

聚氨酯弹性体的形态结构和电性能研究*

不同起始反应温度的影响

宁超峰**, 王得宁, 胡春圃***

(华东理工大学材料科学与工程研究所, 上海 200237)

摘要: 以聚醚多元醇、丁二醇和甲苯二异氰酸酯为原料, 在不同起始反应温度下(不用催化剂)合成了一系列硬段含量为 30% 的聚氨酯弹性体(PU), 它们的起始反应温度分别为 20 (S-1)、40 (S-2)、60 (S-3) 和 80 (S-4)。用示差扫描量热分析、傅立叶变换红外光谱和透射电镜研究了它们的形态结构。研究结果发现: 随着初始反应温度的升高, 试样 S-1 的分相分离程度较大, S-2 次之, S-3 的分相分离程度较小, 但 S-4 的分相分离程度又有升高的趋势, 这可能是在合成过程中物料粘度以及网络结构的形成与硬段聚集成微区的速度不同所造成。用正电子湮没寿命谱研究了 PU 的自由体积特性, 发现 S-3 的自由体积孔穴最小, 相对自由体积浓度最高, 但相对自由体积分数最低。进一步研究表明, S-3 的电阻率也最高。由此可见, PU 的形态结构与自由体积特性和材料的电性能密切相关。

关键词: 聚氨酯弹性体; 电性能; 形态结构; 反应温度; 正电子湮没寿命谱; 自由体积

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-9357(2000)03-0261-05

聚氨酯弹性体(PU)常被用作电绝缘材料而应用于导线涂层、电缆灌封胶、断路器和传感器等^[1]。人们对 PU 的微观相分离结构已进行了深入的研究^[2-4]。由于 PU 具有特殊的微相分离结构, 必然会对聚氨酯的电绝缘性能产生影响, 但迄今为止还未见有关这方面的报道。自由体积是聚合物材料的重要性质, 材料的粘弹性、力学性能、电性能以及小分子物质在其中的渗透扩散等, 都与它们的自由体积相关, 因此研究聚合物的自由体积特性具有重要的理论和应用价值, 但对 PU 自由体积性质的研究亦较少^[5,6]。本文由聚醚三元醇一步法合成了不同的 PU, 并通过示差扫描量热分析、傅立叶变换红外光谱和透射电镜研究了不同起始反应温度对所合成的 PU 形态结构的影响, 用正电子湮没寿命谱研究了 PU 的自由体积特性, 并和材料的电性能相关联。

1 实验部分

1.1 PU样品的制备

将一定量预先干燥好的环氧乙烷封端的聚环氧丙烷聚醚多元醇(官能度:3.0, 羟值:36 mg KOH/g, 高桥石油化工三厂产品)和扩链剂 1,4-丁二醇(BDO, 化学纯)加入四口瓶中, 在无任何催化剂的情况下, 加热至预定的起始反应温度后, 加入计算量的甲苯二异氰酸酯(TDI80/20, 日本三井株式会社产品, 纯度>98%), 快速搅拌并真空脱气后注入模具中。最后在 80 °C 下聚合 5 h, 120 °C 后处理 3 h。样品的硬段含量为 30%。试样的起始反应温度分别为 20 °C、40 °C、60 °C 和 80 °C, 对应的样品编号为 S-1、S-2、S-3 和 S-4。

1.2 试样的表征

样品的示差扫描量热(DSC)分析采用美国 TA Instruments Modulated DSC 2910 热分析仪在氮气保护下进行, 升温速率 20 K/min。试样的红外光谱用 NICOLET 5DXC Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)在 298 K 时测定。试样在用透射电镜(TEM)观察前, 先用环氧树脂包埋, 室温固化后用超薄切片机二次

