

热塑性聚氨酯弹性体的形态学

程时远 李建宗 陈清元

(湖北大学化学系, 武汉, 430062)

提要 本文综述了热塑性聚氨酯弹性体(TPU)微相分离的理论、表征方法及影响因素。

关键词 微相分离, 硬段, 软段, 不相容性, 氢键

热塑性聚氨酯弹性体是属于 -(A-B)_n ($n \geq 2$)类型的线型(或交联度很低)多嵌段共聚物, 包括交替的硬段和软段单元。由于组成这种多嵌段共聚物的两种链段往往是热力学不相容的, 或至少是不完全相容的, 因而产生了微相分离, 形成了两个微区(domain)。这种形态结构对其性能影响很大, 因而研究者对此极感兴趣。

Cooper 和 Tobolsky^[1]在研究多嵌段聚氨酯时, 首先提出了聚氨酯具有微相分离的本体结构特点。TPU 的两种链段(包括不同分子中的两种链段)能够通过分聚形成各自的微区, 并显示出各自的玻璃化温度(T_g)。自 Cooper 等的工作后, 许多人对多嵌段聚氨酯的形态结构进行了研究, 本文拟对 TPU 的微相分离的理论、表征方法及影响因素作一综述。

1 微相分离的理论研究

自从实验上发现嵌段共聚物的微相分离现象以来, 许多人均作过统计热力学的研究, 其中 Meier^[2~4]、Helfand^[5,6] 和 Krause^[7,8] 所提出的理论较为成功。Meier 理论不但涉及热力学相分离, 而且也讨论了嵌段共聚物的形态结构。但是他们的理论局限于特殊型的嵌段聚合物, 即(A-B)型。

Krause 理论不局限于 A-B 型嵌段共聚物, 对 -(A-B)_n 型的也适用。他的基本假设为: (1)嵌段共聚物是单分散性的; (2)在每个分子中存在相同数目的嵌段和序列分布; (3)在组成的各相间存在完全的分相; (4)如有均聚体, 也是单分散的, 并且只与它类似的相可溶混;

(5)适用晶格模型。

根据这些假设, 对于无定形嵌段共聚物各组成发生相分离时的焓变为:

$$\Delta H = -(KTV/V_r)V_A^M V_B^M X_{AB}(1 - 2/Z) \quad (1)$$

式中, V 为体系总体积; T 为绝对温度; V_A 、 V_B 分别为组分 A 和 B 的单体重复单元的体积分数; Z 为晶格配位数; V_r 为晶格体积; M 为总的混合物; X_{AB} 为 A、B 组分的相互作用参数。

相分离的总熵变为:

$$\begin{aligned} \Delta S/K = & N_c [V_A^C \ln V_A^M + V_B^C \ln V_B^M] + N_{HA} \ln V_A^M \\ & - 2N_c(m-1) \cdot (\Delta S_{dis}/R) \\ & + N_c \ln(m-1) \end{aligned} \quad (2)$$

式中, N_{HA} 为均聚物分子数; m 为嵌段共聚物的嵌段数; $\Delta S_{dis}/R$ 为一个分子的每个链段熔化时的非定向熵的增量; C 为嵌段共聚物。

在嵌段共聚物的相分离平衡后, 假定 $\Delta G = 0$, 而 $\Delta H = T \cdot \Delta S$, 因此相分离的临界相互作用参数 $(X_{AB})_{Cr}$ 为:

$$\begin{aligned} (X_{AB})_{Cr} = & \frac{ZV_r}{(Z-2)V_B V_A^M} n_B^C [-V_A^C \ln V_A^M - V_B^C \ln V_B^M \\ & - \frac{N_{HA}}{N_c} \cdot \ln(V_A^M) + 2(m-1) \frac{\Delta S_{dis}}{R} \\ & - \ln(m-1)] \end{aligned} \quad (3)$$



