

梯度温度场对聚氨酯微相分离程度的影响

赵培仲 胡芳友 黄旭仁

(海军航空工程学院青岛分院航空机械工程系, 青岛 266041)

摘要 将聚氨酯的固化反应引入到可控的梯度温度场中进行,制备了厚度方向具有梯度结构的高分子材料。利用红外光谱和差示扫描量热法对所制备材料的微相分离程度进行了表征。结果表明,从固化温度较高的一端到较低端,聚氨酯的微相分离程度逐渐降低。利用扫描电镜进行的微观形貌分析也证明了这一结论。对差示扫描量热法测试数据进行了分析讨论,探讨了梯度结构的形成机理。讨论了玻璃化转变过程中比热容的变化与微相分离的关系。

关键词 聚氨酯 梯度温度场 微相分离 梯度结构

由于软段和硬段之间的热力学不相容性,聚氨酯形态结构的显著特点就是其内部存在一定程度的微相分离^[1]。微相分离是影响材料宏观性能十分重要的因素之一。不同的化学组成^[2-3]、合成工艺^[4-5]以及热历史^[6-9]等都会影响其微相分离行为。关于聚氨酯微相分离行为的研究已经很多,其中既有从热力学角度^[10-12]也有从动力学角度^[13-16]进行的研究。但这些研究多是在均匀温度场中进行的,对于梯度温度场对聚氨酯微相分离行为的研究还很少。在梯度温度场中可以一次性研究一系列温度对微相分离的影响,更重要的是可以获得结构连续渐变的材料,这类研究对开发新型的梯度功能材料十分有意义。

红外光谱(FTIR)和差示扫描量热(DSC)法已经广泛应用于研究聚氨酯材料的微相分离^[17-18]。笔者将聚氨酯的固化反应放在可控的梯度温度场中进行,研究存在温度梯度时其内部微相分离程度随温度的变化情况。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲苯二异氰酸酯(TDI):工业级,德国Bayer公司;

聚丙二醇(PPG):工业级, $M_n=2000$, 南京塑料三厂;

3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA):工业级,苏州精细化工有限公司;

PPG和TDI在使用前均经减压蒸馏提纯。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

三氯甲烷:分析纯,广西西陇化工有限公司。

1.2 试样制备与测试

预聚物制备参考文献[19], $NCO\%=5.3\%$ 。

试样制备:控制模具两端温度,将预聚物和MOCA按比例混合均匀除气后,浇注到模具。梯度固化2 h后,放入110℃的烘箱中继续固化4 h,缓冷至室温脱模。试样的具体条件见表1。

表1 试样的制备条件

试样	NH_2/NCO	硬段含量/%	高温/℃	低温/℃
P1	0.95	23.3	90	30
P2	0.80	21.6	90	28
P3	0.70	20.4	90	28

IR测试:沿温度梯度方向从试样上截取样品,每个试样截取样品的位置保持相同。用美国NICOLET 5700 FTIR仪进行FTIR测试,测试采用Omni-Sampler附件做反射,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描32次。

DSC测试:沿厚度方向(温度梯度方向)将试样裁成3份。分别用Netzsch DSC200型DSC仪进行热分析。升温速率: $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度变化范围: $-100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$,氮气气氛,流速 $20\text{ mL}/\text{min}$ 。

扫描电子显微镜(SEM)测试:将试样拉断后,用DMF和氯仿混合溶液(50/50)刻蚀2周后喷金用荷兰FEI公司的Quanta 200型SEM测试。

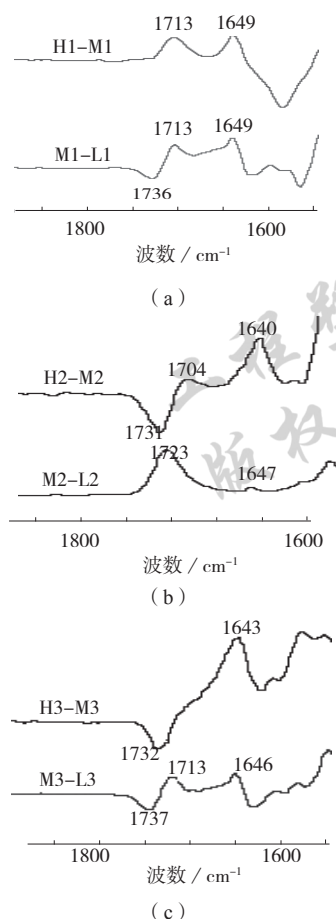
2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