* 收稿日期: 2000-05-20

** 作者简介: 宁超峰(1971-), 男, 河南宝丰县人, 在读博士生。

*** 通讯联系人: 胡春圃(1939-), 男, 江苏无锡人, 教授, 博士生导师。E-mail: cphu@guomai.sh.cn.

切片,经 OsO₄ 染色后再用透射电镜(JEOL JEM - 1200EXII)观测其形态。试样的正电子湮没寿命谱(PALS)分析采用美国 ORTEC 公司的快 - 快符合正电子湮没寿命仪。正电子源为 10μCi 的 ²²Na 的放射源,样品和放射源采用夹芯方式,即放射源夹在两片样品之间。采用两个灵敏度很高的塑料探头探测射线。仪器的分辨率为 270 ps,实验温度为 290 K,谱的总计数为 1 × 10⁶,道宽为 50.0 ps。试样的电阻率按 GB 1410 - 78 测定。

2 结果与讨论

2.1 PU 的形态结构

图 1 列出不同起始反应温度合成的 PU 的 DSC 扫描曲线,DSC 扫描结果列于表 1。图 1 和表 1 显示出不同起始反应温度的 PU 均在 218 K 附近有一明显的二级转变,可归因于 PU 软段的玻璃化转变温度(T_g),与纯聚醚多元醇的 T_g (207 K)相比向高温方向有一定程度的位移,说明此类 PU 的软链段中掺杂有一定量的硬链段。Camberlin 等^[7]在研究 PU 和聚氨酯脲(PUU)这类嵌段共聚物时,以软相分离率(SRs)来表征软段相的相分离程度。表 1 中四个样品的 T_g 值十分接近,在这种情况下,只有用 SRs 来表征相分离程度。SRs 定义为 $(C_p/W_s)/C_p^s$,其中 C_p^s 是单位质量纯软段在玻璃化转变处的热容变化, C_p 是单位质量 PU 在软段玻璃化转变处的热容变化, W_s 为 PU 中软段的质量分数。SRs 值越大,说明软段相的相分离程度越大。由表 1 可以看出,样品 S - 1 的相分离程度最大,S - 2 次之,S - 3 的相分离程度最小,而 S - 4 的相分离程度又有增高的趋势。此外,所有的 PU 均在 380 K 附近出现不同大小的吸热峰(T_a),相应于硬段短程有序结构的解离^[8]。试样 S - 3 的热焓值(H_a)最低,S - 1 的 H_a 值最高,而 S - 2 和 S - 4 的 H_a 值处于二者之间,同样说明 S - 1 的相分离程度较大,S - 3 的相分离程度较小,S - 2 和 S - 4 的相分离程度处于两者之间,与 SRs 的测定结果相对应。

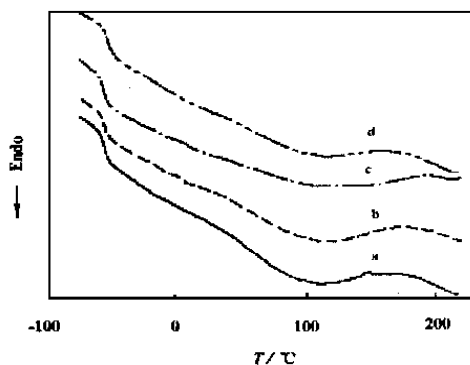


Fig. 1 DSC scan plots of different PUs.
(a) S - 1 (b) S - 2 (c) S - 3 (d) S - 4

Table 1 DSC scan results of different PUs

Sample	T_g (K)	T_a (K)	H_a (J/g)	C_p (W/g)	SRs(%)
Polyol	207	/	/	0.325	/
S - 1	218	381	11.79	0.138	77.2
S - 2	217	385	9.96	0.103	57.6
S - 3	217	393	7.52	0.098	54.8
S - 4	219	386	8.88	0.112	62.7

氨基甲酸酯基团中羰基的氢键化程度亦可反映 PU 中硬段的有序化程度,为此测定了 S - 1 和 S - 3 的 FTIR 光谱,如图 2 所示。图 3 列出 PU 羰基区域的 FTIR 谱带,发现存在多个谱带。为了分离这些谱带,采用最小二乘法进行了分峰处理,可以分出三个明显的谱带:约为 1 732 cm^{-1} 、1 710 cm^{-1} 和 1 700 cm^{-1} ,它们分别归属于游离羰基、

