

## 嵌段聚酯型聚脲氨酯弹性体的热转变研究\*

郭晓战 赵根锁 张黄立

(河南化学研究所, 郑州, 邮政编码: 450003)

### 摘 要

用示差扫描量热法(DSC)研究了基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、乙二胺(ED)和聚己二酸丁二醇酯(PBA)(M.W. 1975和M.W. 1228)两系列嵌段聚酯型聚脲氨酯(PUU)弹性体,并考察了这些材料在不同退火条件下软段结晶的热变化。结果表明:在这些弹性体中,PBA 1975系列具有比PBA1228系列更低的软段玻璃化温度,说明前者的相分离较好。软段 $T_g$ 和硬段 $T_g$ 对硬段含量的变化不敏感。退火样品的DSC结果表明:软段结晶具有两个吸热峰,提出在软段相中存在两种晶型( $P_1$ 和 $P_2$ )的假设,分析了两种晶型产生的原因。

**关键词** 聚酯型聚脲氨酯、软段、硬段、相分离

热塑性聚氨酯弹性体是一类由软、硬段交替排列所构成的材料。这类材料的微观结构特征是存在着软、硬段之间的两相分离<sup>[1]</sup>,其中硬段被分散在软段基体中充当物理交联作用使材料表现出橡胶状的弹性性质。聚脲氨酯材料由于在其硬段中有强极性的脲基使得软、硬段之间的相分离趋于更加完全,表现在力学性能上,它所具有的高弹性、高强度、高模量、耐磨和耐腐蚀等性能将优于聚氨酯类弹性体。目前国内外关于聚醚脲氨酯的研究已经有一些文献报道<sup>[2,5]</sup>,但是涉及聚酯脲氨酯弹性体的研究报道极少。本文用DSC方法对基于MDI,ED和PBA的嵌段聚酯脲氨酯弹性体进行了研究,并考察了在不同退火条件下软段结晶的热变化,对实验结果进行了比较详尽的分析。

### 实 验 部 分

本文实验中的PUU弹性体是将PBA和过量的MDI先进行本体预聚,然后加入等摩尔量的ED进行扩链聚合来制备。用于DSC测定的试样采用DMF溶液浇铸而成,试片的厚度约2mm。退火试样的制备在真空烘箱中进行。

用美国P-E公司生产的DSC-2C型仪器对试样进行测试,升温速率20°C/min,选取样品重约20mg,扫描温度范围为220—490K。

### 结 果 和 讨 论

#### 1. PUU 的热转变

\* 1991年2月1日收到;1989年全国高分子学术论文报告会上宣读

图1是PBA分子量为1228系列PUU的DSC谱。从图上看到本系列PUU的软段玻璃化转变出现在233—238K温度范围,与模型软段I的 $T_g = 243\text{K}$ 相比,软段玻璃化温度( $T_g$ )向低温方向移动,这表明在硬段中引入强极性脲基使材料产生微相分离的结果。从表1看到:不同硬段含量的样品其软段 $T_g$ 变化不大,这一点与CAN等<sup>[2]</sup>研究结果一致。在约312K出现的吸热峰对应着软段结晶熔融,与模型软段I的结晶峰相比,该峰的强度较弱,而且焓变( $\Delta H_m$ )值较小(表1),说明样品中的软段结晶度较低。另外在约419K出现的较弱的吸热现象对应着硬段玻璃化转变。从表1看出:随着样品中的硬段含量增加,硬段的 $T_g$ 值变化不大,这说明硬段 $T_g$ 对硬段含量的增加不敏感。因此我们认为硬段含量增加只增加平均硬段长度,而对相分离影响不大,看来通过增加硬段含量来使材料的相分离得到较大程度上的改进对于本研究材料来说是比较困难的。图

