

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.006

## 不同软段结构对 PUR-T 性能影响研究<sup>\*</sup>

张敏<sup>1</sup>, 路润峰<sup>1</sup>, 王昊<sup>1</sup>, 顾利民<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 中国石油规划总院, 北京 100083)

**摘要:** 采用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯为硬段, 聚 $\epsilon$ -己内酯、聚四氢呋喃醚二醇、聚乙二醇为软段, 1,4-丁二醇为扩链剂合成了不同软段结构的热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T), 并用傅立叶变换红外光谱仪对其结构进行了表征, 讨论了不同软段结构、不同软段分子量、不同软段浓度等因素对 PUR-T 力学性能和热性能的影响。结果表明, 合成的 PUR-T 即为本研究的目标产物; PUR-T 软段分子量越小其力学性能越优异, 但对其热稳定性影响不大; 软段结构对 PUR-T 的性能影响显著, 其中聚酯型 PUR-T 的力学性能优于聚醚型 PUR-T, 但热稳定性较聚醚型 PUR-T 差; 随着软段浓度的增加, PUR-T 的拉伸强度和撕裂强度都呈先提高后降低的趋势, 当软段浓度为 60% 时达到最高, PUR-T 的热稳定性随软段浓度的增加而升高。

**关键词:** 热塑性聚氨酯弹性体; 软段结构; 软段浓度; 力学性能; 耐热性

**中图分类号:** TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0025-05

### Effects of Soft Segments with Different Structures on Properties of PUR-T

Zhang Min<sup>1</sup>, Lu Runfeng<sup>1</sup>, Wang Hao<sup>1</sup>, Gu Limin<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Light Industry and Chemical Auxiliary Chemistry and Technology, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. China Petroleum Planning & Engineering Institute, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Different structures of thermoplastic polyurethane elastomer(PUR-T) was synthesized with 4,4'-diphenyl methane diisocyanate as hard segment, poly( $\epsilon$ -caprolactone), polyethylene tetrahydrofuran ether glycol, polyethylene glycol as soft segments, 1,4-butanediol as chain extender. The structures were characterized by Fourier transform infrared spectrometer. The influences of soft segment structure, molecular weight and concentration on PUR-T mechanical properties and heat resistance were discussed. The results showed that the prepared PUR-T was the target product in this experiment. The lower the molecular weight of PUR-T soft segment, the more excellent the mechanical properties, but the effect on its thermal stability was little. The effect of soft segment structure on PUR-T performance was remarkable. The mechanical properties of polyester PUR-T type were better than those of polyether PUR-T type. While the thermal stability of polyether type PUR-T was better. With the increase of the concentration of soft segment, the tensile strength and tear strength increased first and then decreased, and they reached the highest point when soft segment concentration was 60%. The thermal stability of PUR-T increased with the increase of soft segment concentration.

**Keywords:** thermoplastic polyurethane elastomer; soft segment structure; soft segment concentration; mechanical property; thermal stability

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)由于其软段与硬段交替的嵌段结构, 因此兼具塑料与橡胶的性能<sup>[1-3]</sup>。PUR-T的软段与硬段之间存在着热力学不相容, 分别聚集成相对独立的微区, 从而形成微相分离结构, 这种独特的微相分离结构使其表现出优异的力学性能<sup>[4-6]</sup>, 但 PUR-T 的耐高温性较差, 应用范围受到了一定限制。

国内外对 PUR-T 的微相分离结构及其性能关系的研究很多, 李立民等<sup>[7]</sup>在原子力显微镜下观察并分析了 PUR-T 的微相分离结构, 王晓青等<sup>[8]</sup>对 PUR-T 的加工流变性能进行了研究, E. G. Bajsio

等<sup>[9]</sup>研究了 PUR-T 与聚丙烯共混物的微相分离结构对其力学性能的影响。但很少有人单独从软段的变化来探讨对 PUR-T 性能的影响, 即通过控制软段结构、组成、分子量、浓度等因素来研究 PUR-T 性能的变化。

笔者采用一步法, 以 4,4'-二苯基甲烷二异氰

<sup>\*</sup> 陕西科技大学科研启动基金项目 (BJ09-08), 陕西科技大学创新科研团队基金项目 (TD10-01)

联系人: 张敏, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事可生物降解高分子材料的合成和降解机理研究

