

嵌段聚醚聚氨酯-酯热塑性弹性体的合成和性质*

陈 静 杨昌正 余学海

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码: 210008)

摘 要

本文用对苯二甲酸双羟基乙二醇酯及其二聚体作扩链剂, 合成了一系列聚醚聚氨酯-酯嵌段共聚物 (PEUE), 并用热分析法、动态力学分析、应力-应变等方法对所合成的聚氨酯材料进行了形态结构和性能关系的研究, 结果表明: 这类聚氨酯弹性体由于硬段具有较好的结晶性, 致使材料的力学性能得到提高; 另外, 由于硬段酯基与软段聚醚的相互作用, 材料的相容性有所改进。

关键词 热塑性弹性体、嵌段聚醚聚氨酯-酯、结晶性、力学性质、微观相分离

聚氨酯嵌段共聚物是热塑性弹性体中很重要的一类, 由于它们特殊的相分离形态和结构^[1], 赋予材料许多优良性能, 近几年来, 人们对其结构与性能的关系作了广泛的研究^[2-5]。

聚氨酯弹性体一般为硬段具有半结晶性的高分子弹性体, 提高材料硬段的结晶性, 相对来说可以提高聚氨酯材料的热稳定性和力学强度等等。桥本静信^[6]曾用不同的二异氰酸酯和对苯二甲酸双羟基乙二醇酯 (BHET) 及其二聚体 (BHET-D)、三聚体进行缩聚, 合成了一系列具有良好结晶性的聚氨酯-酯缩聚物。据报道它们具有很好的成纤性, 但未对其结构和性能作进一步的表征。我们以 MDI 和 BHET 或 BHET-D 组成聚氨酯的硬段, 聚醚作软段合成了一系列嵌段聚醚聚氨酯-酯弹性体, 由于硬段具有较好的结晶性, 必将对材料的性能有所改善; 同时, 由于以含有酯基二醇作扩链剂, 我们还研究了酯基的存在对聚氨酯形态结构的影响以及与性能的关系。

实 验 部 分

1. 原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI): 烟台合成革厂, 纯度 99.9%, 经减压蒸馏。

聚四氢呋喃 (PTMO): $M_n = 1000$, 美国 Quaker Oats Company. 60℃ 熔化减压脱水 24h。

对苯二甲酸双羟基乙二醇酯 (BHET): 按文献[7]制备。热水重结晶。m.p. = 108—110℃。

* 1990年8月9日收到; 本文部分内容在1989年成都高分子学术论文报告会上宣读。

对苯二甲酸双羟基乙二醇酯二聚体(BHET-D): 粗产品, 70—80℃, 热水洗涤, 以除去单体, 再用热二氯乙烷重结晶, 熔点: 162—164℃。

2. 聚醚聚氨酯-酯嵌段共聚物 (PEUE) 的制备

采用溶液二步法合成。以 N,N'-二甲基乙酰胺(DMA)作溶剂, 先滴加 PTMO 溶液于 MDI 溶液中, 制成预聚物, 然后滴入计算量的扩链剂 BHET 或 BHET-D 溶液, 进行扩链增长反应, 制得一系列不同比例的聚醚聚氨酯-酯嵌段共聚物样品。

所合成的样品见表 1。

3. 成膜

以四氢呋喃作溶剂, 制成浓度为 10% 的溶液, 将聚合物溶液注入圆形聚四氟乙烯模中, 65℃ 蒸发一天成膜, 65℃ 真空干燥 3 天, 得透明弹性膜。

表 1 合成的聚醚聚氨酯-酯样品与表征结果

样品代号	组 成	摩尔比	硬段含量 (重量百分比%)	分子量及其分布		
				数均 $\times 10^{-4}$	重均 $\times 10^{-4}$	数均/重均
PEUE-1-43	PTMO:MDI:BHET	1:2:1	43	3.30	9.19	2.80
PEUE-1-55	PTMO:MDI:BHET	1:3:2	55	2.42	9.49	3.90
PEUE-2-49	PTMO:MDI:BHET-D	1:2:1	49	3.29	8.74	2.66
PEUE-2-62	PTMO:MDI:BHET-D	1:3:2	62	2.86	10.60	3.71
PEU-0	PTMO:MDI	1:1	0			

4. 表征实验

(1) 热分析

仪器: PERKIN ELMER DSC-2C 型示差扫描量热仪, 以铟, 正辛烷为标样进行高、低温校正。温度区间: 170—550K。样品用量 10—15mg, 样品为膜, 升温速率 20℃/分钟, 氦气流速为: 20ml/分钟。

