http://pmse.scu.edu.cn

带侧烷基聚酯型聚氨酯的微相分离与耐湿热性能

曾 妍，易玉华
（华南理工大学 机械与汽车工程学院，广东 广州 510641）

摘要：为了分析侧烷基对聚酯型聚氨酯(PU)耐湿热性能的影响，分别采用聚己内酯二醇(PCL220N)、聚己二酸己二醇酯二醇(CMA2066)、聚己二酸-2-丁基-2-乙基-1,3丙二醇酯二醇(PBEPG)和聚己二酸-3-甲基-1,5戊二醇酯二醇(P2010)为软段制备了PU材料。红外光谱、动态力学热分析、热重分析和水接触角分析表明，侧烷基能提高PU软硬段间微相分离程度，软段的玻璃化转变温度降低，与水的接触角增大，耐湿热性能提高。带丁基、乙基双侧烷基的PBEPG-PU，其软段和硬段各自形成微区，观察到2个tanδ峰，微相分离程度高，拉伸强度为22.2 MPa，同时表面疏水性强，100 ℃，100% RH下老化36 h后拉伸强度保持率为71.2%，表现出较好的耐湿热性能和较高的力学强度。

关键词：聚酯型聚氨酯; 烷基侧基；微相分离; 耐湿热性能
中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)11-0011-08

以低聚物聚酯多元醇为软段制备的聚氨酯(PU)材料具有力学强度高、黏结力强、耐油、耐磨和耐热性能好等优点，广泛应用于涂层[1-3]、胶黏剂[4,5]、密封[6]等领域。但聚酯型PU易水解，会造成相对分子质量下降，导致PU的力学强度降低[7,8]，影响其使用效果和使用寿命。聚酯型PU的水解随温度升高而加剧，因此在电子灌封胶、动力电池胶等要求耐湿热场合的应用受到限制。同时为了保护电子元器件，这些场合多采用室温浇注、灌封，要求PU材料在室温时呈低黏度液态。聚酯型PU中的酯基为强极性基团，结晶能力强，聚酯多元醇或聚酯型PU预聚体在室温多为固态。因此，聚酯多元醇的液化和聚酯型PU的耐湿热性改性，对于拓宽聚酯型PU的应用领域有一定的应用价值。

添加碳化二亚胺能明显提高聚酯型PU的抗水解性能[9]，但显然不能实现聚酯多元醇的液化。在聚酯分子链中引入疏水性侧基是提高聚酯型PU抗水解性能的有效途径，同时侧基的位阻效应还能使多元醇在室温呈液态。Furukawa[10]在聚己二酸-1,5戊二醇酯分子链上分别引入单甲基和双乙基侧链，侧烷基有效地保护了酯基，这2种改性聚酯多元醇制备的PU耐水解性能得到提高，其中双乙基侧链疏水，效果更佳。但侧基的引入会影响到PU的力学强度，Kojio[11]在聚四氢呋喃醚二醇的分子链中引入了单甲基和双甲基侧基，发现PU试样拉伸诱导结晶减少，模量和力学强度降低。PU的力学性能可通过主链结构和软、硬段间微相分离程度进行调控[12,13]，软段结构对PU性能有较大影响[14]，软段分子链越短、与硬段微相分离程度越高，PU的模量与强度也越高。

本文采用分子主链较短并带较大侧基的2-丁基-2-乙基-1,3丙二醇与己二酸通过酯化反应制备的带双侧烷基聚酯二醇(PBEPG)为软段制备PU试样，通过FT-IR，DSC，TG和DMA对PU微相分离、动态性能进行表征，分析其耐湿热性能，并与含单侧甲基的聚己二酸-3-甲基-1,5戊二醇酯二醇(P2010)、直链型聚己二酸己二醇酯二醇(CMA2066)及耐水性能较优的聚己内酯二醇(PCL220N)为软段制备的PU试样进行了对比。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0213
收稿日期：2024-01-09
通讯联系人：易玉华，主要从事聚氨酯弹性体的合成、加工及应用研究，E-mail: mmyhyi@scut.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚己二酸己二醇酯二醇（CMA2066）：平均分子量2000，工业级，华大化学集团有限公司；聚己内酯二醇（PCL220N）：平均分子量2000，工业级，日本大赛璐化学株式会社；聚己二酸-3-甲基-1, 5戊二醇酯二醇（P2010）：平均分子量2000，日本可乐丽化学株式会社；2, 4-甲苯二异氰酸酯（TDI）：工业级，德国巴斯夫公司；二甲硫基甲苯二胺（E300）：工业级，美国雅宝公司。

