

软段种类对超支化形状记忆聚氨酯形态结构的影响

王小锋

廖丽曹琪

(长沙市化工研究所,长沙 410000) (湘潭大学环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室,湘潭 411105)

摘要 以几种不同的聚酯多元醇为原料,合成了超支化形状记忆聚氨酯(HBSMPUR)。通过差示扫描量热仪、广角 X 射线衍射仪、傅立叶变换红外光谱仪、原子力显微镜等测试手段对材料进行了结构表征和形态分析,系统研究了软段种类对 HBSMPUR 形态结构的影响。研究发现,软段聚酯二元醇的链节越长,分子量越大, HBSMPUR 的结晶性能越好;以聚己二酸己二酯、聚己二酸丁二酯为软段制备的 HBSMPUR 的结晶性能较好。

关键词 超支化形状记忆聚氨酯 形态结构 聚酯多元醇

自从 1988 年日本开发出首例形状记忆聚氨酯(SMPUR)以来, SMPUR 以其原料来源广、配方可调度大、性能选择范围宽且兼具出众的力学性能和形状记忆功能等优点而备受材料科学工作者的青睐^[1]。SMPUR 的软段相是形状记忆材料的可逆相,该相的结构组成和分子量主要影响形状记忆温度的高低;此外,软段的化学结构对其微相分离有显著的影响,并进而影响材料的物理和力学性能^[2]。

目前用于制备 SMPUR 的多元醇原料主要有线性聚酯二元醇[如聚氧四亚甲基二醇(PTMO)]^[3]、聚酯二元醇[如聚己二酸己二酯(PHAG)]^[4]以及聚己内酯(PCL)^[5]等。夏饮冰等^[6]指出聚二元醇(聚酯型,聚酯型或聚己内酯型)的选择直接影响热塑性聚氨酯(PUR-T)最终产品的耐化学药品性能和水解性能,一般聚酯二元醇具有更好的耐紫外线、耐氧化和耐化学药品性,物理性能也较好^[7];聚酯二元醇具有更好的水解稳定性和低温性能;聚己内酯综合了二者的部分优点,但过于昂贵。同样, SMPUR 作为 PUR-T 的一种,当采用不同的原料时,其性能差异很大,所以有必要对其进行比较研究并优化配方。

笔者在选择 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和超支化聚酯第三代(H30)构成硬段的前提下,比较了以聚己二酸乙二酯(PEAG)、聚己二酸丁二酯(PBAG)、PHAG、PCL 为软段的超支化形状记忆聚氨酯(HBSMPUR)的性能,确定了综合性能优良的软段原料,考察了软段结晶能力对 HBSMPUR 性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PEAG: 数均分子量($\bar{M}_n$)为 2000, 化学纯, 山西山风聚氨酯厂;

PBAG: $\bar{M}_n$ 分别为 2000、3000、4500, 化学纯, 山西山风聚氨酯厂;

PHAG: $\bar{M}_n$ 为 2000, 化学纯, 山西山风聚氨酯厂;

PCL: $\bar{M}_n$ 为 2000, 化学纯, 英国进口分装;

MDI: 化学纯, 山东烟台万华聚氨酯股份有限公司;

H30: 羟值为 470 ~500 mg KOH/g, 重均分子质量为 3500, 瑞士 Perstorp 公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 汕头市光华化学厂;

所有原材料使用前均经脱水提纯处理。

1.2 仪器、设备

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-7 型, 美国 PE 公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: D/MAX-3C 型, 日本 Rigaku 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: FTIR170 型, 美国 PE 公司;

