

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.006

PDA 型 PUR 弹性体的制备与性能^{*}

赵彦亮,王玉龙,刘凉冰,李振中

(太原工业学院材料工程系,太原 030008)

摘要:以聚己二酸二乙二醇酯二醇(PDA)为软段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和1,4-丁二醇(BDO)为硬段,采用预聚体法制备一系列PDA型PUR弹性体。采用力学性能测试、广角X射线衍射(WAXD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热(DSC)、热重(TG)分析和维卡软化点温度测定等研究手段,研究硬段含量对其力学性能、微观形态和热性能的影响。结果表明,随着硬段含量的增加,PDA型PUR弹性体的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、拉伸永久变形和撕裂强度都增大,当硬段含量为40.1%时,弹性体的综合力学性能最佳,硬度(邵A)为88,拉伸强度为33.9 MPa,300%定伸应力为12.5 MPa,拉伸永久变形为31%,撕裂强度为90.3 kN/m;WAXD分析表明,弹性体为无定型结构;FTIR分析表明,硬段含量的增加使弹性体总的氢键化程度增加,微相分离程度改善;DSC测试表明,硬段含量的增加使弹性体的微相分离程度提高;TG和维卡软化点温度测试表明,弹性体的热性能随着硬段含量的增加而提高,当硬段含量为40.1%时,弹性体的初始分解温度(失重5%的温度)和维卡软化点温度分别达到324.5℃和144.1℃,具有较好的热性能。

关键词:聚己二酸二乙二醇酯二醇;聚氨酯弹性体;硬段;微相分离;制备;性能

中图分类号: TQ 323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0032-05

Preparation and Properties of PDA-based Polyurethane Elastomers

Zhao Yanliang, Wang Yulong, Liu Liangbing, Li Zhenzhong

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: A series of PDA-based polyurethane (PUR) elastomers were respectively synthesized through two-step method using polydiglycol adipate glycol (PDA), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,4-butane diol (BDO). The effect of hard segment content on mechanical property, morphology and thermal property of polyurethane elastomers was characterized by mechanical test, WAXD, FTIR, DSC, TG and vicat softening point test. The results show that with the increase of hard segment content, hardness, tensile strength, 300% modulus, permanent deformation and tear strength of the elastomer increase. When hard segment content is 40.1%, elastomer has the best comprehensive mechanical properties: shore A hardness is 88, tensile strength is 33.9 MPa, 300% modulus is 12.5 MPa, tensile permanent deformation is 31% and the tear strength is 90.3 kN/m. WAXD analysis results show that PUR elastomers are amorphous. FTIR analysis results show that the degree of hydrogen bonding totally increases with the increase of hard segment content. DSC analysis results suggest the degree of microphase separation is improved with the increase of hard segment content. TG curves and vicat softening point test indicate that thermal property increases with the increase of hard segment content. When hard segment content is 40.1%, elastomer has better thermal performance, which the initial degradation temperature (5% weight loss) reaches 324.5℃ and the vicat softening point temperature reaches 144.1℃.

Keywords: polydiglycol adipate glycol; polyurethane elastomer; hard segment; microphase separation; preparation; property

聚氨酯(PUR)弹性体是由交替的软段、硬段组成的嵌段共聚物,其具有独特的微相分离结构赋予PUR弹性体优良的综合力学性能,广泛应用于矿山、油田、机械、纺织、交通、建筑、医疗等领域^[1-2]。硬段含量对PUR弹性体的性能有很大影响^[3-4]。何显运等^[5]以聚己内酯二醇为软段,赖氨酸二异氰酸乙酯为硬段,异山梨醇为扩链剂制备了不同软硬比例的可降解PUR弹性体,发现随硬段含量的增加,

PUR弹性体的结晶度减小,拉伸强度和定伸应力下降。苗毅等^[6]用聚醚二元醇(PPG)和甲苯二异氰酸酯(TDI)合成不同硬段含量的PUR弹性体,研究结果表明,硬段含量提高使得PUR弹性体的氢键化