聚己二酸-2-丁基-2-乙基-1, 3丙二醇酯二醇（PBEPG）：平均分子量2000，自制。己二酸与2-丁基-2-乙基-1, 3丙二醇通过酯化反应合成端羟基二元醇，制备时，将一定量的己二酸、2-丁基-2-乙基-1, 3丙二醇（醇过量摩尔分数为14.7%）及催化剂钛酸四丁酯（质量分数0.01%）加入到三口烧瓶中，氮气气氛中加热搅拌，缓慢升温至160 ℃，反应2 h，后升温至180 ℃保持2 h，200 ℃保持2 h。缓慢施加高真空，将温度提高到220 ℃，保持4 h得到聚酯二元醇PBEPG，100 ℃真空干燥3 h备用。4种聚酯多元醇的结构式如Fig.1所示。

1.2 制备方法

采用两步法制备不同多元醇软段的聚氨酯样品。分别称取适量的CMA2066，P2010，PCL220N和PBEPG加入到三口烧瓶中，加热到(120±10) ℃，真空条件下脱水2 h左右，然后将多元醇降温至50~60 ℃，加入TDI（设定TDI与多元醇的摩尔比为2:1），搅拌2 h制得预聚体，预聚体中异氰酸根（NCO）基团质量分数约为3.5%。将预聚体加热到60 ℃左右，加入扩链剂E300（扩链系数取0.9），搅拌均匀并真空脱泡后浇注到模具中，于100 ℃烘箱保温12 h。制得的PU试样分别标记为CMA2066-PU，P2010-PU，PCL220N-PU和PBEPG-PU，PU中硬段质量分数为21.0%。

1.3 测试与表征

1.3.1 PU样品的结构分析：采用Nicolet IS50傅里叶变换红外光谱分析（ATR- FTIR，美国Thermo Fisher），在500~4000 cm^{-1}的波数范围对4种PU样品进行测试，扫描次数为64次，分辨率为2 cm^{-1}。

1.3.2 微相分离分析：微相分离程度及内部氢键作用会反映在DSC曲线中，采用Q20差示扫描量热分析仪（DSC，美国TA公司）对不同PU样品进行分析。N_2气氛，气体流速为50 mL/min，升/降温速率为10 ℃/min，温度范围为－60~200 ℃。

1.3.3 热稳定性能分析：采用TG 209热重分析仪（德国NETZSCH公司）对4种PU样品进行热稳定性能分析。测试温度为40~600 ℃，N_2气氛，升温速度为10 ℃/min。

1.3.4 动态力学性能分析：采用242E动态力学热分析仪（DMA，德国耐驰公司）对不同PU样品的动态力学性能进行分析。拉伸模式，频率10 Hz，温度范围为－80~120 ℃。

1.3.5 水接触角测试：软段组分对样品表面极性产生影响，分别对4种PU样品的水接触角进行测试。测试设备为德国Dataphysics公司的OCA40 Micro。

1.3.6 耐湿热性能分析：将试样分组放入盛有去离子水的烧杯中，加热至沸腾，保鲜膜封住烧杯口，转移到已经加热至100 ℃的烘箱中，于12 h，24 h和36 h分别取出试样，擦干表面水分并晾干后进行拉伸测试。试样的拉伸强度测试采用深圳兰博三思材料检测有限公司的LD24.104型万能材料试验机，按照国标GB/T 528-2009进行，拉伸速度50 mm/min。

