

两亲聚氨酯弹性体(APU)的研究^{*}

I. 嵌段型 APU 制备及力学性能

庞永新 吴 燕 潘 慧 贾德民

(华南理工大学, 广州 510641)

摘要 以聚己二酸乙二酯为疏水组分, 聚乙二醇为亲水组分, 通过溶液聚合制备了具有嵌段结构的两亲聚氨酯弹性体(APU)。研究了亲疏水组分比例、软硬段比例、合成条件等因素对嵌段型 APU 力学性能的影响。结果表明, 亲水组分的质量分数和相对分子质量增大, 都将导致 APU 力学性能下降; 当预聚物用量比 $[NCO]/[OH]$ 为 3.3, 固化时总官能团比例 $[NCO]/([OH] + [NH])$ 为 1.5 时, 嵌段型 APU 的综合力学性能最好。

关键词 聚氨酯弹性体, 两亲聚合物, 嵌段共聚物, 力学性能

同时兼具亲水性和疏水性的两亲聚合物是一大类功能高分子基础材料。它的研究与应用遍及生物医学和工程应用^[1,2]、敏感材料和传感器^[3,4]、导电聚合物和高分子电解质^[5]、LB膜^[6] (Langmuir-Blodgett film) 以及膜分离工程^[7] 等许多高新技术领域, 是当今国际上的一个研究热点, 而且, 两亲聚合物作为防水透湿材料, 在传统轻工领域也正在获得越来越广泛的应用^[8]。

聚氨酯弹性体是一种综合性能优异的特种橡胶。其最大的特点是可通过改变原料品种及配方, 很容易地在很大范围内调节性能。利用亲水和疏水软段制备两亲聚氨酯弹性体(APU)不仅在工艺上容易实现, 而且比其它两亲弹性体的制备工艺更简单^[9], 另外, 还可以在全组成范围内对组分比例进行任意调节^[5,10]。APU 作为防水透湿材料, 在皮革替代物和防水透湿织物涂层等方面具有广泛的应用前景。

本研究在聚酯型聚氨酯中引入了聚乙二醇(PEG)亲水组分制备了 APU。作为 APU 系列研究的开始, 首先将讨论相对较简单的体系, 即嵌段型 APU 的合成、配方和工艺与其力学性能的关系。在以后的工作中, 将逐步深入地研

究 APU 的表征、微观结构和性能等问题。

1 实验

1.1 原材料

聚己二酸乙二酯(PEA), 烟台合成革厂产品; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 拜耳公司产品; 聚乙二醇(PEG), 上海化学试剂一厂产品; 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA), 苏州农药集团前进分厂产品; 其余均为化学纯试剂。

1.2 嵌段型 APU 的制备

经纯化处理的 PEA 及 PEG 按一定比例与定量的 TDI 反应, 制得异氰酸酯封端的混合预聚物。将扩链剂 MOCA 与以上预聚物先后计量溶解在溶剂中, 充分搅拌均匀后, 倒入玻璃模具中流延成膜。固化反应过程中同时让溶剂逐渐挥发, 溶剂基本挥发完及薄膜固化后, 脱膜, 然后放入烘箱(80℃)烘干 5 h。将 APU 薄膜试样在常温干燥器中停放一周后进行性能测试。

1.3 力学性能测试

拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形按 GB/T 528—92 测定, 撕裂强度按 GB/T 529—91 测定, 以上项目均采用 DXLL-2500 型电子拉力试验机测定。邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—92 用邵尔 A 型硬度计测定。

2 结果与讨论

2.1 嵌段型 APU 合成反应原理

嵌段型 APU 合成反应原理如图 1 所示。

^{*}国家自然科学基金资助项目。

作者简介 庞永新, 男, 1965 年 4 月出生。副教授, 博士。主要从事高分子合成与改性及多组分多相聚合物方面的研究。主持和参加了多项“七五”国家重点科技攻关项目和科学基金资助项目。