在所制备的梯度聚氨酯中存在两种质子供体:氨基的NH和脲基的NH;三种质子受体:氨基羰基 $C=O$ 、脲基羰基 $C=O$ 和醚键 $-O-$ ^[15]。材料内部的氢键既可以发生在硬段和硬段之间,也可以在硬段和软段之间,前者表示微相分离,后者则表示微相混容。

氢键化氨酯羰基的振动谱带通常在 $1702 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$, 1702 cm^{-1} 归属于完全氢键化的氨酯羰基。氢键化脲羰基则在 $1640 \sim 1679 \text{ cm}^{-1}$, 1640 cm^{-1} 归属于有序化程度较高的三维氢键。脲羰基仅存在硬段中,所以这种有序程度较高的氢键的伸缩振动谱带越强,表明微相分离程度越高。

试样的 FTIR 图谱中,羰基区主要有两个振动吸收峰, 1727 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} , 分别对应氢键化的氨酯羰基和脲羰基,前者为不完全氢键化,后者则是有序的三维氢键,它促进微相分离的进行。为了更清楚地观察这些振动吸收峰从高温端到低温端的变化,图 1 给出了试样 FTIR 图羰基区的差减图谱,其中 L、M、H 分别表示低温端、中间温度和高温端。



a—P1; b—P2; c—P3

图 1 试样羰基区的 FTIR 差减图谱

对于试样 P1, 其差减图谱 H1-M1 和 M1-L1 都在 1649 cm^{-1} 和 1713 cm^{-1} 出现正的差减吸收峰, 说明从高温端到低温端氨酯羰基和脲羰基氢键化程度逐渐降低。在 M1-L1 中出现负的 1736 cm^{-1} 吸收峰, 说明氢键化程度较低的氨酯羰基在低温端比较多。脲羰基氢键化程度高说明了弹性体内部硬段

与硬段之间相互作用强, 微相分离程度高。氨酯羰基的氢键化说明它和硬段相之间存在比较强的相互作用, 而不是分散在软段相中。据此可以推断从高温端到低温端试样内部的微相分离程度逐渐降低。试样 P2 和 P3 也都存在类似的情况。

2.2 DSC 分析

对于梯度固化聚氨酯试样而言, 其不同位置处具有完全相同的化学组成, 也就是说其软段和硬段含量一样, 不同的只是固化温度。所制备试样中的硬段含量较低, 测试中只观察到软段玻璃化转变。DSC 测试结果见表 2, 表中 L、M、H 分别表示低温端、中间温度和高温端。结果表明, 试样不同位置的玻璃化转变温度不同, 而且随温度的梯度变化呈现相应的梯度变化。这表明外界温度场的不同将会导致聚氨酯固化过程中软段和硬段混容或分离行为的不同, 最终引起其内部结构形态的不同和宏观性能的差异。

从表 2 的数据可以知道, 从高温端到低温端玻璃化转变温度逐渐升高, 说明更多的硬段溶入软段相中, 微相分离程度降低。聚氨酯的微相分离是由于反应过程中生成了和软段热力学不相容的硬段结构, 因此除了热力学的因素, 固化反应动力学对微相分离也有重要的影响。在温度较高的一端, 反应速率较快, 在相对短的时间内产生了较多的脲硬段, 它们之间很容易形成氢键, 使得脲硬段的聚集比较容易, 导致微相分离程度高。相反, 在温度低的一端, 反应速率低, 脲硬段的聚集困难, 更多地溶入到软段中, 相容性较好。

