

扩链剂对 IPDI 基透明聚氨酯弹性体的影响

张晓华 曹亚

(四川大学高分子研究所高分子材料工程国家重点实验室,成都,610065)

摘要:采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和不同结构的扩链剂、多元醇合成了透明聚氨酯弹性体,通过 DSC、TG、WAXD 等研究了聚氨酯弹性体的形态结构和力学性能、热稳定性及光学透明性。结果表明,扩链剂结构对聚氨酯弹性体形态结构和力学性能、热稳定性及光学透明性有很大影响。降低扩链剂长度有利于微晶的长大、微相分离程度及力学性能的提高;增加扩链剂用量,聚氨酯弹性体的微相分离程度、微晶尺寸、力学性能及热稳定性能提高;硬段含量对聚氨酯弹性体光学透明性的影响不明显。

关键词: 透明聚氨酯 扩链剂 结构 性能

聚氨酯弹性体一般由多异氰酸酯、大分子多元醇及低分子多元醇制备而成。异氰酸酯与低分子多元醇形成硬段,大分子多元醇构成软段,由于硬段与具有柔顺性的软段热力学上的不相容导致了微相分离,聚氨酯弹性体的这种结构特点赋予了其优异的性能^[1~3],其结构与性能之间的关系受到人们越来越多的关注。聚氨酯弹性体的微相结构与许多因素(如大分子多元醇和扩链剂结构等)有关,这些因素的变化都会影响到聚氨酯弹性体的微相结构以及力学性能、热稳定性和光学透明性^[4]。关于扩链剂对 IPDI 基透明聚氨酯弹性体的形态结构和力学性能、热稳定性及光学透明性的研究报道较少,已有的报道多集中于扩链剂结构对芳香族非透明聚氨酯弹性体性能影响的研究。本文主要报道了扩链剂结构对 IPDI 基透明聚氨酯弹性体的形态结构以及力学性能、热稳定性和光学透明性的影响,为透明聚氨酯弹性体提供理论依据。

1 试验部分

1.1 原料

聚氧四亚甲基二醇(PIMG), M_w 1 000;聚己二酸丁二醇酯二醇(PBAG), M_w 1 000;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),Fluka Chemie AG;扩链剂:1,4-丁二醇(BD),化学纯;乙二醇(EG),化学纯;丙二醇(PG),化学纯;一缩二乙二醇(DEG),化学纯;催化剂:二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯;助催化剂 K,分析纯试剂。

1.2 聚氨酯的合成

将聚合物多元醇、扩链剂和催化剂加入装有温

度和搅拌器的三颈瓶中,加热熔融,搅拌升温到 100~110℃,抽真空 2h,降温到 60℃以下,加入异氰酸酯 IPDI,反应 20min,达到一定粘度后出料,最后在 120℃下固化 4h。

1.3 分析与测试

力学性能:将压成片状的聚氨酯胶切成哑铃状试样(测试部分尺寸为 3mm×10mm),在 Instron 4302 型万能材料试验机上进行测试,拉伸速度 500mm/min,实验温度 25℃。

TGA 分析:采用 2950(TA)型热分析仪,氮气保护下,以 10℃/min 的速率升温(200~500℃)。

DSC 分析:采用 2950(TA)型热分析仪,在氮气保护下,以 10℃/min 的速率升温(-60~300℃)。

WAXD 分析:采用日本 Philip X'pert prd 型 X 射线衍射仪,辐射源为 Cu 靶,Ni 滤波,管压 40kV,管流 30mA,扫描范围(2~40)°(2 θ),扫描速度为 0.04°/min。

透光率:将未固化的 PU 浇注到两层聚碳酸酯 PC 透明基板(2mm 厚),120℃下固化 4h。放置 10 天后将裁好的 PC/PU/PC 复合板材(50mm×12mm×7mm)在 721B 型分光光度计上测试。

