

# 用双螺杆挤出机进行熔体扩链的 PUR-T 结构与性能研究

曾晓知 杜秉公 韩克清 余木火

(东华大学材料学院,上海 200051)

**摘要** 以预聚物为扩链剂,用双螺杆挤出机在熔融状态下对热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)进行熔体扩链,用热重分析仪、动态热机械仪、差示扫描量热仪和扫描电镜研究了扩链后 PUR-T 的形态结构、拉伸性能、回弹性、热降解稳定性、热转变和动态力学性能。结果表明,用双螺杆挤出机进行熔体扩链是可行的,而且扩链后的 PUR-T 性能较扩链前优异。

**关键词** 热塑性聚氨酯弹性体 双螺杆挤出机 熔体扩链 结构 性能

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)是一种由软段和硬段交替组成的具有优良物理力学性能的线型多嵌段聚合物,几乎能用任何一种常规塑料成型工艺进行加工,在国民经济的各个领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。PUR-T 的结构和性能关系已有深入系统的研究<sup>[2,3]</sup>,但大量的研究集中在以小分子二元醇为扩链剂,或以二胺作扩链剂合成含脲结构的热塑性聚氨酯来提高其耐热性能<sup>[4,5]</sup>。最近也有报道在熔纺氨纶中添加一定比例的预聚物来扩链<sup>[6]</sup>,但对只用预聚物作扩链剂来合成聚氨酯的报道很少。同时,无论是浇铸型聚氨酯还是 PUR-T 的合成,如果希望得到结构比较规整的产品,大多采用预聚物法(二步法)<sup>[7]</sup>。如果扩链反应在很高的温度下进行,则对扩链剂也有较高的要求。笔者在研究预聚物作 PUR-T 扩链剂的基础上,采用二步法,利用双螺杆挤出机对 PUR-T 进行熔体扩链,并对所合成的 PUR-T 的热性能进行了研究,旨在合成一种适合高温下加工成型的性能优良的 PUR-T。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PUR-T 切片:美国 Goodrich 公司;

预聚物: A (聚醚型)和 B (聚酯型),端基(—NCO)含量都为 3% 左右,自制。

### 1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: Haake - RC90 型,德国 Haake 公司;

平板硫化机: XLB - D350 × 350 × 2 型,上海第一橡胶机械厂;

电子万能试验机: WDW 型,上海龙华测试仪器厂;

热重分析仪(TGA): PE - TGA7 型,美国 Perkin - Elmer 公司;

动态热机械仪(DMA): PE - DMA 7e 型,美国 Perkin - Elmer 公司;

差示扫描量热仪(DSC): DSC 822e 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM - 5600LV 型,日本电子株式会社。

### 1.3 双螺杆挤出机熔体扩链反应

将事先合成的预聚物 A、B 分别与 PUR-T 切片按一定的比例在双螺杆中反应,螺杆四区的温度分别为 180、185、185、175℃,螺杆转速为 40 r/min,熔体挤出后水浴冷却并切粒,制成 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>试样和 4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>试样。同时以 PUR-T 切片制备 0<sup>#</sup>试样。

### 1.4 性能测试

#### (1) 常温不可回复弹性形变

将双螺杆挤出机熔体扩链反应后的各种样品在平板硫化机上加温,压成 0.2 mm 厚的薄膜,再裁成 3 mm 宽的试样。测定试样在伸长 100% 状态保持 15 min、回弹放松 2 min 后的长度,计算试样的不可回复弹性形变:

$$\text{不可回复弹性形变} = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $L_0$ ——试样两标距间的初始长度;

$L_1$ ——试样拉伸至 100% 后两标距间的长度;

$L_2$ ——恢复弹性后试样两标距间的长度。

#### (2) 干热、湿热 100% 不可回复弹性形变

将制成的薄膜试样于定伸长 100% 状态下分别置于 130℃ 的烘箱和 100℃ 沸水中 15 min,取出自然冷却至室温后测定其长度。不可回复弹性形变计算公式同上。