在所研究的三个试样中, 整体而言, P1 微相分离程度较高。聚氨酯的固化反应属于二级反应^[20], 其反应速率 $-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{NCO}][\text{NH}_2]$, 式中 k 为反应速率常数。P1 中的扩链剂用量较高, $[\text{NH}_2]$ 浓度高, 固化反应的速率快, 其内部脲硬段的生成速率最大, 由此引起更多的硬段聚集, 微相分离程度相对更大。

Gordon-Taylor 和 FOX 方程分别如式(1)、式(2)所示, 通常用于聚氨酯的玻璃化转变温度的计算^[21]。

$$T_g(W_{\text{SS}} + KW_{\text{HS}}) = W_{\text{SS}}T_{\text{gSS}} + KW_{\text{HS}}T_{\text{gHS}} \quad (1)$$

$$\frac{W_{\text{SS}} + KW_{\text{HS}}}{T_g} = \frac{W_{\text{SS}}}{T_{\text{gSS}}} + \frac{KW_{\text{HS}}}{T_{\text{gHS}}} \quad (2)$$

其中 W_{SS} 、 W_{HS} 为软段和硬段的质量分数; T_{gSS} 、 T_{gHS} 为纯软段和硬段的玻璃化转变温度; T_g 为

聚氨酯的玻璃化转变温度; K 为物理参数。

从上述两个方程可以看出,聚氨酯的玻璃化转变温度和软硬段的质量分数及其各自的玻璃化转变温度与物理参数 K 有关。笔者研究的梯度固化试样则只和 K 有关,因此 K 在一定程度上反应了软硬段相的混容程度。

纯软段(PPG2000)的玻璃化转变温度约为 64°C ^[22],纯硬段(TDI-MOCA)的玻璃化转变温度大约为 100°C ^[23-24]。根据测得的 T_g ,可以计算得到 K 值,结果如表2。用FOX方程得到的 K 值比Gordon-Taylor方程的大,但是两者具有相同的变化趋势。随着固化温度的降低,玻璃化转变温度逐渐升高, K 值逐渐增大。较高的玻璃化转变温度表明软段的链段运动受到硬段阻碍的程度高,也就是硬段参与玻璃化转变的程度高,软硬段混容性比较好,在Gordon-Taylor和FOX方程中表现为 K 值增大。在所研究的三个试样中硬段的含量都比较低,因此,硬段分散在软段连续相中,玻璃化转变温度的差异就是因为硬段在软段相中的分散形式不同而造成的。玻璃化转变温度高的,两相混容好,硬段相以较小的尺寸均匀地分布其中。随着玻璃化转变温度的降低,软段变得越来越纯,两相混容性变差,硬段聚集成尺寸较大的相分散在软段相中。

表2 试样的热分析数据和拟合的 K 值

试样		温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta C_p/\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$	K_{FOX}	$K_{\text{Gorden-Taylor}}$
P1	L	-9.6	0.330	2.55	1.98
	M	-10.3	0.223	2.50	1.97
	H	-13.9	0.174	2.26	1.92
P2	L	-1.6	0.439	3.49	2.30
	M	-17.2	0.177	2.27	2.05
	H	-18.3	0.139	2.20	2.03
P3	L	-3.2	0.410	3.59	2.45
	M	-13.2	0.200	2.74	2.28
	H	-15.1	0.131	2.59	2.25

玻璃化转变过程中比热容的变化和材料中参与玻璃化转变的非晶态或无定形相的量以及转变过程中构象熵的变化有关^[25]。因此,文献中用 $\Delta C_{p2}/\Delta C_{p1}$ 表示软段相的分离率, $\Delta C_{p1}-\Delta C_{p2}$ 表示处于相界面区或硬段微区中和软段相以外的软段的量。 ΔC_{p2} 是聚氨酯中软段的比热容变化, ΔC_{p1} 是纯软段的比热容变化。用此方法表征微相分离,明显和用玻璃化转变温度得到的结果相反,这在以往的研究中也有此类现象发生^[22]。