2 结果与讨论

2.1 微相结构分析

采用不同的扩链剂 1,4-丁二醇(BD)、乙二醇(EG)、丙二醇(PG)及一缩二乙二醇(DEG)合成了聚

收稿日期:2002-08-15。

作者简介:张晓华,女,26岁,硕士。

氨酯弹性体。由图 1 可以看出,不同扩链剂扩链的聚氨酯弹性体的 WAXD 皆有一个漫散射峰,衍射角 2θ 大约在 20° ,表明有微晶存在。这是因为当高聚物微晶尺寸接近入射 X 射线波长时,衍射线条宽化,随着微晶尺寸的减小,衍射线条越来越弥散。一般来说,当微晶大小在 250nm 以下时,就不对入射 X 射线产生相干的散射^[5]。从 DSC 分析(图 2)也可以看到,在 200° 附近出现的峰是硬段长程有序的解离峰(微晶的熔融),进一步证明微晶的存在。微晶的存在表明聚氨酯弹性体的硬段形成小且多的硬段区,该区表面积较大,可有效地限制软段基料的变形,有利于杨氏模量、拉伸强度和断裂吸能提高,断裂伸长率降低。由图可知,DEG 扩链的聚氨酯弹性体的 WAXD 最尖锐,微晶尺寸最大,EG 扩链的其次,BD 的最小。这是因为扩链剂长度增加,硬链段刚性下降,硬段相和软段相的相容性变好,硬段相和软段相的分离效果变差,影响微晶的产生和长大。DEG 扩链的聚氨酯弹性体产生较大的微晶,是因为氧原子浓度增大,增加了硬段间氢键和作用力,微相分离程度增加,有利于微晶的产生和长大。

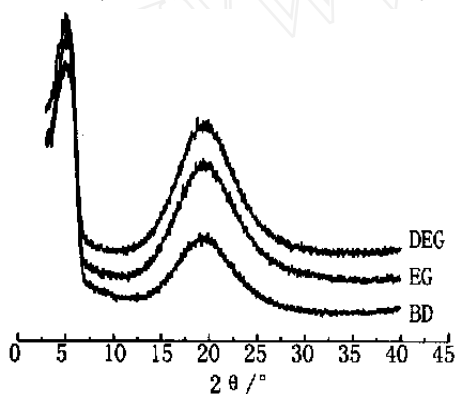


图 1 不同扩链剂合成 PU 的 WAXD 图

注: PIMGI000, 二元醇(DEG, EG 或 BD), IPDI 的摩尔比为 41 59 100

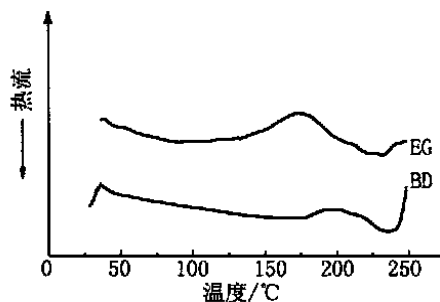


图 2 不同扩链剂合成 PU 的 DSC 曲线

注: PIMGI000, 二元醇(EG, BD), IPDI 的摩尔比为 41 59 100

由图 3 可以看出,扩链剂用量增加,硬段含量(硬段在配料中的摩尔分数)增加,微晶尺寸增大,这

是因为硬段含量增加,硬段长度也相应增加,硬段相纯度高,微相分离程度增加,使微晶尺寸增大,熔融温度(t_m)也随硬段含量的增加而升高,见表 1,进一步证明微晶尺寸随扩链剂用量增加而增大。

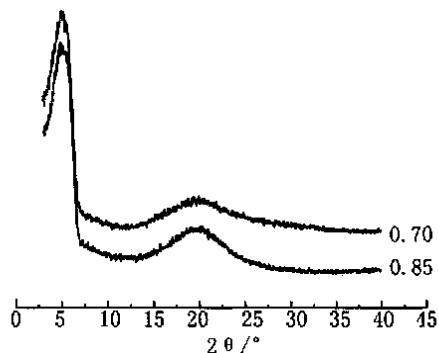


图 3 不同硬段含量 PU 的 WAXD 图

注: 体系 PBAGI000, BD, IPDI 中的 NCO, OH 摩尔比为 1

表 1 不同硬段摩尔含量 PU 的熔点(t_m)

硬段含量	$t_m / ^\circ$
0.70	189.46
0.80	210.57
0.83	214.03
0.85	220.30

注: 体系为 PBAGI000, BD, IPDI; NCO, OH 摩尔比为 1。

2.2 力学性能

表 2 是不同扩链剂扩链的聚氨酯弹性体力学性能。由表 2 可知 EG 扩链的聚氨酯弹性体拉伸强度、杨氏模量和断裂吸能最大,DEG 扩链的居中,BD 扩链的最小,断裂伸长率则相反。随扩链剂长度的增加,硬链段刚性下降,硬段相和软段相的相容性变好,硬段相和软段相的分离效果变差,使聚氨酯弹性体力学性能下降,DEG 扩链的聚氨酯弹性体力学性能反而比 BD 扩链的好,是因为 DEG 扩链的聚氨酯弹性体的硬段微晶尺寸最大,微相分离程度高,使力学性能提高。

表 2 不同扩链剂合成 PU 的机械性能

扩链剂	拉伸强度 / MPa	杨氏模量 / MPa	断裂伸长率, %	断裂吸能 / J
EG	48.21	60.28	442	14.46
BD	6.71	6.49	528	3.27
DEG	33.51	48.28	482	8.36