^{*} 山西省重点扶持学科材料科学与工程基金项目(20160711)

联系人:李振中,教授,主要研究聚氨酯弹性体的结构性能和工艺装备等

收稿日期:2016-09-28

程度提高,熔体黏度增大,软段的玻璃化转变温度升高。聚己二酸二乙二醇酯二醇(PDA)是一种由乙二酸和一缩二乙二醇缩聚而成的可降解多元醇^[7],结构式如图1所示,其分子链上除含有酯基外,还有较多的醚基,因而以PDA为软段制备的PUR弹性体兼具聚酯型PUR弹性体和聚醚型PUR弹性体的优点,目前PDA在PUR领域主要用于制备胶粘剂,将PDA作软段制备PUR弹性体还未见报道。笔者以PDA为软段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和1,4-丁二醇(BDO)为硬段制备一系列不同硬段含量的PUR弹性体,探讨不同硬段含量对PDA型PUR弹性体力学性能和微观形态的影响。

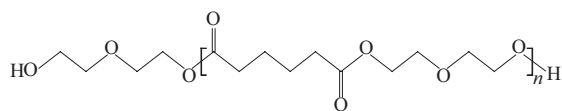


图1 PDA的结构式

1 实验部分

1.1 主要原材料

PDA:工业级,数均分子量为2000,北京恒业中远化工有限公司;

MDI:工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

BDO:分析纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 主要仪器与设备

电子天平:AR1140型,上海杰力仪器有限公司;
数显电热套:ZNCL-TS-C型,上海耀特仪器设备有限公司;

电动搅拌器:JJ-1型,金坛市宏华仪器厂;

鼓风干燥箱:DHG-9030A型,上海一恒科技有限公司;

硬度计:GS-701N型,台湾高铁检测仪器有限公司;

电子拉力试验机:GOTECH AI-7000M型,台湾高铁检测仪器有限公司;

橡胶冲击弹性试验机:JG-4065型,江都市金刚机械厂;

广角X射线衍射(WAXD)仪:TD-3000型,丹东通达仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27型,德国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q-20型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:HCT-3型,北京恒久科学仪器厂;

热变形维卡测定仪:HDT/V-2203型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

称取100 g的PDA,在110℃下真空脱水2 h,加入39.48 g的熔融MDI,在80℃下反应至NCO基含量达到设计值6.5%,停止反应;按照扩链系数为0.95计算扩链剂BDO的用量,将9.23 g的BDO加入到90℃的预聚体中,快速搅拌30 s,然后浇注到模具中,于120℃下硫化1 h(压力为10 MPa)。将脱模后试样在100℃的鼓风烘箱中后硫化20 h,室温放置1周后得到1[#]试样,其它试样按照同样的方法制备,试样具体情况见表1。

表1 不同硬段含量的PDA型PUR弹性体 %

项目	试样编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
预聚体中NCO基含量	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5
弹性体中硬段含量	34.0	35.6	37.1	38.6	40.1

1.4 性能测试与表征

力学性能测试:按照GB/T 531.1-2008测试;拉伸强度、300%定伸应力和断裂伸长率按照GB/T 528-2009测试,拉伸速率为500 mm/min;

撕裂强度按照GB/T 529-2008测试,拉伸速率为500 mm/min;

冲击弹性按照GB/T 1681-2009测试;

WAXD分析:铜靶射线源,管电压为30 kV,扫描范围为10°~40°,扫描速率为0.08°/s;

FTIR分析:波数范围为400~4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数32次;

DSC分析:高纯N₂氛围,N₂流量为50 mL/min,温度范围为-60~200℃,升温速率为10℃/min;

TG分析:测试范围为室温~700℃,升温速率为10℃/min,N₂气氛,气流速率为20 mL/min;