原子力显微镜(AFM): Digital Instruments Multi-mode Nanoscope IIIA 型, 美国 Veeco 公司。

1.3 试样制备

将在 100 ~ 120℃ 下真空脱水 3 ~ 4 h 的一定量的聚酯多元醇加入到适量 DMF 中, 搅拌溶解后, 按配比加入过量的 MDI, 在 N₂ 保护下, 于 80℃ 反应 3 h, 制得聚氨酯预聚物, 取 1 ~ 2 g 预聚物于锥形瓶中用二正丁胺法测—NCO 的含量, 按所测得—NCO 的含量加入计量的 H30 的 DMF 溶液, 扩链反应 2 h, 粘度过大时补加适量的 DMF, 最后倒入玻璃模具中于 80℃ 真空干燥箱中保持 24 h, 制得硬段质量分数

(HSC) 为 30% 的不同聚酯多元醇 HBSMPUR。HB-SMPUR 的化学组成示于表 1 中。

表 1 不同聚酯多元醇的 HBSMPUR 的合成参数

编号	聚酯多元醇	$\overline{M}_n$	扩链剂	异氰酸酯	HSC 质量分数 / %
PEU-30	PEAG	2 000	H3O	MDI	30
PBU-30-1	PBAG	2 000	H3O	MDI	30
PBU-30-2	PBAG	3 000	H3O	MDI	30
PBU-30-3	PBAG	4 500	H3O	MDI	30
PCU-30	PCL	2 000	H3O	MDI	30
PHU-30	PHAG	2 000	H3O	MDI	30

1.4 性能测试

DSC 分析: 试样量为 5 mg 左右, 升温速率 10℃/min, 扫描温度范围为 -30 ~150℃, 测试试样相变温度和相变熔。

WAXD 分析: 分析 HBSMPUR 的结晶结构及变化情况。测试参数及条件: CuKα靶, 电压为 40 kV, 电流 30 mA, 波长为 0.154 nm, 扫描范围为 10° ~ 40°, 扫描速度为 4°/min。

FTIR 分析: 制成薄膜试样直接测试。

AFM 观察: 将 HBSMPUR 的 DMF 稀溶液滴到硅片上, 采用旋转成膜的方式制备聚合物膜。在室温下进行操作。使用 J 扫描器, 最大扫描范围为 125 μm, x 和 y 扫描方向用金光栅校准, TESP 针尖悬臂的弹性常数约为 40 N/m, 以轻敲 (tapping mode) 模式采集高度图和相位图, 扫描速度不大于 2 Hz, 尽量使用最小的力以减小针尖对试样表面的影响。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 示出不同聚酯多元醇的 DSC 曲线。从图 1a 可以看出, 所有的聚酯多元醇均为结晶性化合物, 它们在 47 ~ 61℃ 出现较强的吸热峰, 而且 PBAG 和 PHAG 的熔点 (T_m) 较高, PEAG 较低。由图 1b 可看出, PHAG 的结晶放热焓最高, 说明它有相对高的结晶度, 在相同结晶环境中, PHAG 的结晶能力最强。

图 2 示出由不同聚酯多元醇合成的 HBSMPUR 的 DSC 升温曲线, 其热性能数据列于表 2。由图 2、表 2 发现, PBU-30-1、PBU-30-2 和 PBU-30-3 分别在 51.1、53.5 和 54.1℃ 处出现吸热峰, PHU-30 在 50.6℃ 处出现一较大的吸热峰。由于此类聚氨酯的软段与硬段之间有一定的相容性, 导致 HBSMPUR 软段的结晶熔点相比于多元醇原料有所降低。由图 1 可知, PCL 在 51.5℃ 附近出现较强的吸热峰, 有良好的结晶性, 而在 PCU-30 中并未观

