

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.001

PCDL/MDI 型热塑性聚氨酯弹性体的制备与性能^{*}

王玉龙,李振中,白静静

(太原工业学院材料工程系,太原 030008)

摘要:以聚碳酸酯二醇(PCDL)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和1,4-丁二醇(BDO)为原料,通过两步法制备了硬段含量分别为31%,38%,44%的PCDL/MDI型热塑性聚氨酯(PUR-T)弹性体,并利用拉力试验机、邵氏硬度计、X射线衍射仪、维卡软化点测定仪、动态流变仪和偏光显微镜等测试表征手段,对PUR-T弹性体的力学性能、耐热变形性能、动态流变性能以及结晶等进行了研究。结果表明,随着硬段含量的增加,PUR-T弹性体的硬度、拉伸强度和定伸应力均逐渐增大,而断裂伸长率呈下降趋势,其中当硬段含量为44%时,PUR-T弹性体的邵氏A硬度为91,拉伸强度达到24.78 MPa,300%定伸应力为12.40 MPa,而断裂伸长率为558.62%;X射线衍射图中只有宽的漫散射峰,没有锐的结晶峰,表明PUR-T弹性体呈无定形状态;PUR-T弹性体的硬段含量为31%时,维卡软化温度为83℃,而PUR-T弹性体的硬段含量为44%时,维卡软化温度达到128℃,抗热变形能力显著提高;PUR-T弹性体的熔体复数黏度均随着角频率的增加而下降,表现为剪切变稀现象,材料为假塑性流体,并且PUR-T弹性体的储能模量均随着温度的升高而降低;经过热处理后,PUR-T弹性体均有球晶生成,且结晶能力随硬段含量的增加而提高。

关键词:聚氨酯;弹性体;聚碳酸酯二醇;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;结晶性能

中图分类号: TQ 323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0001-05

Preparation and Properties of PCDL/MDI Type Thermoplastic Polyurethane Elastomer

Wang Yulong, Li Zhenzhong, Bai Jingjing

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

Abstract : Using polycarbonate diol(PCDL), 4,4'-two phenyl methane diisocyanate(MDI) and 1,4-butane diol(BDO) as raw materials, a series of novel thermoplastic polyurethane(PUR-T) elastomer containing 33%,38%,44% hard segment were prepared by two-type method. The PUR-T elastomer properties such as mechanical properties, thermal deformation resistance, dynamic rheological properties and crystallization properties were tested by tensile testing machine, shore hardness tester, X-ray diffractometer, thermal deformation vicat point tester, dynamic rheometer, polarizing microscope, etc.. The results show that the hardness, tensile strength and stress at definite elongation of PUR-T elastomer increases when the content of hard segment increases, whereas the elongation at break decreases. Specifically, the PUR-T elastomer with 44% hard segment has the best comprehensive mechanical and physical properties with the shore A hardness being 91, the tensile strength being 24.78 MPa, the 300% stress at definite elongation being 12.40 MPa and the elongation at break being 558.62%. The wide diffuse scattering peaks are only observed in X-ray diffraction diagram, which show PUR-T elastomer are amorphous. The vicat softening temperature enhanced from 83℃ to 128℃, when the hard segment content changed from 31% to 44%, and the resistance to thermal deformation improved. The PUR-T elastomer melt is pseudo plastic fluid and all specimens exhibited shear thinning behavior. The storage modulus of PUR-T elastomer decreases as the temperature rises. The spherulites are generated after heat treatment and the crystalline ability of PUR-T elastomer improved with the increase of hard segment content.

Keywords : polyurethane ; elastomer ; polycarbonate diol ; 4,4'-two phenyl methane diisocyanate ; crystalline ability

热塑性聚氨酯(PUR-T)弹性体是一种由热力学不相容的软段和硬段交替形成的多嵌段聚合物,其具有独特的微相分离结构,赋予PUR-T弹性体高强度、耐磨、耐高温等优异性能,广泛应用于石油、化工、医疗等领域^[1]。聚碳酸酯二醇(PCDL)是一种分子主链中含有碳酸酯基重复单元、分子链