维卡软化点温度按照GB/T 1633-2000测试。

2 结果与讨论

2.1 硬段含量对PUR弹性体力学性能的影响

不同硬段含量的PDA型PUR弹性体的力学性能数据见表2,表中数据表明,随着硬段含量的增加,PUR弹性体的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、拉伸永久变形和撕裂强度都增大。其原因是:增加硬段含量,硬段的分子量增大,使得硬段中长硬段的比例增加,短硬段的比例减少,一方面硬段相中硬段更加规整,聚集得更加紧密,另一方面溶于软段相的多为短硬段,由于短硬段数量的减少使得溶于

软段相的硬段也减少,最后使得弹性体的微相分离程度提高^[8],致使材料的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、拉伸永久变形和撕裂强度增大。而断裂伸长率和冲击弹性的减小归因于提供弹性的软段相对含量的降低,分子链运动能力减弱。当硬段含量为40.1%时,PUR弹性体(5[#]试样)的综合力学性能最佳,硬度(邵A)为88,拉伸强度为33.9 MPa,300%定伸应力为12.5 MPa,拉伸永久变形为31%,撕裂强度为90.3 kN/m。

表2 不同硬段含量的PDA型PUR弹性体的力学性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
硬度(邵A)	80	82	85	86	88
拉伸强度/MPa	22.4	25.7	28.8	31.5	33.9
断裂伸长率/%	591	578	558	524	463
300%定伸应力/MPa	9.9	10.5	11.7	12.2	12.5
冲击弹性/%	42	40	38	35	32
拉伸永久形变/%	21	23	25	28	31
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64.1	75.8	83.4	87.7	90.3

2.2 WAXD 分析

图2为不同硬段含量的PDA型PUR弹性体的WAXD图。图中3种PDA型PUR弹性体的衍射峰为单一漫射峰,没有尖锐衍射峰出现,说明弹性体的软段相和硬段相均为非晶玻璃态,材料为无定形嵌段聚合物。当软段分子量为2000时,PUR弹性体只有在较低的硬段含量(低于30%)时才能结晶^[8],另外从图中还可以看出,随着PUR弹性体中硬段含量的增加,漫射峰强度有增大趋势,这可能是由于弹性体硬段中的高度有序、次晶或微晶增多引起的^[8-10]。

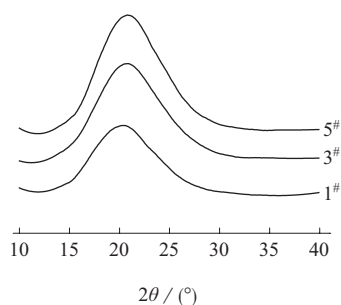


图2 PUR弹性体的WAXD图

2.3 FTIR 分析

由于PDA型PUR弹性体分子结构中含有质子的亚氨基—NH—和质子受体羰基C=O、醚氧基—O—,因此PDA型PUR弹性体中存在大量的氢键。非氢键化和氢键化的基团对应的FTIR特征吸收峰位置和强度有明显变化。图3为PDA型PUR弹性体亚氨基区的FTIR谱图,其中

3450 cm⁻¹左右处对应非氢键化的—NH—伸缩振动峰,3317 cm⁻¹左右处对应氢键化的—NH—伸缩振动峰,随着硬段含量的提高,非氢键化的—NH—伸缩振动峰变化不明显,而氢键化的—NH—伸缩振动峰强度增大,说明形成氢键的—NH—比例增加,非氢键化的—NH—相对比例降低,体系中总的氢键化程度增加。