收稿日期: 2014-02-12

酸酯(MDI)为硬段,与不同结构软段单体合成了PUR-T,讨论了软段结构、分子量、浓度等对PUR-T力学性能和热稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

MDI、分子量为2000的聚乙二醇(PEG-2000)、分子量为2000的聚四氢呋喃醚二醇(PTMG-2000)、分子量为1000的聚ε-己内酯(PCL-1000)、分子量为2000的聚ε-己内酯(PCL-2000):均为分析纯,德国巴斯夫公司;

1,4-丁二醇(BDO):分析纯,天津科密欧试剂有限公司。

### 1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:EQUNIX55型,德国Brucher公司;

热重(TG)分析仪:Q500型,美国TA仪器公司;

密炼机:MI-E型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

平板硫化机:XLB型,上海齐才液压机械有限公司;

冲片机:XJY-I型,承德市金建检测仪器有限公司;

万能试验机:XWWW-20系列,承德市金建检测仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) PUR-T的制备。

采用MDI作硬段,PCL-1000,PCL-2000,PTMG-2000,PEG-2000作软段,BDO作扩链剂。将原料称量好并干燥熔融后一步法反应<sup>[2]</sup>,然后在120℃烘箱中熟化5h,使其充分反应。不同软段结构的PUR-T分别记为PCL-1000-PUR-T,PCL-2000-PUR-T,PTMG-2000-PUR-T和PEG-2000-PUR-T。合成路线见图1~图3。

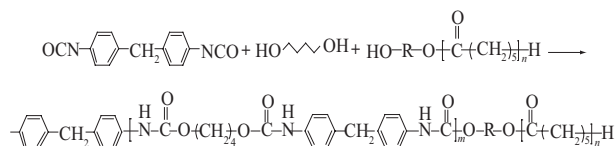


图1 PCL-1000-PUR-T和PCL-2000-PUR-T的合成路线

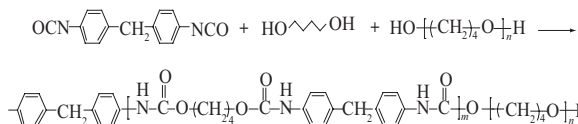


图2 PTMG-2000-PUR-T的合成路线

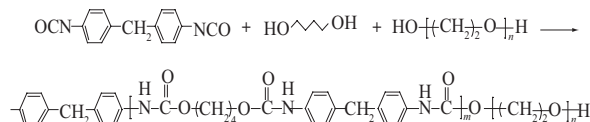


图3 PEG-2000-PUR-T的合成路线

#### (2) PUR-T膜的制备。

将平板硫化机升温至160℃,然后分别将制备的PCL-1000-PUR-T,PCL-2000-PUR-T,PTMG-2000-PUR-T放在平板硫化机上预热10min,热压10min,冷却。

### 1.4 表征与测试

结构表征:使用FTIR仪表征不同软段PUR-T的化学结构。

拉伸性能按GB/T 528-2009测试,4型哑铃样条,拉伸速率50mm/min,500N传感器。

热性能分析:将约5mg的PUR-T装入样品池中,通入高纯N<sub>2</sub>吹扫,从30℃开始,以10℃/min的升温速率升温至600℃,得到TG曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PUR-T的结构表征

图4为65%软段浓度的PCL-1000-PUR-T,PCL-2000-PUR-T,PTMG-2000-PUR-T和PEG-2000-PUR-T的FTIR谱图。其中3321cm<sup>-1</sup>和1527cm<sup>-1</sup>附近分别为—NH的伸缩振动和弯曲振动吸收峰;2850~2940cm<sup>-1</sup>间两个峰为甲基和亚甲基伸缩振动峰;1720cm<sup>-1</sup>附近为—C=O自由伸缩振动峰;1600,1465,1410cm<sup>-1</sup>处是苯环对位取代峰;1150~1230cm<sup>-1</sup>附近为O=C—O的不对称伸缩振动峰;1070~1090cm<sup>-1</sup>处为C—O—C的伸缩振动峰。PTMG-2000-PUR-T中—CH<sub>2</sub>—基团的对称伸缩振动峰在2794cm<sup>-1</sup>,羰基吸收峰的化学位移则由于软硬段结构中同时存在的3种羰基[—NH—(C=O)—O—PCL—、—NH—(C=O)—O—PTMG—、—NH—(C=O)—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—]破坏了原先分子间氢键的作用,基团的键力常数变大而向

