

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.015

热塑性聚氨酯分子量对熔体流变参数的影响

郭俊溢¹, 王胜鹏², 包永忠¹

(1. 化学工程联合国家重点实验室, 浙江大学, 杭州 310027; 2. 传化化工股份有限公司, 杭州 311215)

摘要: 采用转矩流变仪模拟双螺杆挤出机, 进行热塑性聚氨酯(PUR-T)的合成和流变性能研究。通过二维简化分析并结合阿仑尼乌斯方程, 得到转矩与聚物流动指数、黏流活化能、转子转速和温度的关联式。通过反应终止得到不同平均分子量的 PUR-T, 改变转矩流变仪的转子转速及体系温度, 拟合得到 PUR-T 的流动指数和黏流活化能。结果表明, 随着 PUR-T 分子量增加, 流动指数先下降较快, 当 PUR-T 重均分子量大于 50000 g/mol 后, 流动指数基本趋于定值(0.70); 不同分子量 PUR-T 的黏流活化能在 34~50 kJ/mol, 并随分子量增大略有增大; 随着合成反应的进行, PUR-T 熔体的非牛顿性不断增强。

关键词: 热塑性聚氨酯; 转矩流变仪; 平均分子量; 流动指数; 黏流活化能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0061-04

Effects of Molecular Weight on Rheological Parameters of Thermoplastic Polyurethane

Guo Junyi¹, Wang Shengpeng², Bao Yongzhong¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Zhejiang Transfar Co., Ltd, Hangzhou 311215, China)

Abstract: A torque rheometer was chose to simulate twin-screw extruder to synthesize thermoplastic polyurethane (PUR-T) and study the rheological properties of PUR-T. Combining with two-dimensional model simplification and Arrhenius equation, the correction between the system's torque and flow index, flow activation energy, rotational speed and temperature was proposed. PUR-T samples with different average molecular weights were prepared by termination of PUR-T synthesis reaction, the flow index and flow activation energy of PUR-T were also obtained by fitting rotational speed of torque rheometer and the system's temperature. The results showed that the flow index of PUR-T was obviously decreased with increase of PUR-T's molecular weight. When PUR-T's molecular weight was greater than 50000 g/mol, the flow index of PUR-T tended to set value (0.70). The flow activation energy of PUR-T with different average molecular weights ranged from 34~50 kJ/mol, and was increased slightly with increase of PUR-T's molecular weights. It indicated that the non-Newtonian behavior of PUR-T was enhanced with increase of PUR-T as polymerization proceeded.

Keywords: thermoplastic polyurethane; torque rheometer; average molecular weight; flow index; flow activation energy

热塑性聚氨酯(PUR-T)是由二异氰酸酯、大分子二醇及扩链剂(小分子二醇)缩聚而成, 存在软硬段微相分离结构、室温具有弹性而高温下可熔融加工的聚合物。PUR-T 通常采用双螺杆挤出机反应挤出生产, 料筒内物料流动复杂, 聚合反应与体系流变性能相互影响, 并对 PUR-T 的结构和性能产生影响。目前, 有关 PUR-T 熔体的剪切速率-剪切应力、黏度-剪切速率、黏度-温度关系等是 PUR-T 流变研究的主要内容^[1-4], 研究表明 PUR-T 具有假塑性流体特征, 黏度与剪切速率、温度密切相关。但以上研究多采用毛细管、平板及锥板流变仪等传统流变仪研究固定分子量 PUR-T 的流变性能, 与实际反应挤出过程中 PUR-T 分子量不断变化且流动复杂

的情况有很大差距。

转矩流变仪具有物料用量少、混合性能优异、转矩和温度可实时监测等优点, 适合模拟研究双螺杆挤出机中的复杂流动。因此, 笔者采用转矩流变仪合成不同分子量的 PUR-T, 并通过改变转子转速、体系温度得到 PUR-T 的流动指数和黏流活化能, 考察 PUR-T 分子量对这两个流变参数的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-

