

离子聚合物/聚氨酯弹性体合金的形态结构与性能

王 婷 纪彦玲 徐文龙 武守鹏 李再峰*

(青岛科技大学化学与分子工程学院 山东青岛 266042)

摘 要: 以聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 制备预聚体,再用含氢氧化单甲基丙烯酸锌盐 (HZMMA) 的混合扩链剂扩链制备了不同 HZMMA 含量的离子聚合物/聚氨酯弹性体 (PUE) 合金。采用原子力显微镜 (AFM)、动态粘弹 (DMA)、热重分析 (TG) 和 X 射线衍射 (XRD) 研究了 HZMMA 含量对离子聚合物/PUE 合金的形态结构和性能的影响。结果表明,适量的 HZMMA 能够形成纳米级的 poly-HZMMA 粒子,改善了合金中 PUE 的微相分离程度; poly-HZMMA 能够提高材料的储能模量和软段的最大降解温度; HZMMA 发生了自聚且硬段相有结晶。

关键词: 离子聚合物; 微相分离; 形态; 性能

中图分类号: TQ 246.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-1902(2014)05-0026-04

聚氨酯弹性体 (PUE) 是指在大分子主链上含有较多氨基甲酸酯基官能团 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 的一类弹性体聚合物,是典型的多嵌段共聚物。由于氨基甲酸酯基团的极性特征、基团间形成氢键的能力以及长链软段和短链硬段溶解性的差异,导致软硬段热力学不相容而产生微相分离,硬段分子之间强烈缔合在一起形成许多微区而分散在软段相基质中。国内外学者对 PUE 及其复合材料的微相分离做了很多研究工作^[1-3],如交联密度对聚醚型 PUE 形态的影响^[4],大分子接枝链引入^[5]和补强剂^[6-7]对材料的微观结构的影响等。

含氢氧化单甲基丙烯酸锌盐 (HZMMA) 是一种特殊的不饱和羧酸盐。这种不饱和羧酸盐具有特殊的结构,在过氧化物引发剂的作用下会自聚形成纳米-微米级的粒子,这些粒子还可以和含有不饱和碳碳双键的基体发生接枝,对材料的性能有明显改善^[8]。

本研究以聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 制备了预聚体,再用含 HZMMA 的混合扩链剂扩链制备了不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金,研究了 HZMMA 含量对离子聚合物/PUE 合金的微观结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚四氢呋喃醚二元醇 (PTMG, $M_n = 1000$), 青岛宇田化工有限公司; 甲苯二异氰酸酯 (TDI, 80/20), 青岛华元聚合物有限公司; 二甲硫基二胺基甲苯 (DMTDA), 淄博市临淄辛龙化工有限公司; 含氢氧化单甲基丙烯酸锌盐 (HZMMA), 南京友好助剂化工有限公司; 过氧化二异丙苯 (DCP), 上海方锐达化学品有限公司。以上原料均为工业级。

1.2 离子聚合物/PUE 合金的制备

取 PTMG 于 100 °C 下真空脱水 2 h, 降温至 60 °C, 加入 TDI 后缓慢升温至 80 °C, 反应 2 h, 真空脱泡 30 min, 制备出 NCO 质量分数为 8% 的聚氨酯预聚体。

将计量的胺类扩链剂 DMTDA、引发剂 DCP、HZMMA 于室温下机械搅拌 1 h 制得混合扩链剂。按扩链系数 0.95 称取预聚体与混合扩链剂在室温下机械搅拌 1~2 min, 迅速倒入预热好的平板硫化机上于 150 °C、10 MPa 下固化成型 0.5 h, 再放入 150 °C 的烘箱 1 h 进行后硫化反应, 制备出离子聚合物/PUE 合金。表 1 为不同配方中 DCP 与 HZMMA 的含量。

* 通讯联系人

表 1 不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金

配方编号	纯 PUE	1#	2#	3#
DCP 质量分数 /%	0	0.2	0.2	0.2
HZMMA 质量分数 /%	0	0.2	0.6	1.0

1.3 分析与测试

原子力显微镜 (AFM) ,CSPM5500 型 ,本原纳米仪器有限公司 ,轻敲模式 ,扫描速度 1 ~ 2 Hz; 动态热机械分析仪 ,DMA 242 型 ,德国 NETZSCH 公司 ,拉伸模式 ,频率 10 Hz ,升温速率 10.0 °C /min ,扫描温度 -100 ~ 100 °C; 热分解仪 ,TG209 型 ,德国 NETZSCH 公司 ,参比物 Al₂O₃ ,升温范围为室温 ~700 °C ,速率 10 K/min ,N₂ 气氛。X 射线衍射仪 ,D-MAX2500/PC ,日本理学公司 ,辐射管电压 40 kV ,电流为 100 mA ,扫描范围 3° ~ 70° ,扫描速度 1 °/min。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

