

聚醚型聚氨酯弹性体的合成及其动态力学行为

谈娟娟 贾智源 盛德鲲 杨宇明

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 采用两步合成法, 以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和 1,4-丁二醇(BDO)为硬段, 相对分子质量分别为 1000、2000、4000 的聚氧化丙烯二元醇(PPG)为软段, 制备了一系列聚醚型聚氨酯(PUR)弹性体, 研究了预聚体异氰酸酯指数 R 及软段相对分子质量对 PUR 动态力学性能的影响。结果表明, 预聚体 R 值增大, 即 PUR 的硬段含量增加, 储能模量 G' 提高, 软段相的玻璃化转变温度(T_g)升高, 软硬相区的相容性增大; 软段相对分子质量增加, PUR 的 G' 下降, 软段相的 T_g 降低, 并出现硬段相的玻璃化转变, 软硬相区的相分离程度增大。

关键词 聚氨酯弹性体 动态力学性能 相容性 聚氧化丙烯二元醇

聚氨酯(PUR)弹性体是一类在分子链中含有较多氨基甲酸酯基团 $(-\text{NHCOO}-)$ 或脲基团 $(-\text{NHCONH}-)$ 的多嵌段合成高分子, 属于特种合成橡胶, 通常由大分子二元醇、多异氰酸酯和小分子扩链剂(多元醇或多元胺)反应合成。从分子结构看, PUR 分子结构复杂, 其大分子主链是由玻璃化转变温度(T_g)低于室温的软段和高于室温的硬段交替组成的, 其中多异氰酸酯和扩链剂构成硬段, 大分子二元醇构成软段。由于硬段的极性大, 相互间的引力大, 硬段和软段在热力学上不相容, 形成各自的微相区, 即产生微相分离^[1]。软段赋予 PUR 材料弹性、韧性及低温性能, 硬段则提供 PUR 材料的硬度、强度和模量。软段由聚醚多元醇构成的 PUR 具有独特的耐腐蚀、耐水解、抗挠曲和良好的粘结性, 研究聚醚型 PUR 弹性体的动态力学性能对合成这类特种高分子材料具有重要的指导意义。

动态力学性能的表征通常采用动态力学分析(DMA)仪进行。DMA 是在程序控温下, 测量物质在振动负荷下的动态模量和力学损耗与温度关系的一种技术。简单地说, 就是测量物质的动态粘弹性及其随温度的变化情况^[2]。它能灵敏地反映聚合物分子运动的特性, 并可表征高聚物结构与性能之间的关系。PUR 弹性体的结构复杂, DMA 是研究其分子运动的最有效和应用最广的手段之一^[3-10], 它能清晰地反映出 PUR 内部结构的微相分离程度、阻尼性能等^[11-14]。笔者对聚醚型 PUR 的动态力学行为进行分析, 研究了分子结构参数对 PUR 动态力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚氧化丙烯二元醇(PPG): 相对分子质量分别

为 1000、2000、4000, 北京百灵威化学技术有限公司;

1,4-丁二醇(BDO): 化学纯, 经减压蒸馏使用, 天津市化学试剂一厂;

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI): 纯度 98%, 美国 Sigma-Aldrich 公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL): 分析纯, 北京化工厂;

甲苯: 分析纯, 先用 CaH_2 干燥数天, 再以二苯甲酮为指示剂用钠回流后蒸馏提纯, 北京化工厂;

二正丁胺: 化学纯, 经减压蒸馏使用, 北京双环化学试剂厂;

异丙醇、正己烷: 分析纯, 北京化工厂。

1.2 主要仪器、设备

压机: 自制;

DMA 仪: DMA/SDTA861[°] 型, 瑞士 Mettler 公司。

1.3 聚醚型 PUR 弹性体的合成

(1) PUR 预聚物的合成

在干燥的三口瓶中按配方量准确加入 MDI 和 PPG, 注入甲苯搅拌均匀后, 加入 DBTDL, 升温至 60~65℃反应 1 h, 用二正丁胺法测定预聚物中 NCO 基团的含量。

