. 然后加入两倍于呱嗪基团摩尔数的 γ -丙磺酸内酯在氮气保护下于 70 °C 反应 3 ~ 4h 后倒入水中沉淀, 抽滤后烘干备用. 以上合成样品组成与结构列于表 1.

1.3 成膜

将 2g 左右样品溶于 DMAc / THF (50 / 50 v / v) 后倒入聚四氟乙烯模盘中, 于 80 °C 烘干成膜, 再用真空烘箱 60 °C 干燥 24 小时, 得无色或淡黄色透明薄膜.

1.4 测试方法

动态力学性能采用 Rheovibron DDV-2C (Toyo Baldwin Co. Ltd) 测定. 频率为 110 Hz, 线性升温速率为 2 °C / min, 采样次数为 1 次 / 2 °C. 热分析在 Perkin-Elmer DSC-2CY 仪上进行, 升温速率为 20 °C / min. 抗张强度和断裂伸长率用 WD-1 电子拉力试验机测量. 室温下拉伸速度为 10 mm / min, 量程为 2.5 kg. 样条用 ASTM D1708 标准切刀切得. 测三次取平均值. 红外光谱测定在 Nicolet SX-170 FT-IR 仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 合成

聚二甲基硅氧烷与聚脲聚氨酯在溶度参数上的差异使它们在共聚时很难找到一个共同的溶剂. 一般需用混合溶剂. 本文在用 ATPS 合成聚氨酯时采用 THF 溶解聚二甲基硅氧烷而用 DMAc 溶解 MDI 和扩链剂 N. THF 与 DMAc 的体积比为 1 : 1. 用 HDI 改性聚二甲基硅氧烷 (HMATPS) 合成时, 由于 HDI 的引入提高了预聚体的溶度参数使整个聚合反应可在 DMAc 单一溶剂中进行. 软段溶度参数的增加不仅使反应相对简单

而且有利于合成高硬段含量的共聚物。HDI 的引入还将影响到材料的微观形态结构和力学性能。

2.2 红外光谱

红外光谱可以解释大分子链结构及分子间的氢键相互作用。图中 1030 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} 的 Si-O 伸缩振动和聚氨酯中 3320 cm^{-1} NH 和 1645 cm^{-1} 附近的 C=O 伸缩振动吸收证实了共聚物的结构。由于聚二甲基硅氧烷与聚氨酯相分离较完全, 故所有试样的 NH 和 C=O 振动峰均位于 3320 cm^{-1} 和 1645 cm^{-1} , 为完全氢键键合形式。比较 PS1260-M-N 和 PS680-M-N 的 C=O 吸收发现, 随着软段分子量的增加, 硬段中氢键作用加强, C=O 振动移向低波数区。PS680-H-M-N 中羰基峰波数较低的原因则是由于脂肪族聚脲引进聚硅氧烷软段所致。离子化后由于硬段分子规整性遭到破坏所以其氢键度降低。