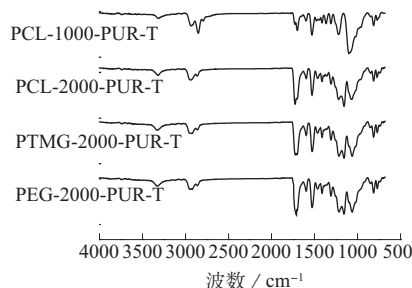


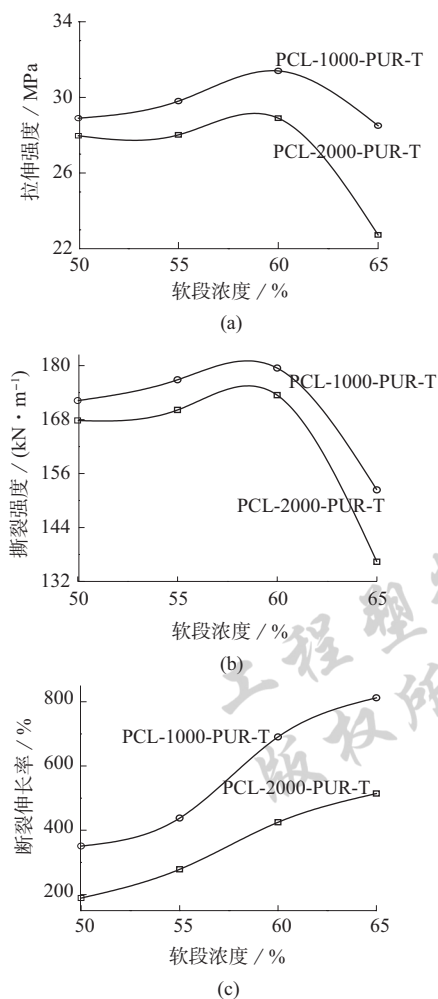
图4 不同PUR-T的FTIR谱图

高波数偏移。

## 2.2 不同 PUR-T 的力学性能比较

### (1) 相同软段不同分子量的 PUR-T。

图 5 示出不同软段浓度 PCL-1000-PUR-T 与 PCL-2000-PUR-T 的力学性能。



a—拉伸强度; b—撕裂强度; c—断裂伸长率

图 5 不同软段浓度 PCL-1000-PUR-T 与 PCL-2000-PUR-T 的力学性能

由图 5 可以看出,随着软段浓度的增加, PCL-1000-PUR-T 和 PCL-2000-PUR-T 的拉伸强度和撕裂强度都呈先升高后降低的趋势,且当软段浓度为 60% 时达到最大值;而断裂伸长率一直呈增大趋势。同时可以看出, PCL-1000-PUR-T 在各点的拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率都明显高于 PCL-2000-PUR-T。这可能是由于软段分子量的减少使得硬段中 MDI 比例增大即 PUR-T 中刚性苯的含量增加,微相分离程度增加,使得力学性能增强;另外分子量小的软段合成的 PUR-T 其柔顺链段较短,分子间的氢键作用增强,提高了其力学性能。

### (2) 不同软段相同分子量的 PUR-T。

表 1 示出软段分子量为 2000、软段浓度为 65% 时不同 PUR-T 的力学性能 (PEG-2000-PUR-T 材料质脆、易碎裂,无法测定力学性能)。

表 1 PCL-2000-PUR-T 与 PTMG-2000-PUR-T 的力学性能

| 项目                           | PCL-2000-PUR-T | PTMG-2000-PUR-T |
|------------------------------|----------------|-----------------|
| 拉伸强度 / MPa                   | 24.69          | 17.52           |
| 断裂伸长率 / %                    | 537.85         | 731.58          |
| 撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> ) | 148.13         | 105.09          |