陈清元 1966年生, 湖北人。1986年考入湖北大学化学系。1990年毕业, 同年考入湖北大学化学系有机化学专业研究生。主要从事有机高分子化学的学习和研究。

在(3)式中 Krause 假定 $Z = 8$, $\Delta S_{\text{dis}}/R = 1.0$ 。

从 Krause 方法来看, Krause 理论只涉及热力学相分离, 而没有涉及微相分离的形态结构。

Helfand 理论不仅涉及嵌段共聚物热力学的相分离, 而且也涉及了微相的形态结构。他的微相分离理论的基础是他本人的非均匀高分子统计力学^[9], 他的层状结构的微区模型如图1。

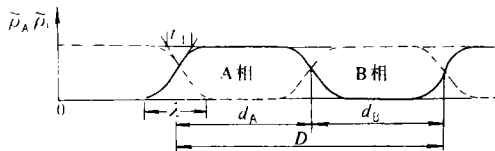


图1 多嵌段共聚物层状结构的微区模型

D —层距; d_A, d_B —A、B层宽; t, λ —不同定义的界面宽;

$\bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B$ —A、B嵌段的密度分布

对于这种结构, Helfand 得到相应的均相体系产生微相分离的自由能方程。

$$\begin{aligned} \Delta G/NKT = & 2\gamma \left(\frac{\sigma_A}{\rho_{0A}} + \frac{\sigma_B}{\rho_{0B}} \right) \frac{1}{D} + \ln \left[\frac{D}{2aJ} \right] \\ & + [F_{Ld} (d_A/\sigma_A^{\frac{1}{2}} L_A) + F_{Ld} (d_B/\sigma_B^{\frac{1}{2}} L_B)]/NKT \\ & - \alpha \frac{(\sigma_A/\rho_{0A})(\sigma_B/\rho_{0B})}{\sigma_A/\rho_{0A} + \sigma_B/\rho_{0A}} \quad (4) \end{aligned}$$

式中, aJ 为界面区的特征宽度; F 为使体系密度均一产生的熵损失; σ 为链节数; L 为链节长; γ 为单个分子的表面自由能

式中第一项为界面自由能的贡献; 第二项是放置熵项; 第三项是链段构象熵的贡献; 第四项为混合焓的贡献。

2 微相分离的表征方法

2.1 热分析

热机分析(TMA)、动态力学测试(DMA)、示差扫描量热法(DSC)分析可以通过存在多重 T_g 或多重 T_m (熔点) 知道 TPU 的多相存在。DSC 还可以通过建立定量的关系式定量地评估相分离的程度, 如 Yves Camberlin 等^[10] 采用 DSC 技术, 通过在 T_g 温度下 ΔC_p 的变化来评估

TPU 中软相外的软嵌段的分散性, 并通过 T_g 的增加评估软相内硬嵌段的多少。热分析法虽能通过 T_g, T_m 分析 TPU 弹性体的相分离, 但不能区分相形态结构的类型, 而且 DSC 对微区尺寸小的相分离不敏感。

2.2 显微术

研究聚合物超分子结构的显微方法有光学显微术和电子显微术。电子显微镜是最有力的研究手段之一。Kousky^[11] 在 1970 年第一次提供了 TPU 相分离结构的 TEM 照片, 引起了很多研究者的兴趣。Wilkes 和 Samuels^[12]、Thomas^[13] 等也都发表过 TPU 小微区的电镜照片, 在这些照片中, 微小颗粒均匀地分布在基质中。电子显微镜可以直观地显示出微区的大小、数量、形状以及相分离程度, 而且还可以通过从不同角度切片(如与平面平行或垂直的样品)得到更多关于微区形状的数据^[14]。

2.3 散射法

散射法包括小角激光散射(SALS)、小角 X 散射(SAXS)、广角 X 散射(WAXS)和中子小角散射(SANS)。

当 TPU 有结晶存在时, 可用 WAXS 来研究其超分子结构。SAXS 对研究无定形 TPU 是一个很有力的工具, SAXS 除了提供微区尺寸信息外, 还可用来研究微区间的距离、交界层的性质。如 Wilkes^[15~18] 和 Koberstein^[19, 20] 用 SAXS 研究 TPU 的形态特征时, 发现 TPU 的微相分离结构包括一个叠层状或类似叠层状形态, 由相分离的软段和硬段组成, 平均尺寸为 10 nm 的数量级。在软硬段微区之间还存在一相——混合的过渡区(界面层), 其厚度可以从零点几纳米到几个纳米。