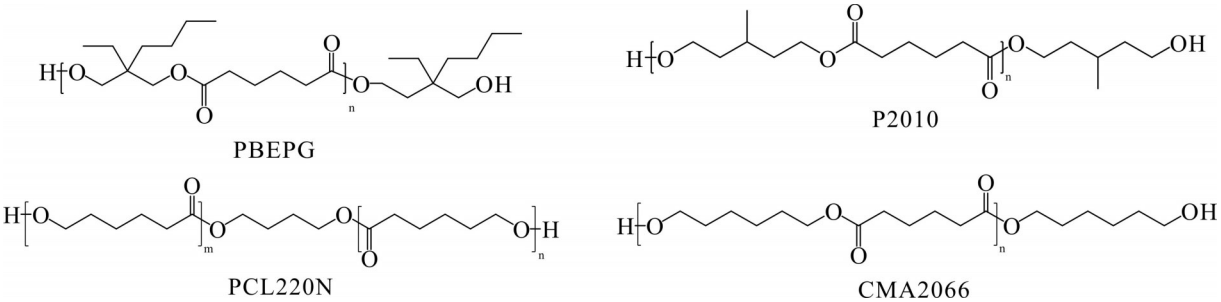


Fig. 1 Structural formula of PBEPG, P2010, CMA2066 and PCL220N

2　结果与讨论

2.1　FT-IR分析

不同结构二元醇制备的PU试样的FT-IR谱图如Fig.2所示。PU制备过程中,异氰酸酯基团(NCO)先后与低聚物二元醇中的羟基及扩链剂中的氨基反应,分别生成氨基甲酸酯基(NHCOO)和脲基(NHCONH)。

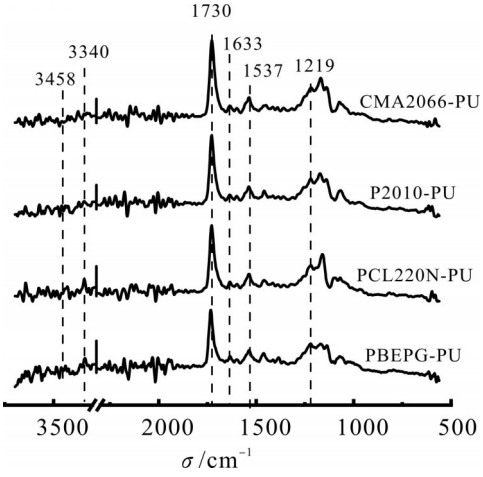


Fig. 2　FT-IR spectra of PU samples

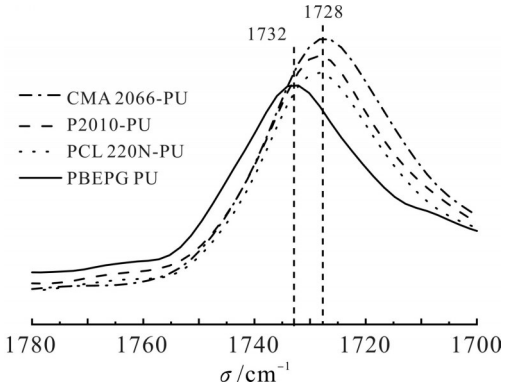


Fig. 3　Absorption peaks of ester carbonyl and aminoester carbonyl groups of PU samples

Fig.2中,3340 cm^{-1}和3458 cm^{-1}分别为氢键化和游离亚氨基(NH)的伸缩振动峰,1537 cm^{-1}为NH的变形振动峰;1219 cm^{-1}对应聚酯多元醇和NHCOO中碳氧单键C—O;1633 cm^{-1}为NHCONH中脲羰基的吸收峰。聚酯和NHCOO中酯羰基的复合吸收峰在1730 cm^{-1}附近,如Fig.3所示。从Fig.3可以看出:CMA2066-PU,P2010-PU,PCL220N-PU的吸收峰在1728 cm^{-1},PBEPG-PU则往高波数方向移动至1732 cm^{-1}。PBEPG中酯羰基的邻位有丁基和乙基2个侧基,位阻效应较大,酯羰基不易与NH形成氢键,处于游离状态,说明PBEPG-PU中软、硬段间相互作用弱,微相分离程度较高。

2.2　DSC分析

4种PU及对应聚酯二元醇的DSC曲线如Fig.4(a)和Fig.4(b)所示。从Fig.4可以看出,CMA2066和PCL220N为结晶型聚酯, 但对应的CMA2066-PU和PCL220N-PU均没有观察到软段和硬段的结晶熔融峰。PU中软段相对分子质量大于2000、硬段质量分数大于40%才能分别形成软段相和硬段相结晶[15]。本文中软段平均分子量为2000,相对分子质量较小,PU中硬段微区及软、硬段间的氢键起到了物理交联点的作用,限制了软段分子链的活动能力,使其不能通过分子链重排形成软段晶区;同时PU体系中硬段质量分数为21%,含量较低,也不足以形成硬段晶区。

4种PU及对应聚酯二元醇的玻璃化转变温度(T_g)如Tab.1所示。4种PU的软段玻璃化转变温度均高于对应的二元醇,这也是由于硬段微区和软、硬段间氢键相互作用所致。PCL220N极性较

