

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.004

聚酯-聚醚型聚氨酯的制备及性能

武浩浩^{1,2}, 谢昊圃^{1,2}, 田新欣^{1,2}, 孙莹璐^{1,2}, 刘向东^{1,2}, 杨宇明^{1,2}

(1. 中国科学院高性能合成橡胶及其复合材料重点实验室, 长春 130022; 2. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要: 采用两步法制备聚酯-聚醚型热塑性聚氨酯 (PUR-T), 其中聚己内酯 (PCL) 和聚四氢呋喃 (PTMG) 作为软段, 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 作为硬段, 二月桂酸二丁锡作为催化剂制备预聚体, 然后利用 1,4-丁二醇 (BDO) 进行扩链。通过傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热、X 射线衍射和凝胶渗透色谱对 PUR-T 的结构进行表征, 然后分别用万能试验机和热重 (TG) 分析仪对其力学性能和热稳定性进行表征。结果表明, 以 PTMG 和 PCL 为软段的 PUR-T 成功合成, 当 PTMG 与 PCL 的物质的量之比是 2/3 时, 相比于分别以 PTMG 和 PCL 为软段合成的聚氨酯的拉伸强度和断裂伸长率均有非常明显的提高, 可以分别达到 19.06 MPa 和 1647%。但随着 PTMG 含量的增加, PUR-T 的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低。此外, 随着 PTMG 在 PUR-T 中含量的增多, PUR-T 中 PCL 结晶性能逐渐降低, 这是导致 PUR-T 力学性能降低的主要原因。同时通过 TG 分析, 发现随着 PTMG 加入量的增多, PUR-T 的热稳定性逐渐增强。

关键词: 聚酯-聚醚型聚氨酯; 聚己内酯; 聚四氢呋喃; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0017-05

Preparation and Properties of Polyester-Polyether Polyurethane

Wu Haohao^{1,2}, Xie Haopu^{1,2}, Tian Xinxin^{1,2}, Sun Yinglu^{1,2}, Liu Xiangdong^{1,2}, Yang Yuming^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of High-Performance Synthetic Rubber and its Composite Materials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Polyester-polyether polyurethanes (PUR-T) were prepared by two-step method, in which the prepolymer was synthesized by using polycaprolactone diol (PCL) and polytetrahydrofuran (PTMG) as soft segment, isophorone diisocyanate (IPDI) as hard segment, dibutyltin dilaurate as catalyst, and then 1,4-butanediol (BDO) was used to extend the polymer chain. The structure was characterized by FTIR, DSC, XRD and GPC, next the mechanical properties and thermal stability were tested by universal testing machine and TGA, respectively. The results demonstrate that polyester-polyether polyurethane, which used PCL and PTMG as soft segment, is synthesized successfully. Compared with polyurethanes that was synthesized by PCL and PTMG respectively, the stress and strain of polyester-polyether polyurethane increase obviously, which can reach to 19.06 MPa and 1647%, respectively, when the amount of PTMG added is 2/3 (ratio of mass to mass) of PCL. However, with the increase of PTMG content, the stress and strain of PUR-T decrease gradually. With the increase of PTMG content in PUR-T, the crystal properties of PCL in PUR-T reduce gradually, which may be the main reason for the decrease of mechanical properties of PUR-T. Through TG analysis, it is found that with the increase of PTMG addition, the thermal stability of PUR-T is gradually improved.

Keywords: polyester-polyether polyurethane; polycaprolactone diol; polytetrahydrofuran; mechanical property; thermal stability

热塑性聚氨酯 (PUR-T) 是一种被广泛地应用于航空航天、电子、建筑、医疗器械等领域的高分子材料, 具有耐磨、耐臭氧、耐低温及耐化学药品等优点

^[1-2]。同时 PUR-T 可以通过改变使用的软段、硬段、扩链剂的种类对结构进行设计从而满足需求。一般根据合成 PUR-T 所使用软段的不同, 可将 PUR-T

基金项目: 中国科学院战略性先导专项资助项目 (XDA17020302)

通讯作者: 联系人: 杨宇明, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为高分子复合材料的表面与界面 E-mail: ymyang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2019-06-11

引用格式: 武浩浩, 谢昊圃, 田新欣, 等. 聚酯-聚醚型聚氨酯的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 17-21.