两端为羟基的聚酯多元醇,它的化学性质介于聚酯多元醇和聚醚多元醇之间,因此以其为软段制备出

^{*} 山西科技攻关项目(20130321020-02),山西省国际合作项目

联系人:李振中,教授,主要从事聚氨酯弹性体的结构性能和工艺装备等的研究

收稿日期:2014-08-24

的 PUR-T 兼有传统聚酯型 PUR-T 弹性体和聚醚型 PUR-T 弹性体两者的优点:不仅具有传统聚酯型 PUR-T 弹性体较高的力学性能和良好的耐磨性等性能,同时还具有聚醚型 PUR-T 弹性体的优点,如优异的耐水解稳定性和耐低温性能等^[2]。PCDL 型 PUR-T 弹性体已有文献报道,如郝俊松等^[3]以聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 和 PCDL 为混合软段,与甲苯二异氰酸酯 (TDI) 反应,通过 1,4- 丁二醇 (BDO) 扩链,制备出一系列性能优异的 PUR-T 弹性体。然而通过改变 4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和扩链剂 1,4- 丁二醇 (BDO) 的比例制备出的 PCDL /MDI 型 PUR-T 弹性体还未见文献报道。笔者以 PCDL 为软段,1,4- 丁二醇 (BDO) 为扩链剂,制备了不同硬段含量的 PCDL /MDI 型 PUR-T 弹性体,并对其力学性能、结晶能力、耐热变形能力以及流变性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCDL: 透明液体,数均分子量为 2014,工业级,上海吉得化学有限公司;

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;

真空干燥箱: DZF-2001 型,上海浦东科学仪器有限公司;

电热恒温水浴锅: JA5003A 型,北京市永光明医疗仪器厂;

微型锥形双螺杆挤出机: SJZS-10A 型,武汉瑞鸣塑料机械有限公司;

微型柱塞式注塑机: SZS-15 型,武汉瑞鸣塑料机械有限公司;

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

硬度计: LAC-J 型,台湾高铁检测仪器有限公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: TD-3000 型,丹东通达仪器有限公司;

维卡软化点测定仪: HDT/V-2203 型,承德市金建检测仪器有限公司;

旋转流变仪: Bohlin CVO150 型,英国 Malvern 公司;

正置生物显微镜: UB202i 型,重庆奥浦光电技

术有限公司。

1.3 试样制备

将计量好的 PCDL 在 110℃ 下真空脱水 2 h,然后加入到带机械搅拌和冷凝管的三口烧瓶中,油浴加热且通氮气,加入熔化的 MDI,控制温度至 80℃,反应 20 min 得到预聚体;然后向预聚体中加入计量好的 BDO 并快速搅拌 2 min,将混合物加入到微型锥形双螺杆挤出机中挤出,并通过微型柱塞式注塑机注塑测试试样,将测试试样在 100℃ 烘箱中熟化 16 h,室温放置 1 周后进行性能测试。通过改变软段 PCDL、硬段 MDI 和 BDO 三者的配比,制备出三者摩尔比分别为 1:3:2,1:4:3,1:5:4 的 PCDL /MDI 型 PUR-T 弹性体,对应的硬段含量分别为 31%,38% 和 44%,制得的测试试样分别记为 PUR-TH31, PUR-TH38 和 PUR-TH44。

1.4 性能测试与表征

力学性能测试: 拉伸强度、断裂伸长率和定伸应力等按 GB/T 528-2009 测试, II 型试样,拉伸速率为 500 mm/min。

硬度按 GB/T 531.1-2008 测试。

WAXD 分析: 铜靶射线源,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,扫描速率为 0.08°/s,扫描范围为 10°~50°。

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试,试样规格为 10 mm×10 mm×4 mm,升温速率为 120℃/h。

动态流变性能测试: 采用旋转流变仪平板扭转方式对圆盘样品 (直径为 25 mm,厚度为 1 mm) 进行动态扫描: (1) 频率扫描: 频率范围为 0.01~100 Hz,温度为 200℃,为了保证试样的流变性质在线性黏弹性范围内,应变选为 1%; (2) 温度扫描: 温度范围为 220~140℃,频率为 1 Hz,应变固定为 1%,降温速度为 10℃/min。

