

具有热致形状记忆功能的热塑性多嵌段聚氨酯*

李凤奎 张 贤 侯建安 祝 巍 徐 懋**

(中国科学院化学所高分子物理开放实验室 北京 100080)

罗筱烈 马德柱

(中国科技大学材料科学系 合肥 230026)

摘 要 以 PCL 为软段、TDI-BDO 为硬段,采用溶液聚合的方法合成了具有形状记忆功能的线性多嵌段聚氨酯。利用 DSC、DMTA、WAXD 等测试手段对体系的结晶性、微相分离行为进行了研究。结果发现:聚氨酯中硬段的存在对软段的结晶有着很大的影响,当软段序列的平均分子量达到 3000 以上时,软段才可以很好地结晶;并且,硬段含量也必须高于一定值才能形成较为完善的物理交联点。符合这些条件的试样能显示很好的形状记忆特征。此外还就拉伸比、多次形变以及组成等对材料的形状回复性能的影响进行了详细的研究。

关键词 多嵌段聚氨酯,形状记忆功能

形状记忆高分子是一类新型功能材料。当升温至一特定响应温度时,制件可以很快地回复到成型前的形状,因而是热致性形状记忆材料。它们在工程技术、医疗卫生以及日常生活等领域有着巨大的应用潜力。第一个获得实际应用的形状记忆高分子是聚乙烯,它是在聚乙烯制品成型过程中经辐照交联而获得的^[1]。它们的响应温度在 100℃ 左右或更高一些。近年来也有将杜仲胶化学交联制取形状记忆材料的报道^[2],它们的响应温度可以明显降低。这些材料的加工过程相对来说还较复杂,难以利用最通用的热塑性高分子加工方法。

最近,我们报道了利用多嵌段聚氨酯获得形状记忆材料的研究结果^[3,4],并给出了多嵌段共聚物显示形状记忆功能的机理。根据这一机理,软段区结晶和高于室温的熔点以及作为物理交联点的硬段微区的形成是必要的结构特征。人们对多嵌段共聚物已有很多研究,但往往侧重于它们的热塑弹性体行为,尽量避免软段区的结晶。因而这些多嵌段共聚物不显示形状记忆特征。在本文中我们采用了分子量差别较大的不同聚己内酯软段合成了不同组成的甲苯二异氰酸酯型多嵌段聚氨酯系列样品,研究了分子的结构组成等因素与多嵌段共聚物的结晶性、微相分离行为以及形状记忆特征之间的关系。

1 实验部分

1.1 样品制备

以羟基封端的聚己内酯(PCL)、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)和扩链剂1,4-

* 1996-01-12 收稿; 1996-02-15 修回; 国家自然科学基金资助; ** 通讯联系人

丁二醇(BDO) 为原料, 采用两步法溶液聚合制备了多嵌段聚氨酯样品. 样品的编号和结构、组成等见表 1. 软段分子量由 1600 到 7000 共五个类别, 硬段含量 5% 到 38%(重量) 不等. 用乌氏粘度计在 30 ℃ 测定试样的特性粘数, 溶剂为二甲基甲酰胺.

测试样片由溶液浇注制得. 先将聚氨酯溶于二甲基甲酰胺中, 配成 20% 左右的溶液, 在 50℃ 下缓缓蒸发溶剂成膜. 然后真空干燥 72h 以上.