Wu Haohao, Xie Haopu, Tian Xinxin, et al. Preparation and properties of polyester-polyether polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 17-21.

分为聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯两大类^[3]。聚酯型聚氨酯具有力学性能优良、成膜性能好、耐热、耐光等特点,但是透湿性和耐水解性不好;聚醚型聚氨酯具有较高的透湿性、亲水性和断裂伸长率,耐水解性较好,但拉伸强度不高^[4]。因此如何制备出同时具备聚酯型和聚醚型聚氨酯优点的 PUR-T 具有重大的意义。

以聚己内酯 (PCL) 作为软段合成的 PUR-T 具有类似聚醚型聚氨酯的优良耐水性,也具有类似聚酯型聚氨酯的优良的耐油性、力学性能、耐高低温性能^[5-7]。除此之外,还具有良好的生物相容性及可生物降解等特点,可广泛地应用于医疗行业^[8-9]。因此,对 PCL 型聚氨酯的研究仍然是个热门话题。

笔者以 PCL 和聚四氢呋喃 (PTMG) 作为软段,异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 作为硬段,1,4-丁二醇 (BDO) 作为扩链剂采用两步法合成一系列不同 PCL 和 PTMG 比例的聚氨酯。并研究了不同 PCL 和 PTMG 比例的聚酯-聚醚型聚氨酯的力学性能、热稳定性和结晶性能。测试结果表明,少量的 PTMG 的引入可以提高 PUR-T 的力学性能和热稳定性,但同时降低了 PUR-T 的结晶性能。

1 实验部分

1.1 原材料

IPDI: 阿拉丁试剂公司;

PTMG[数均分子量 (M_n)=1000,使用前 100℃ 真空干燥 2 h]: 阿拉丁试剂公司;

BDO($\geq 99.5\%$): 阿拉丁试剂公司;

二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, 95%): 阿拉丁试剂公司;

PCL: $M_n=2\ 000$,使用前 100℃ 真空干燥 2 h,山东省济宁市华凯树脂有限公司;

N, N-二甲基甲酰胺 (DMF): 经过一夜搅拌后在真空下蒸馏,北京化工厂。

1.2 仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Bruker Vertex 70 型,德国布鲁克公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: PL-GPC120 型,英国聚合物实验室公司;

电子拉力试验机: Instron1211 型,英国英斯特朗有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA7 型,美国珀金埃尔默公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: TA Q-20 型,美国 TA

仪器公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D8 Advance 型,德国布鲁克公司。

1.3 PUR-T 的制备

采用两步法制备 PUR-T。准确称量预先除水的 PCL 和 PTMG 以及一定量的 DMF 放入三口圆底烧瓶中,用恒压滴液漏斗向其中逐滴加入 IPDI 的 DMF 溶液 (固含量 50%),同时加入质量分数 0.01% 的 DBTDL 后在 100℃ 下预聚。利用二正丁胺法滴定检测反应进行程度,待预聚结束后准确称取所需的 BDO 量 (确保异氰酸根充分反应),配制成 BDO 的 DMF 溶液,逐滴加入到反应液中 100℃ 下反应,直到异氰酸根消耗完毕,反应过程如图 1 所示。反应结束后将产物放置于真空烘箱 60℃ 烘干即得到 PUR-T。针对 PCL 和 PTMG 的物质的量之比不同,将得到的不同 PCL 和 PTMG 物质的量之比的 PUR-T 命名为 PUR-T-x,具体各组成质量如表 1 所示。