2.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振谱(NMR)

通过选择一特征律, 可以用 FTIR 研究多嵌段共聚物的微相分离, 由氨基甲酸酯中 NH 基的氢键所引起的频移, 可以研究 TPU 的硬段在软段中的溶解性。应用 FTIR 还可以研究 TPU 微相分离动力学^[21]、氢键化程度和氢键键

长。

NMR 特别是固体脉冲核磁共振光谱(PN-MR)也是研究 TPU 形态结构的有力工具。PN-MR 不仅可以得到聚合物各种静态结构信息(如微区尺寸、形态及比例),还可以得到许多动态信息,如各相分子运动的差异、相的转变、微区形成机理、拉伸及超拉伸的微区变化、结晶动力学等。

3 影响 TPU 微相分离的因素

影响 TPU 微相分离的因素是很多的,包括嵌段的极性、嵌段的长度、嵌段的结晶性、嵌段内部和外部的相互作用(如氢键、分子量等)。另外还受热史、拉伸及成膜溶剂的影响。

TPU 的微相分离是由于软段和硬段热力学上的不相容性引起的。而热力学不相容和软硬段分子结构特点有着本质的关系,所以组成原料对 TPU 微相分离的贡献是毋庸置疑的。在这里重点介绍合成技术及热处理对相分离的影响。

3.1 合成技术对微相分离的影响

在合成 TPU 的聚合反应中,会生成不均一的多嵌段大分子,这是多嵌段共聚物的普遍性问题,只是体系不同、程度上不同而已。在两步合成技术中,首先是将过量的二异氰酸酯(AA)与端羟基齐聚物反应,由于反应成分的热力学不相容,接端羟基齐聚物的二异氰酸酯的

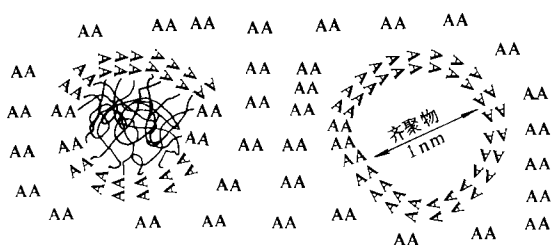


图2 反应体系中的不均一性示意图

—NCO 基在外围,如图2。

加入扩链剂进一步反应时,体系组分也由于混溶性差,而扩散链剂分子首先与自由的二

异氰酸酯反应,生成一些较长的硬嵌段。只有少量的扩链剂分子穿过自由二异氰酸酯区,或到反应后期才有可能与大分子二异氰酸酯反应。从上面的分析中我们知道,组份的热力学不相容是 TPU 微相分离的根源。但是对同一体系而言,合成技术对 TPU 的微相分离有很大的影响。

M. Xu^[22] 和 C. H. Chen^[23] 的研究表明,在 TPU 的本体聚合和溶液聚合中,由于溶剂效应,使得各组分在溶剂中分散性较好,这就降低了组分的不相容性。结果是本体聚合的 TPU 的相分离程度大。Schollenberger^[24,25] 等从分子量分布的角度来研究本体聚合和溶液聚合的 TPU 形态结构,发现溶液聚合制备的 TPU 有较宽的分子量分布。很显然,分子量分布宽会使交界层增厚和软硬相相容程度增加。

Peebles^[26,27] 根据初始反应物组成配比和官能团反应活性的统计几率,从理论上计算了聚醚聚氨酯中硬段和软段长度的分布,证明二步聚合法比一步聚合法的产物有比较窄的硬段长度分布,也就是说二步聚合法得到的产物微相分离的程度较大。

Abouzahr 和 Wilker^[28] 采用本体一步法、二步法分别合成了聚醚 PU(聚氨酯)和聚酯 PU,并用 SAXS 进行了研究,发现采用二步合成法和一步合成法所得的试样曲线有明显不同,如图3。