Tab.1 Parameters and DSC results for segmented polyurethanes

Sample	Mole ratio PCL /TDI /BDO	M_n of PCL prepolymer	Hard-seg wt. %	$[\eta]$ (dl /g)	T_g (℃)	ΔH_c (J /g-soft)	Crystallinity (%)	T_m (℃)
T-121-1.6	1 / 2 / 1	1600	21.51	.46		0	0	
T-132-1.6	1 / 3 / 2	1600	30.52	.41		0	0	
T-143-1.6	1 / 4 / 3	1600	37.68	.30		0	0	
T-121-2.0	1 / 2 / 1	2000	17.97			0	0	
T-132-2.0	1 / 3 / 2	2000	25.98			0	0	
T-143-2.0	1 / 4 / 3	2000	32.52			0	0	
T-154-2.0	1 / 5 / 4	2000	38.08			0	0	
T-121-4.0	1 / 2 / 1	4000	9.94	.42	10.94	57.48	42.4	50.3
T-132-4.0	1 / 3 / 2	4000	15.04	.37	- .49	58.98	43.5	47.8
T-143-4.0	1 / 4 / 3	4000	19.58	.40	- 3.34	36.74	27.2	45.2
T-121-5.0	1 / 2 / 1	5000	8.05	1.00	11.28	58.48	43.2	50.3
T-132-5.0	1 / 3 / 2	5000	12.31	1.06	2.89	42.34	31.2	48.0
T-143-5.0	1 / 4 / 3	5000	16.19	.95	- 8.94	17.85	13.2	44.9
T-121-7.0	1 / 2 / 1	7000	5.89	.74	13.15	62.83	46.4	50.7
T-132-7.0	1 / 3 / 2	7000	9.12	1.23	10.77	57.39	42.4	50.7
T-143-7.0	1 / 4 / 3	7000	12.13	.79	1.79	50.58	37.5	50.7
T-154-7.0	1 / 5 / 4	7000	14.95	.64	- 1.59	53.59	39.6	49.5

1.2 分析与测试

利用 Perkin-Elmer DCS-4 型差示扫描量热仪在氮气的氛围下进行热谱测量, 样品量为 10mg 左右. 升温 and 降温速率为 20 ℃ /min. 温度和热焓值用铟校正. 用 Rigaku D / MAX-3B 型 X- 射线衍射仪测定样品的 X- 射线衍射图(Cu 靶, $2\theta=5^{\circ} \sim 45^{\circ}$, $\lambda=0.154\text{ nm}$). 用英国 Rheometric Scientific 公司的 DMTA MKIII 型粘弹谱仪在升温速率 3 ℃ /min, 频率 10Hz 的条件下测定了聚氨酯样品的动态力学性能.

样品的形状回复特征在带有标尺的光学显微镜上进行测定. 先是将样片在 80 ℃ 拉伸至一定倍数, 室温定型. 然后在一定的升温速率下观察其尺寸的变化.

2 结果与讨论

热塑性聚氨酯具有形状记忆功能的一个必要条件是室温下软段区具有良好的结晶性. 首先来看一下纯 PCL 预聚体的结晶性. 表 2 列出了其结晶温度及相应的熔点数据. 不难看出, 在所选的分子量范围内, 纯 PCL 都可以很好地结晶. 可以发现, 除分子量为 1600 的 PCL 样品结晶温度 T_c 和熔点 T_m 较低外, 其余三组样品的数据相差不大. 但和文献报道的高分子量 PCL 相比^[5,6], 这些预聚体的熔点要明显偏低. 由结晶焓变数值可知, 随分子量增大, 其结晶能力稍微有所下降. 如果以 100% 结晶的 PCL 熔融焓变 135.43J /g 为基准^[6], 可以得出这些 PCL 预聚体的结晶度在 56% 到 60% 之间.

Tab.2 DSC results of PCL prepolymer of different molecular weight

Sample	$M_n \times 10^{-3}$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta H_c(J/g\text{-soft})$	Crystallinity (%)	$T_m(^{\circ}C)$
PCL-1.6	1.6	17.00	81.51	60.2	46.33
PCL-4.0	4.0	26.34	81.64	60.3	53.53
PCL-5.0	5.0	26.70	78.83	58.2	53.49
PCL-7.0	7.0	28.19	76.91	56.8	55.86