偏光显微镜观察分析: 试样在 200℃ 熔融压片,然后以 10℃/min 降温至 150℃ 并且恒温培养 4 h。

2 结果与讨论

2.1 硬段含量对 PCDL /MDI 型 PUR-T 弹性体力学、物理性能的影响

表 1 列出不同硬段含量对 PCDL /MDI 型 PUR-T 弹性体的力学、物理性能的影响。

从表 1 可以看出,随着硬段含量的增加, PUR-T 弹性体的硬度、拉伸强度和定伸应力均逐渐增大,而断裂伸长率逐渐减小。这是由于随着硬段含量的增

表1 不同硬段含量对PCDL/MDI型PUR-T弹性体
力学、物理性能的影响

项目	试样编号		
	PUR-TH31	PUR-TH38	PUR-TH44
硬度(邵氏A)	77	86	91
拉伸强度/MPa	19.41	21.23	24.78
断裂伸长率/%	602.79	571.02	558.62
100%定伸应力/MPa	5.05	6.12	8.41
300%定伸应力/MPa	9.20	10.04	12.40

加,分子链中的苯环等刚性基团比例增加,故硬度增大;硬段含量的增加还使分子链中酯基和氨基甲酸酯基等极性基团的数量增加,分子间的相互作用增强,形成氢键的概率变大,硬段微区更容易形成,体系微相分离程度提高,致使PUR-T弹性体的拉伸强度和定伸应力都相应地提高^[4],当材料受到外力作用时,表现出较好的力学性能。另一方面,由于材料在受到外力作用后产生的形变主要是靠软段部分变形提供^[5],当体系硬段含量增加,软段含量相应减少,造成材料的断裂伸长率降低。

2.2 WAXD 分析

图1为不同硬段含量下,PCDL/MDI型PUR-T弹性体的WAXD曲线。

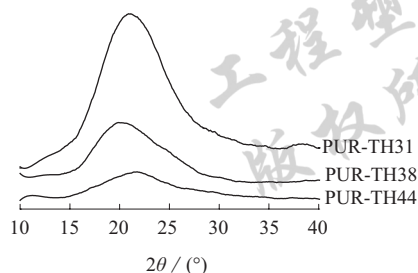


图1 不同硬段含量下PUR-T弹性体的WAXD曲线

从图1只能看到宽的非晶漫散射峰,没有结晶衍射峰出现,试样呈无定形状态。作为软段的PCDL为均聚结构,分子链柔顺规整,且分子量超过2000,理论上PCDL软段具有较强的结晶能力,笔者推断PCDL软段可能在体系内为非晶、次晶及微晶或晶粒的尺寸小于衍射仪的分辨率,所以在WAXD曲线中均显示为无定形非晶态模式^[6],而随着硬段含量的增加,软段PCDL比例相对减少,散射峰的峰强度减弱也与之对应。

2.3 硬段含量对PCDL/MDI型PUR-T弹性体维卡软化温度的影响

维卡软化温度是高分子材料耐热变形能力的一个重要指标,它能间接表征材料的塑化温度。图2为不同硬段含量下,PCDL/MDI型PUR-T弹性体的维卡软化温度曲线。

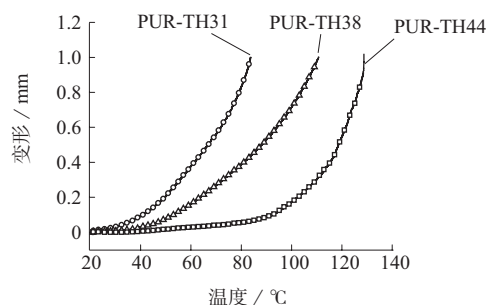


图2 不同硬段含量下PUR-T弹性体的维卡软化温度曲线

从图2可以看出,PUR-TH31,PUR-TH38和PUR-TH44的软化温度分别为83,110,128℃,表明PUR-T弹性体的维卡软化温度随硬段含量的增加而逐渐升高。这是因为硬段中的MDI含有两个苯环,链刚性大,内聚能很大,随着硬段含量的增加,PUR-T弹性体中的刚性链比例大大增加,链与链之间由于内聚能和强极性而彼此靠拢聚集,形成规整的硬段微区;硬段之间的氢键度提高进一步增大了内聚能密度,促进了硬段微区的形成,从而起到物理交联和类似填充粒子的作用,宏观上表现为维卡软化温度的升高,耐热变形能力增强。