采用 X 射线衍射仪对不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的试样进行了测试 ,结果见图 1。

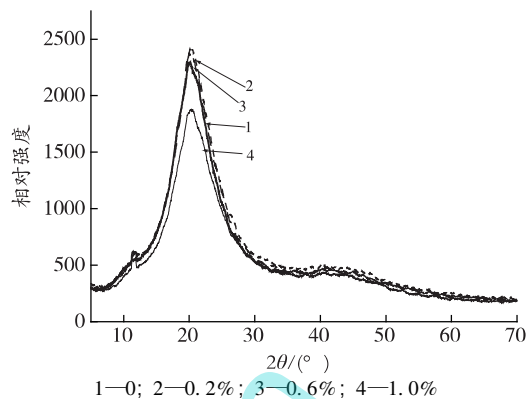


图 1 不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的 X 射线衍射图

由图 1 可见 ,纯 PUE 和离子聚合物/PUE 合金的峰形基本一致。通过对 HZMMA 的研究可知 ,在 2θ 为 7° 处未出现 HZMMA 的极强的尖锐吸收峰 ,说明在所有的离子聚合物/PUE 合金中的 HZMMA 已经全部转化成 poly-HZMMA 了。在 2θ 角为 20° 左右时出现了弥散的吸收峰 ,这是聚氨酯硬段的结晶峰。

2.2 原子力显微镜 (AFM) 分析

采用原子力显微镜对不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的试样进行了测试 ,其结果见图 2。

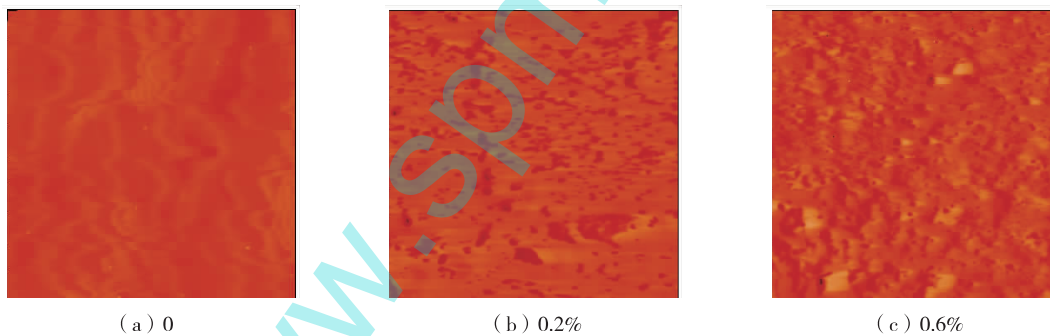


图 2 不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的 AFM 的 2D 相图

从图 2 (a) 的相图中可以看到颜色深浅不同的两相结构 ,根据 AFM 的原理可知 ,浅色部分为刚性较小的物质 ,即 PUE 的软段。当 HZMMA 的质量分数为 0.2% 时 ,图 2 (b) 中颜色对比更加明显 ,有刚性更大的物质生成 ,且有不同程度的聚集 ,相分离程度更加明显。图 2 (c) 中 ,也有刚性较大的物质生成 ,但是没有图 2 (b) 中的聚集 ,相对于图 2 (b) ,其相分离程度下降 ,即相混合程度增加。

不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的粒径分析见表 2。

表 2 不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的粒径分析

HZMMA 质量分数 /%	0	0.2	0.6
平均粒径 /nm	276	195	129
≤10% 粒径 /nm	100	40	60
≤50% 粒径 /nm	240	140	110
≤90% 粒径 /nm	440	380	200

从表 2 可知 ,随着 HZMMA 含量的增加 ,平均粒径由原来的 276 nm 减小到 129 nm ,≤50% 粒径由 240 nm 减小到 110 nm ,≤90% 粒径由 440 nm 减小

到 200 nm , $\leq 10\%$ 粒径是先减小后增加。少量的 HZMMA 加入会使材料的粒径减小。 $\leq 10\%$ 粒径先减小后增加,这是因为当 HZMMA 含量相对较少的时候自聚形成较小的粒子。Abhinay M 等^[9]的研究发现,无论是脂肪族还是芳香族的聚氨酯,每个微域的大小是一样的,且芳香族的硬段不易自聚。但是 poly-HZMMA 粒子中的离子键和 C=O 与硬段微域的作用,同时由于 poly-HZMMA 粒子的大小不定,因