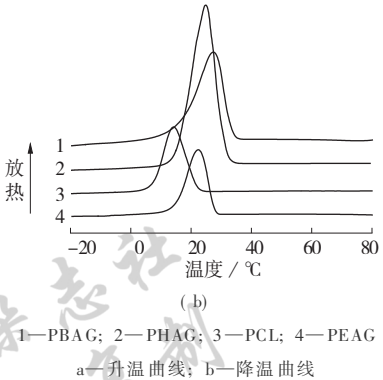
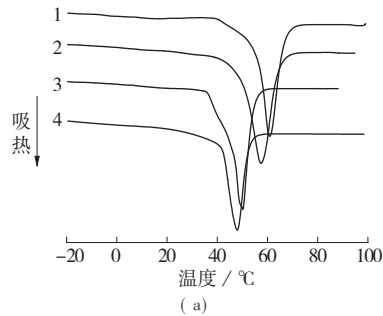


图 1 不同聚酯多元醇的 DSC 曲线

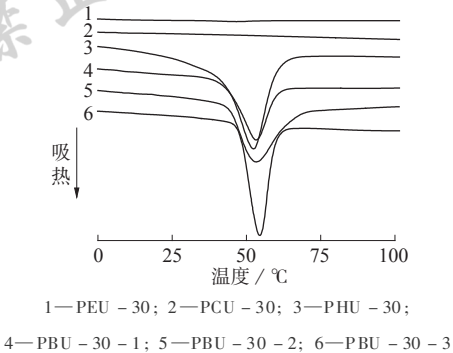


表 2 DSC 测得 HBSMPUR 的热性能数据

编号	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
PBU-30-1	51.1	26.9
PBU-30-2	53.5	33.5
PBU-30-3	54.1	38.9
PHU-30	50.6	34.8

注: T_m 为软段熔融温度; ΔH_m 为软段熔融吸热焓。

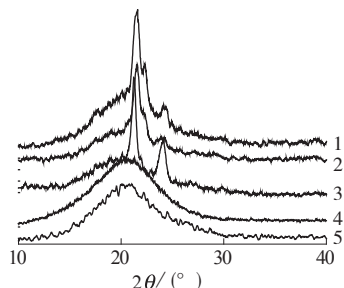
察到软段的结晶熔融峰, 这说明 PCL 软段与 MDI/H3O 组成的硬段的相容性较好, 破坏了软段的结晶性。这也是在 PEU-30 中没有出现软段的结晶熔融峰的原因。在合成聚氨酯时, 硬段的引入阻碍了聚氨酯软段分子链的运动, 从而使得 HBSMPUR 的软段结晶性能下降; 软段与硬段的相容性越好, 则聚氨酯软段的结晶能力就越差, 甚至导致聚氨酯的软段不能结晶, 以无定形态存在。在研究的这几种软段中, 在相同分子量下, 用 PHAG 及 PBAG 合成的

HBSMPUR 的软段都有较好的结晶性能。

另外从软段的 $\bar{M}_n$ 来看, 在 PBAG 为软段的 HB-SMPUR 体系中, 软段 $\bar{M}_n$ 为 2 000 的 HBSMPUR, 其 DSC 曲线上出现熔融峰, 随着 $\bar{M}_n$ 增大, T_m 升高, ΔH_m 也增加。这表明软段的 $\bar{M}_n$ 越大, 越有利于聚氨酯的软段结晶。因为 $\bar{M}_n$ 越大, 分子链越柔顺, 与硬段的相容性较差, 其结晶性能就越好。

2.2 WAXD 分析

图 3 示出不同 HBSMPUR 的 WAXD 谱图。由 Bragg 公式计算出的相应的晶面间距列于表 3。



1—PBU-30-3; 2—PBU-30-1; 3—PHU-30;
4—PCU-30; 5—PEU-30

图 3 不同 HBSMPUR 的 WAXD 谱图

表 3 由 Bragg 公式计算出的相应的晶面间距

编号	峰	$2\theta / (^\circ)$	d / nm
PBU-30-1	1	21.69	0.409
	2	22.48	0.395
	3	24.03	0.370
PBU-30-3	1	21.69	0.409
	2	22.50	0.395
	3	24.09	0.369
PHU-30	1	21.28	0.417
	2	21.86	0.406
	3	24.05	0.370