联系人: 包永忠, 教授, 主要从事聚合物反应工程和高分子材料结构/性能研究

收稿日期: 2012-08-17

50): $M=250 \text{ g/mol}$, 工业级, 烟台万华公司;

聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG): $M=2000 \text{ g/mol}$, 工业级, 日本三菱化工公司;

1,4-丁二醇 (1,4-BDO): 分析纯, 上海化学试剂有限公司;

铋/锌复合催化剂: 牌号 BiCAT, 工业级, 美国 Shepherd Chemical 公司;

二正丁胺、四氢呋喃: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

PTMG 和 1,4-BDO 原材料需在 100°C 下真空 (-0.1 MPa) 干燥 3 h 后使用。

1.2 设备及仪器

高速搅拌器: EUROSTAR-RW20 型, 德国 IKA 集团公司;

转矩流变仪: Brabender 650E W50EHT 型, 德国 Brabender 仪器公司;

凝胶渗透色谱仪: Waters 1525 / 2414 型, 美国 Waters 公司。

1.3 不同分子量 PUR-T 的合成

分别采用高速搅拌器(四叶桨, 搅拌速率 2000 r/min) 和转矩流变仪(转子转速 80 r/min , 腔体容积约 50 cm^3) 作为物料混合及反应场所。按照异氰酸根与羟基等物质量比的原则($n\text{MDI-50}:n\text{RTMG}:n\text{BDO}=2:1:1$), 称取 $n\text{MDI-50}$ 、PTMG 和 BDO, 将扩链剂 BDO 及催化剂先加入 PTMG 中低速混合, 再将 MDI-50 于 2000 r/min 转速下注入 PTMG 熔体, 高速混合 30 s 后将反应物料转移到预设温度的转矩流变仪中, 整个过程不超过 90 s。物料在转矩流变仪中聚合反应不同时间后, 加入二正丁胺终止反应, 得到不同分子量的 PUR-T。

1.4 不同条件下 PUR-T 体系转矩的测定

加入二正丁胺混合至少 300 s 且 PUR-T 体系转矩稳定后, 依次调整转子转速为 20, 40, 60, 80 及 100 r/min , 记录不同转速下的体系转矩及温度, 选取其中稳定部分的转矩及温度均值作为拟合基准。

待体系温度、转矩趋于稳定后, 在固定转速 (80 r/min) 下升高体系温度, 记录转矩随温度的变化, 选取转矩及温度稳定阶段的数值作为拟合基准。为了减少副反应的影响, 设定最高温度不超过 160°C 。

1.5 PUR-T 平均分子量及分子量分布测定

为研究终止反应过程 PUR-T 的分子量变化情况, 分别在: a. 加入二正丁胺 150 s 后; b. 加入二正

丁胺 300 s 后; c. 升高体系温度并稳定后; d. 体系降温结束这 4 个时刻打开上顶栓进行取样操作, 并迅速移入含二正丁胺 5% 的四氢呋喃 (THF) 溶液中。待溶剂挥发后配成 0.3% 质量浓度的 THF 溶液, 采用凝胶渗透色谱仪进行 PUR-T 平均分子量及分子量分布的测定, 流动相为 THF, 测试温度为 30°C 。

2 结果与讨论

2.1 关联式的建立

对转矩流变仪而言, 大多研究都将其简化为二维流动进行等效分析^[5-7]。同时, 一般认为 PUR-T 熔体流动符合假塑性流体幂律定律, 即 $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, $\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$, 其中 σ 为剪切应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, η 为表观黏度, n 为流动指数 ($n < 1$), m 为稠度系数。将转矩流变仪简化为同轴双圆筒流变仪后, 可得 PUR-T 熔体的剪切应力表达式如下:

$$\sigma = m \left(\frac{2S}{n(\alpha^{-2/n} - 1)} \right)^n \left(\frac{R_0}{r} \right)^2, \alpha = \frac{R_e}{R_0} \quad (1)$$

