

聚-己内酯型热塑性聚氨酯弹性体的合成

贾林才¹, 赵雨花²

(1. 山西省化工研究所, 山西 太原 030021; 2. 中国科学院山西煤化所, 山西 太原 030001)

摘要: 简单介绍了聚-己内酯型热塑性聚氨酯弹性体的合成工艺, 研究了聚-己内酯分子量、硬段含量、 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 和异氰酸酯结构对其性能的影响。结果表明, $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 和异氰酸酯结构对热塑性聚氨酯弹性体的熔融指数、微相形态结构和物理机械性能有较大的影响。

关键词: 聚-己内酯(PCL); 热塑性聚氨酯弹性体(TPU E); 硬段含量

中图分类号: TQ 334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3174(2006)02-0024-04

热塑性聚氨酯弹性体(TPU E)是由含活泼氢的低聚物二元醇、有机二异氰酸酯化合物和小分子二醇(或二胺)扩链剂通过逐步加成聚合反应制成的线状或稍有支化或交联的高分子材料。它不仅具有交联性聚氨酯的高强度、高耐磨等橡胶特性,而且因具备线性高分子材料的热塑性能,从而使其应用得以扩展到塑料的应用领域。

早在1956年,Young^[1]及其合作者首先报道了聚己内酯型TPU E的合成。之后,Velanker S, Cooper S L^[2~4]对聚-己内酯(PCL)型聚氨酯弹性体流变性能和微相形态结构进行了研究。聚己二酸酯类和聚醚型TPU E以其原料来源广、价格低、综合性能优良及易加工性而在机械制造业、汽车工业、纺织业、皮革制造业及涂料、胶粘剂领域得到广泛应用。而PCL型TPU E因原料来源所限而使其应用受到限制。我国加入WTO以后,市场逐步与国际接轨,原材料品种更加繁多,质量更加稳定,供应渠道更加畅通,从而为新产品和新市场的开发奠定了坚实的基础。笔者对PCL型TPU E的合成、组成与性能的关系进行了研究和讨论,将有助于PCL型TPU E的加工和应用。

收稿日期:2005-11-14

作者简介:贾林才(1963-),男,高级工程师,硕士导师,山西省化工研究院副院长,从事聚氨酯的研究开发及管理工作20余年,在各类期刊及行业会议上发表文章10余篇。

1 实验部分

1.1 原材料

聚-己内酯二醇($\overline{M}_n = 1\,000, 2\,000$):进口; MDI:烟台万华聚氨酯股份有限公司;甲苯二异氰酸酯(T-80):进口;1,4-丁二醇(BDO):进口。

1.2 合成

TPU E的合成有预聚体法和一步法两种。本文采用一步法合成^[5]。

将计量的聚-己内酯二醇加入配有机机械搅拌及温度计的三口烧瓶中,在搅拌下将温度加热到100~120℃,在-0.85~-0.1 MPa脱水1~2 h,然后将温度降至80~90℃,搅拌下加入干燥并计量的BDO,混合均匀后,加入熔化并计量的MDI,在强烈搅拌下混合30~60 s,倒入预先涂有脱模剂的不锈钢盘中,再放入120℃的鼓风烘箱中硫化3~4 h。然后在辊温150~180℃的开炼机上反复混炼5~10 min,制成1~2 mm的薄片。在170~190℃的平板硫化机上压制成2 mm厚的试片,室温下放置一周后测其性能。

1.3 性能表征

将上述制得的试片在拉力试验机上测其物理机械性能。拉伸强度、300%定伸模量、扯断伸长率按照GB/T 528—92测定;扯断永久变形按照GB/T 529—91测定;撕裂强度按照GB/T 531—92测定;邵氏硬度按照GB/1681—82测定。

熔融指数采用熔融指数仪测定,型号 XR Z-400 - Y 型,参数:190 ~ 200 / 2 160 g。

2 结果和讨论

2.1 软段分子量对 TPUE 物理机械性能的影响

选择 PCL 的相对分子质量为 1 000, 1 500, 2 000,硬段组成不变,PCL/MDI/BDO 摩尔比为 1/2/1。

由图 1、图 2 可以看出,随着软段分子量的增加,硬度、拉伸强度、300%模量和撕裂强度均降低,而扯断伸长率提高。说明其柔顺性提高,刚性降低。这是由于随着软段分子量的增大,TPU 中的硬段含量相应降低,对应的硬段体积分数也减小,导致分子间的氢键作用和分子间的相互作用力减弱,使其强度和模量性能下降。在 TPU 中,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,从而赋予 TPU 较高的物理机械性能。

