

不同软段结构的双离子型聚氨酯离聚体*

杨昌正 盛以虞 S. L. Cooper
(南京大学化学系) (南京药学院) (威斯康星大学化工系)

摘 要

本文讨论了以聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)以及聚丁二烯(PBD)为软段,以4,4'-二异氰酸二苯甲烷(MDI)和N,N-二羟乙基甲胺(MDEA)为硬段的链段型聚氨酯的合成。并通过MDEA中的第三胺与 γ -丙磺内酯反应,转化为双离子型离聚体。用差示扫描量热、红外光谱、动态力学性能以及应力-应变等实验方法研究了化学组成和磺磺化程度对材料相分离程度、力学性能和形态结构的影响。结果表明,离子化后的材料力学性能有很大的改善。对PBD为软段的材料,离子化只能提高硬段“微区”的内聚能,而对PEO、PPO为软段的材料,还能大大提高软、硬相的相分离程度。

关键词 聚氨酯、离聚体、双离子型离聚体、相分离

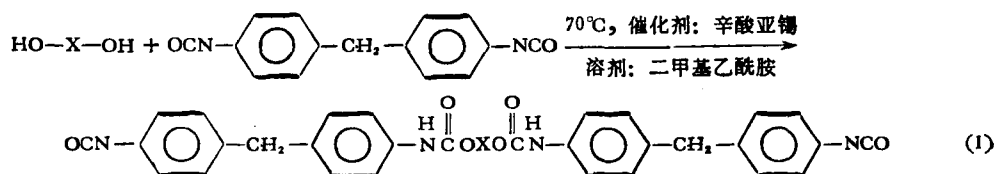
以聚醚为软段以芳香族二异氰酸酯及丁二醇为硬段的聚醚聚氨酯是一种性能优良的热塑性弹性体,在过去二十年中对这类聚合物的性能以及形态结构进行了大量的研究^[1-3]。结果表明,软硬段之间的相分离以及硬段“微区”的形态结构是影响材料性能的重要因素。在这类材料的硬段上引入离子基团,由于库仑力的作用,大大地提高了硬段之间的相互作用力,因此可以提高软硬段之间的相分离程度以及大辐度的提高材料的力学性能^[4]。

本文将研究以聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚丁二烯为软段,以4,4'-二异氰酸二苯甲烷(MDI)以及N,N-二羟乙基甲胺(MDEA)为硬段的链段型聚氨酯的相分离和性能,以及通过 γ -丙磺内酯离子化后对材料性能和相分离程度的影响。

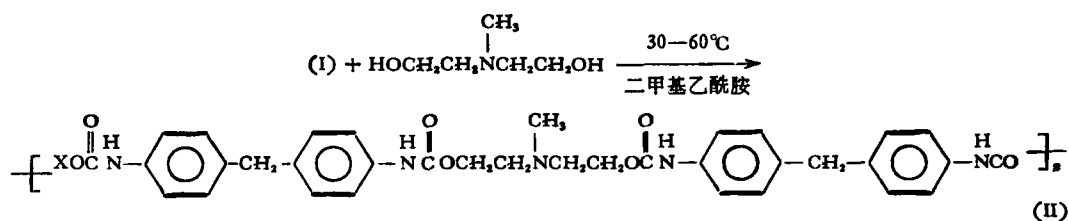
实 验 部 分

1. 链段型聚氨酯及其离聚体的合成

链段型聚氨酯通过分步缩聚而合成^[4],反应方程可表示如下:



* 本工作得到中国科学院基金委员会的部分资助,本刊于1984年2月13日收到。



其中 X 为聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或聚丁二烯。

产物 (II) 和不同量的 γ -丙磺内酯反应生成不同离子化程度的双离子聚氨酯。

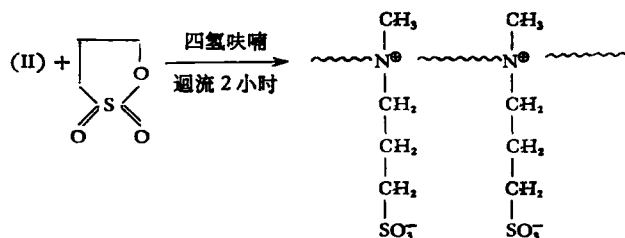


表 1 样品的组成及分子量

样 品 编 号	克 分 子 比 MDI/MDEA/PPO, PEO, PBD	分 子 量		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	SO ₃ ⁺ (wt%)
		$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$		
PBD(1970)					
PBD(1970)-PU-30-0	4/3/1	4.3	9.9	2.3	0
PBD(1970)-PU-30-3.2	4/3/1	4.3	9.9	2.3	3.2
PBD(1970)-PU-30-6.4	4/3/1	4.3	9.9	2.3	6.4
PBD(1970)-PU-37-0	6/5/1	4.0	9.6	2.4	0
PBD(1970)-PU-37-4.2	6/5/1	4.0	9.6	2.4	4.2
PBD(1970)-PU-37-8.4	6/5/1	4.0	9.6	2.4	8.4
PPO(2000)					
PPO(2000)-PU-30-0	4/3/1	4.1	9.8	2.4	0
PPO(2000)-PU-30-3.2	4/3/1	4.1	9.8	2.4	3.2
PPO(2000)-PU-30-6.4	4/3/1	4.1	9.8	2.4	6.4
PPO(2000)-PU-37-0	6/5/1	3.8	9.1	2.4	0
PPO(2000)-PU-37-4.2	6/5/1	3.8	9.1	2.4	4.2
PPO(2000)-PU-37-8.4	6/5/1	3.8	9.1	2.4	8.4
PEO(1500)					
PEO(1500)-PU-3.0-0	3/2/1	4.2	9.7	2.3	0
PEO(1500)-PU-30-2.9	3/2/1	4.2	9.7	2.3	2.9
PEO(1500)-PU-30-5.8	3/2/1	4.2	9.7	2.3	5.8
PEO(1500)-PU-37-0	4.5/3.5/1	4.0	9.6	2.4	0
PEO(1500)-PU-37-4.0	4.5/3.5/1	4.0	9.6	2.4	4.0
PEO(1500)-PU-37-8.0	4.5/3.5/1	4.0	9.6	2.4	8.0

* 根据加入的 γ -丙磺内酯计算。

由于叔胺和 γ -丙磺内酯的反应接近于定量进行, 所以氨磺化的程度由加入的 γ -丙磺内酯的量控制。样品的化学结构和离子化程度用软段结构(软段分子量)-聚氨酯-异氰酸酯含量 —SO₃ Wt% 符号表示, 例如 PPO(2000)-PU-37-4.2 表示以分子量为 2000 的

聚环氧丙烷为软段,MDI含量为37%,含 SO_3 4.2%的聚氨酯。聚环氧乙烷和聚丁二烯分别用 PEO 和 PBD 表示。由于所用羟基封端的聚丁二烯中 1,4 加成和 1,2 加成的比例为 1:1,分子量为 1970。考虑到保持软段长度的一致性,选用分子量为 2000 的聚环氧丙烷以及分子量为 1500 的聚环氧乙烷。所有合成样品的组成和分子量数据列于表 1 中。样品在室温用旋转成膜器在四氢呋喃溶液中成膜,在 50—60℃ 干燥 2 小时后,在 70℃ 的真空烘箱中干燥 48 小时以上,直到样品保持恒重。

2. 链段型聚氨酯及其离聚体的表征

聚合物的分子量分布是以四氢呋喃为溶剂用高压液相色谱 (Waters 公司 501 型)测定,根据单分散聚苯乙烯的标准曲线计算出样品的数均和重均分子量(未经普适校正)。

差示扫描量热 (DSC) 实验是用带数据处理机的 Perkin-Elmer DSC-II 仪器进行,测定温度从 -150—200℃,升温速度为 20℃/min。动态力学性能是通过带有微处理机的 DDV-II Rheovibron 仪测定,所有样品都在 110Hz 和 2℃/min 等速升温条件下测定。

应力-应变数据是用 Instron 张力试验机测定,拉伸速度为 1.27cm/min,切口的尺寸按 ASTM D 412 标准,试样厚度为 1mm,抗张强度、模量根据起始截面积计算。

红外光谱图是用 Nicolet FT-IR-80 光谱仪测定,分辨率为 2cm^{-1} ,直接将样品的二甲基甲酰胺溶液滴在氯化钠盐片上成膜后测定。

结 果 与 讨 论

1. 样品的热分析

三种不同软段结构,两种不同硬段含量以及不同离子化程度的六组样品的玻璃化转变温度和转变区的数据列于表 2 中。从数据中可以看出,当用丁二烯为软段时,软段的玻璃化温度和转变区宽度都不受硬段含量和离子化程度的影响。这表明软硬段之间相容性很差,在离子化之前已经形成完全相分离的体系,离子化不能再提高两相的相分离程度,这类聚氨酯样品比纯聚丁二烯的 T_g 高 10℃,这可以看成是聚丁二烯两端接上异氰酸酯而产生的锚固 (Anchor Effect) 效应的影响。