2.4 动态流变性能分析

(1) 频率扫描。

图3是3种不同硬段含量下,PCDL/MDI型PUR-T弹性体复数黏度随角频率变化的曲线。

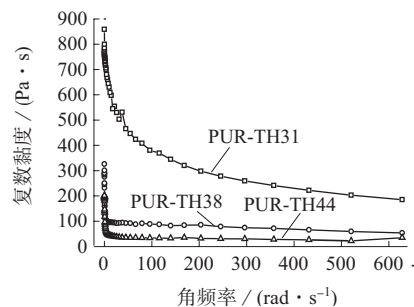


图3 不同硬段含量下PUR-T弹性体的复数黏度与角频率的关系曲线

从图3可以看出,PUR-T弹性体熔体的复数黏度均随着角频率的增加而下降,表现为剪切变稀现象,呈现典型的假塑性流体的特征;当角频率较小时,复数黏度随角频率增加下降较快,而当角频率超过80 rad/s时,随着角频率的增加,复数黏度下降速度较为缓慢。这是由于在PUR体系中大分子链间以物理方式缠结在一起,分子间形成的氢键和强极性基团间形成的分子间作用力起着物理交联点的作用,在低频区,由于PUR-T弹性体的复数黏度对角频率较为敏感,分子链缠结破坏比较容易,因此复

数黏度下降迅速,而在高频区时,由于分子间的缠结点已大部分被破坏,取向达到极限状态,所以复数黏度在高频区下降缓慢并趋于恒定^[7]。

(2) 温度扫描。

PUR-T 弹性体是温敏性高分子聚合物,其温敏性与材料的软硬段比例有关^[8]。图4是3种不同硬段含量下,PCDL/MDI型PUR-T弹性体储能模量随温度的变化曲线。

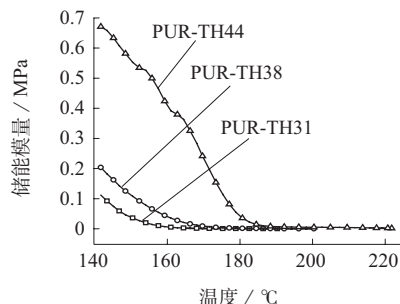


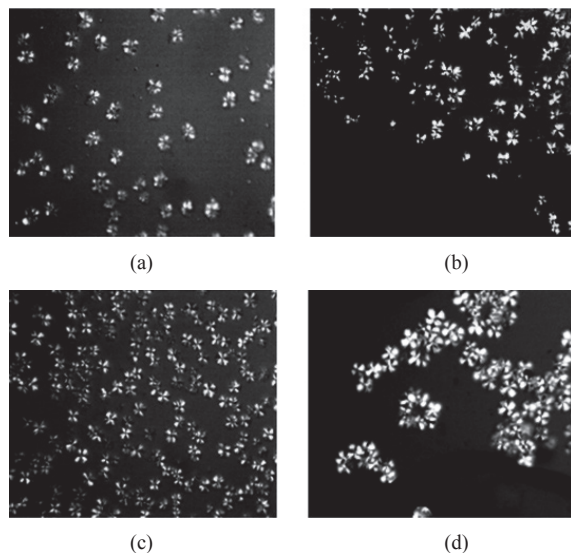
图4 不同硬段含量下PUR-T弹性体的储能模量与温度的关系曲线

从图4可以看出,3种弹性体的储能模量均随着温度的升高而降低。这是由于温度的升高活化了分子链的运动,缩短了分子弛豫时间,降低了材料的弹性^[9],其中PUR-TH44的曲线斜率最大,即PUR-TH44对温度的依赖性最大,PUR-TH38次之,PUR-TH31温敏性最弱^[8],当温度超过180℃后,储能模量基本保持不变;另外,PUR-T弹性体的储能模量随着硬段含量的增加而增大。这是因为随着硬段含量的增加,微相分离程度提高,体系中会形成更多的规整硬段微区,而微区的形成会阻碍分子链段的运动,松弛时间延长,弹性形变松弛效应减弱,从而使得储能模量增大^[8-11]。