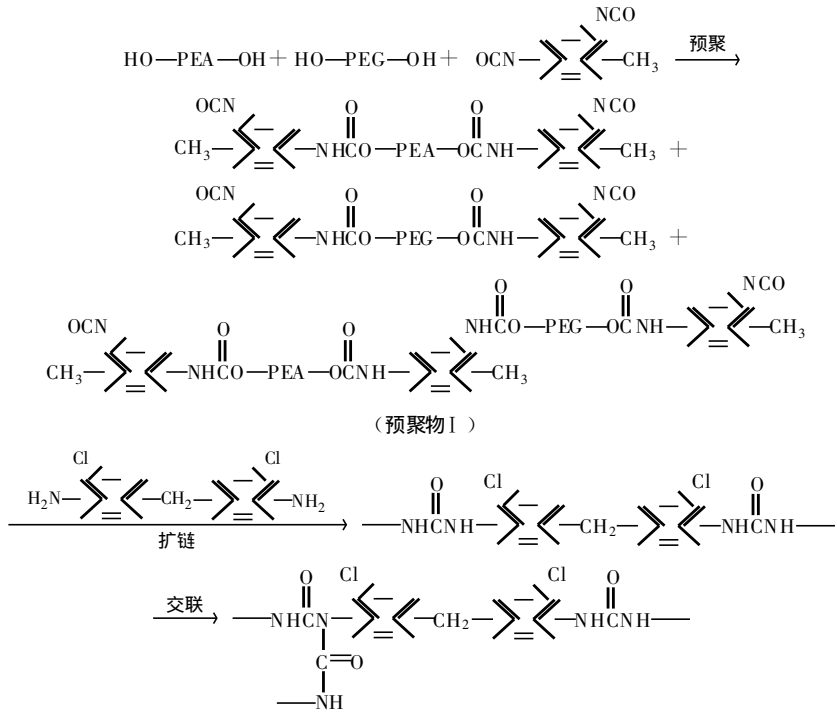


图 1 嵌段型 APU 合成反应
图中曲线表示 PEA 或 PEG 软段

由图 1 所示的反应过程可知,在嵌段型 APU 的合成过程中,PEA 及 PEG 预聚物参与扩链和交联反应是随机的,即 PEA 和 PEG 软段是无规分布的。值得注意的是少量预聚物 I 的存在对改进预聚物相容性十分重要。

本工作以下的讨论中,预聚物用量比用 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 表示,总官能团比例用 $[\text{NCO}]/([\text{OH}] + [\text{NH}_2])$ 表示。

2.2 成膜工艺条件的优化

采用溶液法制备 APU 薄膜试样,在预聚物扩链、交联的同时,溶剂逐渐挥发。只有当聚合速率与溶剂挥发速率相匹配时,才能得到高质量的 APU 薄膜。为何要求两个速率相匹配,这涉及到两种聚合物加上溶剂的三元体系的分相问题,不在本研究讨论的范围之内。在实验中发现,控制预聚物质量分数在 0.30 左右,膜厚在 0.05 ~ 0.40 mm,同时加盖以控制溶剂的挥发速度,所得 APU 膜质量较好。若预聚物质量分数过大,膜易变白;厚度过大,膜易开裂;溶剂挥发速度过快,膜不均匀且表面不平整。

2.3 力学性能

PU 弹性体的力学性能与软硬段种类、软

硬段比例和交联密度等因素有关,APU 也一样。

(1) 亲疏水组分比例的影响

一般而论,聚酯软段由于分子间作用力较大,同时与硬段能形成氢键,相容性较好,因此聚酯型 PU 的力学性能比聚醚型 PU 要好。图 2 所示为两种软段的比例对 APU 力学性能的影响。

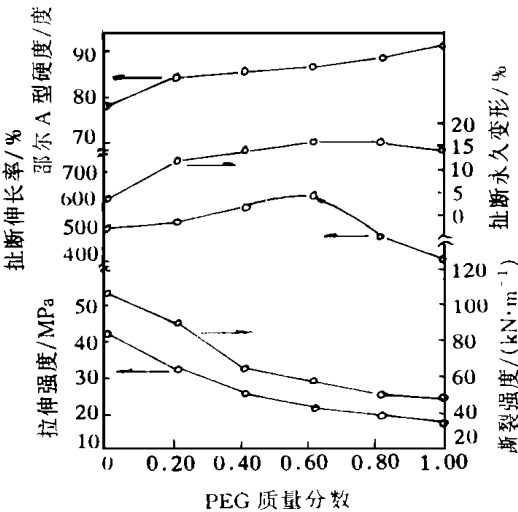


图 2 两种软段比例对嵌段型 APU 力学性能的影响
 $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 3.3$, $[\text{NCO}]/([\text{OH}] + [\text{NH}_2]) = 1.5$,
PEA 的 M_n 为 2 000, PEG 的 M_n 为 1 000

由图 2 可见, 随 PEG 质量分数增大, APU 的拉伸强度单调下降; 扯断永久变形和硬度逐渐增大; 扯断伸长率最初逐渐增大, 在 PEG 质量分数为 0.60 时达到最大, 然后迅速下降。显然, 拉伸强度的降低是由两种软段组分子力学性能的差异造成的。同时, 由于 PEG 相对分子质量小于 PEA, PEG 质量分数增大会导致 APU 交联密度提高及熵弹性降低, 表现为 APU 硬度和扯断永久变形增大。扯断伸长率开始随着 PEG 质量分数的增大而增大, 是因为 PEG 削弱了 PEA 与硬段形成氢键的几率以及两种软段协同作用的结果。当 PEG 质量分数大于 0.60 时, 发生相转换, PEG 代替 PEA 成为连续相, 因 PEG 扯断伸长率大大低于 PEA, 从而导致扯断伸长率迅速下降。