在聚环氧丙烷和聚环氧乙烷作为软段时,实验结果则不同。以聚环氧丙烷为软段时,软段的玻璃化温度随硬段含量增加而增高,随离子化程度提高而降低,转变区的宽度随硬段含量增加而变宽,随离子化程度提高而变窄。这表明在这类样品中软硬段之间有一定的相容性,随硬段含量的提高,软段中溶解硬段的量增加导致软段玻璃化温度的提高,而离子的引入提高了软硬段之间的相分离程度,导致软段玻璃化温度的降低和玻璃化转变区宽度的缩小。

聚环氧乙烷为软段的样品与环氧丙烷一样,软段玻璃化温度随硬段含量增加而提高,随离子化程度提高而降低,但不同的是转变区的宽度随离子化程度提高而变宽。这意味着聚环氧乙烷和硬段相容性很好,离子化前的样品接近于均相共聚物,引入离子后提高了相分离程度而形成两相体系。玻璃化温度的降低反映了相分离程度的提高,转变区的变宽反映了由均相体系过渡到不均匀的两相体系,红外光谱及动态力学实验数据都进一步证明了这一点。

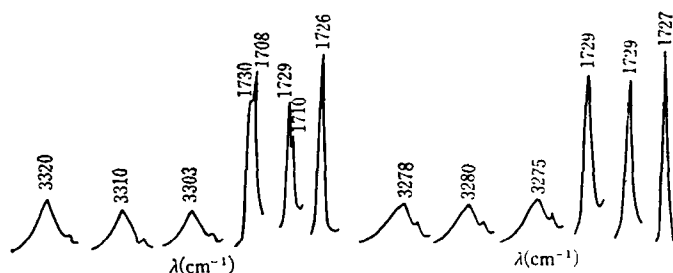
2. 样品的红外光谱分析

表 2 材料的玻璃化转变和张力学性质

样 品 编 号	T_g ($^{\circ}\text{K}$)	转变区域 ($^{\circ}\text{K}$)	抗张强度 $\cdot 10^7(\text{N}/\text{M}^2)$	致断伸长率 (%)	杨氏模量 $\cdot 10^7(\text{N}/\text{M}^2)$
PBD(1970)	208	206—211(5°)	—	—	—
PBD(1970)-PU-30-0	218	212—222(10°)	0.5	350	1.7
PBD(1970)-PU-30-3.2	218	213—223(10°)	1.8	300	2.0
PBD(1970)-PU-30-6.4	218	213—223(10°)	2.6	250	2.4
PBD(1970)-PU-37-0	217	212—222(10°)	1.1	210	6.1
PBD(1970)-PU-37-4.2	217	212—222(10°)	2.5	180	9.2
PBD(1970)-PU-37-8.4	218	213—223(10°)	2.6	90	15
PPO(2000)	206	204—208(4°)	—	—	—
PPO(2000)-PU-30-0	240	230—249(19°)	0.1	220	0.5
PPO(2000)-PU-30-3.2	226	220—232(12°)	0.9	460	0.7
PPO(2000)-PU-30-6.4	223	219—228(9°)	1.7	440	1.0
PPO(2000)-PU-37-0	251	249—270(21°)	0.1	300	0.4
PPO(2000)-PU-37-4.2	230	222—237(15°)	2.4	330	4.2
PPO(2000)-PU-37-8.4	221	215—227(12°)	3.3	190	8.2
PEO(1500)	316(m. p.)	—	—	—	—
PEO(1500)-PU-30-0	250	444—255(11°)	—	—	—
PEO(1500)-PU-30-2.9	245	237—252(15°)	—	—	—
PEO(1500)-PU-30-5.8	238	230—245(15°)	0.3	310	1.2
PEO(1500)-PU-37-0	269	262—275(13°)	<0.1	400	0.2
PEO(1500)-PU-37-4.0	256	247—265(18°)	3.0	570	2.6
PEO(1500)-PU-37-8.0	243	232—254(22°)	5.0	430	23