式中: R_e 为内筒等效半径, R_0 为外筒等效半径, α 为等效内/外径比, S 为转子转速, r 为从双圆筒轴心到内外筒之间任意一点的径向半径。而扭矩与剪切应力关系为

$$M_t = \sigma (2 \pi L r^2) \quad (2)$$

可得等温时扭矩表达式如下:

$$M_t = C(n) \cdot m \cdot S^n \quad (3)$$

$$\text{其中, } C(n) = 2\pi L R_0^2 \left(\frac{2}{n(\alpha^{-2/n} - 1)} \right)^n (1 + b^{n+1}) \quad (4)$$

式中: L 为双圆筒装液高度; b 为两个转子转速比 S_1/S_2 。

PUR-T 玻璃化转变温度 (T_g) 在 $-50 \sim -30^\circ\text{C}$ 之间^[8,9], 符合测试温度大于 T_g 100°C 的情况, 因此定常态剪切黏度与温度的关系可用阿伦尼乌斯方程 ($\eta = A_0 e^{U/RT}$) 表示, 其中 A_0 为指前因子, U 为黏流活化能, R 为理想气体常数, T 为开尔文温度。由此可得体系分子量固定、剪切速率不变条件下的转矩、温度关系式:

$$M_t = B \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: B 为指前因数。

由于 PUR-T 合成过程中分子量与转矩都会不断增大, 因此必须在聚合物分子量固定的前提下进行流变学研究, 以提高测试的准确性。表 1 给出了终止反应后 4 个操作时刻点下 PUR-T 重均分子量的变化情况。由于 n 及 U 计算所采用数据源于 b、c

操作点间,因此 b、c 操作点间的分子量变化最为重要。由表可见, b、c 操作点间的波动均值仅约 5%,在 GPC 测量的误差范围内可认为分子量已经稳定,这保证了后续流动指数 n 及 U 测定的准确性。

表 1 加入二正丁胺终止反应后 PUR-T 重均分子量的变化 g/mol

加入二正丁胺 150 s 后	加入二正丁胺 300 s 后	加热后	冷却后	平均值
18 000	18 000	18 000	18 000	18 000
22 000	20 000	20 000	26 000	22 000
36 000	32 000	35 000	34 000	34 000
49 000	52 000	48 000	47 000	49 000
67 000	69 000	60 000	58 000	64 000
110 000	96 000	97 000	94 000	99 000
119 000	115 000	119 000	112 000	116 000

2.2 PUR-T 的 n 的分子量依赖性

图 1 给出了 PUR-T 分子量固定时,典型的转矩-时间变化关系,转子转速依次为 20, 40, 60, 80, 100 r/min ,当转速改变时转矩呈阶梯式增长。

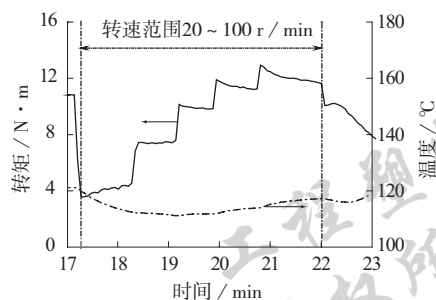


图 1 PUR-T 体系在一定转速范围内转矩-时间对应关系

图 2 为不同重均分子量 PUR-T 的转矩-转速对数关系,其中拟合直线斜率即为流动指数 n 。可见,在研究范围内,两者线性关系良好,说明根据前述公式对转矩流变仪进行二维简化假设是可行的。

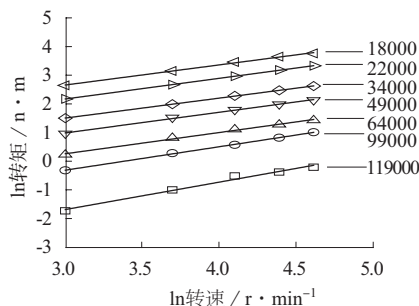


图 2 不同重均分子量 PUR-T 转矩-转速对数关系

图 3 为体系的流动指数 n 随 PUR-T 重均分子量的变化情况以及相应基准温度。尽管设定了相同的反应温度,但随着 PUR-T 合成反应的进行,分子量和转矩增大,温度上升,从而使各个 n 对应的基准温度有所波动。一般而言,其它条件不变时, n 会随着温度的增加而略微增大,而黏性耗散热及反应放