#### (3) 拉伸性能

拉伸性能按 GB/T 1447-1983 进行测试。

(4) 热失重

起始温度 50℃, 升温速度 20℃/min, N<sub>2</sub> 流量 20 mL/min, 升温至 600℃左右, 测量试样的热失重率。

(5) 动态力学性能

从 25℃起以 5℃/min 的速度升温, 频率 1 Hz, 用动态热机械仪分析。

(6) 差示扫描量热分析

先将试样从 25℃以 20℃/min 的速度升温至 200℃, 用液氮以 100℃/min 的速度迅速降温至 -50℃, 然后再以 10℃/min 的速度升温至 240℃左右, 用差示扫描量热仪分析。

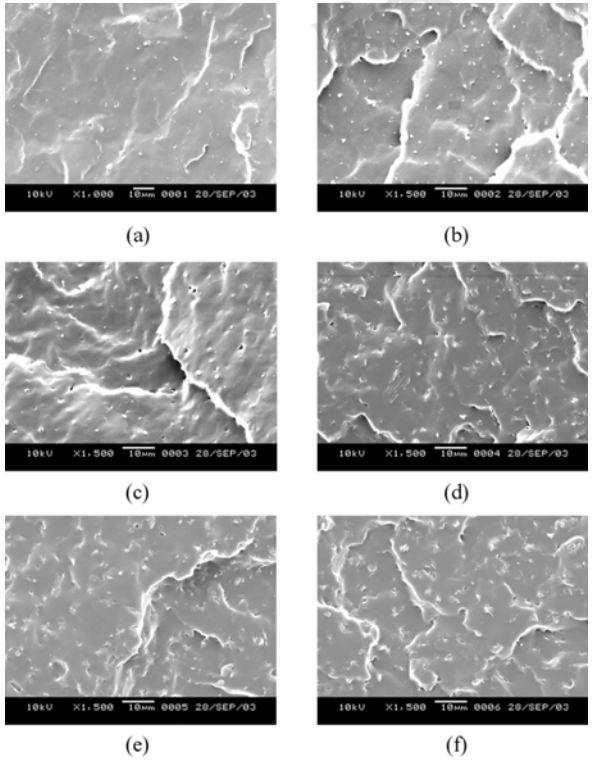
(7) 形态结构观察

将试样在液氮中折断, 断口喷金, 观察断面结构。

2 结果与讨论

2.1 熔体扩链 PUR-T 的形态结构分析

图 1 为用双螺杆挤出机进行熔体扩链后的 PUR-T 断面 SEM 照片。由图 1 可以看出, 试样从 1<sup>#</sup>到 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>到 6<sup>#</sup>, 在断口处的白色点状物是逐渐增加的, 这与反应之前的配料比是一致的, 即 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>是同一系列、扩链剂 A 含量递增的熔体扩链 PUR-T,



a-1<sup>#</sup>; b-2<sup>#</sup>; c-3<sup>#</sup>; d-4<sup>#</sup>; e-5<sup>#</sup>; f-6<sup>#</sup>

图 1 熔体扩链 PUR-T 断面的 SEM 照片

4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>也是同一系列、扩链剂 B 含量递增的熔体扩链 PUR-T。试样中那些近于随机分布的白色物形状并不规整, 陷入基体的深浅也不一致, 有镶嵌、撕裂、突起等各种形状, 且与基体结合紧密, 说明这些白点并不同于一般情况下所合成的聚氨酯电镜照片所显示的两相分离中的硬段。根据笔者对预聚物的研究, 所选用的预聚物在 190℃下短时间内不会发生凝胶化反应, 因此可以确定反应前扩链剂并没有发生凝胶化反应。所以可以认为, 这些形状不规则的白色物质应该是反应挤出后, 未完全与切片反应的端基(—NCO)在冷却过程中与冷却水反应所生成的凝胶。从以上电镜照片也可以说明, 预聚物与纯软段之间是发生了期望中的扩链反应。

2.2 熔体扩链 PUR-T 的不可回复弹性形变

不可回复弹性形变是指试样在形变应力解除、恢复原状后, 所发生的形变与未加形变应力时的偏离程度。试样的不可回复的部分是表征所得试样的力学性能的一个方面, 即不可回复的部分越小, 试样的力学性能也越好。

聚氨酯的回弹性主要受软段和硬段的微相分离的影响, 一般说来, 硬段的内聚能高, 结晶性强, 微相分离程度高, 回弹性好。从反应机理看, 热塑性聚氨酯的软段在常温下处于高弹态, 在应力作用下很容易发生形变。