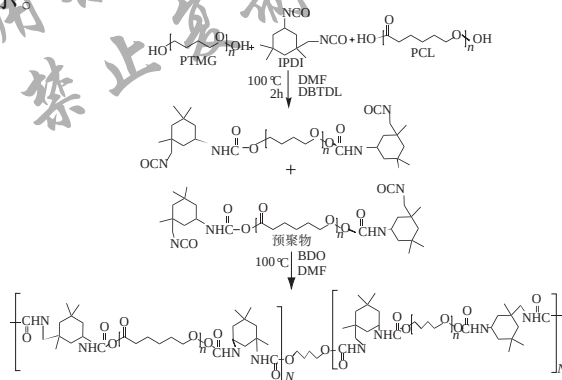


图 1 PUR-T 的合成示意图

表 1 PUR-T 配方

样品编号	PCL	PTMG	IPDI	BDO
PUR-T-1	50.24	0.00	11.38	2.31
PUR-T-2	40.34	5.00	11.31	2.33
PUR-T-3	30.01	10.00	11.30	2.28
PUR-T-4	20.57	15.19	11.37	2.07
PUR-T-5	10.23	20.14	11.31	2.13
PUR-T-6	0.00	25.08	11.27	2.04

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 测试: 将 PUR-T 溶液涂膜制成薄膜测试,波数为 500~4 000 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} ,全反射模式。

GPC 测试: 将样品溶于 DMF,制备成 3 mg/mL,然后在 80℃ 下,在 1 mL/min 的流速下测试其 M_n 、重均分子量 (M_w) 和分子量分布 (PDI)。

拉伸性能按照 GB/T 1040.1-2006 的标准将样品裁成标距段长 20 mm,宽 4 mm 状的哑铃型样条,

每组测 5 个样条,最终结果取平均值。拉伸速率为 20 mm/min。

TG 分析: N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $50\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

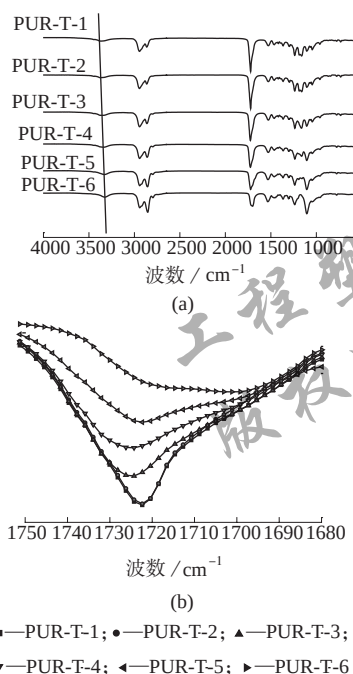
DSC 测试:样品从 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,等温 3 min,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 等温 3 min 后再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,测试在氮气保护下进行。

WAXD 测试:将 PUR-T 溶液涂膜制成薄膜进行测试,波长 0.154 nm, Cu 靶,测试角度 $5^\circ\sim 60^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

利用 FTIR 对产物的结构进行表征,结果如图 2 所示。



a—PUR-T 的 FTIR 谱图; b—PUR-T 在羰基处的 FTIR 吸收峰图

由图 2 可知,在 2260 cm^{-1} 处的 $-\text{NCO}$ 吸收峰完全消失,说明反应已经完全进行^[10]。在 3330 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯结构中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰,随着聚醚含量的增加, 3330 cm^{-1} 附近 $\text{N}-\text{H}$ 的特征峰向低波数移动^[4],这可能是由于醚键内旋比较容易,易形成分子间和分子内的氢键。在 2921 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 $-\text{CH}_2$ 不对称及对称伸缩振动^[11-12];随着 PTMG 含量的增多, 2853 cm^{-1} 处 CH_2 的对称吸收峰逐渐变强。同时随着 PCL 含量的减少, $1680\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 中自由羰基峰和可形成氢键的羰基峰强度均明显降

低(如图 2b)。在 $1160\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ 为酯键中 $\text{C}-\text{O}$ 键的特征吸收峰,随着 PCL 含量的增多,吸收峰强度明显增大,可见不同 PCL 和 PTMG 比例的聚酯-聚醚型聚氨酯成功合成。

2.2 PUR-T 分子量

PUR-T 的 GPC 测试结果见表 2。从表 2 可以发现,随着 PTMG 含量的增多 PUR-T 的分子量先增加后减小,造成这种现象的原因可能是由于 PCL 的分子量大相比于小分子量的 PTMG 不易移动,当反应主体是 PCL 时,由于 PTMG 便于移动可以充分地 与异氰酸根接触反应从而导致分子量增大。而当主体是 PTMG 时,PTMG 的分子量只有 1000 要比 PCL 的小,所以 PTMG 为主体的 PUR-T 的分子量会相对较低。