不完全氢键化羰基和完善的有序氢键化羰基(后两者通称 bonded)。最小二乘法曲线拟合得到的分峰面积列于表 2。氨基基的氢键化程度($X_{b,UT}$)可定义为:

Table 2 Least - square curve fitting FTIR spectra in carbonyl region for different PUs

Sample	Peak Area(%)			$X_{b,UT}$ (%)
	1 732 (cm^{-1})	1 710 (cm^{-1})	1 700 (cm^{-1})	
S - 1	59.5	17.4	23.1	40.5
S - 3	62.9	20.2	16.9	37.1

$$X_{b,UT} = \frac{\text{area}(\text{bonded})}{[\text{Area}(1732 \text{ cm}^{-1}) + \text{area}(\text{bonded})]}$$

表 2 也列出了 $X_{b,UT}$ 的计算值。表 2 中的数据指出,试样 S - 1 的氢键化程度较高,而 S - 3 的氢键化程度较低,特别是 S - 1 中的有序氢键化吸收峰 (1700 cm^{-1}) 较强,说明 S - 1 的硬段聚集程度较好,与 DSC 观察到的 S - 1 中硬段短程有序解离吸热峰面积较大的结果相吻合。

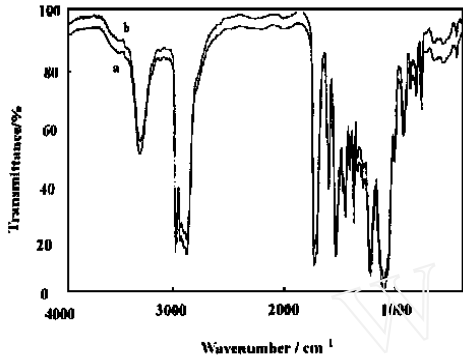


Fig. 2 FTIR spectra of different PUs. (a) S - 1 (b) s - 3

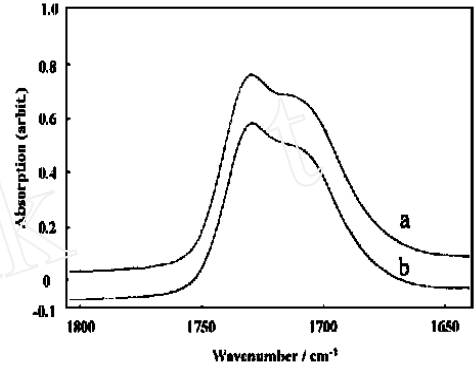


Fig. 3 FTIR spectra of different PUs in the carbonyl region. (a) S - 1 (b) s - 3

为了更直接地观察 PU 的形态,通过 TEM 对 PU 进行了研究。图 4 列出不同起始反应温度合成的 PU 试样的 TEM 照片,其中的黑色区域代表易被 OsO_4 染色的硬段富集区,白色区域代表不易着色的聚酯软段富集区。图 4a 显示出试样 S - 1 呈现明显的两相分离结构,硬段富集区的尺寸大于 200 nm。试样 S - 3 (图 4b) 两相分离显然不如 S - 1 明显,两相界面变得模糊不清,但硬段富集区尺寸较小。S - 4 (图 4c) 的形态则介于上述两者之间。TEM 结果同样显示出样品 S - 1 的相分离程度较大,S - 3 的相分离程度较小,S - 4 的相分离程度处于两者之间,这与 DSC 和 FTIR 的表征结果一致。