2.5 偏光显微镜观察分析

图5是3种不同硬段含量下PCDL/MDI型PUR-T弹性体的偏光显微镜照片。

从图5可以清晰地观察到,3种PUR-T弹性体均呈现黑十字消光现象,有典型的球晶生成,并且视野中球晶的分布随着硬段含量的增加而变密集,说明弹性体的结晶能力在增强。这是因为在通常情况下,PUR-T弹性体不易结晶,硬段微区多处于结晶抑制状态,但经过150℃,4 h的热处理(150℃可能是以MDI, BDO为硬段的PUR-T弹性体结晶的最适宜温度^[13]),硬段微区从结晶的抑制状态“解放”出来^[14],重新形成结晶结构,并且随着硬段含量的增加,硬链段长度提高,有序堆积程度增加,更易于结晶,结晶能力更强^[12,15]。



a—PUR-TH31($\times 60$); b—PUR-TH38($\times 60$);
c—PUR-TH44($\times 60$); d—PUR-TH44($\times 80$)

图5 不同硬段含量下PUR-T弹性体的偏光显微镜照片

3 结论

(1) 以PCDL为软段,MDI,BDO为硬段,通过两步法制备出硬段含量分别为31%,38%,44%的PCDL/MDI型PUR-T弹性体,拉伸性能和硬度测试结果表明,随着硬段含量的增加,PUR-T弹性体的硬度、拉伸强度和定伸应力均逐渐增大,而断裂伸长率呈下降趋势。其中当硬段含量为44%时,PUR-T弹性体的邵氏A硬度为91,拉伸强度达到24.78 MPa,300%定伸应力为12.40 MPa,而断裂伸长率为558.62%。

(2) WAXD分析结果表明,不同硬段含量的PUR-T弹性体只能看到宽的非晶漫散射峰,没有结晶衍射峰出现,呈无定形状态。

(3) 维卡软化温度测试表明,随着硬段含量的增加,PUR-T弹性体的维卡软化温度逐渐提高;当硬段含量为44%时,维卡软化温度达到128℃。

(4) 动态流变分析结果表明,PUR-T弹性体熔体的复数黏度均随着角频率的增加而下降,表现剪切变稀现象,材料为假塑性流体;温度扫描结果显示,PUR-T弹性体的储能模量均随着温度的升高而降低,且PUR-T弹性体的储能模量随硬段含量的增加而增大。

(5) 偏光显微镜观察结果表明,经过热处理晶体培养后,3种PUR-T弹性体均有典型的球晶生成,并且球晶的分布随着硬段含量的增加而变得密集,PUR-T弹性体的结晶能力增强。说明热处理对PUR-T弹性体的结晶有重要的影响。