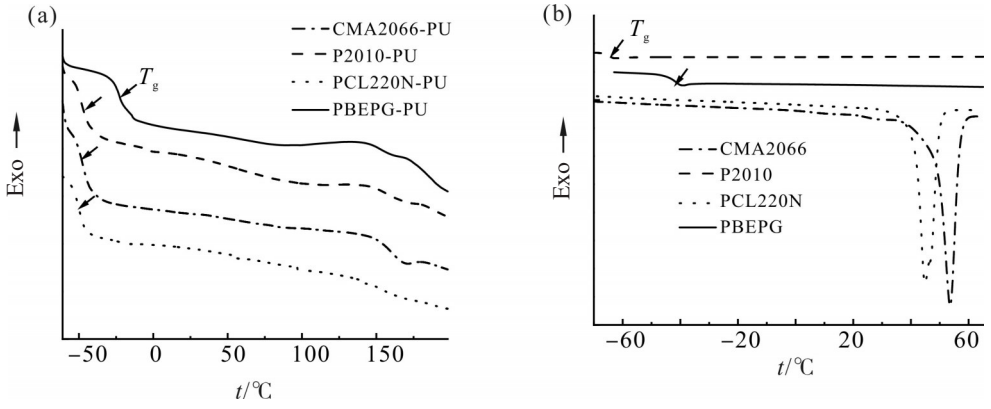


Fig. 4　DSC curves of (a) PU samples and (b) its corresponding polyol

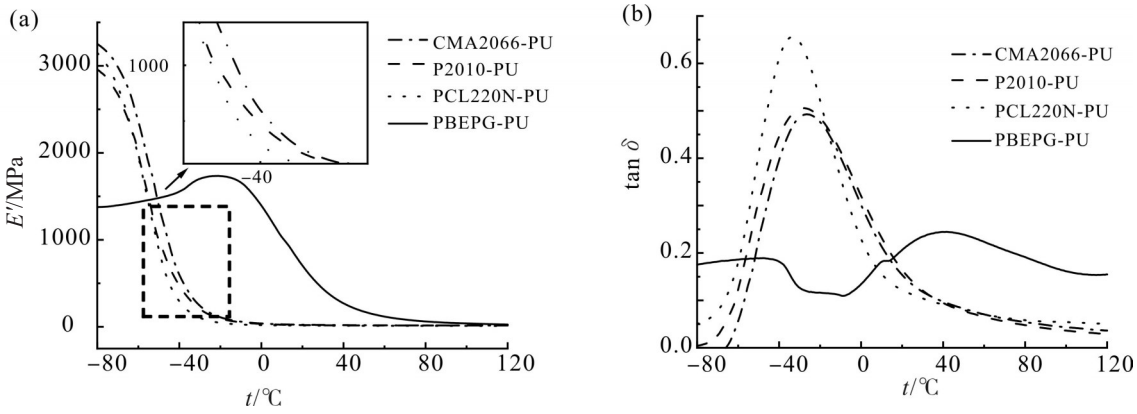


Fig. 5 (a) Storage modulus *E*'- temperature relationship and (b) tan*δ*- temperature diagram of PU samples

Tab. 1 Glass transition temperature of four kinds of PU and its corresponding polyester diols

	CMA2066-PU	P2010-PU	PCL220N-PU	PBEPG-PU	CMA2066	P2010	PCL220N	PBEPG
T_g/℃	-47.8	-48.0	-50.1	-22.8	-55.1	-64.2	-60.5	-41.4

Tab. 2 Maximum thermal degradation temperature and mass loss of each stage of PU samples

	First stage		Second stage		The third stage	
	Maximum thermal degradation temperature T_{max1}/℃	Mass loss /%	Maximum thermal degradation temperature T_{max2}/℃	Mass loss /%	Maximum thermal degradation temperature T_{max3}/℃	Mass loss /%
CMA2066-PU	290.3	14.3	361.4	13.9	412.1	70.3
P2010-PU	292.4	10.8	350.6	17.3	406.4	71.1
PBEPG-PU	297.8	18.5	334.8	11.8	445.1	69.0
PCL220N-PU	327.3	39.6			412.3	59.7