表 2 PUR-T 的分子量及分布表

项目	样品					
	PUR-T-1	PUR-T-2	PUR-T-3	PUR-T-4	PUR-T-5	PUR-T-6
M_n	51316	71857	153481	167898	104519	77028
M_w	88063	122717	244552	245897	160153	124022
PDI	1.72	1.71	1.59	1.46	1.53	1.61

2.3 力学性能

对 PUR-T 的力学性能进行表征见表 3。从表 3 可见,随着 PUR-T 中 PTMG 含量的增加, PUR-T 的拉伸强度先增加后减小,造成这一现象的原因可能是不结晶 PTMG 的引入,在拉伸的过程中可以促进 PCL 链段更好的取向,从而导致拉伸强度和断裂伸长率变大。当 PTMG 物质的量是 PCL 的 $2/3$ 时, PUR-T 的拉伸强度可以达到 19.06 MPa,断裂伸长率达到 1647%。相比于以聚己二酸新戊二醇酯二醇和聚氧化丙烯醚二醇为混合软段^[2] 和以聚己二酸丁二醇酯和聚乙二醇为混合软段^[13] 合成的聚酯-聚醚型聚氨酯,具备较高强度的同时仍然具有很高的断裂伸长率。研究还发现,随着 PTMG 含量的增加, PUR-T 的拉伸弹性模量逐渐降低,这可能是由于 PTMG 的引入导致 PCL 链段的结晶性能逐渐下降,从而导致材料的抗形变能力逐渐下降。

表 3 PUR-T 的力学性能

项目	样品					
	PUR-T-1	PUR-T-2	PUR-T-3	PUR-T-4	PUR-T-5	PUR-T-6
拉伸强度 / MPa	5.40	8.40	19.06	6.26	0.45	0.30
断裂伸长率 / %	11	1540	1647	2305	73	85
拉伸弹性模量 / MPa	98.83	65.33	19.45	10.50	5.31	1.69

2.4 PUR-T 的热稳定性

在实际应用中,耐热性能直接关系到材料的可靠性。因此利用 TG 对合成 PUR-T 的热性能进行分析,结果如图 3 所示。从图 3 可以明显看到, TG 曲线分为两部分,包含第一段氨基键和酯键的热分解和第二段脂肪链的热分解^[14-15]。含 PCL 的聚氨酯的第一失重段较早发生,由于聚酯型聚氨酯主链中含有大量的酯键和氨基键,这些弱化学键的存在,导致其热稳定性较差,此段的热分解温度在 340℃ 左右。相对于 PCL 型聚氨酯,PTMG 型聚氨酯的热稳定性要好,其脂肪链的分解温度在 410℃ 左右,所以导致 PUR-T 的热分解呈现两段。而且可以明显看到,随着链段中 PTMG 含量的增多, PUR-T 的第二段热分解所占比例逐渐增多,可见 PTMG 的引入可以增加 PUR-T 的热稳定性。

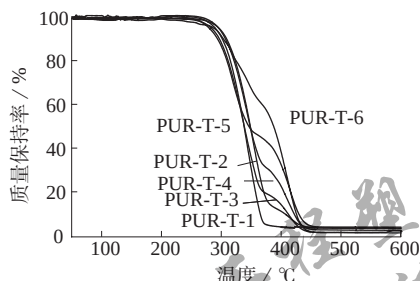
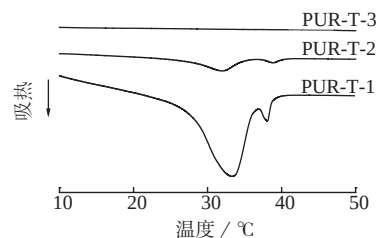