由图 3、表 3 可知, 以 PBAG 为软段的 PBU-30-1 在 $2\theta = 21.69^\circ$ 、 22.48° 和 24.03° 处出现 3 个较强的衍射峰, 相应的晶面间距为 0.409、0.395、0.370 nm; PBU-30-3 的 3 个较强衍射峰出现在 $2\theta = 21.69^\circ$ 、 22.50° 和 24.09° 处, 相应的晶面间距为 0.409、0.395、0.369 nm; PHU-30 在 $2\theta = 21.28^\circ$ 、 21.86° 和 24.05° 处出现 3 个尖锐的衍射峰, 其晶面间距分别为 0.417、0.406、0.370 nm。PBU-30-1、PBU-30-3 和 PHU-30 分别与纯软段 PBAG、PHAG 的衍射峰位置几乎完全相同^[8-9], 证明此类 HBSMPUR 中只存在软段的结晶, 这与 DSC 测定的 3 种聚合物软段有结晶熔融峰的结果一致。但在 PCU-30、PEU-30 的 WAXD 谱图上只出现一个宽的弥散峰, 而未出现相应软段和硬段的特征衍

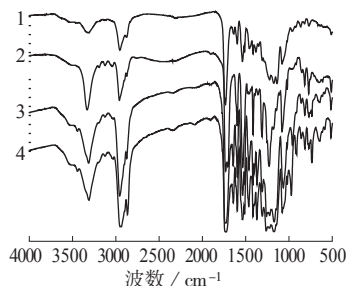
射尖峰, 说明此两类 HBSMPUR 的软段以无定形态存在, 这与 DSC 测试中未观察到软段的结晶熔融峰的结果一致。这进一步说明 PCL、PEAG 软段与 MDI/H30 组成的硬段的相容性较好, 软段的结晶性遭破坏。

2.3 FTIR 分析

由于聚氨酯的特征官能团氨基基的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和软段中的醚键 ($-\text{O}-$) 易与氨基基中的 $\text{N}-\text{H}$ 产生氢键, 因此氢键作用是影响聚氨酯形态的重要因素。聚氨酯中的氢键主要分布在硬段-硬段之间, 部分分布在硬段-软段之间。聚氨酯的氢键化表现为 3 个典型的特征吸收区域: 氨基区 ($3500 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$)、羰基区 ($1800 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) 和醚键区 ($1110 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)。由于醚键区谱带很复杂, 文献普遍采用羰基区和氨基区的 FTIR 光谱吸收带来分析有关聚氨酯氢键化和微相分离的形态^[10-11]。

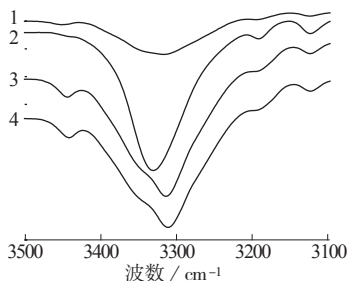
在氨基区, 聚酯型的聚氨酯存在两种类型的氢键: 一种是氨基甲酸酯中的 $\text{N}-\text{H}$ 与硬段中的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 形成氢键; 另一种是氨基甲酸酯中的 $\text{N}-\text{H}$ 与软段中的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 形成氢键。前者代表微相分离, 后者代表微相混合。

图 4 为不同 HBSMPUR 的 FTIR 谱图。图 5 是其在氨基区的 FTIR 谱图。



1—PEU-30; 2—PCU-30; 3—PBU-30-1; 4—PHU-30

图 4 不同 HBSMPUR 的 FTIR 谱图



1—PEU-30; 2—PCU-30; 3—PBU-30-1; 4—PHU-30

图 5 不同 HBSMPUR 在氨基区的 FTIR 谱图

由图 4、图 5 可知, HBSMPUR 存在多个谱带, 其

中 3444 cm^{-1} 处为自由 N—H 基团的吸收峰, 3320 cm^{-1} 处的强吸收峰归属为氢键化的 N—H 基团的吸收, 3190 cm^{-1} 处的弱吸收峰归属于氨基甲酸酯基中氢键化 N—H 的顺反异构体, 3120 cm^{-1} 处的小峰归属于复合谱带或 N—H 在 1530 cm^{-1} 处的伸缩弯曲谱带的倍频。