低，PCL220N-PU的玻璃化转变温度也相对较低，为－50.1 ℃；CMA2066极性强，分子活动能力较弱，CMA2066-PU的玻璃化转变温度较PCL220N-PU高；P2010中的侧甲基减弱了分子间作用力，分子链活动能力增加，P2010-PU的玻璃化转变温度稍有降低；PBEPG主链较短，酯羰基间只有3个碳原子，其邻位还有2个侧基，主链柔顺性较差，对应的PU玻璃化转变温度最高，达到－22.8 ℃。

2.3 DMA分析

4种PU试样的储能模量、损耗因子与温度的关系如Fig.5所示。可以看出，CMA2066-PU，P2010-PU和PCL220N-PU只有软段的玻璃化转变温度（$T_{g,s}$），而PBEPG-PU还观察到了硬段的玻璃化转变温度（$T_{g,h}$）。PBEPG分子链中酯基的邻位含有丁基和乙基双侧基，位阻效应阻碍了酯羰基与硬段中的亚氨基形成氢键，同时侧基增加了分子链中的自由体积，因此软段PBEPG活动能力增加，从硬段相中分离出来，使PU形成独立的硬段相和软段相。PBEPG-PU的$T_{g,s}$和$T_{g,h}$分别为－47.7 ℃和41.6 ℃。CMA2066-PU，P2010-PU和PCL220N-PU的$T_{g,s}$分别为－26.5 ℃，－28 ℃和－33.5 ℃，和DSC分析的结果一致。

CMA2066-PU，P2010-PU和PCL220N-PU的储能模量（*E'*）呈现随温度升高而降低，后逐渐平缓的趋势，储能模量大小顺序为CMA2066-PU＞P2010-PU＞PCL220N-PU，这是由于3种PU中软段的极性及其导致的玻璃化转变温度不同所致。双侧基减弱了PBEPG-PU分子间的作用力，因此与另外3种PU相比，在－80~－50 ℃温度范围内，PBEPG-PU的*E'*明显较低。硬段是影响PU模量的主要因素，在$T_{g,h}$温度以下，PBEPG-PU的硬段活动受阻，因此PBEPG-PU的模量也一直保持稳定直到－15 ℃左右

才开始下降。

2.4　TG分析

4种PU试样的热重分析TG和DTG曲线如Fig.6所示。从DTG曲线可以看出，CMA2066-PU，P2010-PU和PBEPG-PU的热降解有3个阶段，PCL220N-PU分为2个阶段。各阶段的最大热降解温度和热失重如Tab.2所示。

对于CMA2066-PU，P2010-PU和PBEPG-PU，第1阶段为硬段NHCONH和NHCOO的热降解，会生成亚甲基、甲基、二氧化碳、胺类等小分子[16]。CMA2066-PU由于酯基极性大，易与亚氨基形成软、硬段间氢键，部分软段混入硬段，因此最大热降解温度(T_{max1})较低，为290.3 ℃；P2010-PU中侧甲基的位阻效应减少了软、硬段间氢键的形成，提高了硬段的纯度，T_{max1}提高；PBEPG-PU中双侧烷基进一步提高了微相分离程度，硬段纯度也进一步提高，T_{max1}接近实验室TG测试得到的TDI/E300模型硬段热降解温度299.1 ℃，热失重也接近PBEPG-PU的硬段质量分数的设定值21%。第2阶段为软、硬段混合相的降解。第3阶段为软段的热降解，生成二氧化碳、甲基及亚甲基。PBEPG主链上酯基间只有3个碳原子，内聚能较大，软段的热分解温度(T_{max3})也最高。