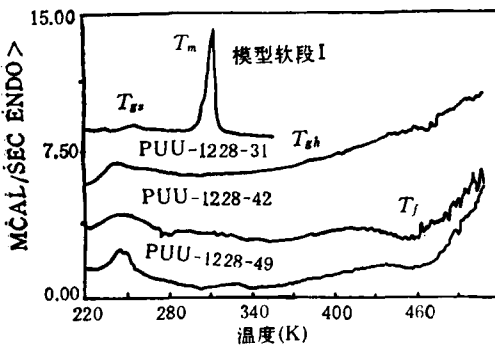


图1 PBA 1228 系列 PUU 的 DSC 谱图

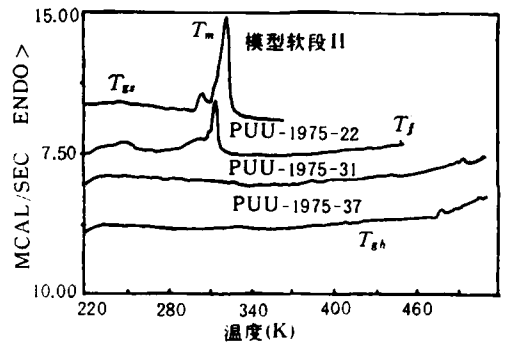


图2 PBA 1975 系列 PUU 的 DSC 谱图

1还表明DSC曲线在455K以上出现的热效应为分子间的粘流转变。粘流温度 $T_f$ 对硬段含量的变化较敏感,当硬段含量从31%增加到49%时, $T_f$ 从455K上升到463K,说明硬段含量增加使分子链间的氢键化和范氏相互作用力增强,分子流动时的活化能增大,因而粘流温度升高。

图2是PBA分子量为1975系列PUU的DSC谱。本系列样品的软段 $T_g$ 转变出现在221—225K温度范围,与模型软段II的 $T_g = 229\text{K}$ 相比,样品的软段 $T_g$ 明显降低,也说明硬段中极性脲基的存在使相分离得到改进。但是软段 $T_g$ 仍对硬段含量的增加不敏感。另外和图1进行比较发现:本系列样品的 $T_g$ 明显低于PBA 1228系列,说明具有较高软段分子量的PUU其相分离较好,因为软段分子量高时相应软段链的长度变长,这可以促使软、硬段间更好地进行两相分离,此结果与Sung等<sup>[3]</sup>的研究结果一致。

图2中的PUU-1975-22样品在约313K处出现软段结晶熔融,有趣的是软段结晶熔融呈现双重吸热峰,此双峰随不同的退火条件而变化,在后面部分将详细进行讨论。从表1看出:该样品的软段结晶熔融焓变 $\Delta H_m$ 约是模型软段II $\Delta H_m$ 的1/4,而PUU-1228-49样品的 $\Delta H_m$ 是模型软段I的1/81。由此看来,高软段分子量的PUU其软段结晶比低软段分子量时更加容易,软段晶体的生成可以有效地阻碍硬段向软微区的扩散,因而也有利于两相分离。

表 1 PUU 及其对应模型软段聚合物的 DSC 参数

样 品	硬段含量 (wt %)	软段 $T_g$ (K)	软段结晶熔融			硬段 $T_g$ (K)	粘流温度 $T_f$ (K)
			$T_m$ (K)	$T_{max}$ (K)	$\Delta H_m$ (cal/g)		
模型软段 I	—	243	307	314	8.89	—	—
PUU-1228-31	31	233	—	—	—	417	455
PUU-1228-42	42	237	—	—	—	419	459
PUU-1228-49	49	238	312	325	0.11	420	463
模型软段 II	—	229	314	321	11.99	—	—
PUU-1975-22	22	223	309	313	3.59	—	468
PUU-1975-31	31	225	—	—	—	401	474
PUU-1975-37	37	221	—	—	—	411	479

注: 模型软段 I-PBA ( $\bar{M}_n = 1228$ )/MDI = 1/1 (摩尔比);  
模型软段 II-PBA ( $\bar{M}_n = 1975$ )/MDI = 1/1 (摩尔比)

图 2 中除了 PUU-1975-22 样品之外, 其它两个样品还出现硬段玻璃化转变。和图 1 进行比较发现: 本系列样品的  $T_g$  值低于 PBA 1228 系列, 说明后者硬段区中的分子间作用力较强。本系列样品在 468K 以上出现分子间的粘流转变, 粘流温度  $T_f$  随硬段含量的增加而升高, 这一点与图 1 中样品的情形一致。

## 2. 退火热处理对 PUU 软段结晶热变化的影响

为了考察退火热处理对上述样品热转变的影响, 我们采用不同的退火温度和时间对样品进行热处理。图 3、4 表示样品在 423K 退火 32 小时的 DSC 谱。与未退火样品(图 1、2)相比, 经退火的样品其软段  $T_g$  降低, 说明退火处理可以使软段相变得更纯。但硬段  $T_g$  变化不够明显, 可以认为受退火的影响不大。对于软段结晶熔融来说, 退火后峰被加强, 而且是双重峰。软段分子量不同的样品其 DSC 变化趋势一致。对于 PBA 1975