参考文献

- [1] 傅鑫,杨松,朱凤磊,等. 聚氨酯弹性体改性方法及其研究进展[J]. 化学与粘合,2013,35(4):62-63.
Fu Xin, Yang Song, Zhu Fenglei, et al. Modified methods and research progress of polyurethane elastomer[J]. Chemistry and Adhesion,2013,35(4):62-63.
- [2] Eceiza A, Martin M D, de la Caba K, et al. Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure:mechanical and thermal properties[J]. Polymer Engineering and Science,2008,48(2):297-306.
- [3] 郝俊松. 聚碳酸酯二元醇的制备及其聚氨酯弹性体的性能[D]. 青岛:青岛科技大学,2010:56-57.
Hao Junsong. Preparation and properties of polycarbonate diols-castor oil polyurethane elastomers[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology,2010:56-57.
- [4] 区洁,田立颖,王新灵. 软硬段对聚氨酯弹性体结构性能的影响[J]. 功能高分子学报,2010,23(2):160-165.
Ou Jie, Tian Liying, Wang Xinling. Effect of hard and soft segment on structure-property of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of Functional Polymers,2010,23(2):160-165.
- [5] 郝亚墩,刘凉冰,刘红梅,等. 1,3-丁二醇对PCL/MDI体系聚氨酯弹性体力学性能的影响[J]. 弹性体,2013,23(2):36-39.
Hao Yatun, Liu Liangbing, Liu Hongmei, et al. Influence of 1,3-butanediol on mechanical properties of polyurethane elastomers based on PCL/MDI[J]. China Elastomerics,2013,23(2):36-39.
- [6] Shibulal G S, Naskar K. Structurally different short aramid fiber-reinforced thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Composites,2014,35(9):1767-1778.
- [7] Barick A K, Tripathy D K. Preparation and characterization of thermoplastic polyurethane / organoclay nanocomposites by melt intercalation technique:Effect of nanoclay on morphology, mechanical, thermal, and rheological properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,117(2):639-654.
- [8] 王莉莉,董侠,刘祥贵,等. 热塑性聚氨酯及其复合材料的界面形态与流变特性[J]. 高分子学报,2013(3):367-376.
Wang Lili, Dong Xia, Liu Xianggui, et al. Microstructure and rheological properties of thermoplastic polyurethane and its composites[J]. Acta Polymerica Sinica,2013(3):367-376.
- [9] 韩海军,丁雪佳,张丽娟,等. 热塑性聚氨酯弹性体力学性能和流变性能的研究[J]. 塑料工业,2010,38(5):111-112.
Han Haijun, Ding Xuejia, Zhang Lijuan, et al. Research on the mechanical and rheological properties of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. China Plastics Industry,2010,38(5):111-112.
- [10] 邱运仁,欧阳伟. 温度对PVB/Pluronic F127/PEG200体系的动态流变学行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(8):19-22.
Qiu Yunren, Ou Yangwei. Effect of temperature on dynamic rheological behavior of poly(vinyl butyric) / Pluronic F127 / polyethylene glycol 200 system[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2010,26(8):19-22.
- [11] 蒋海,杨序平,杨文彬,等. HQEE扩链聚氨酯弹性体的形态结构及动态流变行为[J]. 含能材料,2012,20(3):319-323.
Jiang Hai, Yang Xuping, Yang Wenbin, et al. Morphology and dynamic rheological behaviors of thermoplastic polyurethane based on HQEE as extender[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2012,20(3):319-323.
- [12] 沈慧芳,彭文奇,宁蕾,等. 聚氨酯结晶性的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2010,19(7):59-63.
Shen Huifang, Peng Wenqi, Ning Lei, et al. Research progress of crystallization in polyurethane[J]. China Adhesives,2010,19(7):59-63.
- [13] Silvia DAS Ramoa, Guilherme MO Barra, Ricardo VB Oliveira, et al. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane / carbon nanotube composites[J]. Polymer International,2013,62(10):1477-1484.
- [14] Chen Xiaoxia, Zhang Yu, Zhang Pingping, et al. Thermoplastic starch modified with polyurethane microparticles:Effects of hydrophilicity of polyurethane prepolymer[J]. Starch,2012,64(4):255-262.
- [15] 陈晓东. 高性能浇注型聚氨酯弹性体性能与结构形态相关关系的研究[D]. 广州:华南理工大学,2010:56-57.
Chen Xiaodong. Research on the relationship between properties and structure of high performance castable polyurethane elastomer for dynamic loading application[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2010:56-57.

拜耳PC成果亮相医疗设备展

9月25日,全球领先的聚合物解决方案供应商拜耳材料科技携其创新成果聚碳酸酯(PC)医用材料和产品亮相2014年中国国际医疗设备设计与技术展览会。采用PC制成的医疗设备主要有新一代自动体外除颤器、自动注射器、透析器、便携式计量器、便携式氧气浓缩器等,此外还有具有耐化学性、抗医源性感染等医用材料,各种等级的PC材料及其共混物应用受到中国医疗设备OEM厂商的广泛关注。

据介绍,这些创新材料耐高温、耐辐射,能经受高温蒸汽

和 γ 射线消毒,具有良好的生物相容性、颜色稳定性和抗冲击等优异性能,是生产医疗设备的重要原材料。拜耳还推出一系列高效的本地化解决方案,帮助医疗设备生产商提高生产效率,推动设计创新,加快对本地市场需求的回应速度。

拜耳材料科技PC消费品及医疗材料全球工业营销业务副总裁表示,拜耳除在中国和泰国建立本土化生产基地外,还在上海设立了聚合物科研开发中心,鼎力支持医疗设备生产商,保证产品品质优良,助力行业应用发展,满足特殊需求。
(中国聚合物网)