(2) 动态力学分析

仪器: 日本 DDV-II-EA 型全自动动态粘弹谱仪, 频率 110 周, 升温速度 2℃/分钟。温度区间 -150—200℃。

(3) 应力-应变分析

仪器: WD-1 型电子万能拉力机, 拉伸速率为 3 厘米/分。

(4) 红外光谱分析

仪器: 日本岛津红外分光光度计, 扫描范围 4000—400cm⁻¹。

(5) 凝胶渗透色谱分析

仪器: WATERS 244 型 GPC-LC 色谱仪, 25℃ 以纯化的四氢呋喃作淋洗剂, 流速为 1.0ml/min 柱子为 500、10³、10⁴、10⁵ Å μ -styragel 色谱柱各一根串联连接, 进样体积 200 μ l。苯乙烯标样作校准线。

结 果 与 讨 论

1. 分子结构表征

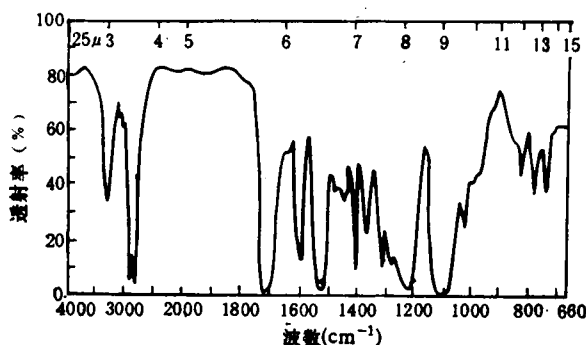


图 1 样品 PEUE-1-43 红外光谱图

PEUE-1-43 的红外光谱图见图 1, 从全谱图的峰形以及峰的位置看, 基本与聚醚聚氨酯的红外光谱图相似^[6], 在 3320cm^{-1} 处的吸收峰为典型的氢键结合的 NH 基团吸收峰, 3420cm^{-1} 处的小肩峰为没有结合的自由 NH 基团吸收峰, 所不同的是聚醚聚氨酯在 1733 和 1703cm^{-1} 处是分裂峰, 即分别为没有形成氢键的羰基与形成氢键的羰基的伸缩振动, 而在聚醚聚氨酯-酯的谱图上, 1733cm^{-1} 处的吸收增强, 与 1703cm^{-1} 峰交叠成为一平峰, 这说明扩链剂中由于酯基中的羟基存在, 使得自由羰基增多, 而表现为 1733cm^{-1} 处的吸收峰变大。

2. 热分析

图 2 是不同扩链剂 BHET、BHET-D 所合成的聚氨酯-酯的 DSC 谱图。从图中可以看到, 所有的聚醚聚氨酯-酯样品在低温区有一玻璃化转变温度 T_g , 其值较纯 PTMO 软段 T_g 高, 并且随硬段百分比的增加, T_g 有所增加, 玻璃化温度转变区变宽。这说明聚氨酯结构中, 软段与硬段有一定的相容性, 随着硬段含量的增加, 硬段进入软段相畴的浓度增大, 使得 T_g 值升高, 范围变宽。从扩链剂的结构来分析, 可能由于硬段中含有酯基, 无论是 BHET 还是 BHET-D 扩链, 随着硬段比例的相对增加, 酯基与软段中醚键的相互作用增大, 软、硬

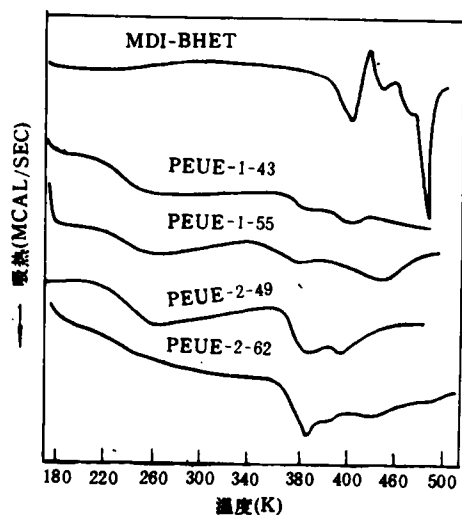


图 2 聚醚聚氨酯-酯的 DSC 谱图

段的相容性因之增大。

从图 2 中还可以看到, 所有的样品在 80°C (353K) 以上有两个或多个熔融峰出现, 并且随着硬段含量的不同, 峰形以及峰值会有所变化, 其峰值和焓变随着硬段比例的增加而有所增加。这可能是由于硬段含量增加, 硬段间相互作用相对增加所致。对聚醚聚氨酯-酯样品进行退火处理(另文讨论), 高温峰随退火温度的增加而向高温移动, 因此这些高温峰分别归属于短程、长程有序转变以及微晶熔融转变^[1,8]。另外, 在图 2 中, 由 MDI-BHET 形成的模型硬段缩聚物, DSC 图上出现了吸热多峰, 经退火处理证明其最高峰为结晶熔化峰, 由此说明组成聚醚聚氨酯-酯的硬段是一个结晶性共聚物, 而聚醚聚氨酯-酯则为