PCL220N-PU的热降解分为2个阶段，第1阶段从180 ℃左右开始，370 ℃左右结束，最大热降解温

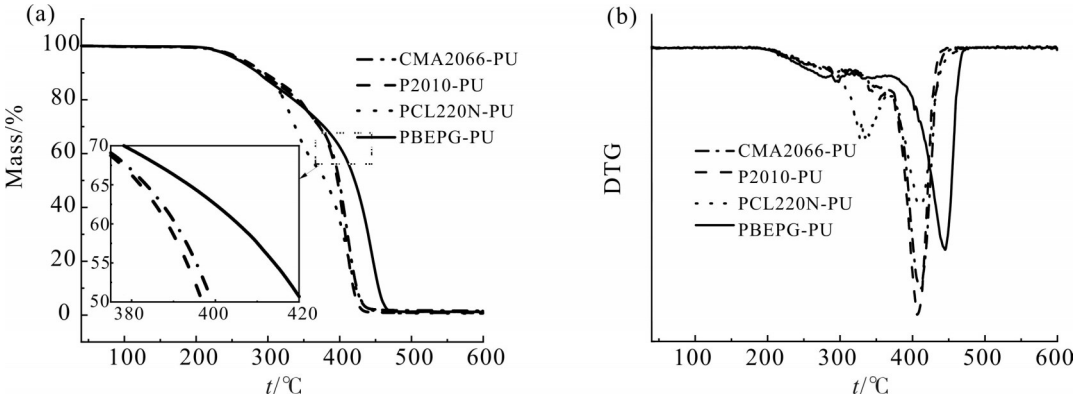


Fig. 6　(a) TG and (b) DTG curves of PU samples

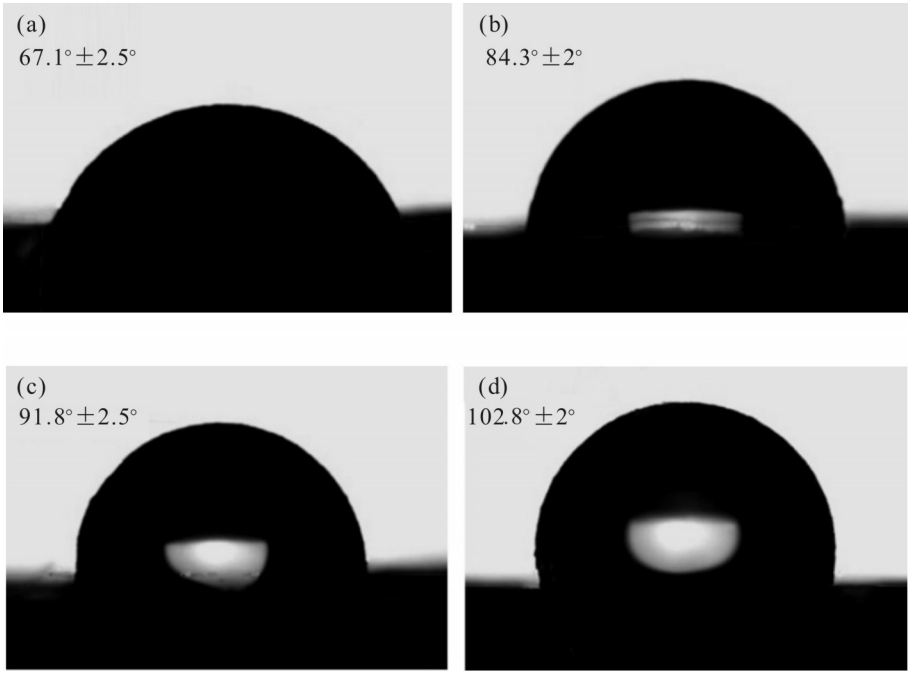


Fig. 7　Water contact angle of PU samples: (a) CMA2066-PU; (b) P2010-PU; (c) PCL220N-PU; (d) PBEPG-PU

度为327.3 ℃，显然是软、硬段的混合相。PCL220N的极性较CMA2066和P2010弱，从热力学角度上分析，应该比CMA2066-PU和P2010-PU有更高程度的微相分离，但DTG曲线上没有观察到PCL220N-PU的硬段降解峰。本文采用的固化剂E300的位阻效应较小，且其邻位的甲硫基为供电子基，反应活性较高；PCL220N分子量分布窄，分子量分布指数为1.23，明显低于CMA2066的2.16和P2010的1.96，因此固化反应速度快，导致软、硬间相分离程度较差。

2.5 水接触角分析

4种PU的水接触角如Fig.7所示。PU试样与水接触角的大小取决于PU表面的极性，极性越大，亲水性越强，水接触角越小。4种PU的硬段组成及含量相同，水接触角的大小主要受软段影响。CMA2066含强极性酯基，亲水性强，CMA2066-PU水接触角较小，为67.1°；P2010-PU中侧甲基提高了疏水性，水接触角提高至84.3°；PCL220N为己内酯单体开环聚合而成，酯基中的碳氧双键和氧原子被5个亚甲基隔开，极性减弱，疏水性提高，水接触角增加至91.8°；PBEPG带2个较大的烷基侧基，疏水性进一步提高，PBEPG-PU的水接触角也提高至102.8°。