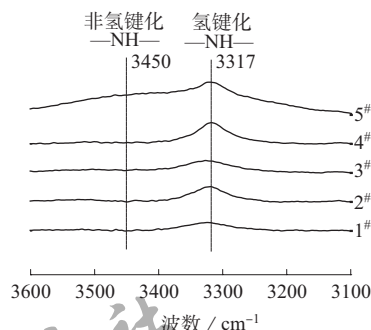


图3 PUR弹性体亚氨基区的FTIR谱图

图4为PUR弹性体羰基区的FTIR谱图,其中1730 cm⁻¹左右处对应非氢键化的C=O伸缩振动峰,1700 cm⁻¹左右处对应氢键化的C=O伸缩振动峰,随着硬段含量的提高,非氢键化的C=O伸缩振动峰没有发生明显变化,而氢键化的C=O伸缩振动峰强度逐渐增大,峰形由单峰加侧峰逐渐向双峰转变,验证了体系中氢键作用力增强。造成这种现象的原因可能是:由MDI和BDO组成的硬段结构对称规整,硬段含量的提高使得硬段更易于聚集,从而提高了硬段—硬段间的氢键化程度,溶于软段相的硬段相对减少,降低了硬段—软段间的氢键化程度^[11],最后使总的氢键化程度增加,两相分离程度改善。

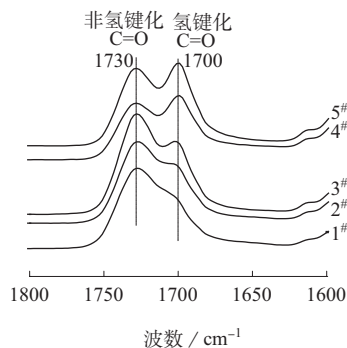


图4 PUR弹性体羰基区FTIR谱图

2.4 DSC 分析

图5为PDA型PUR弹性体的DSC曲线,从图5可以看出,PUR弹性体软段相玻璃化转变温度

(T_g) 范围在 $-35 \sim -15^\circ\text{C}$ 之间, a 峰 (120°C 左右) 对应为硬段远程有序的解序, b 峰 (160°C 左右) 对应为次晶或微晶的熔融, 且随着硬段含量的增加, 软段相 T_g 范围变宽, a 峰和 b 峰都向高温方向略有移动。这是由于硬段含量的增加, 体系的氢键化程度增大, 氢键作用力增强, 链段运动的束缚力增强, 因而需要经过较宽的温度范围链段才能自由运动, 分子链也需要较高的温度才能活动^[8, 11-13]。

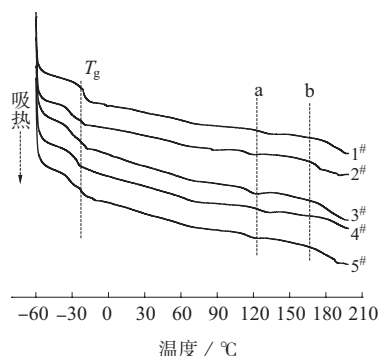


图5 PUR弹性体的DSC曲线

2.5 TG分析

图6是PDA型PUR弹性体的TG曲线, 由图6可知, 1[#], 3[#]和5[#]试样的起始分解温度 $T_{5\%}$ (失重5%时的温度) 分别是 321.2°C , 322.8°C 和 324.5°C , 失重50%的温度 $T_{50\%}$ 分别为 413.3°C , 416.8°C 和 420.0°C , 可看出, PUR弹性体的热分解温度随硬段含量的增加而略有提高, 但变化程度不大。这是由于随着硬段含量的增加, 弹性体中的氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基数量增加, 而这两种基团的内聚能较高, 热分解时需要的能量更高, 因而弹性体的热分解温度提高。

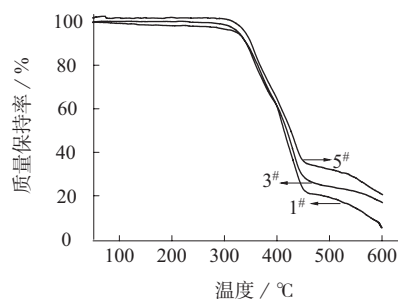


图6 PUR弹性体的TG曲线

2.6 维卡软化点温度分析

维卡软化点温度是高聚物能够进行模塑加工的温度, 也是高聚物制品使用的温度极限, 它是衡量高聚物耐热性的一个重要指标^[14-15]。从结构形态角度分析, PUR弹性体的软化温度主要取决于微相