(2) 扩链

计算出所需 BDO 的量, 加入到反应瓶中, 搅拌均匀后, 升温至 60~65℃继续反应 3 h。产物用正己烷沉淀后, 在 50℃真空干燥 1 周。

(3) 压片成膜

将充分干燥的产物在自制压机上于 155℃压片成膜, 膜厚为 1 mm。

1.4 性能测试

DMA 测试: 采用剪切模式, 测试频率为 1 Hz, 升温速率为 3 °C/min, 温度范围为 -100 ~120 °C。

2 结果与讨论

2.1 预聚体中异氰酸酯指数 R 对 PUR 动态力学性能的影响

异氰酸酯指数 R 是指配料时多异氰酸酯当量粒子的物质的量与多元醇当量粒子的物质的量之比, 或是 NCO 基团与 OH 基团的物质的量之比, 即^[1]:

$$R = \frac{n_{\text{NCO}}}{n_{\text{OH}}} \quad (1)$$

为考察预聚体中异氰酸酯指数 R 对 PUR 性能的影响规律, 以软段为 PPG(1000) 的试样为例, 选择了 3:1、2.5:1、2:1 等 3 个 R 值为研究对象。图 1 是 3 个 PUR 试样的动态力学温度谱图。

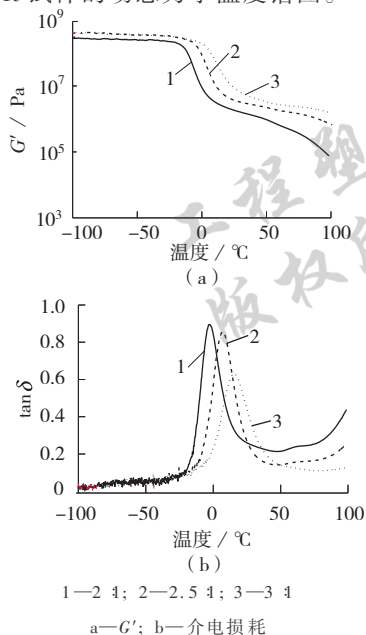


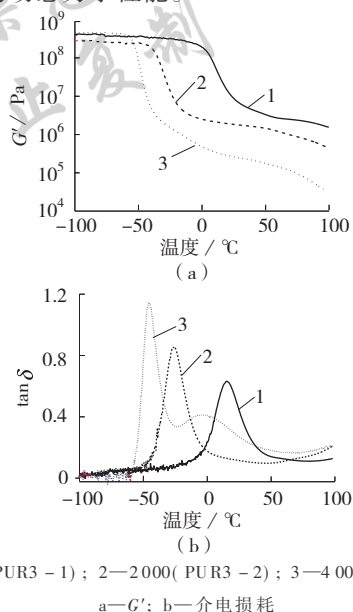
图 1 预聚体 R 值不同的 PUR 的动态力学性能

由图 1 可知, 不同 R 值的试样都只有一个玻璃化转变峰。当温度低于 T_g 时, PUR 处于玻璃态, 储能模量 G' 达到 10^8 Pa 以上, 并基本保持不变。当温度超过 T_g 以后, PUR 由玻璃态进入高弹态, G' 迅速下降两个数量级, 降至 10^6 Pa, 表明 PUR 中的链段活动能力显著提高。当温度高于 100 °C 后, PUR 进入粘流态, G' 又进一步显著下降。随着 R 值的增加, PUR 的这一玻璃化转变向高温移动, 高弹态的 G' 增加, 这是由硬段含量随 R 值的增加而升高导致的。3 个 R 值的 PUR 都只有一个玻璃化转变, 对应软段

相的玻璃化转变, 并随着 R 值增加向高温移动, 且 $\tan \delta$ 峰加宽, 峰值下降。这是因为在嵌段 PUR 中, 随 R 值增加, NCO 基团含量增加, 多余的 NCO 易与线性大分子主链上的氨基甲酸酯形成脲基甲酸酯交联键, 增大了硬段链间的距离, 妨碍了硬段相区的氢键缔合, 使硬段链间的聚集作用减弱, 所以 PUR 的温度谱图上只出现一个软段相的玻璃化转变峰。在硬段相区氢键缔合减少的同时, 硬段相区与软段相区间的氢键缔合增多, 导致硬段相与软段相的相容性增加, 因此软相区的 $\tan \delta$ 峰变宽且向高温方向移动。