注: PIMGI000, 二元醇(DEG, EG, BD), IPDI 的摩尔比为 41 59 100。

扩链剂用量对聚氨酯弹性体力学性能有明显的影响,见表 3。扩链剂用量增加,硬段含量增加,微晶尺寸增大,导致拉伸强度、杨氏模量和断裂吸能提

高,断裂伸长率降低。

表 3 不同硬段摩尔含量 PU 的机械性能

硬段摩尔含量	拉伸强度/MPa	杨氏模量/MPa	断裂伸长率, %	断裂吸能/J
0.70	0.061	5.26	1 077	0.464
0.80	1.815	5.36	1 532	1.378
0.83	6.810	10.64	466	2.636
0.85	19.880	53.88	245	8.251

注:体系 PBAGI000, BD, IPDI 中 NCO, OH 摩尔比为 1。

2.3 热稳定性

聚氨酯弹性体的耐热性可用热分解温度来衡量^[6~8]。扩链剂结构对热分解温度有一定的影响。不同扩链剂对聚氨酯弹性体耐热性有一定影响,见图 4,随着扩链剂长度的增加,特征分解温度(*t*)没有明显变化,三种扩链剂的 *t* 都约为 279,而失重速率却随扩链剂长度的增加而减小。这是因为扩链剂长度增加,硬段含量增加,分子间氢键度增加,因此聚氨酯弹性体的耐热性变好。由于扩链剂的相对分子质量小、链节短,所以增加其用量,硬段含量增加,聚氨酯弹性体的耐热性有所提高(见图 5)。*t* 都约为 279,失重最剧烈温度由 398 升高到 402,并且失重速率随扩链剂用量的增加而减小。

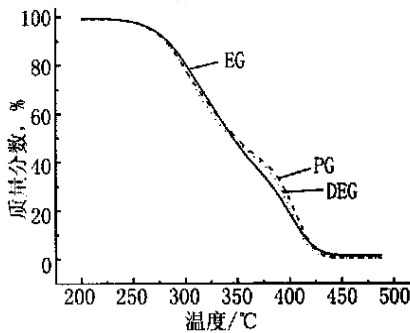


图 4 不同扩链剂合成 PU 的热重分析

注: PIMGI000, EG 或 PG 或 DEG, IPDI 的摩尔比为 41 59 100

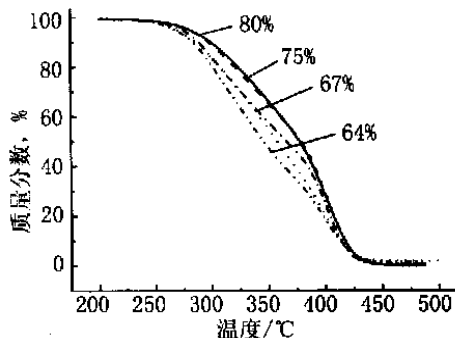


图 5 不同硬段摩尔含量 PU 的热重分析

注: PIMGI000, EG, IPDI 中的 NCO, OH 的摩尔比为 1

2.4 光学透明性

以 PIMGI000 为软段, IPDI 和 BD 为硬段的聚氨

酯弹性体光学透明性与硬段含量的关系如图 6 所示。由图 6 可知,聚氨酯弹性体的透光率达到了 85% 以上,并且硬段含量对聚氨酯弹性体的光学透明性影响不大。这是因为以 PIMGI000 为软段的聚氨酯弹性体由于其软段相对分子质量低,软段链长度较短,不易形成较完善结晶;硬段为 IPDI 和 BD,由于 IPDI 分子结构的不对称性,影响了硬段的规整性,使硬段不能形成结晶,微相分离所形成的硬段区中只形成纳米级尺寸的微晶。以 PIMGI000 为软段的聚氨酯弹性体呈非晶状态,具有好的光学透明性。

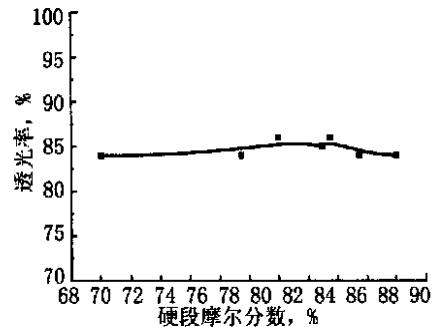


图 6 不同硬段含量对 PU 光学透明性的影响

注:体系 PIMGI000, BD, IPDI 中 NCO, OH 摩尔比为 1

3 结论

- a) 降低扩链剂长度有利于微晶的长大、微相分离程度及力学性能的提高。
- b) 增加扩链剂用量,聚氨酯弹性体的微相分离程度、微晶尺寸、力学性能及热稳定性能提高。
- c) 硬段含量对聚氨酯弹性体的光学透明性的影响不明显。