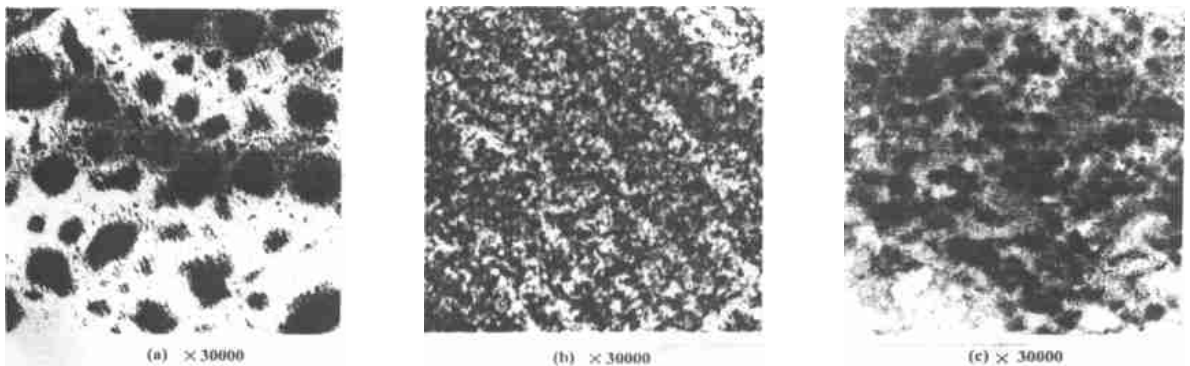


Fig. 4 TEM microphotographs of PU elastomers prepared at different starting temperatures. (a) 20 (S - 1); (b) 60 (S - 3); (c) 80 (S - 4)

从 DSC、FTIR 和 TEM 表征结果都可以看出,不同起始反应温度对 PU 的形态结构有明显的影 响,对于试样 S - 1,起始反应温度低,反应体系的粘度大,不利于两相的充分混合。此外,多元醇和异氰酸根的反应速度应该比体系中扩散较快的 BDO 和异氰酸酯的反应速度低,因此硬段较早就形成,使硬段易于聚集并最终形成较大的微区。对于试样 S - 2 和 S - 3,随着反应温度的升高,体系粘度下降,多元醇与异氰酸酯的反应速度和 BDO 与异氰酸酯的反应速度之差减小,且因反应速度的提高,网络形成稍提前,这就不利于两相的分离,所以它们的微相分离程度较样品 S - 1 弱。起始反应温度为 80 (样品 S - 4) 时,系统粘度更低,但因未加催化剂,交联速度的再提高不明显,这就有利于硬段的聚集,使相分离再度得以改善。

2.2 PU 的自由体积特性

PU 的自由体积特性由 PALS 检测,因为 PALS 已较广泛地用于研究聚合物的自由体积特性^[9]。其

原理是:将一放射源夹于两片聚合物之间,放射源发射出正电子,正电子湮没后放出可被检测的具有特征能量的射线。在正电子注入聚合物的过程中形成一种仲-正电子素(o-Ps),它易于脱逃到电子密度较低的区域(对于聚合物即大分子链之间的孔穴),并与自由体积孔穴的表面的电子结合放出一种具有不同特征能量的能被检测到的射线。在正电子形成到o-Ps湮没之间的时间可由PALS的第三寿命参数 τ_3 给出,它通常的数值为1-3 ns,对应于半径为0.2~0.3 nm的自由体积。自由体积的相对浓度通常由o-Ps湮没的强度 I_3 给出。

自由体积孔穴的平均半径(R)可由下列半经验公式求得^[10]:

$$\tau_3 = \frac{0.5}{1 - \frac{R}{R + 0.166} + 0.159 \sin \frac{2R}{R + 0.166}}$$