图 1 表示不同软段结构的链段型聚氨酯以及氨磺化后氨基和羰基红外吸收区的差异。在链段型聚氨酯体系中成氢键和不成氢键的羰基的比例可以表示相分离的程度^[6], 红外谱图表明, PBD-PU-30-0 样品在 1708cm^{-1} 处有一很强的吸收峰, 而在 1730cm^{-1} 只有一个很小的肩状物。在 PPO-PU-30-0 样品中在 1729cm^{-1} 处有一个很强的峰, 在 1710cm^{-1} 出现一个中等强度的峰。而在 PEO-PU-30-0 样品中只在 1726cm^{-1} 出现一个强的吸收峰, 这与 DSC 的数据相一致, 表示在三种不同软段结构的样品中, 以聚丁二烯为软段的样品相分离程度最高 (其成氢键羰基所占比例最高), 以聚环氧丙烷为软段的次之, 而以聚环氧乙烷为软段的样品相分离程度最低, 接近于相溶的均相体系。

离子化后的红外光谱表明, 形成氢键的 $-\text{NH}$ 吸收峰的位置随氨磺化而降低 30—

图 1 离子化前后 $-\text{NH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 红外吸收峰位置的变化

40cm^{-1} , 羰基吸收峰的位置出现在 $1727\text{--}1729\text{cm}^{-1}$ 处, 而在 1708cm^{-1} 附近不再出现吸收峰。这种 $-\text{NH}$ 和 $>\text{C}=\text{O}$ 吸收峰的移动表明离子化后的样品中 $-\text{NH}$ 和更强的质子接受基团形成氢键而使 $-\text{NH}$ 的吸收峰的波数降低, 使 $>\text{C}=\text{O}$ 全部成为游离状态。再次证实了以前^[5]的解释, 也就是 $-\text{SO}_3$ 基团中 $\text{S}=\text{O}$ 部分的氧是一个比羰基和醚基更强的质子接受剂, 氨磺化后样品中的氢键是由 $-\text{NH}$ 和 $\text{S}=\text{O}$ 之间所形成, 而原来的羰基以及醚基与 $-\text{NH}$ 形成的氢键随氨磺化程度增高而减少。以聚环氧丙烷和聚环氧乙烷为软段的样品在氨磺化后, 软硬段之间氢键的减少是提高相分离程度的主要原因。

3. 样品的应力-应变试验

样品的应力-应变的实验数据列举于图 2 和表 2 中。可以看出, 总的规律是随硬段浓度和离子化程度的提高, 抗张强度提高, 致断伸长率降低, 杨氏模量增大, 这种结果显然是因为硬段“微区”浓度和内聚力增大而造成。但分析三种不同软段样品的应力-应变数据, 可以看到下列结果。

第一, 不同离子化程度对于不同软段结构样品的抗张强度影响不同, 比较 PU-37 系列样品, 在离子化程度相仿时 ($\text{SO}_3\text{Wt}\%$ 约为 8), PBD-PU-37 抗张强度增加约一倍, PPO-PU-37 体系的抗张强度增加约 30 倍, 而 PEO-PU-37 的抗张强度增加 50 倍以上, 并出现屈服点。