而会形成新的含有 poly-HZMMA 粒子的硬段。

综上所述可以看出,当 HZMMA 质量分数为 0.2% 时形成的纳米级 poly-HZMMA 有利于硬段的聚集,从而促进了相分离。

2.3 动态热力学(DMA)分析

动态热机械分析仪对不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的试样进行了测试,结果见图 3。

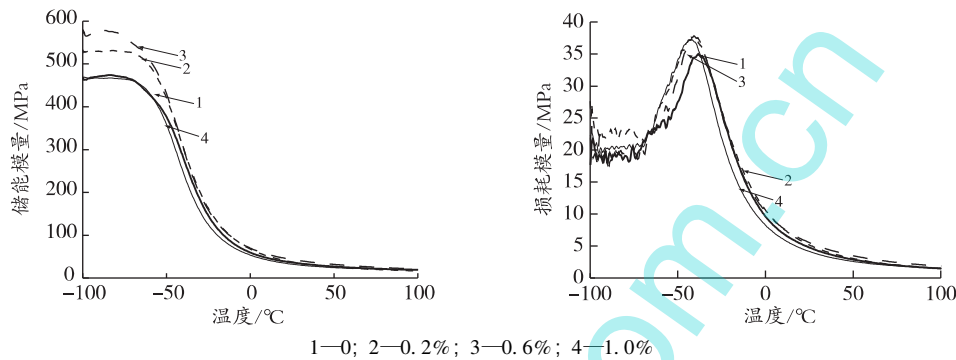


图 3 不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的储能模量和损耗模量曲线

从图 3 可见,随着 HZMMA 含量的增加,复合材料的储能模量先增加后减少,在 HZMMA 含量为 0.6% 时达到最大值,这是由于少量的 HZMMA 在聚氨酯基体中的均匀分散且形成了纳米级的 poly-HZMMA 粒子,其比表面积效应带来了表面能的增加,因而又与基体间有较强的作用,所以储能模量先增加,而过多的 HZMMA 易形成微米级的 poly-HZMMA,与纳米粒子相比,微米级粒子与界面的相互作用比较弱,就会导致储能模量的降低。

图 3 中,损耗模量的强度随 HZMMA 含量的增加而增加,这可能是由于 HZMMA 粒子中离子键和 C=O 的作用促进了硬段和软段的分离,软段更易运动,从而导致了其在粘弹形变中更多的能量耗散,损耗模量增加。

2.4 热失重(TGA)分析

对不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金的试样进行了 TGA 测试,结果见图 4。

从图 4 可以看出,曲线可以分为两部分,第一部分为聚氨酯的硬段分解,第二部分为聚氨酯的软段分解。改性的 PUE 的热分解起始温度从 171.5 °C 提高到 192.0 °C,在开始失重时,poly-HZMMA 是起作用的。因为纳米级的 poly-HZMMA 和基体有比较强的界面相互作用,所以对软段有一定的保护作用,体现就是将软段最大降解温度从 415.9 °C 提高到

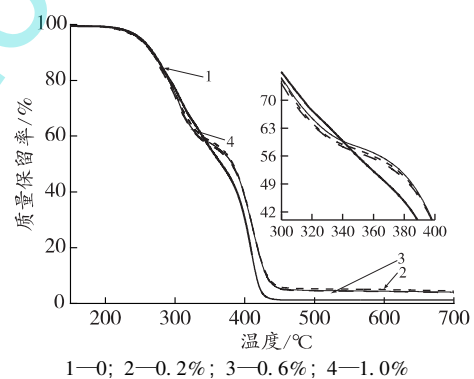


图 4 不同 HZMMA 含量的离子聚合物/PUE 合金材料的热失重曲线

423.9 °C,随着 HZMMA 含量的增加,软段最大降解温度提高越多。从图 4 可以明显看出,含有 HZMMA 的 PUE 合金在分解完以后,剩余的质量要比纯 PUE 的含量高,对 HZMMA 结构的分析可知,该剩余的部分为 ZnO。