热使得大分子量 PUR-T 体系所对应 n 基于更高的温度基准,这更好地表明了重均分子量的增长会造成流动指数 n 值的降低,即体系非牛顿流体特性的增强。同时, n 值的减小主要集中在 PUR-T 重均分子量小于 50000 g/mol 的阶段,大于此分子量范围后尽管相应基准温度也有所增大,但 n 值波动不大,故可忽略温度的影响。

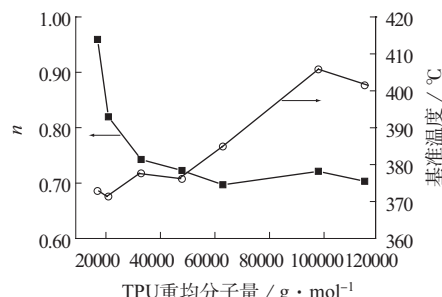


图 3 PUR-T 体系 n 值随其重均分子量的变化

2.3 PUR-T 的 U 的分子量依赖性

为了减少副反应的发生,限定最高温度不超过 160°C。需要注意的是,体系转矩在转矩流变仪腔体内壁升温时就开始下降,而从热量传递到被检测到升温还有一段时间,因此转矩与温度会存在一定时间差,需选取一定时间差(一般为 12~20 s)将转矩与温度进行对应关联。这样,通过公式(5)可拟合得到 PUR-T 体系的 U 值。

图 4 给出了 PUR-T 体系转矩-温度曲线拟合值与实测值的关系(已排除热传导时差),两者一致性良好,表明了拟合的可行性。拟合得到的 U 与 PUR-T 重均分子量的关系如图 5 所示。

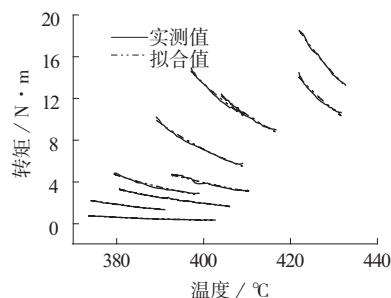


图 4 不同重均分子量 PUR-T 转矩拟合值与实测值对比

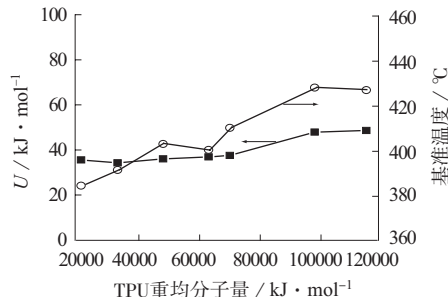


图 5 PUR-T 体系 U 值随其重均分子量的变化

由图5可见,重均分子量小于70000 g/mol时,PUR-T的 U 在35~40 kJ/mol之间;当PUR-T重均分子量大于70000 g/mol时, U 增加到48 kJ/mol左右。

3 结论

采用转矩流变仪可进行PUR-T合成和流变性能研究,通过不同时刻终止PUR-T合成反应,制得分子量稳定的不同平均分子量的PUR-T;通过二维简化分析并结合阿伦尼乌斯方程,得到PUR-T体系转矩与其 n 、 U 、转子转速和温度的关联式,拟合的转矩与实测转矩吻合良好,并进一步得到不同分子量PUR-T的 n 和 U 值,发现在PUR-T低分子量阶段,体系流动指数 n 值下降较快,重均分子量大于50000 g/mol后,基本趋于恒定值(0.70);PUR-T的 U 随着分子量的增大略有增大,随着PUR-T合成反应的进行,体系非牛顿特性不断增强。

参考文献

- [1] Barick, A K, Tripathy D K. Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 2011, 52 (3): 312-321.
- [2] Romero-Ibarra I C, Bonilla-Blancas E, Sanchez-Solis A, et al. Influence of the morphology of barium sulfate nanofibers and nanospheres on the physical properties of polyurethane

nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2012, 48 (4): 670-676.