参 考 文 献

- 1 陈静,余学海,杨昌正. 嵌段聚醚聚氨酯热塑性弹性体的形态与结构. 南京化工大学学报, 1996, 18(3): 67
- 2 Van B J, Lilaontkul A, Cooper S L. Adv Chem Seires, 1979, 176: 3
- 3 陈清元,陈中华,程时远等. 聚丁二烯聚氨酯弹性体的微相结构与性能. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 100
- 4 Wilkes GL, Samuels S L, Crystal R. Scanning and transmission electron microscopy studies on a model series of spherulitic segmented polyurethanes. Journal of Macromolecular Science B: Physics, 1974, B10(2): 203
- 5 吴人洁. 现代分析技术在高聚物中的应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- 6 Min Zuo, Qian Xiang, Tsutomu Takeichi. Preparation and properties of novel poly(urethane-imide)s. Polymer, 1998, 39: 6 883

7 Yui N, Nojima K, Sanui K. Morphology and properties of segmented polyether poly(urethane-urea-amide). *Polymer J*, 1985, 17: 969

8 Matsuda O, Tankuguchi Y, Soejima J. *JP* 08 217 849. 1996

EFFECT OF CHAIN EXTENDER STRUCTURE ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF TRANSPARENT POLYURETHANE BASED ON IPDI

Zhang Xiaohua Cao Ya

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu)

ABSTRACT

The influence of the chain extender structure on properties of transparent polyurethane elastomer (PU) based on isophorone diisocyanate (IPDI) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (WAXD), thermal gravimetric analyzer (TGA) and tensile tests. The results showed that PU having shorter hard segments exhibited higher the degree of microphase separation, bigger microcrystallite size and better tensile properties. With the increase of the molar ratio of the chain extender, the degree of microphase separation, microcrystallite size, mechanical properties and thermal stability of PU increased. The molar ratio of chain extender did not influence the light transprence of PU a lot.

Key words: transparent polyurethane; chain extender; structure; properties

木质塑料的开发应用

利用木屑和废旧塑料研制成新型复合材料作为建筑模板。经福州市房地产经营公司在 800m² 建筑面积上试用,认为该模板抗湿性能好,在混凝土浇捣过程中,水混油渗漏现象减少,混凝土质量得到提高;脱模容易,混凝土构件表面平整均一,可实现清水混凝土,节省大量装饰费用;重量轻,施工方便;可适合各种施工操作。

该模板工艺配方合理,产品质量良好,且有耐水、耐磨、耐冲击、易脱模、重复利用率高等良好性能,用户试用反映良好。生产该产品能利用废旧塑料和木屑,可减少环境污染和提高木材综合利用率,具有良好的经济效益和社会效益,也有利于建筑施工。

“轮胎固土法”创造绿化奇观

废旧轮胎高悬在 30 多米高的岩壁上,绿油油的青草从轮胎里争相露出,仿佛在向来往行驶的车辆及行人含笑致意。这便是京珠高速公路湖北段通过“轮胎固土法”创造的绿化奇迹。

在刀削般的陡峭岩壁上绿化,一直是工程建设中的难点。湖北省京珠高速公路建设指挥部针对湖北段沿线这些绿化盲点,积极创新绿化思路,探索出“轮胎固土法”绿化陡峭岩壁的新招。他们把一些废轮胎收集起来,通过钻孔锚杆

将轮胎固定在坡面上,并在轮胎中填充种植土,然后喷播草籽。除此之外,他们还采取土工格室固土法,对部分高边坡进行固土,确保达到绿化效果。在锚喷坡面采用植草砖,实行强制绿化,使高达几十米的边坡统一披上绿装。

由植物合成的塑料水杯

美国一公司最近推出由谷物合成的塑料生产的水杯。该产品最先提供给悉尼奥运会,目前已投放美国市场,深受欢迎。该公司称用这种新材料做的杯子其物理性能可与石油合成产品相媲美,但由于源于植物,能完全降解,其环保性能则是石油合成塑料无法比拟的。它可以不加任何处理与食品垃圾一道扔掉。该杯子可以和食品垃圾一起降解成水、二氧化碳和有机物。

可取代含氟聚合物的新品树脂

最近,美国推出了能取代含氟聚合物和氯化 PVC 的耐热性能和耐化学性能的新品树脂。该新品树脂可用于含腐蚀性液体和有害气体领域。其本身不易燃烧,能耐较高的温度和压力,主要用于企业管道、气体管道过滤系统和空气调节系统。

(以上由武汉市化工局供销社 刘共华供稿)