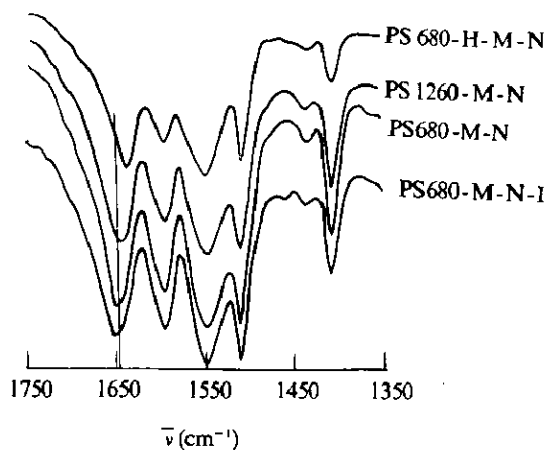


Fig.1 FT-IR spectra of the samples

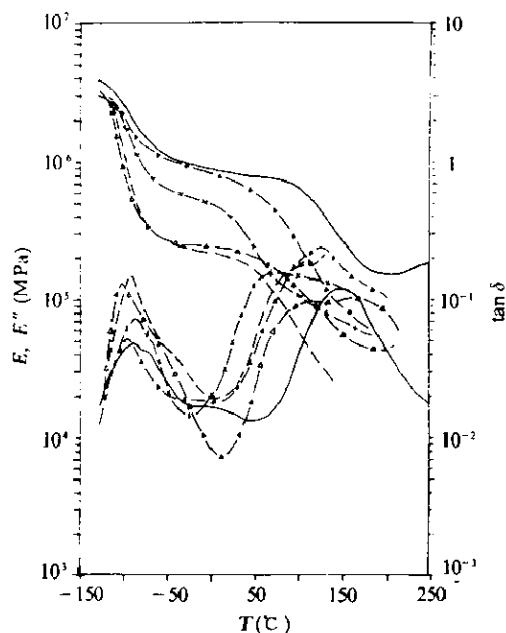


Fig.2 Dynamic mechanical spectra of the samples

— PS680-M-N; - - - PS680-H-M-N;
- · - PS1260-M-N; - - - PS1260-M-N-S;
- ▲ - PS680-M-N-I

2.3 动态力学分析 (DMTA)

DMTA 谱图参见图 2, 数据列于表 2。软、硬段分子组成和溶度参数的差异使产物表现出典型的微相分离结构。图 2 显示了软段分子量、极性和硬段离子化对材料动态力学性能的影响。比较 PS680-M-N、PS1260-M-N 两个试样的动态模量和损耗曲线发现, 由于软段分子量较低的 PS680-M-N 试样中物理交联密度相对较高, 所以其动态模量平台和低温 T_g 值均较高。软段分子量的提高改变了硬段微区的堆积形态, 使高温转变峰变得宽而复杂。而用 HDI 扩链软段后合成 PS680-H-M-N 试样, 由于软段中 HDI 形成的脲键与硬段可形成氢键, 它的存在一方面限制了软段分子的运动, 同时又有利于两相互容。所以其动态模量高于 PS1260-M-N, 而两相 T_g 温度差减小。硬段聚脲氨酯与软段中聚脲键的相互作用使硬段玻璃化转变加宽, 两相相容性明显改善, 无

Tab.2 Thermal Analysis Data

Sample Code	Transition (℃) (DMTA)		Endo peak of DSC (K)
	Low Temp.	High Temp.	
PS680-H-M-N	-90	65, 122	471
PS680-M-N	-92	143	485, 500
PS1260-M-N	-105	135	491, 511
PS1260-M-N-S	-98	100	—
PS680-M-N-I	-97	115	—

论单离子或双离子化均使离子化硬段的高温转变峰变宽，说明硬段微区的结构发生了改变，其中既有由氢键形成的聚集同时又含有离子聚集区。离子化反应破坏了硬段微区的规整性，使通过氢键形成的硬段微区的高温转变温度降低，所以离子化后动态模量平台下降，宽度变窄。

2.4 差热分析 (DSC)

DSC 分析的温区为 380K 至 580K，谱图见图 3，数据列于表 2。由 MDI 与 呱 嗪 合 成 的 聚 氨 酯 硬 段 分 子 具 有 一 定 的 结 晶 性，DSC 曲线中高温吸热峰是硬段中长、短程有序结构解离时产生的热效应。但这一热转变峰的大小和温度随材料相结构的不同而发生变化。

比较 PS680-M-N、PS1260-M-N、PS680-H-M-N 和 PS680-M-N-I 的 DSC 谱图可以看出 PS680-M-N 的硬段结晶熔融峰在 485K 低于 PS1260-M-N 的解离温度(491K)，说明随着软段分子量的增加硬段结晶规整度有所提高。相反，当用 HMA TPS680 合成聚合物 PS680-H-M-N 时，两相相容性明显改善，软段聚脲与硬段的相互作用使部分软段进入硬段微区导致硬段结晶度下降，所以其结晶熔融峰显著降低