从图中可以看出合成技术对聚醚 PU 的影响较小,而对聚酯 PU 的影响较大,这可能主要是受氢键的影响所致。在聚酯中存在大量的

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 基团,可以在一定的条件下和氨基甲酸酯基的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ 形成的氢键。而聚醚中的一O—基则较难与 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ 形成氢键。硬段和软段间形成氢键则有利于两相相容。此体系中,一步法合成的试样硬段长度分布宽,不同大小的硬段没有在同一微区中共存,这就导致了微区的形状和大小的宽分布,从而影响了试样的微相分离程度。

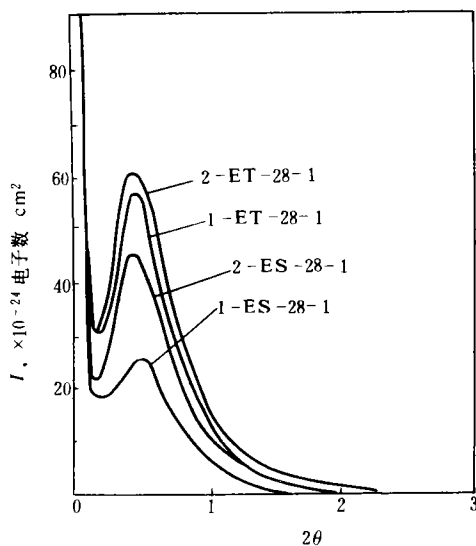


图3 ET、ES-TPU的SAXS图

2-ET-28-1—二步法合成硬段含量为28%的聚醚PU；

1-ES-28-1—一步法合成硬段含量为28%的聚醚PU

罗傅秋等^[29]在研究聚合方法对聚醚PU微相分离的影响时,用溶液二步法、一步法及本体两步法等不同聚合方法合成了一系列聚醚PU,并用DSC、WAXD、动态力学分析进行研究,发现溶液二步法的低硬段含量PU是无定形的,而溶液一步法和本体两步法合成的相同组成的PU却是结晶的。这和Peebles及Wilkes等的结论是一致的。不同的加料方式对聚醚PU的相分离也有影响^[30]。在反应物组成配比相同的条件下,采用先将聚醚溶液滴加到二异氰酸酯的溶液中,等聚醚反应完后再滴加扩链剂的加料方式制得的PU比二异氰酸酯溶液先向聚醚溶液中滴加再加扩链剂所制得的聚氨酯有较微相分离。

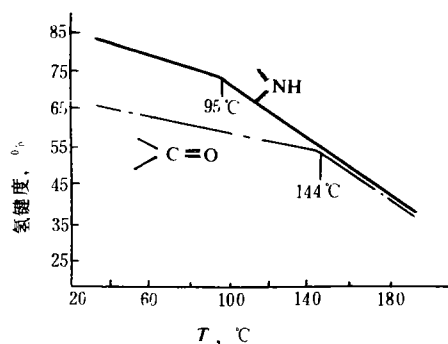
3.2 热处理对微相分离的影响

TPU含有大量的氢键,氢键作用对TPU材料的机械性能有很大的影响,但对相分离的影响则很微妙。一方面硬段间所形成的氢键能加强硬段间内聚作用,使微相分离程度增大;另一方面,硬段与软段间的氢键作用将导致两相混溶性增加。热处理对微相分离的影响,一般地讲,随温度的升高、受热时间的延长,氢键度下降。在TPU中,温度在室温以上、硬段玻璃化温

度($T_{g,h}$)以下时,氢键以缓慢速度随温度升高而下降,如图4和表1所示。

表1 PU弹性体氢键度随温度的变化^[32]

温度, °C	氢键度, %	
	键合 NH 基	键合 C=O 基
29	87.5	60.0
53	79.0	57.0
74	76.0	54.5
98	65.0	50.0
126	56.5	45.0
151	50.0	41.0

图4 NH 、 C=O 的氢键度与温度的关系^[34]

因为在 $T_{g,h}$ 以下,材料没有获得足够的能量破坏分子间的作用力和强氢键。当温度升到 $T_{g,h}$ 时,硬段获得了足够的能量,开始运动,硬段远程有序结构的氢键开始离解,继续升高温度达到熔融温度时,分子中的软硬段运动达到了最大的自由,两相完全混容了。