在固化温度较低的一端,硬段以较小的尺寸分散在软段中,两相混容程度高,在软段玻璃化转变过

程中,软段的运动将会带动硬段运动,引起构象的变化。这样硬段也部分地参与到玻璃化转变过程中,使得比热容的改变增加。相反,固化温度较高的一端,微相分离程度高,硬段的聚集微区尺寸较大,硬段之间相互作用强。尽管此时软段相比较纯,但是较大的硬段微区的链段运动不仅难以被软段激发,而且会对软链段的运动产生较大的限制作用,整体构象的改变减少,相当于减少了参与玻璃化转变的无定形相的量,导致比热容变化的减少。

2.3 SEM分析

图2为试样P1的断面的SEM照片,图2a,图2b,图2c依次从低温端到高温端过渡。图中白色部分是未被刻蚀的硬段相。很明显,低温端的硬段均匀平行地分散在软段相中。随着向高温端的逐渐过渡,硬段之间相互贯通交联,导致了微相分离程度的提高,这证实了FTIR和DSC的分析。高温端的硬段聚集区的排列相对低温端而言,变得混乱,这是因为硬段的生成速率较快导致的。

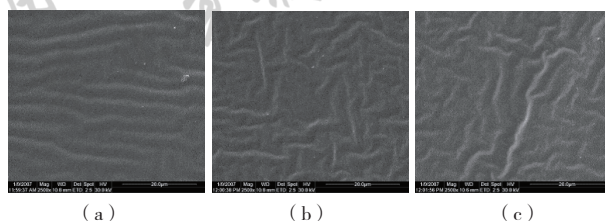


图2 试样P1断面的SEM照片

3 结论

将聚氨酯的固化反应放在梯度温度场中进行,可以得到具有梯度结构的弹性体材料。利用FTIR对硬段羰基区氢键进行的分析以及利用DSC仪对玻璃化转变温度的分析都表明,沿着材料的厚度方向,从固化温度较高端到较低端,微相分离程度逐渐降低。Gordon-Taylor和FOX方程中的参数 K 在一定程度上反映了弹性体的微相分离程度。用 $\Delta C_{p2}/\Delta C_{p1}$ 或 $\Delta C_{p1}-\Delta C_{p2}$ 来描述微相分离程度并不适用于所有的体系,因此在用比热容变化表征聚氨酯微相分离时应慎重。

参考文献

- [1] Yilgor I, Yilgor E, Guler I G, et al. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes [J]. Polymer, 2006, 47: 4105-4114.
- [2] Tan H, Guo M, Du R, et al. the effect of fluorinated side chain attached on hard segment on the phase separation and surface topography of polyurethanes [J]. Polymer, 2004, 45: 1647-1657.