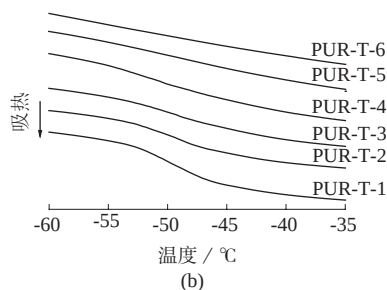
图 3 PUR-T 的 TG 曲线

2.5 PUR-T 的结晶性

通过 DSC 对 PUR-T 的结晶性能和玻璃化转变温度进行测试,结果如图 4 所示。从图 4a 可以看到,只含 PCL 的 PUR-T 有明显的熔融峰,而随着 PTMG



(a)



(b)

a—PUR-T 的熔融峰; b—PUR-T 的玻璃化转变温度

图 4 PUR-T 的 DSC 图

的加入熔融峰面积逐渐减小,意味着 PUR-T 结晶度逐渐降低,而当 PTMG 与 PCL 的物质的量之比超过 2/3 时,熔融峰基本消失。通过对比玻璃化转变温度,发现 -50℃ 处的 PCL 的玻璃化转变随着 PTMG 含量的增加逐渐消失,原因可能是 PTMG 的引入导致 PUR-T 中 PCL 链段的聚集度降低进而导致玻璃化转变温度变得不明显。

为了进一步研究 PTMG 引入对 PUR-T 中 PCL 结晶性能的影响,利用 WAXD 对 PUR-T 的结晶性能进行进一步的表征,结果如图 5 所示。从图 5 可以明显看到, PUR-T-1 具有明显的 PCL 的结晶峰,分别是 21.1° 处 (110) 晶面和 23.4° 处 (200) 晶面^[16-17],而随着 PTMG 的加入 PUR-T 中 PCL 的结晶特征峰强度逐渐降低。当 PTMG/PCL 的物质的量之比大于 2/3 时 PUR-T 中 PCL 的结晶特征峰基本消失。而 DSC 曲线中当 PTMG/PCL 的物质的量之比大于 2/3 时已经检测不到熔融峰,可能是结晶度太低,低于 DSC 的检测灵敏度导致熔融峰不易检测。

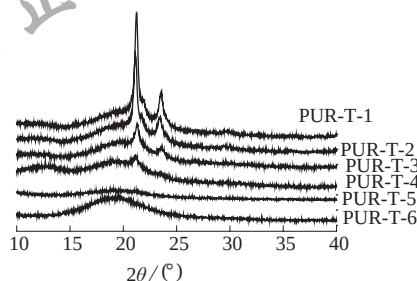


图 5 PUR-T 的 WAXD 图

3 结论

(1) FTIR 结果表明,成功合成了 PTMG 和 PCL 为软段的聚酯-聚醚型聚氨酯。

(2) DSC 和 WAXD 测试结果显示,随着 PTMG 含量的增加,聚酯-聚醚型聚氨酯结晶性能逐渐下降,当 PTMG 与 PCL 的物质的量之比超过 2/3 时,聚酯-聚醚型聚氨酯基本不结晶。

(3) 通过力学性能测试发现,聚酯-聚醚型聚氨酯中一定量的 PTMG 的引入可以使 PUR-T 的拉伸强度和断裂伸长率明显增加,但是过量的 PTMG 会导致力学性能下降。当 PTMG 与 PCL 的物质的量之比是 2/3 时,聚酯-聚醚型聚氨酯具有较好的力学性能,拉伸强度和断裂伸长率分别达到 19.06 MPa 和 1647%。研究还发现,随着 PTMG 含量的增多, PUR-T 的拉伸弹性模量逐渐降低,这可能是由于 PUR-T 结晶度变差所造成的。