表 1 为不同条件下熔体扩链前后 PUR-T 不可回复形变比较。由表 1 可见, 熔体扩链的 PUR-T 在常温下不可回复弹性形变都很小, 说明在常温下即使有外力负荷, 试样的力学性能仍然很优异。在 100℃的潮湿环境中, 试样的不可回复弹性形变已经很大, 也就是说, 该产品不适合在高温高湿环境下使用。同样在 130℃的环境中, 试样的力学性能也很差, 这表明制品不适合在 130℃以上的环境中使用。

表 1 不同条件下熔体扩链前后 PUR-T 不可回复形变比较 %

| 项 目      | 试样编号           |                |                |                |                |                |                |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|          | 0 <sup>#</sup> | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 常温(25℃)  | 5              | 0.25           | 0.5            | 1              | 0.5            | 1              | 4              |
| 高温(130℃) | 80             | 60             | 63             | 75             | 65             | 70             | 73.5           |
| 湿热(100℃) | 85             | 50             | 57.5           | 63             | 75             | 80             | 80             |

2.3 熔体扩链 PUR-T 的拉伸性能

聚氨酯的拉伸性能是衡量其使用性能的最重要的指标, 除了取决于软段的极性、分子量、分子间力和结构规整性等因素之外, 硬段的结构对聚氨酯的拉伸性能也有很大影响。表 2 为熔体扩链 PUR-T 的拉伸性能。由表 2 可见, 熔体扩链后 PUR-T 使拉

伸强度有较大的提高,而且从 1<sup>#</sup>到 3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>到 6<sup>#</sup>,试样的拉伸强度提高的同时断裂伸长率都有所降低,这可能是因为随着扩链剂用量的增加,大分子链上的极性基团增多,极性变大,分子间作用力增大,硬段逐渐形成结晶或有结晶倾向的微区,导致拉伸应力的增大,而且分子链的柔顺性变差,所以硬段含量增加使拉伸强度提高的同时,断裂伸长率降低。

表 2 熔体扩链前后 PUR-T 的拉伸性能

| 项 目      | 试样编号           |                |                |                |                |                |                |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|          | 0 <sup>#</sup> | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 拉伸强度/MPa | 14.43          | 18.13          | 26.31          | 29.47          | 16.69          | 21.05          | 26.06          |
| 断裂伸长率/%  | 606.38         | 586.37         | 554.42         | 498.32         | 593.70         | 569.94         | 522.54         |

2.4 熔体扩链 PUR-T 的热稳定性能

PUR-T 的热稳定性直接决定了其使用性能,为此,采用 TGA 分析对试样的热稳定性进行了研究。图 2 为熔体扩链前后 PUR-T 的热失重曲线。由图 2 可见,以 0<sup>#</sup>为参照,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>在该参照线的上方,4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>都在参照线的下方,说明加预聚物 A 扩链后的制品耐高温降解性能比加预聚物 B 扩链的制品要好。

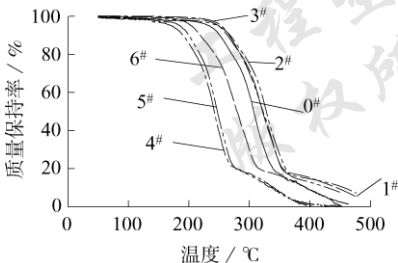


图 2 熔体扩链前后 PUR-T 的热失重曲线

表 3 为熔体扩链前后 PUR-T 的 TGA 数据。由表 3 可见,失重率 5% 时的温度随着扩链剂用量的增加而提高,失重率 50% 时的温度则随着扩链剂用量的增加而略有降低。产生这一结果的原因是,当扩链剂用量提高时,反应体系中初期固化反应速度快和交联网络的迅速生成,导致处于伯仲位的高活性基团运动受阻,还没有反应完全的处于端基位置的一NCO 基团只好就近与网络中邻近的胺基或氨基甲酸酯基反应,形成了过多的缩二脲基或脲基甲酸酯基,这两基团的热降解性能前人已经研究并得出了结果。用预聚物 B 扩链后的 PUR-T 失重 50% 时的温度比采用预聚物 A 扩链 PUR-T 的降解温度低了 10℃左右,这可能与合成扩链剂时所用的低聚物多元醇不同有关。所有试样达到最大降解速度时的温度都相差不大,这可能意味着这些试样不论其硬段类型、含量大小都与最大降解速度的出现无关,