- [3] Culin J, Andreis M, Smit I, et al. motional heterogeneity and phase separation of functionalized polyester polyurethanes [J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40 : 1857–1866.
- [4] Wang C B, Cooper S L. morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas [J]. *Macromolecules*, 1983, 16 (5) : 715–786.
- [5] 付贤树,程发,李厚萍,等. 固化温度对苯甲基化木材制备的聚氨酯树脂微相分离的影响[J]. *化学工业与工程*, 2005, 22 (4) : 267–270.
- [6] 赵培仲,王源升,朱金华,等. 梯度热处理聚氨酯弹性体的红外光谱分析[J]. *材料热处理学报*, 2007, 28 (5) : 33–36.
- [7] Hu W, Koberstein J T. the effect of thermal annealing on the thermal properties and molecular weight of a segmented polyurethane copolymer [J]. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 1994, 32 (3) : 437–446.
- [8] 李再峰,张田林,徐春明. FTIR 研究热处理对 RIMPUU 的形态及力学性能的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24 (9) : 1066–1068.
- [9] Yoon P J, Han C D. effect of thermal history on the rheological behavior of thermoplastic polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (6) : 171–2183.
- [10] Velankar S, Cooper S L. microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure [J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (2) : 382–394.
- [11] Velankar S, Cooper S L. microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 1. Effect of block length [J]. *Macromolecules*, 1998, 31 (26) : 9181–9192.
- [12] Velankar S, Cooper S L. microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 3. Effect of block incompatibility on the viscoelastic properties [J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (2) : 395–403.
- [13] Chu B, Gao T, Li Y, et al. microphase separation kinetics in segmented polyurethanes : effects of soft segment length and structure [J]. *Macromolecules*, 1992, 25 (21) : 5724–5729.
- [14] Li W, Ryan A J, Meier I K. morphology development via reaction-induced phase separation in flexible polyurethane foam [J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (13) : 5034–5042.
- [15] Lee H S, Wang Y K, Macknight W J, et al. spectroscopic analysis of phase-separation kinetics in model polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 1988, 21 (1) : 270–273.
- [16] 杲云,潘肇琪,王得宁,等. 料温对 RIM 交联型聚氨酯结构性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 1996, 19 (2) : 100–102.
- [17] Zhao P, Wang Y, Zhu J, et al. characterization of graded polyurethane elastomer by FTIR [J]. *Science in China Series B : Chemistry*, 2008, 51 (1) : 58–61.
- [18] Frick A, Rochman A. characterization of tpu-elastomers by thermal analysis [J]. *Polymer Testing* 2004, 23 : 413–417.
- [19] 赵培仲,花兴艳,朱金华,等. 利用粘弹性阻尼结构研究聚氨酯的阻尼性能[J]. *弹性体*, 2005, 15 (2) : 37–39.
- [20] Sultan W, Busnel J P. kinetic study of polyurethane formation by using differential scanning calorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 83 (2) : 355–359.
- [21] 赵孝彬,杜磊,张小平,等. 聚氨酯弹性体及其微相分离[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18 (2) : 16–20.
- [22] 陈竹生. 脲键和氨基键对嵌段聚氨酯和嵌段聚脲微相分离影响的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1990 (5) : 66–71.
- [23] 多英全,陈福泰,罗运军,等. 异佛尔酮二异氰酸酯基热塑性聚氨酯氢键体系的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17 (6) : 87–89.
- [24] Wang Z F, Wang B, Yang Y R, et al. correlations between gas permeation and free-volume hole properties of polyurethane membranes [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39 (12) : 2345–2349.
- [25] Wang C B, Cooper S L. morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas [J]. *Macromolecules*, 1983, 16 (5) : 775–786.

EFFECT OF GRADED TEMPERATURE FIELD ON MICROPHASE SEPARATION DEGREE OF POLYURETHANE

Zhao Peizhong, Hu Fangyou, Huang Xuren

(Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, Qingdao Branch, Naval Academy of Aeronautical Engineering, Qingdao 266041, China)

ABSTRACT Curing reaction of polyurethane was carried out in graded temperature field. As a result, polyurethane materials with graded structure were obtained. Infrared spectrum and differential scanning calorimetry results showed that the degree of microphase separation of prepared polyurethane increased gradually from lower to higher temperature end. Scanning electron microscope results proved the above analysis. Forming mechanism of graded structure and relationship between specific heat capacity and microphase separation were discussed.

KEYWORDS polyurethane, graded temperature field, microphase separation, graded structure

朗盛携手高校打造教育实训基地

德国特殊化学品集团朗盛公司与常州工程职业技术学院近日签署合作框架协议,双方将携手打造朗盛中国职业教育及实训基地。

根据这一框架协议,从 2013 年开始,朗盛化学(中国)

有限公司将从常州工程职业技术学院选拔并聘用第一批大约 20 名学生,分别任职于该公司位于江苏省常州及溧阳的生产基地。此外,这一联合办学项目还包括常州工程职业技术学院作为朗盛中国的职工技能培训基地,为不同岗位的在职员工提供职业教育和专项技术培训。(中化新网)