在聚氨酯体系中, 由于硬段的引入, 使得 PCL 软段的结晶能力较纯 PCL 预聚体而言明显下降. 所得 DSC 结果列于表 1. 对于软段分子量为 1600 和 2000 聚氨酯, 并没有发现软段结晶. 这一现象和许多文献报道是一致的, 例如见文献[7]. 而软段分子量较高的样品, 虽然软段可以结晶, 但是和纯 PCL 预聚体相比, 其结晶温度降低, 结晶度减少. 在软段分子量相同的条件下, 软段的结晶能力随硬段含量的增加而降低. 图 1 是 PCL 预聚体以及相应的 TDI 聚氨酯的 WAXD 结果. 显而易见, 聚氨酯中硬段的存在只是在一定程度上抑制了软段的结晶能力, 但并没有影响软段的晶体结构.

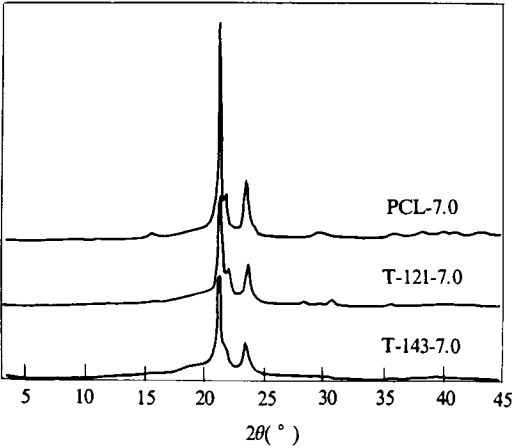


Fig.1 WAXD patterns for PCL prepolymer of molecular weight 7000 and the corresponding polyurethanes

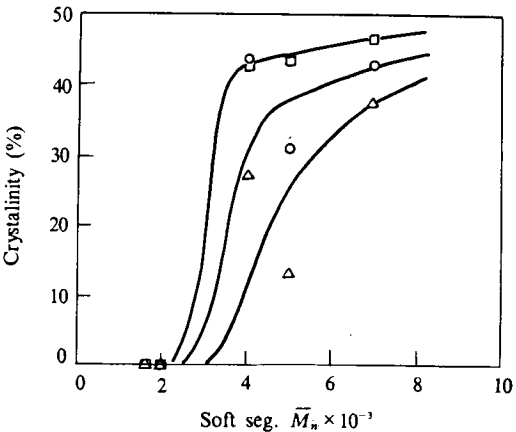


Fig.2 Dependence of PCL crystallinity of polyurethanes on molecular weight of soft segment
□ T-121; ○ T-132; △ T-143

图 2 给出了聚氨酯体系中软段的结晶度和分子量的关系. 软段在分子量较低时不结晶, 在一特定的临界分子量范围内, 软段结晶度迅速增加, 尔后随软段分子量增加而变得较为平缓, 最终趋于恒定值. 在我们研究的 PCL / TDI / BDO 聚氨酯体系中, 软段结晶的临界分子量在 2000 到 3000 之间, 并随着硬段含量的提高而略有增加. 这个临界分子量也应是聚氨酯具有形状记忆功能的软段分子量下限. 也即对多嵌段聚氨酯来说存在着一个临界分子量, 只有当软段分子量高于临界值时, 聚氨酯才会显示形状记忆特征. 当然, 软段结晶还与其结晶条件有关, 本文采用的是 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温条件下的结果, 如果将软段分子量为 2000 的聚氨酯在室温下放置几天或更长时间, 软段区也会有一定程度的结晶, 显然这样低的结晶能力是不能满足形状记忆材料的要求的.