氨基区的氢键化程度 ($X_{b, \text{NH}}$) 定义为:

$$X_{b, \text{NH}} = (3320\text{ cm}^{-1}\text{处峰面积} + 3190\text{ cm}^{-1}\text{处峰面积}) / (3320\text{ cm}^{-1}\text{处峰面积} + 3190\text{ cm}^{-1}\text{处峰面积} + K \times 3444\text{ cm}^{-1}\text{处峰面积}) \quad (1)$$

式中: $K = 3.46^{[12]}$ 。

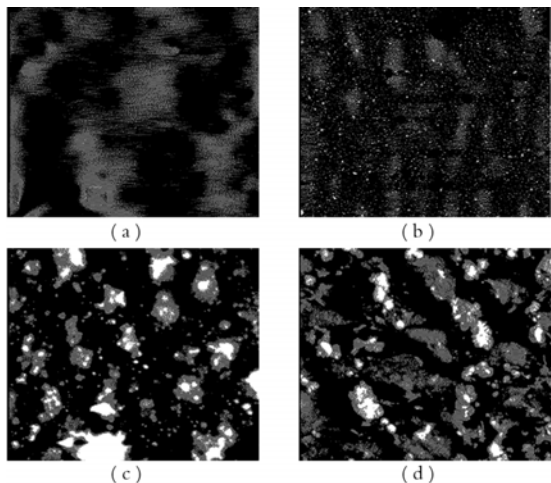
按式(1)计算的 $X_{b, \text{NH}}$ 值列于表4。从表4可以看出,聚合物的氢键化程度按 PCU-30、PEU-30、PBU-30-1、PHU-30 的顺序依次降低,这与 DSC 的测试结果一致。

表4 不同 HBSMPUR 在氨基区的分峰拟合结果

编号	3444 cm^{-1} 处 峰面积/%	3320 cm^{-1} 处 峰面积/%	3190 cm^{-1} 处 峰面积/%	$X_{b, \text{NH}}/\%$
PEU-30	4.2	32.8	6.8	73.2
PCU-30	2.1	65.2	10.3	91.2
PBU-30-1	12.3	77.1	10.6	67.3
PHU-30	13.4	73.7	14.5	65.6

2.4 AFM 分析

AFM 的重要应用领域之一是聚合物膜表面形貌观察,它在观察和研究聚合物表面结构方面相对于其它分析仪器如透射电镜、扫描电子显微镜等有其独特的优势^[13-14]。图6是不同 HBSMPUR 的 AFM 照片。



a—PEU-30; b—PCU-30; c—PBU-30-1; d—PHU-30

图6 不同 HBSMPUR 的 AFM 照片

从图6可以看出,4种 HBSMPUR 均存在一定的微相分离,不过 PCU-30 的相分离程度相对较

弱。此外,由图6还可以看到,PEU-30与PCU-30中不存在软段的结晶;而PBU-30-1与PHU-30中可以看到明显的软段结晶,硬段与软段形成一种海-岛结构,内聚能较高的硬段和软段结晶分散在软段的基体中。这与 WAXD 和 DSC 的测试结果一致。

3 结论

(1) 聚酯二元醇的链节越长,越容易结晶;PHAG、PBAG 都属于半结晶的聚酯二元醇,以其为原料合成的 HBSMPUR 的软段结晶性能较好;从成本的角度来看,由于 PHAG、PBAG 是一类通用的聚己二酸系列的聚酯二元醇,生产工艺成熟,成本低,因此,PHAG 与 PBAG 也是一类价格低廉的软段原料。