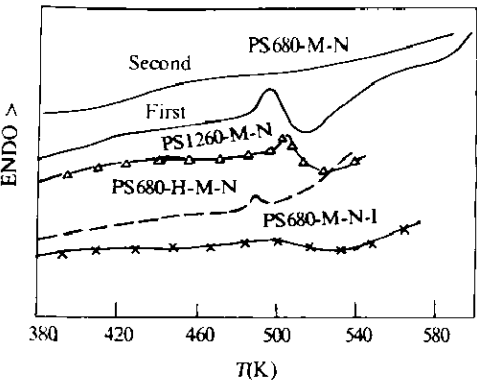


Fig.3 DSC curves of the samples

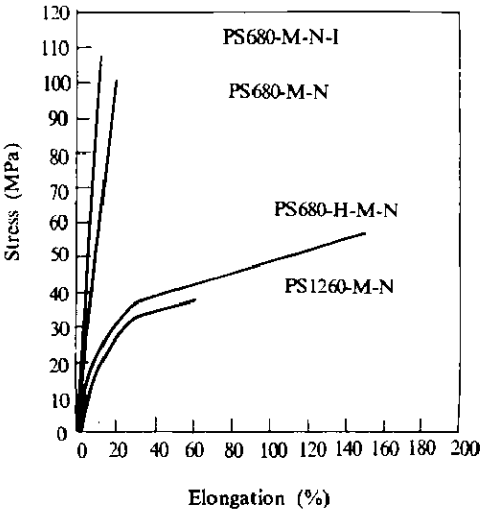


Fig.4 Stress-strain traces of the samples

(471K). 当PS680-M-N用碘乙烷离子化之后, 硬段由于季铵化而使其规整性遭到破坏, 所以结晶融熔峰消失.

另外, 热历史对上述吸热峰也有较大影响, 当上述试样从高温快速冷却后, 进行第二次扫描时, 第一次加热时得到的吸热峰均消失.

2.5 力学性能

聚硅氧烷聚脲聚氨酯系列的力学性能结果表明: 聚硅氧烷软段分子量对材料的力学性能有显著影响, 其分子量增加时材料的断裂伸长增加而杨氏模量和抗张强度均下降. 由于聚二甲基硅氧烷与聚氨酯两相溶度参数相差悬殊, 使材料相分离完全, 相间缺乏粘合力, 故这类材料的力学性能较差. 在聚硅氧烷中引入 HDI 形成的脲键后, 增加了软段的极性及其相间相互作用, 导致相间混合度增加, 从而使 PS680-H-M-N 的杨氏模量、抗张强度和断裂伸长均高于相应的 PS1260-M-N.

Tab.3 Mechanical Properties of the samples

Sample Code	Elongation (%)	Stress (MPa)
PS680-M-N-I	15	108.9
PS680-M-N	20	99.6
PS680-H-M-N	150	55.3
PS1260-M-N	60	35.0

参 考 文 献

- [1] Dieterich D, Keberle W, Witt H. *Angew Chem Int Ed*, 1990, 9: 40
- [2] Yang C Z, Huang K K S, Cooper S L. *Makromol Chem*, 1983, 184: 651
- [3] 余学海, 杨昌正, 陈 雷. 功能高分子学报, 1991, 3: 168
- [4] Yilgor I. *Polym Prepr*, 1983, 24(2): 35
- [5] Yilgor I, Sheaban A K, Steckle W P, et al. *Polymer*, 1984, 25: 1800
- [6] Yu X, Nagarajan M R, Grasel T G, et al. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1985, 23: 2319
- [7] Yu X, Nagarajan M R, Li C, et al. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1986, 24: 2681
- [8] Li C, Yu X, Speckhard T A, et al. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1988, 26: 315
- [9] Yang C Z, Li C, Cooper S L. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1991, 29: 75
- [10] 陈 雷, 余学海. 功能高分子学报, 1991, 1(20): 28

THE PIPERAZINE CONTAINING POLYSILOXANE POLYUREA – URETHANE BLOCK – COPOLYMERS AND IONOMERS

CHEN Lei, HUANG Chen, YU Xuehai, YANG Changzheng

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A series of block-copolymers based on aminopropyl-terminated polydimethylsiloxane or polyurea modified polysiloxane oligomers, 4, 4' – methylene diphenylenediisocyanate and 1, 4' – Bis (2 – hydroxythyl) piperazine was synthesized. Ionization was accomplished by using iodoethane and γ – propane sultone respectively. All of the samples are transparent and exhibit thermoplastic mechanical properties in a wide range of temperature. The morphology of these samples was studied in detail by using FT – IR, DSC and DMTA etc. It was found that the incorporation of polyurea chain into polydimethylsiloxane soft segments increased the phase mixing and resulted in higher Young's modules, ultimate tensile strength and elongation than the polydimethylsiloxane polyurea – urethane system.

Key words Polysiloxane, Polyurethane, Ionomer