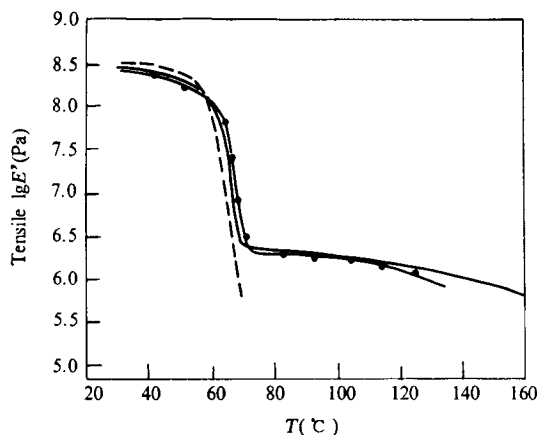


Fig.3 The temperature dependence of dynamic modulus for TDI based polyurethanes with PCL segments of molecular weight 5000

— T-143-5.0 - - - T-132-5.0 T-121-5.0

多嵌段共聚物显示形状记忆特征的另一个必要条件是硬段聚集形成微区起到物理交联点的作用. 一般来说, 多嵌段共聚物的软、硬段是不相容的, 因此发生软、硬段的微相分离形成各自的微区从热力学角度是有利的, 是应发展的趋势. 但大量的研究结果告诉我们, 由于种种原因, 这种微相分离往往是不完全的^[8,9]. 从上面的分析可以看到, 用作形状记忆材料的多嵌段共聚物中的软段应有较大的分子量. 这样一来, 这些被很长的软段隔开的硬链段是否还能聚集成微区并提供足够的物理交联点就成为一个值得重视和加以研究的问题. 我们的研究表明, 聚氨酯中硬段含量高于一定值时, 尽管软段分子量很大, 硬段还是可以聚集成微区并形成较为完善的物理交联网络. 图 3 给出了软段分子量为 5000 不同硬段含量聚氨酯样品的 DMA 结果. 对于硬段含量分别为 12.3%、16.19% 的 T-132-5.0 和 T-143-5.0 来说, 在常温下, 其动态模量在 10^8 Pa 左右. 当温度升至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 由于软段的熔融, 其动态模量下降了两个数量级. 之后形成一高弹平台, 这说明硬段已经形成了足够的物理交联点以使体系具有高弹性. 而硬段含量为 8.05% 的试样 T-121-5.0 的情况则不同, 当升温至软段熔点时, 试样的模量急剧下降, 不呈现高弹平台. 这说明确实存在着一个临界的硬段含量区域. 在它之下, 试样难以形成完善的物理交联网络. 对本文研究的聚氨酯体系来说, 这一临界值约为 10%. 在软段熔融前, 软段结晶使模量较高, 有利于材料成型和固定形变; 而软段熔融之后, 体系模量大大下降, 有利于对材料进行多种形变. 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 随着温度的升高, 由于硬段微区逐渐瓦解, 体系的动态模量明显降低.

对系统试样的研究表明, 确实只有在软段分子量和硬段含量分别超过各自的临界值的试样才显示出形状记忆特征. 图 4 是不同拉伸比下聚氨酯试样 TDI-132-5.0 的形状

回复曲线. 可以看到, 随着软段的熔融, 在几十秒的时间内, 大部分形变即可回复. 当拉伸比为 1.84、2.65 时, 形变基本上可完全回复. 但是, 当拉伸比为 3.74 时, 形变的回复率则明显低于 100%, 这表明较大的拉伸比有可能破坏部分物理交联点, 引起塑性形变, 致使可回复的形变有所降低.