(2) $\bar{M}_n$ 大的软段合成的 HBSMPUR 的软段结晶能力较强。

参考文献

- [1] 左兰,陈大俊.形状记忆聚氨酯的研究与应用[J].弹性体,2002,12(6):56-60.
- [2] 翟文,邓沈淮,张溪.室温固化、低硬度聚氨酯弹性体的研究[J].工程塑料应用,1999,27(9):1-3.
- [3] Lee B S, Chun B C, Chung Y C, et al. Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymer with shape memory effect[J]. Macromolecules, 2001, 34(18): 6431-6437.
- [4] 陈少军,曹琪,刘朋生.液化 MDI 基/PHAG 体系形状记忆聚氨酯的研究[J].高分子学报,2006(1):1-5.
- [5] Li Fengkui, Zhu Wei, Zhang Xian, et al. Shape memory effect of ethylenevinyl acetate copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(7): 1063-1070.
- [6] 夏饮冰,常金凤.热塑性聚氨酯透气膜的生产、特点和应用[J].聚酯工业,2001,14(1):15-17.
- [7] 刘会强,刘德居,周海军,等.高强度浇注聚酯型聚氨酯阻尼材料的研究[J].工程塑料应用,2009,37(4):19-22.
- [8] Lin L R, Chen L W. Shape-memorized crosslinked ester-type polyurethane and its mechanical viscoelastic model[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(7): 1305-1309.
- [9] 朱永群,黄亦军,胡巧玲.软段结构对聚氨酯性能的影响研究[J].高等学校化学学报,1997,18(5):807-812.
- [10] Tao H J, Meuse C W, Yang X, et al. A spectroscopic analysis of phase separation behavior of polyurethane in restricted geometry: Chain rigidity effects[J]. Macromolecules, 1994, 27: 7146-7151.
- [11] Coleman M M, Lee K H, Skrovanek D J, et al. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane[J]. Macromolecules, 1986, 19: 2149-2157.
- [12] Yoon P J, Han C D. Effect of thermal history on the rheological behavior of thermoplastic polyurethanes[J]. Macromolecules, 2000, 33: 2171-2183.

- [13] Chen X, Megurk S L, Davies W C, et al. Chemical and morphological analysis of surface enrichment in a biodegradable polymer blend by phase-detection imaging atomic force microscopy [J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 2 278 - 2 283.

- [14] Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. Film thickness dependence of the surface structure of immiscible polystyrene/poly (methyl methacrylate) blends [J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 3 232 - 3 239.

INFLUENCE OF SOFT SEGMENT MATERIALS OF HYPERBRANCHED SHAPE MEMORY POLYURETHANE ON MORPHOLOGICAL STRUCTURE

Wang Xiaofeng

(Changsha Chemical Industry Research Institute, Changsha 410000, China)

Liao Li, Cao Qi

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

ABSTRACT Hyperbranched shape memory polyurethanes (HBSMPUR) were synthesized based on various polyester polyalcohols. The structure and morphology were investigated by DSC, WAXD, FTIR and AFM, and the influence of soft segments of HB-SMPUR on morphological structure was studied. The results showed that HBSMPUR with longer chain segment and bigger molecular weight of polymer glycol soft segment showed more excellent crystallization behaviors, for example, the poly(hexylene adipate) glycol (PHAG) was a low-cost soft segment raw material with good integration properties.