(2) 预聚物用量比的影响

图 3 为嵌段型 APU 力学性能随预聚物用量比(用 $[NCO]/[OH]$ 表示)的变化情况。

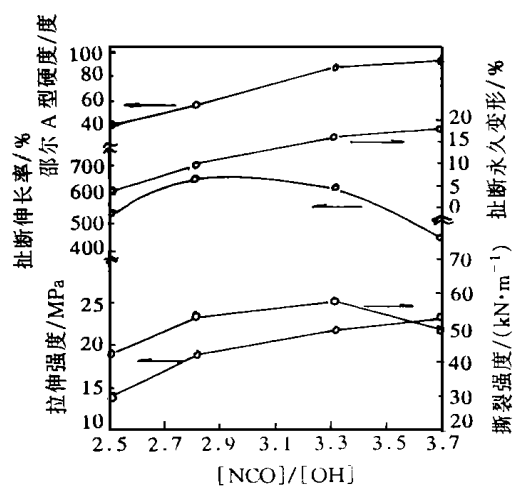


图 3 预聚物用量比对嵌段型 APU 力学性能的影响
 $[NCO]/([OH] + [NH_2]) = 1.5$
PEA/PEG 的用量比为 40/60

由图 3 可见, 当预聚物用量比 $[NCO]/[OH]$ 增大, APU 的拉伸强度、硬度和扯断永久变形均增大, 而扯断伸长率下降。在其它条件一定时, 预聚物用量比 $[NCO]/[OH]$ 决定了固化后 APU 的软段与硬段的相对比例。该值越大, 硬段质量分数就越大。注意到硬段是交联的刚性链段就不难理解图 3 所示的试验结果。由图 3 可知, 当 $[NCO]/[OH]$ 为 3.3 时, APU 的综合力学性能最好。当该值为 2.5 时, APU 的扯断伸长率较低, 是 APU 整体性能较差的

缘故; 该值为 3.7 时, 撕裂强度较低, 显然是硬段过多、软段过少的结果。

(3) 总官能团用量比的影响

另一个影响 APU 力学性能的主要因素是异氰酸酯与活泼氢基团的用量比(总官能团用量比)。图 4 所示为总官能团比例 $[NCO]/([OH] + [NH_2])$ 对嵌段型 APU 性能的影响。

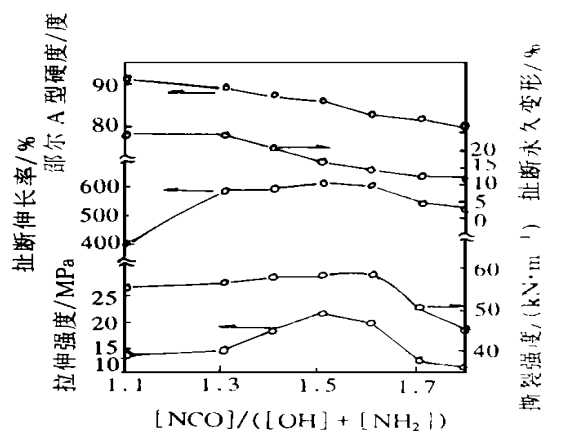


图 4 总官能团比例对嵌段型 APU 力学性能的影响
PEA/PEG 用量比为 40/60, $[NCO]/[OH] = 3.3$

从图 4 可以看出, 当总官能团比例 $[NCO]/([OH] + [NH_2])$ 为 1.5 时, APU 的综合力学性能最好。当预聚物的 $[NCO]/[OH]$ 值一定时, 总官能团比例决定了固化后 APU 的交联密度及硬段质量分数。该值较大时, 交联密度大而硬段质量分数低, 当该值大于 1.6 后, 拉伸强度和扯断伸长率迅速下降, 这是因为 APU 的交联密度过大, 而且硬段质量分数较低, 另外, 由于交联只发生在硬段之间, 因此硬度的降低主要由硬段质量分数减小造成; 当该比值较小时, 由于网络交联不完全, APU 的拉伸强度和扯断伸长率都较低, 而扯断永久变形较大。

(4) PEG 相对分子质量的影响

嵌段型 APU 的力学性能随 PEG 相对分子质量的变化情况如图 5 所示。由图 5 可见, PEG 相对分子质量为 1 000 时, APU 的综合力学性能最好。在其它条件不变的情况下, 软段的相对分子质量增大意味着硬段质量分数及交联密度的下降。其结果将使 APU 的拉伸强度和硬度下降, 而扯断伸长率提高。图 5 所示的结果正好显示了这种变化规律。从 PEG 相对分子质量为 4 000 时扯断永久变形较小这一点推测, PEG 相对分子质量增大导致 APU 拉伸