在TPU体系中,两相完全相容或部分相容时,进行淬火可以使 T_g 升高,软段区域微相分离变差。Han Sup Lee等^[33]研究硬段含量为31.6%的MDI-DBO-PPO(2000)TPU体系(4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-丁二醇、聚氧化丙烯醚二醇合成的PU), $T_{g,s}=-40^\circ\text{C}$, $T_m=110^\circ\text{C}$,TPU在室温下硬段相分散在软相基质中,主要是硬段-硬段间存在氢键,由于相分离不完全,同时存在相当数量的硬段-软段氢键;在 110°C 以上时,弹性体处于熔融状态,硬段

-硬段间的氢键大部分离解,获得了均匀的相混合均一状态,快速在 -70°C 下淬火,几乎全部相混合结构被冻结,由于 -NH- 基为大量的 -O- 基所包围及软段所具有的柔顺性,使其在空间有利于形成氢键,所以在冻结状态下可能存在大量的硬段-软段间的氢键,而 -C=O 基团基本上是游离的。温度上升到 -40°C 以上时,软段获得足够的活动能量,硬段-软段的氢键断裂,排除硬段而出现相分离,硬段-硬段间氢键开始形成。温度超过 $T_{g,h}$,硬段-硬段间氢键又减弱。由淬火到升温过程,经历相混合状态到相分离状态。由退火 $\rightarrow$ 淬火 $\rightarrow$ 升到室温的TPU和未热处理的TPU弹性体在同一温度下所呈现的形态结构是不同的。淬火温度对相分离有较大的影响,Han Sup Lee的另一篇文献^[21]报道了TPU相分离动力学在用FTIR测 20°C 淬火和 10°C 淬火的相分离动力学时,在最终的退火时间内弹性体的特征吸收峰面积积分强度不同。

热处理过的TPU在室温下自然冷却也可以使 T_g 升高,软段区域微相分离变差,硬段微区有序化程度有所提高,结晶程度也得到改善,如图5所示^[34]。

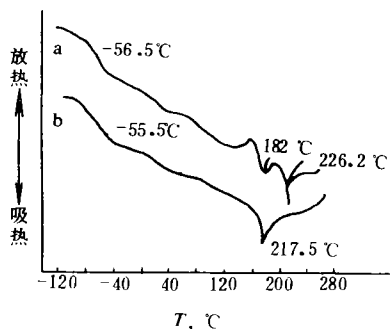


图5 TPU热处理前后的DSC曲线
a—未热处理;b—a样在 120°C 环境中退火1h,
在室温下自然冷却

在曲线a中 $T_g = -56.5^{\circ}\text{C}$,高温有两个吸热峰;而曲线b中 $T_g = -55.5^{\circ}\text{C}$,高温处只有一个吸热峰,说明硬段微区有序化程度在热处理过的试样中有所提高。

4 结束语

在研究TPU形态结构和性能以及它们与分子结构的关系时,应该考虑分子链段间的微相分离和分子间的微相分离的影响。一种材料相分离程度的高低赋予材料的性能优劣不能一概而论,对于人们所要求的材料而言,控制好TPU的相分离程度是很重要的。

5 参考文献

- Cooper S L, Tobdsky A V. J. Appl. Polym. Sci, 1966,10 (12):1837
- Meier D. J. Polym. Sci, Part C, 1969,26:81
- Meier D. Polym. Prepr, 1970,11(2):400
- Meier D. Polym. Prepr, 1974,15(1):171
- Helfand E. Polym. Prepr, 1973,14(2):970
- Helfand E. Polym. Sci. Technol, 1974,4:141
- Krause S. J. Polym. Sci. Part A-2, 1969,7(1):249
- Krause S. Macromolecules, 1970,3(1):84
- 江明. 高分子合金的物理化学. 成都:四川教育出版社, 1988,178
- Yves Camberlin, Jean Pierre Pascault. J. Polym. Sci, Chem. Ed,1983,21(2):415
- Koutsky J A, Hien N V, Cooper S L. J. Polym. Sci, Polym. Lett. Ed,1970,8(5):353
- Wilkes G L, Samules S L. J. Macromol. Sci. Phys, 1974, B10(2):203
- Chang A L, Thomas E L. Adv. Chem. Ser, 1979,176:31
- Dlugosz J, Folkes M J, Ketter A. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed,1973,11(5):929
- Chany Y J, Wilkes G L. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1975,13(3):455
- Ophir Z, Wilkes G L. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1980,18(6):1469
- Wilkes G L, Wildnaner R. J. Appl. Phys, 1975,46(10): 4148
- Wilkes G L, Emerson J A X. J. Appl. Phys, 1976,47 (10):4261
- Koberstein G T, Stein R S. J Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1983,21(10):2181
- Koberstein J T, Stein R S. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1983,21(8):1439