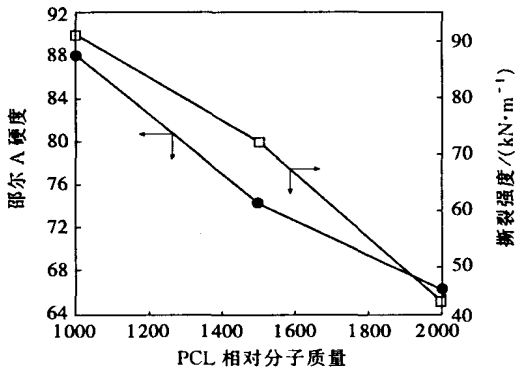


图 1 软段分子量对 TPUE 硬度和撕裂强度的影响

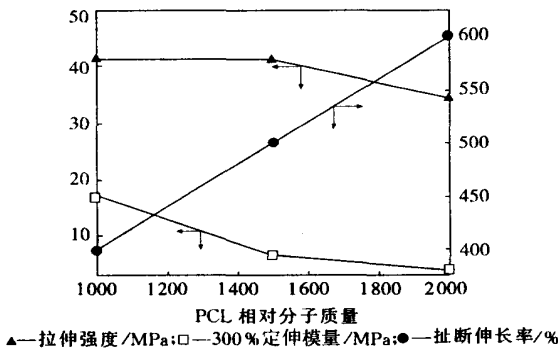


图 2 软段分子量对 TPUE 拉伸性能的影响

2.2 硬段含量对 TPUE 物理机械性能的影响

以 $M_n = 2\ 000$ 的 PCL 为软段,改变 MDI 和 BDO 相对于 PCL 的质量分数,其对物理机械性能

的影响结果见图 3 和图 4。

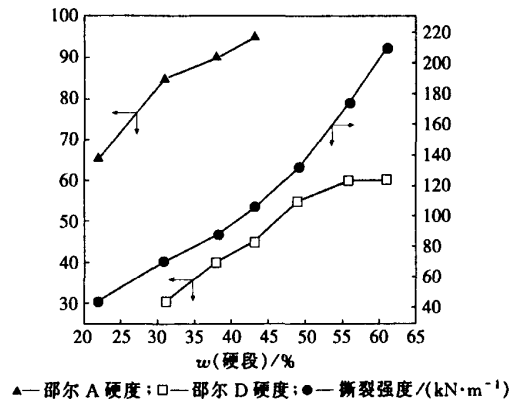


图 3 硬段含量对 TPUE 硬度和撕裂强度的影响

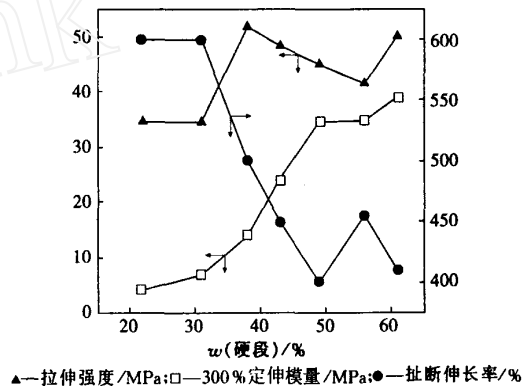


图 4 硬段含量对 TPUE 拉伸性能的影响

由图 3、图 4 可以看出,随着硬段含量的提高,硬度、模量、撕裂强度提高,扯断伸长率降低。拉伸强度呈现先升高后缓慢降低的现象,在 40% 处出现极大值。说明当硬段质量分数低于 40% 时,硬段分散在软段基料上,软段是连续相,随软段含量的增大,拉伸强度下降,这是由于硬段微区降低,软、硬段间的氢键作用和分子间作用力较弱,软段高伸长产生塑性流动之故。当硬段质量分数高于 40% 时,硬段间的氢键作用增强,并形成一定程度的结晶,分散在软段相中起填料粒子的补强作用和多功能的交联作用^[5],使其硬度、模量和强度性能均有大幅度提高,尤其是撕裂强度。拉伸强度有所下降,是由于连续硬段微区微观不完善存在缺陷或裂缝而易受应力破坏所致^[5]。