即这一温度的出现只决定于试样中所选用的纯软段。

表 3 熔体扩链 PUR-T 的 TGA 数据

| 项 目       | 试样编号           |                |                |                |                |                |                |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|           | 0 <sup>#</sup> | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 不同失重率时温度  | 5%             | 253.4          | 264.6          | 273            | 274.7          | 232.6          | 245.7          |
|           | 50%            | 324.4          | 346.8          | 340            | 339.9          | 332.2          | 325.2          |
| 最大降解速度时温度 | 444.2          | 460.1          | 452.1          | 445.2          | 458.1          | 450.1          | 442.2          |

2.5 熔体扩链 PUR-T 的热转变温度

PUR-T 的优异性能得益于其特殊的两相超分子结构。这种相分离的结构特点首先反映在热转变上,由于其两相基本保持着各自的聚集态结构,因此常常显示出各自的玻璃化转变温度或熔点。而 DSC 分析则可以直接捕获热转变的信息,从而展示 PUR-T 两相分离的结构特征。

(1) DSC 分析

根据 Schneider 等<sup>[8]</sup>的研究,一个比较完整的 PUR-T DSC 曲线应依次出现以下几个转变:①软段相的玻璃化转变温度  $T_g$  (-50℃左右);②软硬段间氢键解离吸热宽峰(70℃左右);③硬段相玻璃化转变温度  $T_g$  (110℃左右);④硬段间氢键解离吸热宽峰(160℃左右);⑤硬段结晶熔化吸热尖峰(200℃左右)。

图 3 是熔体扩链前后 PUR-T 消除热历史后的升温 DSC 曲线,表 4 是 DSC 曲线数据分析。从图 3 可见,在 0℃以下,7 种试样都没有明显的转变峰。

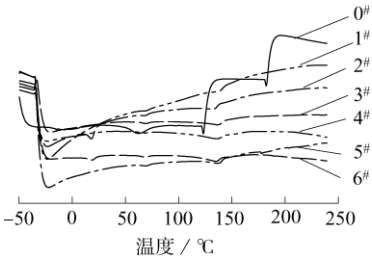


图 3 熔体扩链前后 PUR-T 的 DSC 曲线

Robert 等<sup>[9]</sup>在研究退火处理对 PUR-T 的影响时发现,在较高温度下退火处理时,氢键峰可能消失,并与硬段结晶熔化吸热峰重合。由图 3 可见,在用双螺杆挤出机进行熔体扩链后,DSC 曲线上都出现了明显的氢键解离峰,而且由表 4 可见,在 133 ~ 138.3℃出现了较明显的硬段结晶熔化尖峰,这表明,无论采用结构上具有高度不对称性的聚酯型预聚物,还是采用结构上具有对称性的聚酯型预聚物进行熔体扩链,强烈的分子间氢键作用仍使所得到

的 PUR-T 具有一定的结晶倾向。110℃ 左右的转变代表了无定形硬段的玻璃化转变温度。

表 4 熔体扩链后 PUR-T 的 DSC 曲线数据分析

| 项 目                    |    | 试样编号           |                |                |                |                |                |                |
|------------------------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                        |    | 0 <sup>#</sup> | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| $T_g / ^\circ\text{C}$ |    | 59.7           | 无              | 21.5           | 21.4           | 无              | 无              | 无              |
| 吸热峰 / $^\circ\text{C}$ | 软段 | 无              | 69.6           | 69.6           | 69.3           | 69.6           | 69.6           | 69.3           |
|                        | 硬段 | 135.6          | 134.9          | 134.9          | 133            | 137.2          | 137.2          | 138.3          |

由表 4 还可以看出,除了 0<sup>#</sup> 试样之外,用双螺杆挤出机进行熔体扩链的 6 种 PUR-T 试样都出现了软硬段间氢键解离吸热宽峰,即在 69.3℃ 和 69.6℃ 时的吸热峰,说明在用双螺杆挤出机对 PUR-T 进行熔体扩链后,所得到的制品形成了较为典型的软-硬段间的氢键结合。这表明熔体扩链后的试样软硬段相的相容性较好。2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 试样在 21℃ 附近所出现的玻璃化转变温度,应该是制品中软段的  $T_g$ 。