(下转第58页)

- 28 Dawes D H, Winkler C A. J. Polym. Sci, 1964, A2:3029
29 Mazzei A, Cucinella D, et al. Chim. & Ind 1963, 45:528
30 Natta G, Porri L, et al. Makromol. Chem, 1964, 77:114
31 Wiler G. Angew. Chem, 1956, 68:306
32 Suso E. J. Polym. Sci, 1963 C4:399
33 Gippin M, IEC. , Prod. Res. and Dev. 1965, 4:160
34 Byrikhin V S, et al, Vysokomolek. Soed, A, 1975, 17(4): 878

Polymerization of Conjugated Dienes by Ziegler – Natta Catalysts

Cao Mengjun, Lu Peizhi

(Changdu Institute of Organic Chemistry, Academic Sinica)

Yu Min

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academic Sinica)

Summary The polymerization of conjugated dienes by Ziegler – Natta catalysts is studied. It is believed that the active centers of the catalysts are the bimetallic complexes composed of transition metal and organo – aluminum compounds, through ionic chlorine and alkyl or allyl chain endings. Controlling the conformation of monomer inserting to the chain ending is of great importance; by chelation of both the double bonds of the monomer with cisoid of conformation on transition metal ions of low ligand field stabilization energy (LFSE), cis 1,4 polymers are obtained, and by coordination of only one double bond with transoid conformation, on transition metal ions of higher LFSE, trans 1,4 or 1,2 polymers will be prepared.

Key words Coordination polymerization, Ziegler – Natta catalysts, Butadiene

(上接第41页)

- 21 Han Sup Lee, Ying Kang Wang William, J M, Shaw L H. Macromolecules, 1988, 21(1):270
22 Xu M, Macknight W J, Chen C H, Thomas E L. Polymer, 1983, 24(10):1327
23 Chen C H, Briber R M, Thomas E L, Xu M, Macknight. Polymer, 1983, 24(10):1333
24 Schollenberger C S, Dinbergs K. J. Elastoplastics, 1973, 5(4):222
25 Schollenberger C S, Dinbergs K. J. Elastoplastics, 1979, 11(1):58
26 Peebles Jr L H. Macromolecules, 1974, 7(6):872
27 Peebles Jr L H. Macromolecules, 1976, 9(1):58
28 Abozahr S, Wilkes G L. J. Appl. Polym. Sci, 1984, 29(9):2695
29 罗傅秋, 王雅玲, 黄祖琇, 王盈康. 全国高分子学术论文报告会预印集. 中国武汉: 1987, 771
30 田楠, 漆宗能, 冯新德. 高分子通讯, 1985, (1):6
31 Srichatrapimuk V M, Cooper S L. J. Macromol. Sci. Phys, 1977, B15(2):267
32 Senich G A, Macknight W. Macromolecules, 1980, 13(1):106
33 Han Sup Lee. Macromolecules, 1987, 20(9):2089

Morphology of Thermoplastic Polyurethane Elastomers

Cheng Shiyuan, Li Jianzong, Chen Qingyuan

(Chemistry Department, Hubei University, Wuhan 430062)

Summary The theories, methods of measurement and affection factors of microphase separation of thermoplastic polyurethane elastomers are reviewed.

Key words Microphase separation, Hard – segment, Soft – segment, Noncompactibility, Hydrogen – bond