2.2 预聚体中 R 值恒定时软段相对分子质量对 PUR 动态力学性能的影响

图 2 示出预聚体中异氰酸酯指数 R 为 3:1 时, 软段 PPG 的相对分子质量分别为 1000、2000、4000 的 PUR 的动态力学性能。



1—1000 (PUR3-1); 2—2000 (PUR3-2); 3—4000 (PUR3-4)
a— G' ; b—介电损耗

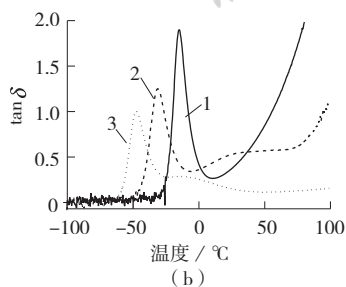
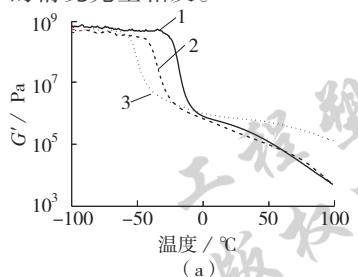
图 2 软段相对分子质量不同的 PUR 的动态力学性能

由图 2a 可知, 增加软段相对分子质量, G' 降低, 当 PPG 相对分子质量从 1000 提高到 4000 时, PUR 在高弹态的 G' 下降了约 1 个数量级; 同时 PUR 从玻璃态向高弹态转变的温区向低温移动, 说明 PUR 分子链段的运动更易激发。由图 2b 可知, 随软段相对分子质量的增加, 软段相的 T_g 下降, 对应的 $\tan \delta$ 峰值升高, 而且 PUR3-4 出现了硬段相的玻璃化转变。这是因为当预聚体中的 MDI 和 PPG 摩尔比恒定时, 软段相对分子质量增加, 则相对 OH 基团含量减少, 那么对应的 NCO 基团含量减少, 即硬段含量减少, 从而 G' 下降, 同时硬段中的 $-\text{NH}-$ 与软段中

的一O—形成的氢键数下降, 氢键作用相对减弱, 硬段溶于软段相区的相对含量减少, 软段相区的纯度上升, 两相的分离程度增大, 因而软段相的 T_g 下降, $\tan \delta$ 峰值升高, 并在 PUR3-4 中同时存在软硬相区的玻璃化转变。

2.3 硬段含量固定时软段相对分子质量对 PUR 动态力学性能的影响

图3是当PUR中硬段质量分数为22%时, 软段相对分子质量分别为1000、2000、4000的3个PUR试样的动态力学温度谱图。因硬段含量相同, 所以图3a显示PUR1、PUR2在高弹态的 G' 基本相等, 而PUR4在高弹态的 G' 略高, 并且软段相的玻璃化转变温区随软段相对分子质量的增加向低温移动。图3b表明, PUR2和PUR4中都出现了硬段相的玻璃化转变; 随软段相对分子质量的增加, 软相区的 T_g 下降, 并且对应的 $\tan \delta$ 峰变宽, 峰高下降, 峰形变化与图2b中的情况完全相反。



1—1000 (PUR1); 2—2000 (PUR2); 3—4000 (PUR4)

a— G' ; b—介电损耗

图3 软段相对分子质量不同的PUR的动态力学性能

选择硬段质量分数为22%, 是因为PUR2的预聚体 R 值恰为2:1, 那么PUR1和PUR4的预聚体 R 值分别低于和高于2:1。当 R 值高于2:1时, PUR分子链中存在化学交联, 即PUR4试样中存在部分化学交联, 因此其高弹态的 G' 比其它两个试样略

高。随着软段相对分子质量的增加, 软相区的链段更易缠结, 这可能是软相 $\tan \delta$ 峰加宽, 峰高下降的原因; 同时硬相区容于软相区的相对含量减少, PUR2和PUR4中能出现硬段相的玻璃化转变。

3 结论

(1) 随 R 值的增加, PUR的 G' 升高, 软段相的 T_g 升高。

(2) 当 R 值固定或是硬段含量固定时, 随软段相对分子质量的增加, PUR在高弹态的 G' 基本呈下降趋势, 软段相的玻璃化转变移向低温, 软硬相区的相容性下降, 微相分离程度增大, 当增大到一定程度时, 出现硬段相的玻璃化转变。