(4) 通过 TG 测试,发现随着 PTMG 的引入 PUR-T 的热稳定性逐渐增强。

参考文献

- [1] Luo Jie, Cheng Zhijie, Li Chaowei, et al. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes[J]. Composites Science and Technology, 2016, 129:191–197.
- [2] 毛祖秋,张博,郭晓勇,等. 聚酯-聚醚混合软段型聚氨酯树脂的合成与性能研究[J]. 化学与粘合, 2017, 39(1):1–3.
- Mao Zuqiu, Zhang Bo, Guo Xiaoyong, et al. Synthesis and properties of polyester-polyether mixed soft segment type polyurethane resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2017, 39(1):1–3.
- [3] 曾振辉,董声雄,陈锦展,等. 聚醚型/聚酯型聚氨酯与聚醚砜共混膜的性能研究[J]. 福州大学学报:自然科学版, 2005, 33(3):405–408.
- Zeng Zhenhui, Dong Shengxiong, Chen Jinzhan, et al. Study on the properties of PEU / PES blend membranes and PSU / PES blend membranes[J]. Journal of Fuzhou University: Natural Science Edition, 2005, 33(3):405–408.
- [4] 霍家佳,史铁钧,刘苗,等. 聚酯-聚醚复合型水性聚氨酯的制备与性能[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(1):41–45.
- Huo Jiajia, Shi Tiejun, Liu Miao, et al. Preparation and properties of polyester-polyether compound waterborne polyurethane[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2013, 36(1):41–45.
- [5] 刘听,马猛,罗晓,等. 聚己内酯二醇及其聚氨酯弹性体的合成和性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(5):10–13.
- Liu Ting, Ma Meng, Luo Xiao, et al. The synthesis and property research of polycaprolactone diol and the polyurethane elastomer[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(5):10–13.
- [6] 刘凉冰,刘红梅,贾林才,等. PCL / MDI 体系聚氨酯弹性体力学性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(1):10–13.
- Liu Liangbing, Liu Hongmei, Jia Lincan, et al. Study on mechanics properties of MDI / PCL type polyurethane elastomer[J]. Special Purpose Rubber Products, 2007, 28(1):10–13.
- [7] 张晓远,刘锦春. 聚己内酯型聚氨酯弹性体的合成与性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33(1):27–30.
- Zhang Xiaoyuan, Liu Jinchun. Study on synthesis and properties of polycaprolactone polyurethane elastomer[J]. Special Purpose Rubber Products, 2012, 33(1):27–30.
- [8] Gautam S, Dinda A K, Mishra N C. Fabrication and characterization of PCL / gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method[J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33(3):1 228–1 235.
- [9] Ghasemi-Mobarakeh L, Prabhakaran M P, Morshed M, et al. Electrospun poly(α -caprolactone) / gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering[J]. Biomaterials, 2008, 29(34):4 532–4 539.
- [10] Yang Yilin, Lu Xun, Wang Weiwei. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. Materials & Design, 2017, 127:30–36.
- [11] Wan Ying, Lu Xiaoling, Dalai S, et al. Thermophysical properties of polycaprolactone / chitosan blend membranes[J]. Thermochimica Acta, 2009, 487(1–2):33–38.
- [12] Ghasemi-Mobarakeh L, Prabhakaran M P, Morshed M, et al. Bio-functionalized PCL nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering[J]. Materials Science and Engineering: C, 2010, 30(8):1 129–1 136.
- [13] 刘若望,代道胜,袁继新,等. 聚酯/聚醚混合型聚氨酯薄膜透湿性研究[J]. 中国皮革, 2009, 38(13):12–15.
- Liu Ruowang, Dai Daosheng, Yuan Jixin, et al. Water vapor permeability of polyester / polyether polyurethane[J]. China Leather, 2009, 38(13):12–15.
- [14] Kultys A, Rogulska M, Gluchowska H. The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender[J]. Polymer International, 2011, 60(4):652–659.
- [15] Qiu Zhaobin, Komura M, Ikehara T, et al. Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly (butylene succinate) and poly (ϵ -caprolactone)[J]. Polymer, 2003, 44(25):7 749–7 756.
- [16] Xu Xiaohui, Fan Peidong, Ren J, et al. Self-healing thermoplastic polyurethane (TPU) / polycaprolactone(PCL) / multi-wall carbon nanotubes(MWCNTs) blend as shape-memory composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168:255–262.
- [17] Jing X, Mi H Y, Huang H X, et al. Shape memory thermoplastic polyurethane (TPUR-T) / poly (ϵ -caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 64:94–103.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(《工程塑料应用》杂志社)