一种硬段为半结晶的聚氨酯嵌段共聚物。关于聚醚聚氨酯-酯结晶热效应的研究,我们将在另文讨论。

3. 动态力学分析

图 3 是聚醚聚氨酯-酯的 $[E], E''-T$ 的动态力学谱, 表 2 列出了样品玻璃化转变温度 T_g 和模量平台温度区间。从图中看到, 低温区都出现了二个峰, 分别记为 γ, β, γ 峰为聚醚软段 PTMO 亚甲基的曲柄运动, 而 β 峰为聚醚软段玻璃化转变峰。从图上可知, 随着硬段比例的增加, β 峰向高温移动, 且峰形变宽, 峰值较纯 PTMO 值 (110HZ, $T_g = -65^\circ\text{C}$) 为高。这说明聚醚聚氨酯-酯体系软段与硬段间有一定的相容性, 并随着硬段含量的增加, 相容性变好。从总模量 $[E]$ 来看, 随着硬段比例的增大, $[E]$ 值增加, 斜率减小, 同样说明材料的相容性增加。这与上面 DSC 讨论结果相一致。

谱图上, 总模量 $[E]$ 在玻璃化转变之后出现了橡胶平台, 其平台的宽度以及玻璃化转变温度 T_g 值见表 2, 从所得数据看, 随着硬段含量的增加, ΔT 温度范围变窄, 也说明两

表 2 聚醚聚氨酯-酯样品的动态力学结果

样品代号	$T_g(^{\circ}\text{C})$	平台温度区间($^{\circ}\text{C}$)	ΔT
PEUE-1-43	-30	7—89	82
PEUE-1-55	-25.2	33—69	36
PEUE-2-49	-29	16—75	59
PEUE-2-62	-18.9	45—77	32

相相容性增加, 但 $[E]$ 值却随之增加, 这可能由于随着对苯二甲酯刚性键的浓度增加, 硬段相中结晶性能提高, 从而改善了材料的模量, 在相应的 DSC 谱图上, 表现为较大的吸热

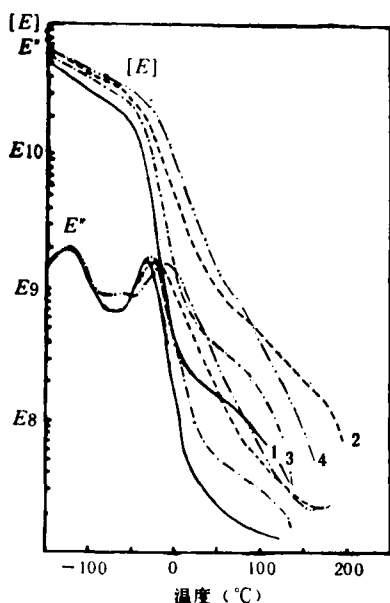


图 3 聚醚聚氨酯-酯 $[E], E''-T$ 的力学图

(1) PEUE-1-43; (3) PEUE-2-49
(2) PEUE-1-55; (4) PEUE-2-62

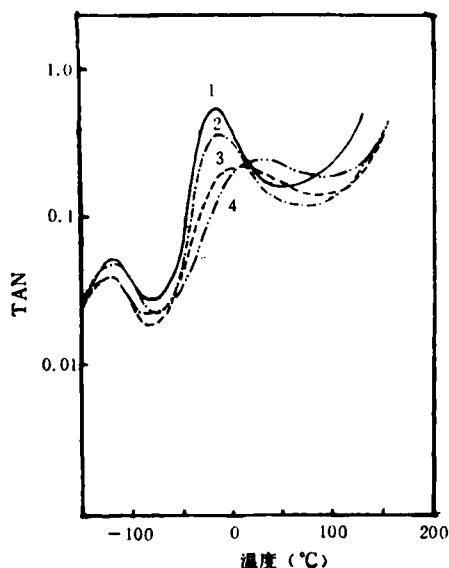


图 4 聚醚聚氨酯-酯 $\text{TAN}\delta-T$ 关系曲线

(1) PEUE-1-43; (2) PEUE-2-49
(3) PEUE-1-55; (4) PEUE-2-62

峰。在高温区 110℃ 以上, PEUE-1-55 的模量最大, 这是此样品具有较高的“有效”硬段浓度, 增强了材料的物理交联作用, 含酰胺基作扩链剂合成的聚氨酯材料也有类似现象^[9]。