2.3 -NCO/ -OH 摩尔比对物理机械性能和熔融指数的影响

以 PCL ($M_n = 2\ 000$) 为软段,PCL/MDI/BDO

摩尔比约为 1/8/7, 考查 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 的微小变化对其物理机械性能的影响。结果见图 5、图 6、图 7。

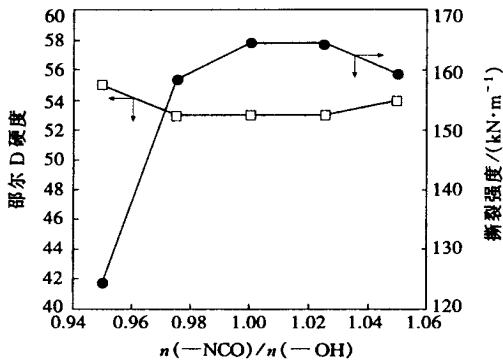


图 5 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 对 TPUE 硬度和撕裂强度的影响

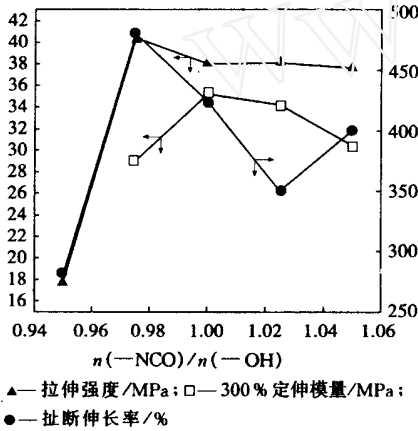


图 6 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 对 TPUE 拉伸性能的影响

由图 5、6 可以看出, $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 由 0.975 至 1.05 变化时, 对机械性能的影响较小。但 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 为 0.95 时的各项机械性能均较差。这是由于 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 与 TPUE 的分子量直接相关。 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 愈接近于 1, TPUE 的分子量愈大, 其物理机械性能也愈好。 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 大于 1, 过量的 $-\text{NCO}$ 基会产生一定的微交联, 而赋予较好的性能, 尤其可改善 TPUE 的耐热性和耐压缩永久变形性。扯断伸长率却会有所降低。当 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 大于 1.05 时, 由于其交联度过高, 将给加工带来困难。 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 小于 1 时可保证所合成 TPUE 的线性度(即合成全线的 TPUE)。如图 7 所示, 随着 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 的增大, 熔融指数逐渐降低。一般地, 熔融指数越高, 高聚物的分子量越小。反

之, 熔融指数愈小, 其分子量则愈大。由图 7 可以看出, 当 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 为 0.975 ~ 1.025 时, 熔融指数较适中, 机械性能也很好, 可适于挤出成型和吹塑成型加工。当 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 为 0.95 时, 其熔融指数最大, 说明其分子量较小, 且物性也较差。当 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 为 1.05 时, 熔融指数最小, 物性也较好, 说明有一定的交联, 会直接影响其熔融加工性。

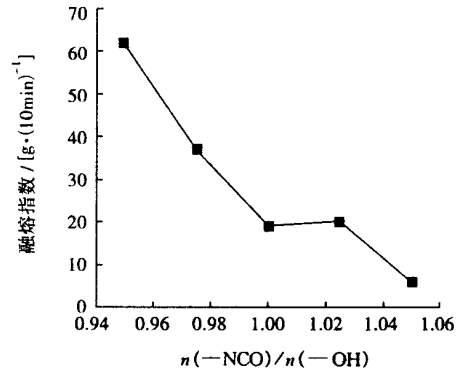


图 7 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 对 TPUE 熔融指数的影响

2.4 异氰酸酯结构的影响

以 PCL ($M_n = 2000$) 为软段, 分别采用 MDI 和 TDI 两种不同结构的异氰酸酯, 以考查异氰酸酯结构对 TPUE 性能的影响, 结果见表 1。