分离的程度, 表3是不同硬段含量的PDA型PUR弹性体的维卡软化点温度。从表3可知, PUR弹性体的维卡软化点温度随着硬段含量的增加而提高。这是因为随着硬段含量增加, 微相分离程度提高, 聚集的强极性硬段相起到物理交联点作用, 材料的抗热变形能力提高, 维卡软化点温度升高^[16], 当硬段含量为40.1%时, PUR弹性体的维卡软化点温度达到 144.1°C , 材料具有良好的耐热性能。

表3 不同硬段含量的PDA型PUR弹性体维卡软化点温度

项目	试样编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
维卡软化点温度/ $^\circ\text{C}$	80.2	95.7	122.7	130.8	144.1

3 结论

(1) 随着硬段含量的增加, PDA型PUR弹性体的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、拉伸永久变形和撕裂强度都增大; 当硬段含量为40.1%时, PUR弹性体的综合力学性能最佳: 硬度(邵A)为88, 拉伸强度为 33.9 MPa , 300%定伸应力为 12.5 MPa , 拉伸永久变形为31%, 撕裂强度为 90.3 kN/m 。

(2) PUR弹性体均为无定形结构, 随着硬段含量增加, 硬段有序程度提高。

(3) 随着硬段含量增加, PUR弹性体中氢键化程度提高, 软段相 T_g 范围变宽, 微相分离提高。

(4) 随着硬段含量增加, PUR弹性体的热分解温度、维卡软化点温度、热性能都得到提高; 当硬段含量为40.1%时, PUR弹性体的初始分解温度和维卡软化点温度分别达到 324.5°C 和 144.1°C 。

参考文献

- [1] Xie Rui, Lakrou H, Mueller G. Cast polyurethane elastomers with improved dynamic fatigue resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125:584-594.
 - [2] Zhang Zhiyi, Zhang Huan, Li Ye, et al. Synthesis and properties of polyurethane/graphite elastomer by in situ technique[J]. Polymer Composites, 2016, 37(5):1318-1322.
 - [3] Su Tianxiang, Zhang Rui. Study on the poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)-based composites toughened by synthesized polyester polyurethane elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(44):1-11.
 - [4] Gojzewski H, Imre B, Check C, et al. Mechanical mapping and morphology across the length scales unveil structure-property relationships in polycaprolactone based polyurethanes[J]. Journal of Polymer Science, 2016, 54(22):2298-2310.
 - [5] 何显运, 何军拥, 王迎军, 等. 不同软硬比例可降解聚氨酯的合成与性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(2):54-57.
- He Xianyun, He Junyong, Wang Yingjun, et al. Study on synthesis

- and properties of degradable polyurethane with different proportion of soft segment to hard segment[J]. Materials Review, 2014, 28(2):54-57.
- [6] 苗毅, 史铁钧, 杭国培, 等. 硬段含量对聚氨酯和聚氨酯脲氢键化程度的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(2):40-44.
- Miao Yi, Shi Tiejun, Hang Guopei, et al. Influence of hard segment content on the degrees of hydrogen bonding of polyurethane and polyurethane urea[J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2008, 6(2):40-44.
- [7] Zhang Huiliang, Liang Hongyu, Bian Junjia, et al. Influence of acrylic impact modifier on plasticized polylactide blown films[J]. Polymer International, 2013, 63(6):1076-1084.
- [8] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- Liu Houjun. Handbook of polyurethane elastomer[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2012.
- [9] 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.
- [10] 余桂辉, 陈红祥, 王婉婉, 等. 软段长度对聚氨酯/海泡石复合材料结构及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12):67-72.
- Yu Guihui, Chen Hongxiang, Wang Wanwan, et al. Effect of soft segment length on structure and property of polyurethane/sepiolite nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(12):67-72.
- [11] 徐恒志, 王煥, 鲍俊杰, 等. 水性聚氨酯硬段含量对其氢键相互作用及性能的影响[J]. 应用化学, 2011, 28(7):770-776.
- Xu Hengzhi, Wang Huan, Bao Junjie, et al. Effect of the content hard segment on hydrogen bonding interactions and properties of waterborne polyurethanes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 28(7):770-776.
- [12] Finnigan B, Halley P, Jack K, et al. Effect of the average soft-segment length on the morphology and properties of segmented polyurethane nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer, 2006, 102(1):128-139.
- [13] 于雯雯. 悬挂链聚氨酯及其复合体系的阻尼与分子松弛行为[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- Yu Wenwen. The damping and molecular relaxation behavior for dangling chain polyurethane and its composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [14] Liaw D J. The relative physical and thermal properties of polyurethane elastomers: Effect of chain extenders of bisphenols, diisocyanate, and polyol structures[J]. Journal of Applied Polymer, 1997, 66(7):1251-1265.
- [15] Chang Zhengmian, Fahs G B, Hudson A G, et al. Synthesis and properties of segmented polyurethanes with triptycene units in the soft segment[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(11):1180-1191.
- [16] 牛古丹, 吴宝华, 牟宏晶. PCL 相对分子质量对形状记忆聚氨酯性能影响的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2014, 19(3):24-26.
- Niu Gudan, Wu Baohua, Mu Hongjing. The effect of different molecular weight PCL on properties of shape memory polyurethane[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2014, 19(3):24-26.