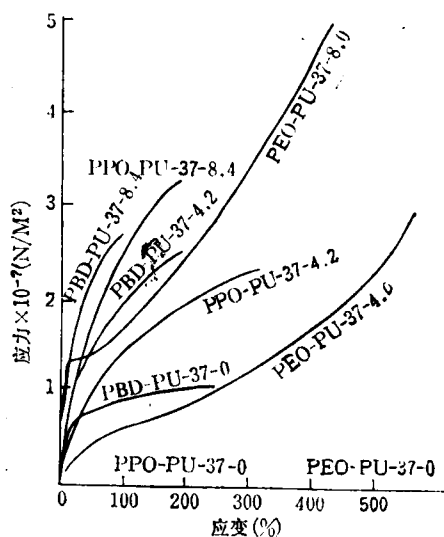


图 2 样品的应力-应变曲线

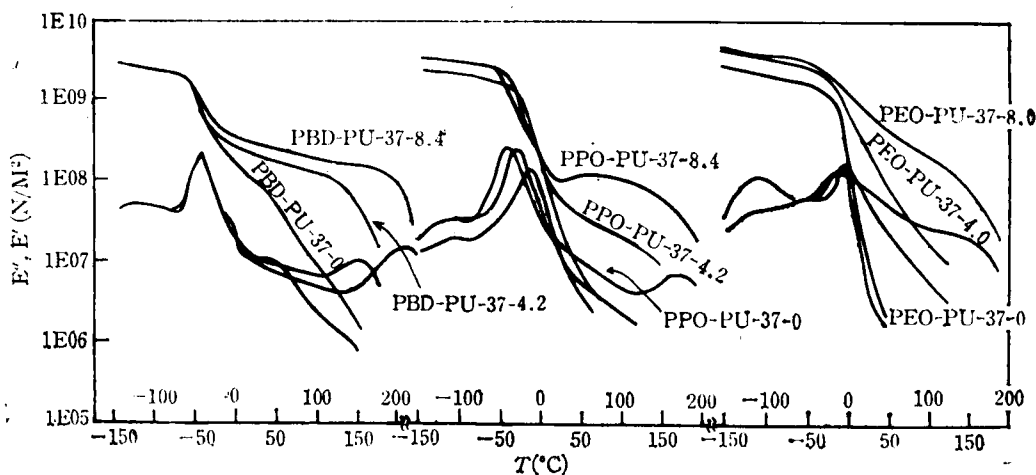


图 3 不同软硬链结构的样品的动态力学性能

第二,不同离子化程度对于不同软段结构和不同硬段浓度样品的杨氏模量影响不同。不同软段结构样品经离子化后,杨氏模量提高的幅度不同,特别是硬段含量较高时,差别更为悬殊。PBD-PU-37 离子化后杨氏模量增加约 1.5 倍,PPO-PU-37 样品增大约 20 倍,而 PEO-PU-37 样品增大 100 倍以上。这些实验数据暗示,由于软硬段之间相容性不同以及硬段含量不同,它们的形态结构有很大差异。

4. 样品的动态力学性能

图 3 表示不同软段结构、硬段组成和不同离子化程度试样的动态力学性能数据。对于 PBD 为软段的样品,离子化后 β 峰的位置并不移动,在 T_g 以上的动态模量以及软化温度随硬段组成和离子化程度的增加而提高。再次证明离子化并不提高软硬段的相分离程度而仅仅提高硬段“微区”的内聚力。以聚环氧丙烷和聚环氧乙烷为软段的样品情况则不同。离子化不但增加了硬段间的内聚力,而且提高了动态模量和软化温度,同时还提高了软硬段之间的相分离程度,因此造成 β 峰随离子化而移向低温。从 PEO-PU-37-0 的数据可以看出,在玻璃化转变后储能模量曲线并不出现平坦区,意味着该样品确实由于软硬段相容性好而形成均相体系。

参 考 文 献

- [1] Estes, G. M., Cooper, S. L. and Tobolsky, A. V., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1970, 4, 313.
- [2] Cooper, S. L. and Estes, G. M. Eds, "Multiphase Polymers", Advance in Chemistry Series 176, ACS, Washington, D. C., 1979.
- [3] Clough, S. B., Schneider, N. S., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1968, B2, 553.
- [4] Kirk K. S. Hwang, Chang-zheng Yang and Cooper, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21, 1027—1036.
- [5] Chang-Zheng Yang, Kirk K. S. Hwang, Cooper, S. L., *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 651—668.
- [6] Paik, Sung, C. S. and Schneider, N. S., *Macromolecules*, 1975, 8, 68.

STUDY OF SEGMENTED POLYURETHANE ZWITTERIONOMERS WITH DIFFERENT SOFT SEGMENTS

YANG Changzheng

and

SHENG Yiyu

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

(Nanjing Institute of Pharmaceutics)

S. L. Cooper

(Department of Chemical Engineering University of Wisconsin)

ABSTRACT

Three series of segmented polyurethanes were synthesized, which are based on 4,4'-methylene-di(phenyl isocyanate) (MDI), N-methyl diethanolamine (MDEA) and hydroxy terminated polybutadiene, poly(propylene oxide) or poly(ethylene oxide). The tertiary amine of MDEA was sulfonated with γ -propane sultone, thereby converting these polyurethanes into zwitterionomers. The effects of the chemical composition and the level of ammonium sulfonation on the extent of phase separation, physical properties and morphologies were studied using differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, stress-strain testing and IR spectrometry. The results show that:

1, For the polyurethanes studied, the miscibility of different soft segments with hard segment is in the order of PEO > PPO > PBD. The PEO polyurethane is nearly homogeneous but the material based on PBD exhibits almost complete microphase separation.

2. Ammonium sulfonation shifts the soft segment T_g of PPO and PEO based polymers to lower temperatures, suggesting that ionization improves microphase separation. The soft segment T_g of the polybutadiene system is unaffected by ionization. The tensile properties are improved dramatically with increasing the degree of ionization.

3, IR analysis showed that the sulfonate ion SO_3^- not only associated with the counter ion $+$ on the chain extender but also formed hydrogen bond with $-NH$ of urethane linkage.

Key words Polyurethane, Ionomer, Zwitterionomer, phase separation