3 结论

(1) XRD 实验结果表明,在离子聚合物/PUE 合金中,HZMMA 全部转化为 poly-HZMMA,证实了聚氨酯弹性体中的硬段部分也有结晶。

(2) DMA 实验结果表明,随着 HZMMA 含量的增加,损耗模量降低,储能模量在 HZMMA 质量分数为 0.6% 时出现了最大值。

(3) AFM 实验结果表明, HZMMA 质量分数为 0.2% 时, 有利于 PUE 中的硬段聚集。

(4) TGA 实验结果表明, HZMMA 对软段和硬段都有一定的保护作用, 具体体现就是将离子聚合物/PUE 合金的热分解起始温度从 171.5 °C 提高到 192.0 °C, 软段最大降解温度从 415.9 °C 提高到 423.9 °C。

参 考 文 献

- 1 Madhavan K, Reddy B S R. Synthesis and characterization of poly (dimethylsiloxane-urethane) elastomers: Effect of hard segments of polyurethane on morphological and mechanical properties [J]. *Journal of Polymer Science: Part A* 2006 44(9): 2980 - 2989
- 2 刘涛, 叶林, 刘永刚, 等. 热塑性含氟聚氨酯弹性体的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程* 2009 25(6): 143 - 146
- 3 Furukawa M, Mitsui Y, Fukumaru T, et al. Microphase-separated structure and mechanical properties of novel polyurethane elastomers prepared with ether based diisocyanate [J]. *Polymer*, 2005, 46

- (24): 10817 - 10822
- 4 Li Z F, Yang G H, Xu C M. Effect of crosslink density on the morphology and properties of rim polyurethane-urea elastomers [J]. *J Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2004 42(5): 1126 - 1131
- 5 文庆珍, 朱金华, 王源升, 等. 高阻尼性能聚氨酯的结构设计与研究 [J]. *武汉理工大学学报* 2005 27(3): 9 - 11
- 6 Osman M A, Mittal V, Morbidelli M, et al. Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier [J]. *Macromolecules*, 2003 36: 9851 - 9858
- 7 Pei A H, Malho J M, Ruokolainen J, et al. Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 4422 - 4427
- 8 成建强, 梁全才, 邱桂学. 原位生成 ZDMA 补强 POE 的研究 [J]. *橡胶工业* 2010 57(9): 528 - 531
- 9 Abhinay M, Pralay M. Morphology of polyurethanes at various length scale: the influence of chain structure [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2011, 120: 3546 - 3555

收稿日期 2014 - 06 - 13 修回日期 2014 - 08 - 15

Structure and Properties of Ionic Polymers/Polyurethane Elastomer Alloys

Wang Ting Ji Yanling Xu Wenlong Wu Shoupeng Li Zaifeng
(College of Chemistry and Molecular Engineering Qingdao University of
Science and Technology Qingdao, Shandong 266042, China)

Abstract: A series of ionic polymer/polyurethane elastomer alloys were prepared by polytetramethyleneether glycol (PTMG), toluene diisocyanate (TDI) and the chain extenders which were consisted of dimethylthiolenediamine (DMTDA), dicumyl peroxide (DCP) and hydroxyl zinc mono-methacrylate (HZMMA) by the prepolymer process. The effects of different contents of HZMMA for ionic polymer/polyurethane elastomer structure and properties were studied by atomic force microscopy (AFM), dynamic mechanical analysis (DMA), thermo gravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that nano poly-HZMMA particles were got and the degree of micro phase separation of the PUE were improved when the content of HZMMA was suitable. The nano poly-HZMMA particulars enhanced the storage modulus and improved the maximum decomposition temperature of the soft segment. The HZMMA had the self-polymeric reaction forming poly-HZMMA particles and the hard segments had the microcrystalline structure.

Keywords: ionic polymer; microphase separation; morphology; performance

作者简介 王婷 女, 1989 年出生, 硕士研究生, 主要从事材料物理化学研究。

· 消息动态 ·

旭化成以聚氨酯纤维为材料开发出可伸缩电线

日本综合型化学企业旭化成于 2014 年 9 月 1 日发售以聚氨酯纤维为材料的伸缩电线。这种具有弹性的聚氨酯纤维(氨纶)以螺旋状嵌入可通电的导线, 使电线可以伸缩, 且不易出现松弛。与其它容易松弛的电线相比, 该电线在拉伸

时可以伸长至 1.4 倍, 同时在反复弯曲直至断线的耐久性方面也是以往产品的 10 ~ 100 倍。以树脂材料作为保护的一般电线在用于机器人时, 在手腕做弯曲动作等的情形下, 容易形成松弛或缠绕。而旭化成开发的这种伸缩性电线将可以依照其实施的拟人动作合理布线, 并可以自在地变形。旭化成力争将这种电线应用于实现复杂动作的拟人机器人和穿戴型辅助机器人。