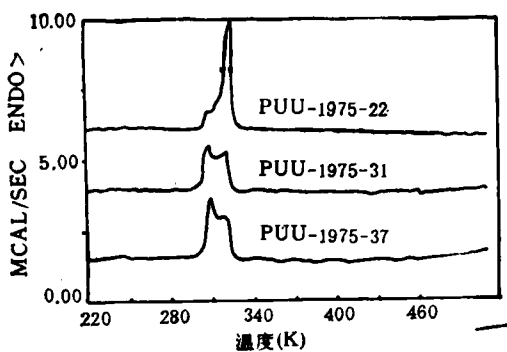


图 3 PBA 1975 系列 PUU 在 423K 退火 32 小时的 DSC 谱图

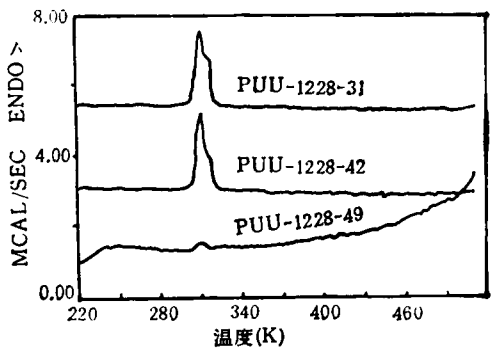


图 4 PBA 1228 系列 PUU 在 423K 退火 32 小时的 DSC 谱图

系列样品(图 3), 退火后软段结晶的双重熔融峰比较明显, 而且双峰的相对强度与硬段含量有关, 随着硬段含量增加, 低温处的熔融峰逐渐加强, 而高温处的峰强度减弱。对于 PBA 1228 系列样品(图 4), 退火后主要熔融峰都靠近低温, 高温处的熔融峰随硬段含量增加而逐渐减弱, 硬段含量最高的 PUU-1228-49 样品在高温处的肩峰已不再明显。由

表 2 在 423K 退火 32 小时 PUU 软段结晶的 DSC 参数\*

样品	硬段含量 (wt%)	熔融温度 (K)			熔融焓变 $\Delta H_m$ (cal/g)
		$T_{min}$	$T_{max}$	$T_m$	
PUU-1975-22	22	307	324	317	9.87
PUU-1975-31	31	320	307	301	7.28
PUU-1975-37	37	320	309	303	6.43
PUU-1228-31	31	313	309	303	6.79
PUU-1228-42	42	313	308	304	4.88
PUU-1228-49	49	312	308	303	0.12

\*  $T_{min}$ 、 $T_{max}$ - 较弱、较强的熔融峰温位,  $T_m$ -熔点

表 2 看出: 这两系列样品经退火后其软段结晶程度与未退火样品相比大幅度增加, 但焓变  $\Delta H_m$  随硬段含量的增加而减小。

图 5 表示 PUU-1975-31 样品分别在 373K 和 423K 退火 32 小时的 DSC 谱。选取的退火时间一样而退火温度不同, 软段结晶熔融双峰的变化不同。低的退火温度有利于使高温处峰变强, 而高的退火温度则有利于使低温处峰变强。表 3 指出 373K 退火时的最大熔融峰温位  $T_{max} = 320$  K, 而 423K 退火时的  $T_{max} = 307$  K, 但退火温度对软段结晶的熔

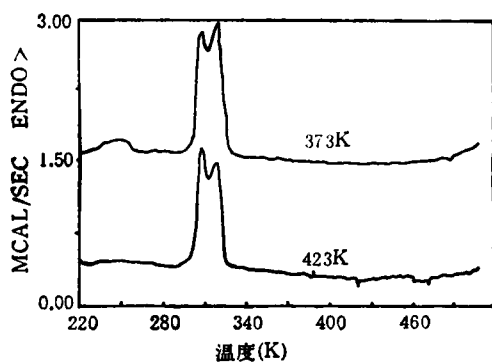


图 5 PUU-1975-31 样品分别在 373 和 423K 退火 32 小时的 DSC 谱图

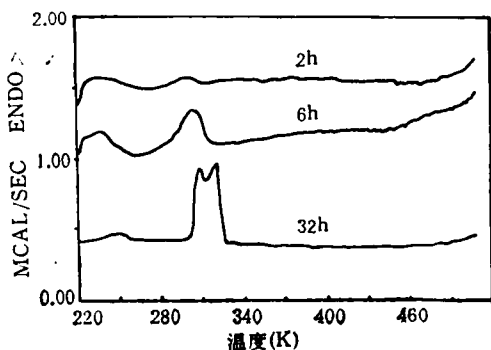


图 6 PUU-1975-31 样品在 373K 分别退火 2、6 和 32 小时的 DSC 图谱

表 3 不同退火条件下 PUU-1975-31 样品软段结晶的 DSC 参数

退火温度 (K)	退火时间 (h)	熔融温度 (K)			熔融焓变 $\Delta H_m$ (cal/g)
		$T_{min}$	$T_{max}$	$T_m$	
373	2	—	297	289	0.11
	6	—	304	290	0.94
	32	307	320	302	7.10
423	32	320	307	302	7.28