由于 PTMG-2000-PUR-T 随软段浓度的增加,拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率的变化趋势与 PCL-2000-PUR-T 相同,所以实验选取软段浓度为 65% 时进行比较。由表 1 可以看出, PCL-2000-PUR-T 的拉伸强度和撕裂强度高于 PTMG-2000-PUR-T,而其断裂伸长率较 PTMG-2000-PUR-T 的低。这是由于酯键的极性高于醚键,同等条件下其软硬段的微相分离程度更高,而且软段上的极性基团也能部分地与硬段上的极性基团形成氢键,使硬段能更均匀地分布于软段中,起到弹性交联点的作用,表现在性能上就是更高的拉伸与撕裂强度;而醚键的旋转性好,聚醚软段具有更好的柔顺性,表现为聚醚型 PUR-T 具有更高的断裂伸长率。

## 2.3 不同 PUR-T 的热性能比较

### (1) 相同软段结构不同分子量的 PUR-T。

图 6 为 65% 软段浓度 PCL-1000-PUR-T 与 PCL-2000-PUR-T 的 TG 曲线。由图 6 可以看出,两条 TG 曲线轨迹很接近,且具有相同的终点,这说明 PUR-T 最终残余物为硬段部分。同时由图 6 可以看出, PCL-2000-PUR-T 的热稳定性优于 PCL-1000-PUR-T。这是由于随着软段分子量减小,其官能团增多,易发生热分解的化学键增多,使得初始分解温度降低,即热稳定性降低。综上可以得出相同软段浓度的同种 PUR-T,其热性能随软段分子量减小而降低。

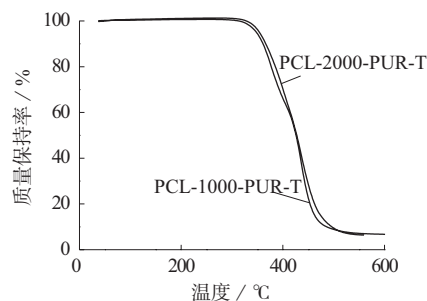


图 6 PCL-1000-PUR-T 与 PCL-2000-PUR-T 的 TG 曲线

### (2) 不同软段结构相同分子量的 PUR-T。

图7为65%软段浓度PCL-2000-PUR-T, PTMG-2000-PUR-T与PEG-2000-PUR-T的TG曲线。由图7可以看出,PEG-2000-PUR-T的耐热性较差,这可能是由于作为软段的PEG与刚性较强的MDI硬段相容性较好,软硬段之间的氢键作用使得硬段混杂于软段中,微相分离效果不明显,所以耐热性较差。而PTMG-2000-PUR-T与PCL-2000-PUR-T的耐热性较优异,其中PTMG-2000-PUR-T的耐热性要最优。这是由于PTMG-2000-PUR-T中醚键与4个长碳链的存在使得其软硬段的相容性较PCL-2000-PUR-T的差,即微相分离效果更明显,同时醚键的对称性较好,且内聚能较低,能够形成紧密堆积构型,破坏其构型需要的能量较高,因此耐热性较好。

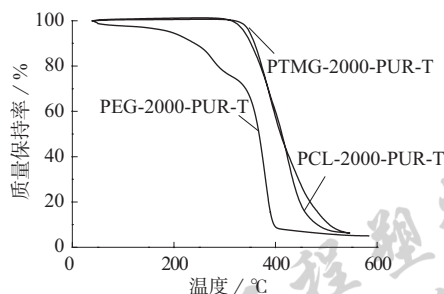


图7 PCL-2000-PUR-T, PTMG-2000-PUR-T与PEG-2000-PUR-T的TG曲线

### (3) 相同软段结构不同浓度的PUR-T。

合成了一系列不同软段浓度的PCL-1000-PUR-T, PCL-2000-PUR-T, PTMG-2000-PUR-T和PEG-2000-PUR-T,对其热性能进行了测试比较,由于各种PUR-T的热性能随软段浓度变化的趋势一致,在此只选择PEG-2000-PUR-T进行分析,如图8所示。

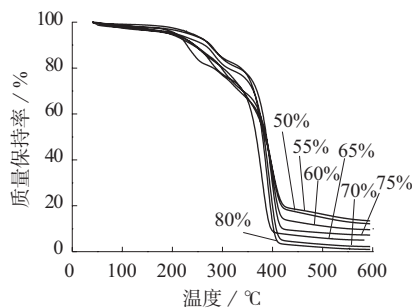


图8 不同软段浓度PEG-2000-PUR-T的TG曲线

由图8可以看出,随着PUR-T软段浓度的增加,PUR-T的初始分解温度逐渐升高,从软段浓度为50%时的230℃提高到软段浓度为80%时的

280℃。这是由于软段浓度越低,PUR-T的极性越高,微相分离程度越大,分子分布不均匀程度越高,导致前期分布较集中的软段易发生键的断裂,从而促进了其热分解,但随着软段浓度的升高,使得其极性降低,微相分离程度降低,分解温度升高,即得出PUR-T的热稳定性随软段浓度的增加而升高。