KEYWORDS hyperbranched shape memory polyurethane, morphological structure, polyester polyalcohol

新兴经济体驱动聚合物需求快速增长

据报道,由于中国、印度、拉美、中欧等新兴经济体的驱动,预计 2011 年至 2014 年聚合物需求快于全球 GDP 增速,年增长率超过 5%。

统计数据显示,2009 年全球聚合物消费量约为 1.76 亿吨,其中聚乙烯消费量占 38%,接近 6700 万吨。按年增长率超过 5% 推算,2014 年,聚乙烯需求量将超过 8700 万吨。高密度聚乙烯 (HDPE) 占全球聚合物需求总量的 17%,约为 3000 万吨;线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和低密度聚乙烯 (LDPE) 分别占 11% 和 10%。LLDPE 和 HDPE 需求的强劲增长归因于包装用品和非耐用用品的用量增加,全球新投产的 LDPE 产能中,大多数产品为 LLDPE 和 HDPE。2010 年经济触底反弹,需求增长较快。目前美国市场聚乙烯供应趋紧,开工率达到 90%。欧洲市场情况与美国相近,德国国内市场将继续增长,出口市场也将逐渐走强,土耳其市场年增长率超过 10%,全球所有地区都将高于 2009 年水平。预计 2011 年聚乙烯需求将增长 4.5% ~ 5.5%。

2009 年,美国的聚乙烯产品大部分出口到正在进行大规模基础设施建设的中国。2010 年,多出口到加拿大和墨西哥。美国出口中国产品减少是因为中国经济增速放缓,同时更多新增产能进入中国市场参与竞争。中东新增产能的冲击比预期要弱,因为一些中东生产能力没有按期投产,产能增长步伐比预期要慢。2011 年,随着新增产能投产,全球市场将需更长时间达到供需平衡。北美生产商不会与以中国、拉美、欧洲为主要目标市场的中东生产商展开竞争。一些生产商已宣布关闭部分亏损产能以应对激烈的市场竞争。利安德巴塞尔关闭位于英国 Carrington 的 18.5 万吨 / 年 LDPE 装置,去年道达尔石化关闭位于法国 Carling 和 Gonfreville 的 2 套 LDPE 装置,今年北欧化工将关闭位于 Stenungsund 的 15

万吨 / 年 LDPE 产能。最近沙特基础工业公司关闭了位于荷兰 Geleen 的 12 万吨 / 年 LDPE 装置。(中聚网)

银光化学集团加快聚碳酸酯工程技术开发

中国兵器工业集团甘肃银光化学工业集团有限公司完成年产 500 吨聚碳酸酯中型试验装置优化改造后,依次展开工序实验,验证流程模拟的合理性,收集基础数据,加快编制聚碳酸酯万吨级工程技术软件包。

聚碳酸酯中型试验装置及工程技术开发项目作为银光集团利用光气资源改善民品产业结构的重要举措,旨在编制万吨级聚碳酸酯工程技术软件包,为实现聚碳酸酯产业化生产提供技术支撑。该项目于 2009 年 11 月由国防科工局批复立项,今年正式启动。项目主要包括年产 500 吨聚碳酸酯中型试验装置优化;依托中试装置研发平台进行大量试验,获取万吨级工程技术软件包操作和技术参数;编制万吨级聚碳酸酯工程技术软件包等三部分。通过对现有年产 500 吨聚碳酸酯中型试验装置进行优化,使其达到设计能力,能够安全、可靠、稳定生产出多品种高质量聚碳酸酯产品。同时,依托中型试验装置研发平台进行试验,获取万吨级工程技术软件包操作和技术参数,为编制万吨级聚碳酸酯工程技术软件包奠定基础。

年产 500 吨聚碳酸酯中型试验装置优化改造于 2010 年 9 月中旬完工,10 月初完成水试和投料试车,进入试验阶段。为加快聚碳酸酯万吨级工程技术软件包开发,银光集团制定试验方案,明确试验的目的、内容、方法、资源需求和进度及应急措施,进行流程模拟,并利用年产 500 吨聚碳酸酯中型试验装置验证流程模拟的合理性,为万吨级软件包的研发收集基础数据。银光集团聚碳酸酯小型试验于 2003 年开始,2008 年建成年产 500 吨聚碳酸酯中型试验装置,并于同年底通过由甘肃省科技厅组织的成果鉴定。(中化网)