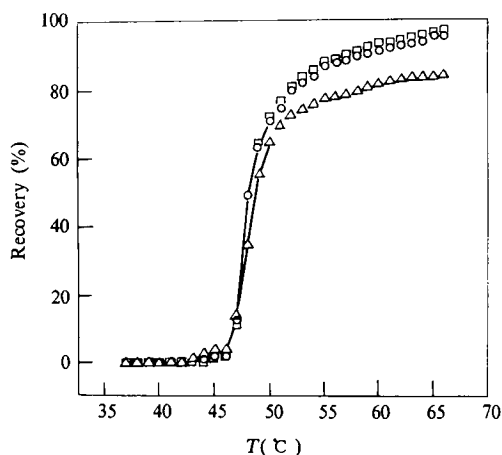


Fig.4 Shape recovery curves of samples T-132-5.0 with different draw ratios

TDI-132-5.0 —□— 1.84 —○— 2.65 —△— 3.74

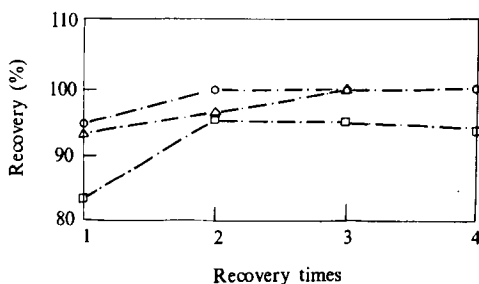


Fig.5 The recovery results of TDI polyurethanes with different draw-recovery times

—□— T-121-5.0 —○— T-132-5.0
—△— T-143-5.0

图 5 是拉伸比为 2 时一些聚氨酯试样的多次拉伸-回复循环实验的结果. 在软段分子量相同的条件下, 首次拉伸的回复率随硬段含量的增加呈增长趋势, 试样 T-132-5.0 和 T-143-5.0 的回复率可高达 93 ~ 95%, 而试样 T-121-5.0 的回复率低于 85%. 这些结果表明足够的硬段含量对形状记忆特征的重要性. 从图 5 还可以看到多次拉伸时形变回复率可以提高. 这是因为拉伸时可以破坏一些在此形变量下不稳定的物理交联点, 使物理交联网络更趋完善. 对硬段含量较高的试样经 2 ~ 3 次拉伸后, 形变回复率可达 100%; 对硬段含量较低的试样 TDI-121-5.0, 经初次拉伸后形变回复率虽有提高, 但回复率难以达到 100%, 而是维持在 92% 左右, 这表明由于硬段含量较低, 因而始终难以形成完善、稳定的物理交联网络以适应 200% 的拉伸形变.

参 考 文 献

- [1] Ota S. *Radiat Phys Chem.* 1981, **18**: 81
- [2] Ishii M. *Plastic Science*, 1989, (6): 158
- [3] Hou J A, Ma X Q, Luo X L, *et al.* Proc of Intl Symp on Polym Alloys and Comp. Ed. by Choy C L. Shin F G. Hong Kong Polytechnic, Hong Kong: 1994, p211
- [4] J A Hou, X. Q Ma, X. Zhang, *et al.* *Vysokomol Soedin*, 1995, **A37**: 1377
- [5] Crescenei V, Manzini G, Calzolari G, *et al.* *Eur Polym J*, 1972, **8**: 449
- [6] Ong C J, Price F P. *J Polym Sci Polym Symp*, 1978, **63**: 45
- [7] Seefried C G, Koleske J V, Critchfield F E. *J. Appl Polym Sci*, 1975, **19**: 2493

[8] Hepbure C. Polyurethane Elastomers. Appl Sci Publishers, Ltd. 1982

[9] Xiao F F, Shen D Y, Zhang X, *et al.* *Polymer*, 1987, **28**: 2335

THERMOPLASTIC SEGMENTED POLYURETHANES WITH SHAPE MEMORY PROPERTIES

LI Fengkui, ZHANG Xian, HOU Jian'an, ZHU Wei, XU Mao

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

LUO Xiaolie, MA Dezhu

(*Department of Materials Science, China's University of Science and Technology, Hefei 230026*)

Abstract A series of PCL /TDI /BDO polyurethanes with different compositions was synthesized by solution copolymerization. DSC, WAXD and DMTA were used to study the crystallization of PCL soft segment and microphase separation of the polyurethanes. It was showed that the crystallizability of PCL soft segment was depressed by the introduction of hard segment in the polyurethanes, and the soft segment was not able to crystallize until its average molecular weight was above 3000. The hard segment was able to form sufficient domains if its content was relatively high. The polyurethanes with proper compositions show good thermally stimulated shape memory effect. In addition, the influence of draw ratio, times of cyclic deformation on the shape memory behavior was also investigated.

Key words Segmented polyurethanes, Shape memory properties