样品的 $\text{TAN}\delta-T$ 的关系曲线见图 4, 其结果与上面讨论的一致。

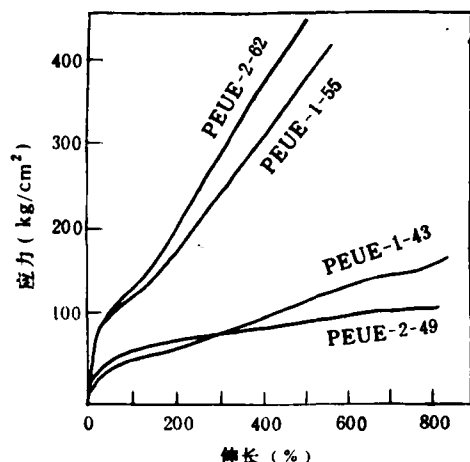


图 5 聚醚聚氨酯-酯应力-应变曲线

4. 应力-应变分析

表 3 是聚醚聚氨酯-酯样品的应力-应变测定结果, 其曲线见图 5。实验结果表明, 随着硬段含量的增加, 样品的模量和抗张强度增加, 断裂伸长率降低。其中硬段含量小的材料为典型的高弹性应力-应变关系, 而当硬段浓度大于 50% 时, 则表现为低应变时出现了小屈服点, 随着拉伸, 样品的应力增加较大, 接近塑性材料的特性。样品 PEUE-2-62 的抗张强度高达 444 kg/cm², 较一般聚醚聚氨酯为高, 因此材料的力学性能有所改善。这主要是由于 BHET、BHET-D 酯作扩链剂, 与 MDI 组成聚氨酯的硬段, 提高了硬段相的结晶性, 从而改善了材料的力学性能, 达到了我

们预期的设想。

对于 PEUE-2-49 样品引起抗张强度下降的原因, 我们认为可能由于样品中软、硬段比例恰好处于能够形成两个连续相形态结构所致, 这还有待用其它实验手段进一步证实。

表 3 聚醚聚氨酯-酯力学性质

样品代号	抗张强度 (kg/cm ²)	断裂伸长率 (%)	模 量 (10 ⁷ dyn/cm ²)
PEUE-1-43	171	832	9.0
PEUE-1-55	395	538	15.4
PEUE-2-49	112	683	11.6
PEUE-2-62	444	475	24.6

参 考 文 献

- [1] Seymour, R. W. and Cooper, S. L., *Macromolecules*, 1973, 6, 48.
- [2] Yu, Xuehai, Nagarajan, M. R., Grasel, T. G., Gibson, P. E., Cooper, S. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 2319.
- [3] Seckhard, T. A. and Cooper, S. L., *Polym. News*, 1984, 9, 354.
- [4] Yang, C. Z., Hwang, K. K. S. and Cooper, S. L., *Macromol. Chem.*, 1983, 184, 651.
- [5] Feng, Xinde, *Polym. J.*, 1985, 17, 189.
- [6] Srichatrapimuk, V. W. and Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1978, B15(2), 267.
- [7] 桥本静信, 高分子化学, 1967, 24(266), 391.
- [8] Seymour, R. W. and Cooper, S. L., *J. Polym. Lett.*, 1971, 9, 689.

[9] Yui, N., Nojima, K., Sanui, K. and Ogata, N., *Polym. J.*, 1985, 17(8), 969.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHER POLY (URETHANE-ESTER) THERMOPLASTIC ELASTOMERS

CHEN Jing, YANG Changzheng and YU Xuehai

(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210008)

ABSTRACT

Segmented polyether poly(urethane-ester) (PEUE) based on poly(tetramethylene oxide) (PTMO) M_n 1000, methylene-diphenyl-diisocyanate (MDI) and bis-hydroxypethyl-terephthalate (BHET) or its dimer (BHET-D) were synthesized, and their morphology and properties were characterized using FT-IR, dynamic mechanical analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and tensile measurements.

The results indicated that the microphase separated (PEUE) had higher mechanical strength and longer rubber plateau temperature range than those in conventional polyether polyurethanes. Increasing hard segment content or length led to increasing tensile strength and plateau modulus, and decreasing the degree of phase separation between the hard and soft segments. These features were considered due to the hard segments composed of high crystallizable, rigid aromatic esters while introducing ester groups in hard segments also enhanced compactibility with polyether soft segments.

Key words Segmented polyether poly(urethane-ester), Thermoplastic elastomer, Crystallinity, Mechanical properties, Microphase separation