- [3] Antic, V V, Pergal M V, Antic M P, et al. Rheological behaviour of thermoplastic poly (ester-siloxane)s [J]. Hemijska Industrija, 2010, 64 (6): 537-545.
- [4] Pichaiyut S, Nakason C, Vennemann N. Thermoplastic elastomers-based natural rubber and thermoplastic polyurethane blends [J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21 (1): 65-79.
- [5] Marquez A, Quijano J, Gaulin M. A calibration technique to evaluate the power-law parameters of polymer melts using a torque-rheometer [J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36 (20): 2556-2563.
- [6] Mallette J G, Soberanis R R. Evaluation of rheological properties of non-newtonian fluids in internal mixers: an alternative method based on the power law model [J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38 (9): 1436-1442.
- [7] Verhoeven V, Vondel M V, Ganzeveld K J, et al. Rheo-kinetic measurement of thermoplastic polyurethane polymerization in a measurement kneader [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44 (9): 1648-1655.
- [8] Mourier E, Fulchiron R, Mechin F. Shear-induced structuring kinetics in thermoplastic segmented polyurethanes monitored by rheological tools [J]. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2010, 48 (2): 190-201.
- [9] Yamasaki S, Nishiguchi D, Kojio K, et al. Effects of aggregation structure on rheological properties of thermoplastic polyurethanes [J]. Polymer, 2007, 48 (16): 4793-4803.

菲律宾塑料制造业增长前景乐观

据菲律宾报道,由于日本打印机制造业的进入,菲律宾塑料制造商认为行业增长前景乐观。日本与菲律宾经济伙伴关系协定(JPEPA)的技术咨询会上,日本打印制造商表示需要包装原料,给菲塑料行业带来机会。根据日本野村综合研究所数据显示,去年日本进入菲律宾的大笔投资总额达到10.49亿美元,这些投资包括佳能、兄弟、爱普生等打印机公司。(慧聪塑料网)

陶氏“Dow Inside”计划亮相上海

据悉,9月25日~28日,陶氏(展位号W1B01号)电能及信息业务部将在2012年期间携专家团队抵达上海,出席第五届中国国际线缆及线材展。

本次参展,陶氏将为参观者带来其专为电能和信息行业的电缆制造商及公共事业机构量身定制的创新产品、技术与解决方案。其中,将在展览现场重点介绍的包括:

适用于中压应用领域的高性能陶氏抗水树交联聚乙烯(TR-XLPE)绝缘材料;用于打造地下和海底电缆系统专用的高压/超高压绝缘及半导体复合材料的陶氏ENDURANCE产品系列;适用于高压直流电应用领域的挤出聚合物解决方案;新一代射频(RF)电缆绝缘材料;生物基变压器油;“Dow Inside”计划的发展以及全球各地被授权

企业总数的增长趋势。

(中国塑料橡胶网)

全新LED灯采用普立万创新导热塑料替代金属

全新LED灯采用普立万Therma-Tech™导热塑料替代金属。

2012年9月10日,美国克利夫兰——全球领先的特种聚合材料、服务和解决方案提供商普立万公司(纽交所上市代码:POL)宣布,领先的LED照明系统制造商——芬兰Kruunutekniikka Oy公司在其最新专利Coolics™ LED导热部件中采用Therma-Tech™导热塑料成功取代铝合金。普立万的材料方案帮助Kruunutekniikka Oy公司优化了生产流程,提高整体生产效率。

普立万欧洲区副总裁兼工程材料业务欧洲区总经理Holger Kronimus说:“采用导热塑料方案替代金属,增加了设计的灵活性,降低了灯具总体质量,再加上热塑性塑料的易加工性,可帮助我们的客户达到提高生产效率的目标。”

LED灯是一种可持续的替代照明方案,比荧光灯和白炽灯节能30%~80%。虽然LED灯节能且散热量较小,但其导热部件散热性能的优劣对LED灯的使用寿命和节能效果极为关键。

Therma-Tech导热塑料越来越多地被用于LED灯具的导热部件,包括灯座、冷却散热灯杯和外壳等。(慧聪塑料网)