参考文献

- [1] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 高家武, 周福珍, 刘士昕, 等. 高分子材料的热分析[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [3] 李英杰, 杨惠昌, 朱琰, 等. 聚氨酯热塑弹性体的热性能及动态力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 1986(1): 39-44.
- [4] 王源升, 张宝真, 姚树人. 嵌段聚氨酯弹性体的动态力学性能研究[J]. 海军工程学院学报, 1993(3): 35-38.
- [5] 朱金华, 姚树人. 聚氨酯弹性体结构与动态力学性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 16(5): 106-108.
- [6] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体的动态力学性能的影响因素[J]. 聚氨酯工业, 2004, 19(5): 1-5.
- [7] 鹿秀山, 郝广杰, 张邦华, 等. 脂肪族水性聚氨酯的动态力学行为研究[J]. 高分子学报, 2003(6): 821-825.
- [8] 田春蓉, 梁书恩, 王建华. 以聚酯多元醇为基的聚氨酯弹性体的动态力学性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(6): 39-46.
- [9] Ferguson J, Ahmad N. Chemical-structure and physical-properties in polyester based segmented polyurethanes: 1. dynamic mechanical-properties[J]. European Polymer Journal, 1977, 13(11): 859-864.
- [10] Hartmann B, Duffy J V, Lee G F, et al. Thermal and dynamical mechanical properties of polyurethaneureas[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35(7): 1829-1852.
- [11] 黄微波, 战凤昌. 聚氨酯阻尼材料动态力学性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1992(4): 42-44.
- [12] 秦东奇, 王静媛, 于晓强, 等. 聚氨酯/聚酯共混体系阻尼性能研究[J]. 吉林大学自然科学学报, 1998(2): 81-84.
- [13] 朱金华, 文庆珍, 姚树人. 聚氨酯弹性体的相区相容性和阻尼性能研究[J]. 应用化学, 2001, 18(5): 416-418.
- [14] 文庆珍, 朱金华, 姚树人. 硬段结构对聚氨酯弹性体相容性及阻尼性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 117-120.

SYNTHESIS AND DYNAMIC MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYETHER-BASED POLYURETHANE ELASTOMERS

Tan Juanjuan, Jia Zhiyuan, Sheng Dekun, Yang Yuming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT A series of polyether-based polyurethane (PUR) elastomers were prepared from 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BDO) as hard segments and polypropylene oxideglycol (PPG) with different relative molecular mass (1 000, 2 000, 4 000) as soft segments by two-step process. The effects of the isocyanate index R of the prepolymer and the relative molecular mass of soft segment on the dynamic mechanical properties of PUR were studied. The results indicated that with the increase of R , the content of hard segments raised, which resulted in notable increases in storage modulus G' , glass transition temperature (T_g) of soft segments and compatibility between soft and hard phase domain; while the increase of relative molecular mass of soft segments led to decrease in G' and T_g of soft segments. In the meantime, the appearance of T_g of hard segments implied high level microphase separation.

KEYWORDS polyurethane elastomer, dynamic mechanical property, compatibility, polypropylene oxideglycol

我国 PPC 材料研究创 7 项世界第一

中国科学院长春应用化学研究所近日传来喜讯,该所历时 8 年研究并与合作企业,突破了二氧化碳可降解塑料 (PPC) 研究中的系列技术关键,并创下该研究领域 7 项世界第一。这 7 项研究成果分别为:在内蒙古建成世界首条、也是规模最大的 3000 t/a 的 PPC 生产线;首次将世界上将二氧化碳聚合物的玻璃化转变温度提高到 $-10 \sim -120^\circ\text{C}$,使用温度提高到 70°C ,大幅拓展了 PPC 的应用范围;率先开发出数均分子量超过 15 万、重均分子量超过 100 万、二氧化碳含量超过 42% (质量比) 的二氧化碳共聚物;首次生产出具有可完全生物降解性能的高阻隔薄膜材料,该薄膜可大规模用于食品包装材料;在国际上率先突破二氧化碳共聚物连续吹制成膜的加工瓶颈,开发出具有我国自主知识产权的大面积、连续薄膜制备技术;成功开发出 PPC 医用敷料,建立了该敷料的企业标准;获得了世界首个二氧化碳共聚物医用一次性可降解材料的生产许可证。