式中 $R = 0.166 \text{ nm}$ 是由已知孔穴大小的材料(如:分子晶体和分子筛)的正电子湮没谱的实验数据求得的常数^[11]。

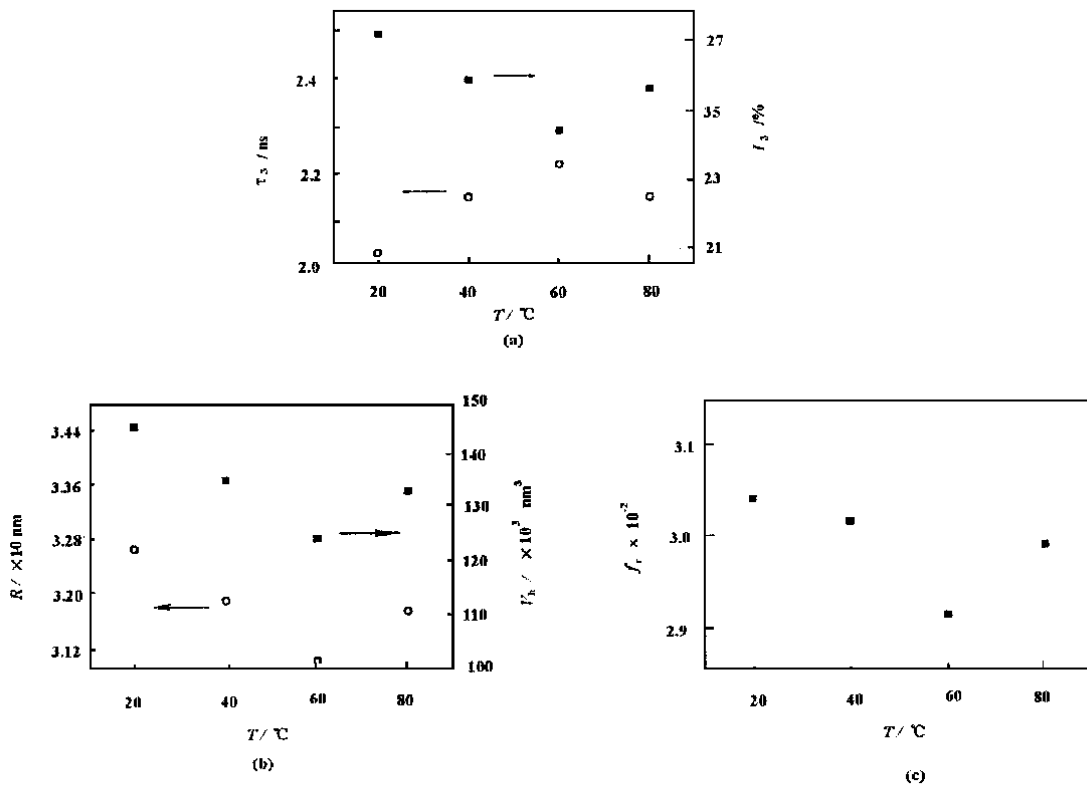


Fig. 5 The effect of starting reaction temperature for preparing PU elastomers on the free volume parameters of these PUs.
 (a) o - Ps lifetime τ_3 and o - Ps lifetime intensity I_3 ; (b) free volume radius R and free volume size V_h
 (c) relative free volume fraction f_r

假定自由体积孔穴是球形的,则平均自由体积孔穴的大小可由 $V_h = 4/3 R^3$ 求出。聚合物自由体积特性的另一个重要参数是相对自由体积分数 f_r , $f_r = c I_3 V_h$, 其中 c 为常数^[12]。图5列出不同起始反应温度的PU的o-Ps湮没的寿命 τ_3 和o-Ps湮没的强度 I_3 (图5a),自由体积半径 R 和自由体积尺寸 V_h (图5b)以及相对自由体积分数 f_r (图5c)。图5显示出,试样S-3的自由体积半径 R 最小,o-Ps湮没的强度 I_3 最大(即相对自由体积浓度最高),但它的相对自由体积分数最低。试样S-1的自由体积半径 R 最大,o-Ps湮没的强度 I_3 最小,但它的相对自由体积分数最高。而试样S-2和S-4的参数介于两者之间。由此可见,在一定程度上,PU的相混合程度越高,其自由体积尺寸越小,并且相对自由体积分数越低。

2.3 PU的电性能

表3列出PU的电阻率数值,其中试样S-3的电阻率最高,S-2次之,而S-1和S-4较低。实验结果表明,材料的形态结构对电性能有较大影响,即材料的两相混合程度较高和自由体积分数较低时,电阻率升高。