从图8还可以看出,PTMG-2000-PUR-T样品经历了2个热分解过程:第一阶段发生在200~300℃,为硬段中氨基甲酸酯的分解;第二阶段发生在300~400℃,为软段中低聚物二元醇的分解。

### 3 结论

(1) 以MDI为硬段,PCL,PTMG,PEG为软段,BDO为扩链剂,采用一步法成功合成了PCL-1000-PUR-T, PCL-2000-PUR-T, PTMG-2000-PUR-T和PEG-2000-PUR-T。

(2) PUR-T软段分子量对其力学性能影响显著,软段分子量越小的PUR-T力学性能越优异,但软段分子量对热稳定性的影响不大。

(3) 软段结构为聚酯型的PUR-T力学性能优于聚醚型PUR-T,但热稳定性较聚醚型PUR-T差。

(4) 随着PUR-T软段浓度的增加,其拉伸强度和撕裂强度都呈先提高后降低的趋势,且当软段浓度为60%时达到最高,而断裂伸长率呈上升趋势;PUR-T的热稳定性随软段浓度的增加而升高。

### 参考文献

- [1] 宋文生,张琳,郑英丽,等.MDI基热塑性聚酯型聚氨酯弹性体性能的研究[J].弹性体,2011,21(2):16-19.  
Song Wensheng, Zhang Lin, Zheng Yingli, et al. MDI based thermoplastic polyester polyurethane elastomer performance research[J]. Elastomer, 2011, 21 (2):16-19.
- [2] 张宝峰,张敏,葛正浩,等.热塑性聚氨酯弹性体的不同分子结构对热性能的影响[J].材料导报,2012,26(19):277-283.  
Zhang Baofeng, Zhang Min, Ge Zhenghao, et al. Different molecular structure on the thermal performance of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Materials Review, 2012, 26(19):277-283.
- [3] Mishra A K, Nando G B, Chattopadhyay S. Exploring preferential association of laponite and cloisite with soft and hard segments in PUR-T-clay nanocomposite prepared by solution mixing technique[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, 46(21):2341-2354.
- [4] Chung H, Washburn N R. Improved lignin polyurethane properties with lewis acid treatment[J]. Interfaces, 2012, 4(6):2840-2846.
- [5] Run Mingtao, Qi Ziyu, Yao Meng, et al. Phase morpho-

- logy and rheology behaviors of PTT / POE / OMMT nanocomposites[J]. Solid State Phenomena, 2011, 181-182:55-58.
- [6] Sun Tongchen, Dong Xia, Chen Fenghua, et al. Preferential distribution of clay layers in iPP / OMMT / PEOc ternary nanocomposites[J]. Polymer, 2012, 53(5):1 054-1 057.
- [7] 李立民,黄象安.应用原子力显微镜研究热塑性[J].东华大学学报,2004,30(2):9-13.
- Li Limin, Huang Xiangnan. Application of atomic force microscopy study of thermoplastic[J]. Journal of Donghua University, 2004, 30(2):9-13.
- [8] 王晓青,刘滨,李晓萌,等.热塑性聚氨酯弹性体黏合剂的加工流变性能研究[J].北京理工大学学报,2012(11):95-98.
- Wang Xiaoqing, Liu Bin, Li Xiaomeng, et al. The thermoplastic polyurethane elastomer binder processing rheological properties research[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2012(11):95-98.
- [9] Bajsio E G, Smit I, Lekovac M. Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene.I.Mechanical and phase behavior[J]. Journal of Appild Polymer Science, 2007, 104(6):3 980-3 985.