PPC 是以二氧化碳为主要原料,经过聚合反应合成的绿色高分子聚合材料,这种新型生物材料既可将二氧化碳变废为宝,又可完全生物降解,是节省石油资源、实现可持续发展的重要绿色生物材料。

(中塑在线)

多功能棚膜母料加速国产化

随着上海三呈高分子材料科技有限公司自主开发的多功能棚膜专用母料被列入科技部科技型中小企业创新项目,标志着国家对多功能棚膜母料研发的支持力度加大,国产化速度正在加快。多功能棚膜专用母料技术依据高分子材料具有相容性和协同效应的特点,以承载和叠合方式,通过将几种高分子树脂多层共挤、单层制造,实现了棚膜的多功能性。用该母料生产的薄膜可明显增强力学性能和耐候性,延长寿命。

此外,该公司在母料中加入能分解氢过氧化物、捕捉树脂薄膜内部自由基的物质,强化了产品的抗氧化功能,延长了棚膜使用周期。通过采用光生态技术,在冬季或高纬度地区弱光照季节、南方阴雨天气条件下,多功能棚膜能将紫外光、绿黄光转化为植物光合作用所需的红橙光。采用长效的滴流和消雾系列技术,棚膜表面活性成分的流失速度得以减慢。在母料中加入超微细无机填料绢云母,经偶联处理后,这种多功能产品的寿命可比普通棚膜延长 3 ~ 5 倍。由于该

原料无毒,不产生污染,废旧棚膜能实现回收处理。

(中色网)

我国塑料行业正面临新一轮危机

在中国化工网主办的“2009 中国改性工程塑料产业论坛”上,中国工程塑料协会秘书长郑恺指出,虽然行业终端需求日益回暖,但中国塑料行业正面临新一轮的危机。明年开始,中东石化产品将会大量进入中国,行业将迎来海外的严峻挑战。据协会统计的数据显示,去年下半年至今年上半年,尽管受到金融危机的影响,但中国塑料加工对原料的实际需求量同比 2007 年还是有 20% 的增长。与此形成鲜明对比的是,中国塑料原材料(包括通用塑料、工程塑料)生产企业同期的实际产量同比 2007 年却有 20% 的回落。此消彼长,中国的塑料市场的增量份额实际都被进口货消化了。尤其是今年上半年,塑料原料进口量骤增。以 PE 为例,今年上半年的进口量 500 余万吨,接近去年全年的进口量。

“塑料进口量的增加原因很多,海外的倾销是主要原因之一。”中国化工网资讯中心总编刘心田透露,海外企业往往以低于国内市场价格 15% ~ 20% 的价格进行倾销,破坏了国内市场的平衡和健康发展,对国内生产企业伤害甚尤。

郑恺则表示,国外塑料生产企业规模大,且单位加工成本对比国内生产企业有优势,加之先进的管理和市场服务,因此在市场竞争中领先国内一筹。中国塑料行业,正面临来自海外的严峻挑战。据他透露,明年开始,中东的石化产品将会大量进入中国。中东乙烯成本最低可达 100 美元/t,采用石脑油路线美国乙烯生产成本为 300 美元/t,亚太地区为 320 ~ 340 美元,日本则为 480 ~ 500 美元,而我国石脑油裂解装置生产乙烯的平均成本高达 530 美元,比中东地区高出 4 倍多。同时,由于中东地区自身对石化产品的需求较少,其 70% ~ 80% 产品要靠外销。甲醇、乙二醇、聚乙烯、聚丙烯和苯乙烯等主要石化产品基本都需要出口。这将给全球石化工业带来新的市场分配和调整,并对我国产生巨大影响。特别是对国内聚烯烃产业会造成极大的冲击。

“一方面我们要团结起来共同进行相关产品的反倾销工作,保护国内市场的有序健康;另一方面,业内也应重视中国塑料产业结构合理性,优化产业结构,引导国内企业延伸产业链,开发高附加值的工程塑料产品,以此提高中国塑料企业的国际竞争力。”郑恺说。

(中证网)