Table 3 Electrical resistivity of different PUs

Sample	$R_v \times 10^{-12} (\text{cm})$
S1	3.7
S2	6.0
S3	11.0
S4	3.5

参考文献:

- [1] Muller H P, Franke J. New developments in isocyanate - based casting resins for the electrical and electronics industry [M]. in Advance in Urethane Science and Technology, Westport CT, USA: Technomic Publishing co, Inc 1993. 166 - 207.
- [2] Cooper S L, Tobolsky A V. Properties of linear elastomeric polyurethanes[J]. J Appl Polym Sci, 1966, 10: 1 837 - 1 844.
- [3] Van Bogart J W C, Gibson P E, Cooper S L. Structure - Property relationships in polycaprolactone - polyurethanes [J]. J Polym Sci Polym Physics Ed, 1983, 21 :65 - 95.
- [4] 王贵友, 胡春圃. 聚氨酯/丙烯酸类树脂互穿网络的形态结构与力学性能研究 - 网络间化学键的影响[J]. 高分子学报, 1999, (1) 24 - 32.
- [5] Consolati G, Genco T, Pegoraro M, et al. Effect of temperature and strain in a crosslinked polyurethane: a positron annihilation study [J]. Materials Sci Forum, 1995, 175 - 178: 335 - 338.
- [6] Consolati G, Kansy J, Pegoraro M, et al. Positron annihilation study of free volume in crosslinked polyurethanes through the glass transition temperature [J]. Polymer, 1998, 39: 3 491 - 3 498.
- [7] Camberlin Y, Pascault J P. Quantitative DSC evaluation of phase segregation rate in linear segmented polyurethanes and polyurethane - ureas[J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1983, 21(2): 415 - 423.
- [8] Chen N P, Chen Y L, Wang D N, et al. Interpenetrating polymer networks of polyurethane and vinyl ester resin for RIM[J]. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 2 075 - 2 080.
- [9] Jean Y C. Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: a novel probe for microstructural analysis of polymers [J]. Microchemical J, 1990, 42: 72 - 102.
- [10] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood N. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid[J]. Chem Phys, 1981, 63 (1 - 2): 51 - 58.
- [11] Nakanishi H, Ujihira Y. Application of positron annihilation to the characterization of zeolites[J]. J Physics Chem, 1982, 86:4446 - 4451.
- [12] Wang Y Y, Nakanishi H, Jean Y C. Positron annihilation in amine - cured epoxy polymers - Pressure dependence[J]. J Polym Sci Part B: Polym Physics, 1990, 28: 1 431 - 1 441.

Morphology and Electrical Insulating Property of Polyurethane Elastomers Influence of Different Starting Reaction Temperatures

NING Chao-feng, WANG De-ning HU Chun-pu

(Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Some PU elastomers with the hard segment content of 30 % by weight, were prepared based on polyether polyol, butanediol and toluene diisocyanate at different starting reaction temperatures, i. e. 20 (sample S - 1), 40 (sample S - 2), 60 (sample S - 3) and 80 (sample S - 4) respectively. Their morphology was observed by means of differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and transmission electron microscope. The results indicated that the degree of phase separation (DPS) of sample S - 3 was the lowest, the DPS of sample S1 was the highest, and the DPS of sample S - 2 and sample S - 4 was between them. The reason of these different morphologies might be attributed to the different viscosity of raw materials and the different rates between the formation of the networks and the aggregation of hard segments to domains in the synthesis process of PU elastomers. The free volume existing in PU elastomers was measured by using positron annihilation spectroscopy. It was indicated that there was a minimum size of free volume and a maximum relative free volume concentration for sample S - 3, but the lowest relative free volume fraction for S - 3 was found. The electrical resistivity of PU elastomers was also studied, sample S - 3 had the highest electrical resistivity. So the morphology and the free volume of PU should have some relation with their electrical insulating properties.

Key words: polyurethane elastomers; electrical property; morphology; reaction temperature; positron annihilation spectroscopy; free volume