表 1 不同异氰酸酯结构对 TPUE 性能的影响

组成	PCL/MDI/BDO			PCL/TDI/BDO		
摩尔比	1/4/3	1/6/5	1/8/7	1/4/3	1/6/5	1/8/7
w(硬段)/%	38	49	56	32	42	49
硬度						
Shore A	90	-	-	60	65	80
Shore D	40	55	60	-	-	-
100%模量/MPa	13.8	17.3	14.7	1.4	2.1	4.1
300%模量/MPa	16.9	34.5	38.0	2.1	3.5	13.8
拉伸强度/MPa	51.8	44.9	41.4	13.8	27.6	37.2
扯断伸长率/%	500	400	455	600	500	400
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	87.5	131.3	175.0	31.7	38.9	71.6

由表 1 可以看出, 对于 MDI 和 TDI 两个体系, 随着硬段含量的提高, 呈现同样的规律即硬度、模量、撕裂强度均提高, 扯断伸长率均降低。两个体系相比, 相同的物料配比, 由于 TDI 的分子量小于 MDI, 对应的硬段含量略低于 MDI 体系, 就物性而言, 无论是硬度, 还是强度性能均相差较大。这主要是由于分子结构的差别所致。MDI 分子结构中有两个苯环, 且两个 $-\text{NCO}$ 基分别对称地连在两个苯环的 4 位上。这种高度对

称结构不仅赋予 TPUE 刚性,还能使硬段产生结晶,硬段的高度有序还导致软硬段间产生微相分离,从而赋予 TPUE 优良的物理机械性能。而 TDI-80 不仅只有一个苯环且是异构体的混合物,其中 80% 是 2,4-体,所合成的氨基甲酸酯结构是头-尾相连,无对称性可言,20% 的 2,6-体的氨基甲酸酯结构是肩-肩相连,具有对称性,因此,由 T-80 制得的 TPUE 的硬段多以无定形状态与软段相混合而使软段的活动性受限,从而使制得的 TPUE 具有较低的硬度和较差的机械性能。

3 结 论

(1) 随着软段分子量的增大,TPU 中的硬段含量相应降低,导致分子间的氢键作用和分子间的相互作用力减弱,使其硬度、模量和强度性能均下降。

(2) 当硬段质量分数高于 40% 时,硬段间的氢键作用增强,并形成一定程度的结晶,分散在软段相中起填料粒子的作用,使其硬度、模量和强度性能均有大幅度提高,尤其是撕裂强度提高更明显。

(3) $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 由 0.975 至 1.05 变化时,对机械性能的影响较小。 $n(-\text{NCO})/$

$n(-\text{OH})$ 大于 1,过量的 $-\text{NCO}$ 基会产生一定的微交联,而赋予弹性体较好的性能,尤其可改善 TPUE 的耐热性和耐压缩永久变形性。随着 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 的增大,熔融指数降低,加工性能变差。

(4) 在物料配比相同的条件下,由 MDI 制得的 TPUE 的物理机械性能均优于由 T-80 制得的 TPUE。

参 考 文 献:

- [1] Young D M, Hortle F, Schriver L C, et al. Polyester from lactones division of paint plastics and painting ink chemistry [A]. 130th Meeting of ACS Atlantic city [C]. 1956.
- [2] Velanker S, Cooper S L. Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts () Effect of block length [J]. *Macromolecules*, 1998, 31 (26) : 9 181 ~ 9 192.
- [3] Velanker S, Cooper S L. Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts () Effect of block incompatibility on the microstructure [J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (2) : 382 ~ 394.
- [4] Velanker S, Cooper S L. Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts () Effect of block incompatibility on the viscoelastic properties [J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (2) : 395 ~ 403.
- [5] 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.

Synthesis of thermoplastic polyurethane elastomer based on polycaprolactone glycol

JIA Lin-cai¹, ZHAO Yu-hua²

(1. Shanxi Institute of Chemical Technology, Tai Yuan 030021, China; 2. Institute of Coal Chemistry Chinese Academy of Sciences, Tai Yuan 030001, China)

Abstract: Some thermoplastic polyurethane elastomers based on polycaprolactone glycol (PCL) were prepared with one-step. The effects of soft segment molecule weight, hard segment content, $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ ratio, different diisocyanate structures on physical mechanical properties of TPUE were studied. It was found that different $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ ratios and different diisocyanate structures have a great effect on the melt index, the microphase morphology structure and physical property of TPUE.

Key words: polycaprolactone glycol; thermoplastic polyurethane elastomer; hard segment segment content