### 发光塑料让太阳能电池能效翻倍

据美国麻省理工学院《技术评论》杂志日前报道,传统的太阳能电池僵硬笨重且低效,成为其普及的“拦路虎”。现在,美国科学家仅使用一层纤薄的塑料将太阳光聚集在一块由砷化镓制成的太阳能电池上,就让太阳能电池的能效增加了一倍。这一方法不仅降低了太阳能电池的使用成本,得到的柔性太阳能电池也能在多个领域大显身手。

科学家们此前就已经证明,上述方法可用于单块太阳能电池上,但他们计划制造更大块的塑料薄片,其上点缀着多个微小的太阳能电池阵列。当太阳光照射在塑料薄片上时,会被薄片上一种专门捕获太阳光的染料吸收。由于这是一种发光染料,它会将吸收的光释放出来,但释放出的光大部分都被局限在塑料薄片内部,因此,这些太阳光会在塑料内部弹来弹去,直到抵达太阳能电池内部。鉴于这种染料只能吸收部分太阳光,为了提升能量产出,科学家们又在塑料薄片上添加了一种反光材料,其能将染料无法吸收的太阳光引入太阳能电池内。

该研究的领导者、伊利诺伊大学香槟分校材料科学和工程学以及化学教授约翰·罗杰斯说:“最新方法或者能让更小的太阳能电池板提供更多电,或者能通过减少所需光伏材料的数量,让太阳能电池板更便宜。目前,我们必须通过在表面完整地涂上活性太阳能电池才能获得同样的效率,与此相比,新方法的成本更低。”

该研究团队之前研制出了一种创新性的方法,可以制造出能适应不规则表面的柔性和可延展性太阳能电池,最新研究方法可与这一技术兼容。这两种方法结合在一起得到的低成本高能效的柔性太阳能电池有望找到新的用武之地。例如,可用于为士兵的盔甲提供电力;可弯曲的电池也能安装在小型无人机的机翼上,为机载电池充电以增加其飞行时间;这项技术甚至可用来给平板电脑和其它便携式电子设备充电。

新式染料塑料薄膜聚集太阳光的能力仅提高了10倍,而罗杰斯团队创办的 Semprius 公司则用另一种方法将聚集太阳光的能力提高了100倍。但后者需要非常庞大的集中

器以及一套追踪系统来让电池总是面朝太阳,这套系统或许能为电网提供低成本的太阳能发电,但对于太阳能头盔或手提电脑来说并不实用。相反,染料涂层塑料纤薄且轻质,能吸收不同角度来的太阳光,省却了追踪系统。(电池网)

### 西布尔公司亮相 2014 上海国际橡塑展览会

2014年4月23~26日在上海举办的第28届国际橡塑展览会上西布尔国际有限公司展出了其向我国及其它亚洲国家出口的聚合物产品。西布尔公司是一家一体化的气体加工和石化公司。按照石油伴生气的加工量,西布尔拥有和运营俄罗斯最大的气体加工业务,是俄罗斯石化行业的领导者。

在展会上,西布尔公司展示了一系列已供应给我国市场的聚丙烯(PP)均聚物的产品,如用于制造双向拉伸 PP(BOPP)膜、无纺布材料和用于注塑成型的各种牌号的产品。

牌号为 PP-H030-GP, PP-H080-GP 和 PP-H120-GP 的产品具有高流动性、最佳的稳定化配方和平衡的物理力学性能;牌号为 PP-H040-GP 和 PP-H060-GP 的产品具有中等流动性、最佳的稳定化配方和平衡的物理力学性能。这些牌号的产品可用于注塑成型和生产复合材料。牌号为 PP-H031-BF 的产品具有标准的分子量分布、中等的熔体流动速率、平衡的物理力学性能,被建议用于制造双向拉伸薄膜以及用于包装食品与服装的清洁包装和金属化聚合物包装。

西布尔公司向我国市场销售多种产品,聚合物销售占西布尔在该地区总销售额的45%以上。西布尔向我国出口的 PP 和低密度聚乙烯约占其聚合物总出口量的40%。新的托博尔斯克聚合物厂是自2013年以来世界最大的 PP 综合运营生产体之一,将使西布尔公司能为我国客户提供更多 PP 牌号的产品。

西布尔基础聚合物部部长兼主管经理谢尔盖·科梅尚说,西布尔的竞争优势在于原料的接近和易取,以及与与集团间的垂直整合,这使他们成为大量 PP 的可靠供应商,促使该公司立足于我国市场。(工程塑料应用一代芳)