除此之外,上述结果还有力地支持了硬段相的存在。可见,在双螺杆挤出机中,预聚物作为扩链剂确实发生了与 PUR-T 的反应。

(2) DMA 分析

表 5 为熔体扩链 PUR-T 的 DMA 数据。

表 5 熔体扩链 PUR-T 的 DMA 数据

| 项 目                    |  | 试样编号           |                |                |                |                |                |       |
|------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
|                        |  | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |       |
| $\tan \delta$          |  | 0.304          | 0.165          | 0.181          | 0.184          | 0.18           | 0.273          | 0.196 |
| $T_g / ^\circ\text{C}$ |  | 79.6           | 27.6           | 63.6           | 27.2           | 72.2           | 79.1           | 62.1  |
|                        |  |                |                |                |                |                |                | 71.7  |

图 4 为 PUR-T 的 DMA 弹性模量曲线。由图 4 可见,PUR-T 的储能模量( $E'$ )在低温时的变化比较相近,且随着温度的上升, $E'$ 开始下降到大小比较接近的程度,这说明当温度升高使各个样品的软段与软段间、软段与硬段间、硬段与硬段间的氢键完全解离后,软硬段分子间对外力的阻力大小是相近的。而且,DMA 图上所出现的转变温度为 63 ~79℃,这

也基本上与 DSC 的结果比较相近,即 DSC 所显示的软硬段间的氢键解离温度在 70℃ 左右,2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 试样的玻璃化转变温度在 21℃ 左右,出现偏差可能是因为测试方法、测试仪器等方面的因素。

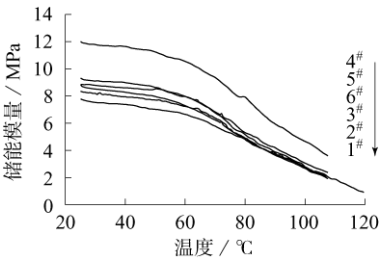


图 4 熔体扩链 PUR-T 的 DMA

3 结论

用双螺杆挤出机进行熔体扩链后的 PUR-T 在拉伸性能、回弹性、热降解稳定性、软硬段相容性等方面比扩链前都有了很大的改善。

参考文献

1 贾林才. 聚氨酯弹性体耐热性能的改善. 黎明化工, 1994(6): 32  
2 Clough S B, Scheider N S. Preparation and properties of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with different soft segments. J Macromol Sci Phys, 1968, 2( 1): 533  
3 Seymour R W, Cooper S L. Thermal analysis of polyurethane block polymers. Macromolecules, 1973, 6( 1): 48  
4 Slagel E C. Extrudable thermoplastic elastomeric urea-extended polyurethane. US 6258917. 1998-09-21  
5 胡定一, 韩克清, 滕翠青, 等. 含脲结构的热塑性聚氨酯的制备. 工程塑料应用, 2003, 31( 3): 14  
6 郭大生, 王文科. 熔纺聚氨酯纤维. 北京: 中国纺织出版社, 2003.  
7 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
8 Illinger J L, Schneider N S. Low temperature dynamic mechanical properties of polyurethane-polyether block copolymers. Polym Eng Sci, 1972, 12( 1): 25  
9 Robert W S, Cooper S L. Thermal analysis of polyurethane block polymers. Macromolecules, 1973, 6( 1): 48

STUDY ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTY OF PUR-T PREPARED BY MELT CHAIN EXTENSION WITH TWIN-SCREW EXTRUDER

Zeng Xiaozhi, Du Binggong, Han Keqing, Yu Muhuo  
( College of Material, Donghua University, Shanghai 200051, China)

**ABSTRACT** A thermoplastic polyurethane elastomer was extended in the melt state through twin-screw extruder with prepolymer as chain extender. The morphology structure, tensile property, resilience, thermal degradation stability, and dynamic mechanical property were researched by Thermogravimetric Analyzer( TGA ), Dynamic Mechanical Analyzer( DMA ), Differential Scanning Calorimeter( DSC ) and Scanning Electron Microscope( SEM ). The results showed that the property of PUR-T was improved by the chain extension.

**KEYWORDS** thermoplastic polyurethane elastomer, twin-screw extruder, chain extension in the melting state, structure, property