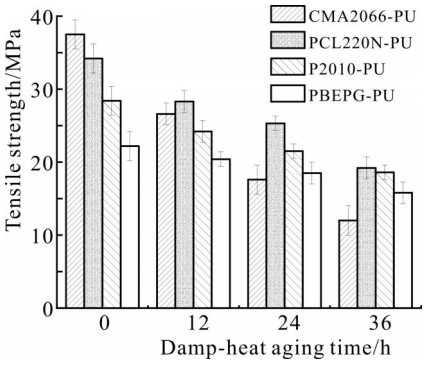


Fig. 8 Effect of damp- heat aging time on tensile strength of PU sample

2.6 耐湿热性能

4种不同结构多元醇制备的PU的力学性能和耐湿热性能如Fig.8和Fig.9所示。从Fig.8可以看出，软段结构、侧基含量对PU的力学强度有较大影响。CMA2066没有侧基，主链极性较强，力学强度相对较高，达到了37.5 MPa；P2010结构单元中的总碳原子数量与CMA2066相同，但其中1个甲基形成侧基，减弱了分子间作用力，拉伸强度下降至28.4 MPa；PCL220N中酯基的羰基与氧原子分离，分子链极性降低，但由于分子量分布窄，低分子量含量很少，拉伸强度较高；PBEPG中有2个较大的侧烷基，但结构单元碳链较短，胺类固化剂生成的脲基键能较大，加上良好的微相分离，PBEPG-PU的拉伸强度仍保持在较高值。

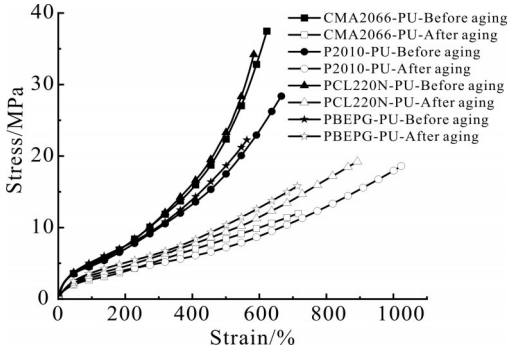


Fig. 9 Effect of damp-heat aging on tensile strength of PU samples

湿热老化对PU试样拉伸强度的影响见Fig.9。PU中发生水解的基团主要为脲基、氨基甲酸酯基和酯基，分别生成醇、氨基甲酸和羧酸[15]。4种PU试样在100 ℃，100% RH环境下老化36 h后，模量和拉伸强度均下降（见Fig.9）。CMA2066-PU亲水性强，耐湿热性能相对较差，老化12 h后拉伸强度下降至26.6 MPa，老化36 h后下降至12.0 MPa，保持率为32.0%；P2010-PU中侧甲基能减弱水中的氢氧基对酯基的影响，耐湿热性能提高，老化36 h后拉伸强度保持率上升至65.5%；PCL220N主链极性较弱，亲水性下降，耐湿热性优于CMA2066-PU，拉伸强度保持率为56.1%；PBEPG-PG中，对称双侧烷基丁基和乙基，侧基分子链较长，位阻效应较大，疏水性增强，有效地保护了酯基，老化36 h后仍能保持71.2%的力学强度。

3 结论

采用分子主链较短并带较大侧基的PBEPG为软段，通过两步法制备了含双侧烷基的聚酯型PU试样，对其微相分离与耐湿热性能进行了分析，并与直链型CMA2066-PU、含单侧甲基的P2010-PU及耐水性能较优的PCL220N-PU对比，结论如下。

（1）分子链总碳原子数相同的情况下，与无侧基的强极性CMA2066-PU相比，带单侧甲基的P2010-PU试样具有较高的微相分离程度，软段玻璃化转变

温度降低,同时表面亲水性下降,耐湿热性能提高;

(2)侧烷基增加了分子链的自由体积,降低了分子链间作用力,对力学强度有一定影响;

(3)带双侧烷基的PBEPG-PU,微相分离程度高,软段和硬段能各自形成微区;表面疏水性强,耐湿热性能优于PCL220N-PU,100 ℃,100% RH下老化36 h后拉伸强度保持率为71.2%;由于结构单元分子链较短、胺类固化剂生成的脲基极性强及良好的微相分离等综合原因,其力学强度为22.2 MPa,保持在较高值。

本文可为力学强度和耐湿热性能均衡聚酯型PU材料的研发提供借鉴。

参考文献:

[1] Leidlmair D, Duchoslav J, Mayr G, *et al*. Elemental and chemical depth profiling of high-build single-component (1K) polyester-polyurethane coil coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 179:107490.