点  $T_m$  和焓变  $\Delta H_m$  影响不大。

图 6 表示 PUU-1975-31 样品在 373K 退火不同时间测得的 DSC 谱。从图上看：退火 6 小时以下软段结晶熔融仅在低温处出现一宽的单峰，当退火时间增加到 32 小时软段结晶熔融呈现双峰，且以高温处的峰较强。由表 3 可知退火 2 和 6 小时对软段结晶熔点影响不大，但焓变  $\Delta H_m$  变化较大。退火 6 小时的  $\Delta H_m$  约是退火 2 小时的 9 倍，退火 32 小时的  $\Delta H_m$  约是退火 2 小时的 65 倍，说明退火时间延长使软段结晶度增大。

从上面的实验结果不难看出：软段结晶熔融的双峰分布不仅与硬段含量有关，而且随不同的退火温度和时间而变化。为便于下面分析，此双峰分别标记为  $P_l$  和  $P_h$ ， $P_l$  表示低温处的熔融峰， $P_h$  表示高温处的熔融峰。我们设想在所研究 PUU 材料的软段相中存在着两种晶型，因为同属于软段相，可以看作是同质多晶型。它们被考虑为是由不同长度的软段序列堆砌而成的。一种是由一些较长程有序软段链堆砌而成的  $P_h$  晶型，另一种是由一些较短程有序软段链堆砌而成的  $P_l$  晶型。由于这两种晶型生成时受材料的内在结构因素和外界条件的影响不同，因此在适当的条件下某种晶型的生成将会占优势，所对应晶型的 DSC 峰就较强。在前面的研究中已经表明所研究的材料具有两相结构特征，即存在着软、硬段两相微区。在软段微区中，由于聚酯链本身的极性较强，难免会有一些硬段链扩散到软微区中以氢键化的方式与软段链发生作用，这对于那些长程有序软段链堆砌成  $P_h$  晶型影响较大。另一方面，大分子链在通常情况下处于自然蜷曲而相互缠绕的无规状态，在一般条件下要使这些分子链间解除缠绕来形成较长程有序软段链间的规整排列就非常困难。来自软微区中软、硬段间氢键化所产生的物理交联点在较大程度上也将阻碍分子链间的有序化排列，硬段含量增加将使得  $P_h$  晶型的生成愈加困难。相反由那些较短程有序软段链来形成  $P_l$  型晶体就占优势，相比之下造成这类分子排列的机会较多，而且它受硬段的影响较小，因此在 DSC 曲线上就使得双峰的强度为  $P_l > P_h$ 。

在硬段含量不太高时，软段链自身重排调整将占主导因素，因为此时硬段对软段链运动所产生的阻碍较小。在较高的退火温度下，分子本身的热运动足以使得相互缠绕的分子链解除缠绕，这样就造成一些长程有序软段链堆砌成  $P_h$  型晶体的机会增多。结晶体的形成也有效地阻碍硬段链向软段微区的扩散，退火时间延长保证了分子链能够在较长的时间里充分地进行重排调整，因此  $P_h$  晶型的生成就占优势，这样在 DSC 曲线上就使得双峰的强度为  $P_h > P_l$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Senich G. A., Machnight W. J., *Macromolecules*, 1980, 13(1), 106
- [2] HU C. B., WARD R. S., SCHNEIDER N. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 2167—2177
- [3] Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S., *Macromolecules*, 1980, 13(1), 111—116
- [4] Camberlin Y., Pascault J. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 415
- [5] Paik Sung C. S., Smith T. W., Sung N. H., *Macromolecules*, 1980, 13, 117—121

## STUDIES ON THERMAL TRANSITIONS OF SEGMENTED POLYESTER POLYURETHANEUREA ELASTOMERS

GUO Xiaozhan, ZHAO Gensuo, ZHANG Huangli

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou, Post code: 450003)

### ABSTRACT

Studies on two series of segmented polyester polyurethaneurea (PUU) elastomers based on 4,4-diphenylmethane diisocyanate(MDI), ethylene diamine(ED) and polybutylene adipate (PBA)(M. W. 1975 and M. W. 1228) were made by DSC. Further, thermal changes of soft segment crystalline of these materials at different annealing conditions were also investigated. The results showed that in both series, PBA 1975 series had a lower  $T_g$  of soft segment phase than PBA 1228 series, indicating that the phase segregation of the former was better. Both the soft segment  $T_g$  and the hard segment  $T_{gh}$  were not sensitive to the changes of the hard segment contents in the samples. The results on the annealed samples showed that soft segment crystalline melting existed in two peaks. The hypothesis of the existence of two types of crystallines ( $P_s$  and  $P_h$ ) in the soft segment phase was proposed, and the reason that these two types of crystallines formed was analyzed theoretically.

**Key words** Polyester polyurethaneurea, Soft segment, Hard segment, Phase segregation