巴斯夫扩建全球塑料添加剂生产网络产能

未来五年内,巴斯夫计划投资超过2亿欧元,用于全球塑料添加剂业务的产能扩建与运营,其中近一半将用于亚洲。塑料添加剂能提高产品性能,如耐擦伤性与光稳定性,并优化塑料制造工艺。作为塑料添加剂全球供应商,巴斯夫在各地拥有制造设备,是塑料行业的重要合作伙伴。

巴斯夫特性化学品部门总裁费沙博士表示,为满足全球抗氧化剂与光稳定剂日益增长的需求,巴斯夫将通过投资增加产能加强塑料添加剂业务。此外,他们还将投资于数字工艺与电子技术,在各地成为值得信赖的供应商,更好地支持客户。

该项投资计划在巴斯夫北美及欧洲生产基地扩建塑料添加剂产能,并进行自动化、电子技术与数字建模的建设。此外,巴斯夫计划在亚洲扩建塑料添加剂生产网络。

除了投资,创新也是巴斯夫业务战略中不可分割的一部分。在德国杜赛尔多夫K展中,巴斯夫塑料添加剂发布了两款全新光稳定剂: Tinuvin®880 是一款中分子量光稳定剂,能极大地提高光稳定性,尤其在车内饰应用中,可以大幅提升热稳定性带来额外好处;另一款为 Tinuvin®XT55,可提供极好的耐用性以及次要特性——如色稳定性、耐气体褪色、耐

提抽。使用新的解决方案,可以根据终端应用的实际情况与期望调整用料和其它配方构成,由此实现出色的成本效益。目前,产品正在主要客户中进行采样。(工程塑料网)

科莱恩推出高效苯乙烯催化剂

11月8日,特种化学品制造商科莱恩宣布推出全新的高性能乙苯脱氢催化剂。凭借其专有设计,该催化剂取得了在超低水油比(即水蒸汽/烃比值)条件下卓越的活性和选择性。因此,在生产苯乙烯单体方面,该催化剂与其它先进的催化剂相比更加高效。

新催化剂解决了在苯乙烯单体生产过程中的重要问题。乙基苯以热蒸汽为能源生产苯乙烯单体,依靠催化剂促进脱氢反应。由于生产蒸汽所需能耗颇高,最新的工厂工艺设计都需要依赖于超低的水油比,以节约成本。然而,之前的苯乙烯催化剂在如此低的水油比条件下性能一般,其活性和选择性表现无法兼得。

2016年5月,台湾国乔石油化学股份有限公司的苯乙烯生产工厂应用了这种新型催化剂,与之前的操作相比,能够在更低的温度下实现苯乙烯的设计生产率,而且,与之前的催化剂性能相比,该催化剂的选择性提高了0.5%。

(工程塑料网)