强度降低的主要原因是硬段质量分数减小。

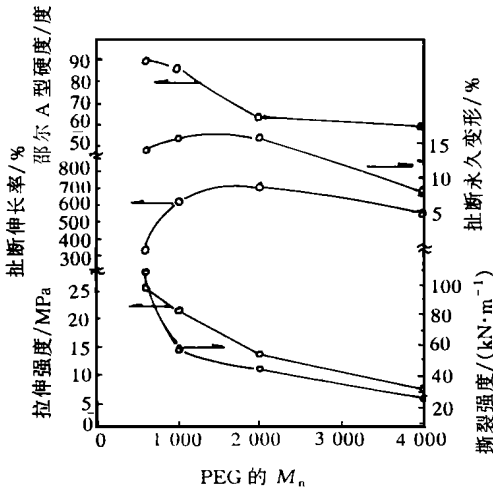


图5 PEG相对分子质量对嵌段型APU力学性能的影响

PEA/PEG 用量比为 40/60, $[NCO]/[OH] = 3.3$,

$[NCO]/([OH] + [NH_2]) = 1.5$

3 结论

(1)以 PEA 为疏水组分,PEG 为亲水组分,通过溶液聚合,能制备出兼具疏水和亲水特性的两亲聚氨酯弹性体 APU。

(2)溶液聚合成膜时,嵌段型预聚物质量分数为 0.3 左右,膜厚在 0.05~0.40 mm,同时控制溶剂挥发速率,对获得品质、外观均匀的 APU 膜较为适宜。

(3)APU 的力学性能受到亲疏水组分的比例、预聚物的用量比、总官能团比例和 PEG 相对分子质量的影响。当 PEA/PEG 用量比为

40/60, $[NCO]/[OH]$ 为 3.3, $[NCO]/([OH] + [NH_2])$ 为 1.5, PEG 的相对分子质量为 1000 时,APU 的综合力学性能最好。

参考文献

- Schacht E H, Hoste K. Poly (ethylene glycol)-grafted polymers as drug carriers. ACS Symposium Series, 1997, 680: 197
- Eschbach F O, Huang S J. Hydrophilic-hydrophobic binary system of poly (2-hydroxyethylmethacrylate) and polycaprolactone Part I. synthesis and characterization. J. Bioactive and Compatible Polymers, 1994, 9(1): 29
- 庞永新,魏秀萍,刁贵敏.等.光固化聚乙二醇水凝胶及其固定化枯草杆菌的研究.功能高分子学报,1995,8(2): 213
- 贾德民,庞永新,李晖.光交联聚乙二醇水凝胶及其青霉素敏生物传感器的研究.应用科学学报,1996,14(1): 91
- Xu H S, Yang C Z. The ionic conductive property of sulfonated polyethylene oxide polyurethane ionomers. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1995, 33(5): 745
- Zhang X, Li H B, Zhou B, *et al.* Ordered self-organized films of an amphiphilic polymer by slow evaporation of organic solvents. Macromolecules 1997, 30(6): 1 633
- Guenard V, Valentini R F, Aebischer P. Influence of surface texture of polymer sheets on peripheral-nerve regeneration in a 2-compartment guidance system. Biomaterials, 1991, 12(2): 259
- 刘学本.湿式聚氨酯人造革的工业简介.聚氨酯工业 1993 (1): 38
- Yamashita S, Kodama K, Ikeda Y, *et al.* Chemical modification of butyl rubber. I. synthesis and properties of poly(ethylene oxide)-grafted butyl rubber. J. Polym. Sci. Chem., 1993, 31(10): 2 437
- Kober M, Wesslen B. Amphiphilic segmented polyurethanes as surface modifying additives. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1992, 30(6): 1 061

收稿日期 1998-08-15

Study on Amphipathic Polyurethane Elastomer I. Preparation of Block APU and Its Mechanical Properties

Pang Yongxin, Wu Yan, Pan Hui and Jia Demin

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract An amphipathic block polyurethane elastomer(APU) was prepared with the solution polymerization using polyethyl adipate as hydrophobic component and polyglycol as hydrophobic component. The influence of the hydrophobic and hydrophobic components ratio, the soft and hard segments ratio and the polymerization conditions on the mechanical properties of block APU was investigated. The results showed that the increase of the hydrophobic component weight fraction and molecular weight would result in the lower mechanical properties of APU; the optimum overall properties of block APU were obtained if the prepolymers ratio $[NCO]/[OH]$ was 3.3 and their cured total functional groups ratio $[NCO]/([OH] + [NH_2])$ was 1.5.

Keywords polyurethane elastomer, amphipathic polymer, block copolymer, mechanical properties