[2] Barlow D E, Lu Q, Biffinger J C, *et al*. Comparative biodeterioration at air interfaces of adipate-based polyester polyurethane coatings by fungal microcolonies of Aureobasidium sp. W12[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214: 110386.

[3] Li S Y, Liu Z Y, Hou L J, *et al*. Effect of polyether/polyester polyol ratio on properties of waterborne two-component polyurethane coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 141: 105545.

[4] Phetphaisit C W, Bumee R, Namahoot J, *et al*. Polyurethane polyester elastomer: innovative environmental friendly wood adhesive from modified PETs and hydroxyl liquid natural rubber polyols[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 41: 127-131.

[5] Pan X Y, Tian Y, Li J B, *et al*. Bio-based polyurethane reactive hot-melt adhesives derived from isosorbide-based polyester polyols with different carbon chain lengths[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 264: 118152.

[6] Pomeroy R S. Rethinking polyester polyurethanes[M]. Chapter 8-Coatings, adhesives, and sealants from polyester polyurethanes. Holland: Elsevier, 2023.

[7] Thompson D G, Osborn J C, Kober E M, *et al*. Effects of hydrolysis-induced molecular weight changes on the phase separation of a polyester polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 3360-3370.

[8] 江云超. 聚酯型聚氨酯橡胶水解机理及性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2021: 48-53

Jiang Y C. Study on hydrolysis mechanism and performance of polyester polyurethane rubber[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2021: 48-53

[9] 田仪长, 孙东成. 含聚碳化二亚胺的高固含量聚酯型聚氨酯分散体的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(9): 40-45.

Tian Y Z, Sun D C. Synthesis and characterization of high solid content polyester polyurethane dispersions containing polycarbodiimide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(9): 40-45.

[10] Furukawa M, Shiiba T, Murata S. Mechanical properties and hydrolytic stability of polyesterurethane elastomers with alkyl side groups[J]. Polymer, 1999, 40: 1791-1798.

[11] Kojio K, Nakamura S, Furukawa M. Effect of side methyl groups of polymer glycol on elongation-induced crystallization behavior of polyurethane elastomers[J]. Polymer, 2004, 45: 8147-8152.

[12] Tian Q, Yan G Y, Bai L F, *et al*. Phase mixing and separation in polyester polyurethane studied by small-angle scattering: a polydisperse hard sphere model analysis[J]. Polymer, 2018, 147: 1-7.

[13] Tan H, Li J H, Guo M, *et al*. Phase behavior and hydrogen bonding in biomembrane mimicing polyurethanes with long side chain fluorinated alkyl phosphatidylcholine polar head groups attached to hard block[J]. Polymer, 2005, 46: 7230-7239.

[14] Cheng B X, Gao W C, Ren X M, *et al*. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications[J]. Polymer Testing, 2022, 107: 107489.

[15] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 82-90, 113.

[16] Oenema J, Liu H R, De Coensel N, *et al*. Review on the pyrolysis products and thermal decomposition mechanisms of polyurethanes[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 168: 105723.

Microphase Separation and Heat-Humidity Resistance of Polyester Polyurethanes with Side Alkyl Groups

Yan Zeng, Yuhua Yi

(*College of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

ABSTRACT: In order to analyze the effect of lateral alkyl on the moisture and heat- humidity resistance of polyester polyurethane (PU), poly3-methyl-1, 5-pentanediol adipate (P2010), poly2-butyl-2-ethyl-1, 3-propylene glycol ester (PBEPG), polyhexadipate diol (CMA2066) and polycaprolactone diol (PCL220N) were used as soft segment to prepare PU materials, respectively. FT-IR, DMA, TG and water contact angle analysis show that side alkyl can improve the microphase separation degree between soft and hard PU segments, reduce the glass transition temperature of soft segments, increase the contact angle with water, and improve the moisture and heat resistance. Two tan δ peaks are observed in the soft and hard segments of PBEPG-PU with butyl and ethyl bilateral alkyl groups. The tensile strength is 22.2 MPa and the surface hydrophobicity is strong. The tensile strength retention rate is 71.2% after aging at 100 ℃ and 100% RH for 60 h. It shows good resistance to moisture and heat, and high mechanical strength.

Keywords: polyester polyurethanes**;** alkyl side group; microphase separation; heat-humidity resistance