

二醇扩链剂对聚醚型热塑性聚氨酯性能的影响

李 巍 张军营*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要:以聚醚多元醇为软段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和不同小分子二元醇为硬段,采用预聚体法合成热塑性聚氨酯(TPU)。研究了异氰酸酯指数、不同扩链剂以及混合扩链剂的物质的量比对聚醚型热塑性聚氨酯性能的影响。结果表明,当异氰酸酯指数为 1.02 时,热塑性聚氨酯的综合性能最佳;一缩二乙二醇合成的 TPU 具有最佳的力学性能,而双酚 A 合成出来的 TPU 具有优异的熔体流动性,当双酚 A 与一缩二乙二醇的物质的量比为 1/3 时,聚醚型热塑性聚氨酯在保持一定力学性能的同时又具有较好的熔体流动性。

关键词:聚醚型热塑性聚氨酯;扩链剂;熔融指数;双酚 A

中图分类号:TQ323.5

引 言

热塑性聚氨酯弹性体具有强度高、弹性好等优异的性能。热塑性聚氨酯的熔体流动性对加工性能十分重要,只有兼顾优良的力学性能和熔体流动性,热塑性聚氨酯才能有更广泛的应用。前人报道了很多不同扩链剂对热塑性聚氨酯力学性能的影响^[1-3],但是扩链剂对热塑性聚氨酯熔体流动性的影响方面的研究还未见报道,尤其是综合力学性能和熔体流动性的研究。

常用的扩链剂主要分为二元醇和二元胺,由于低分子量的二元胺类化合物与异氰酸酯反应十分激烈,不易控制,所以实验室中大多采用二元醇类为扩链剂。本文以聚四氢呋喃醚、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)及不同的二元醇扩链剂为原料合成热塑性聚氨酯(TPU),研究了不同二元醇扩链剂对聚醚型热塑性聚氨酯力学强度及熔体流动性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料及规格

聚四氢呋喃醚(PTMG, $M_n = 1000$)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),分析纯,烟台万华聚氨酯

股份有限公司;1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、双酚 A,分析纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 热塑性聚氨酯的制备

1.2.1 预聚体

将聚合物多元醇在 120 °C 条件下真空脱水 3 h,冷却降温,加入计量并熔融的 MDI,在 80 °C 下恒温反应 2 h,反应过程中每 15 min 取一次样滴定 NCO 的质量分数,直至达到预先设计的 NCO 质量分数时,停止反应,即为预聚体,密封保存待用。

1.2.2 热塑性聚氨酯

称取一定量的端异氰酸酯基预聚体,按照设计好的 NCO 与 OH 物质的量比,迅速加入计量的二醇扩链剂,搅拌均匀,浇注于预热至 80 ~ 90 °C 的平板模具中,置于 120 °C 的烘箱中后熟化 10 h,室温放置 7 d 后进行性能测试。

1.3 主要仪器

邵氏硬度计,SLX,温州山度仪器有限公司;熔融指数仪, μ PXRZ-400A,吉林大学仪器厂;万能拉力机,INSTRON-1185,英国 Instron 公司。

1.4 分析与测试

拉伸强度 将热塑性聚氨酯样片切成哑铃状试样,用 INSTRON-1185 万能拉力机进行测试,参照 GB/T 528—1998,拉伸速率 500 mm/min,测试温度 20 °C。

T 型剥离强度 将被粘物 PVC 树脂切成长 20 cm、宽 2.5 cm 的样条,其中被粘部分为 15 cm,用 INSTRON-1185 万能拉力机进行测试,参照 GB/T

收稿日期:2009-12-22

基金项目:国家自然科学基金(20376006)

第一作者:男,1983年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zjybuct@gmail.com

2791—1995, 测试速度为 100 mm/min。

熔融指数 参照 GB3682—2000, 测试温度为 190 °C, 施加砝码 2.16 kg, 在 190 °C 下保温 5 min, 测试在固定压力下 10 min 通过标准毛细管的熔体质量。

2 结果与讨论

2.1 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 对 TPU 性能的影响

NCO 与 OH 物质的量比即异氰酸酯指数 R 值对热塑性聚氨酯弹性体的拉伸强度、断裂伸长率、熔体流动性等都有较大的影响。图 1 和图 2 列出了不同 R 值对聚醚型热塑性聚氨酯力学性能和熔融指数的影响。所用到的 TPU 由聚四氢呋喃醚、MDI 和乙二醇合成。

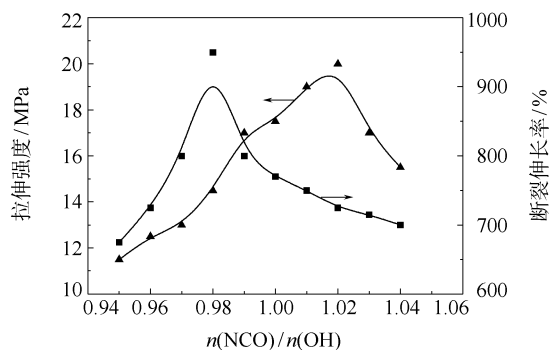


图 1 不同 R 值对 TPU 力学性能的影响

Fig. 1 Effect of isocyanate index R on the mechanical properties of TPU

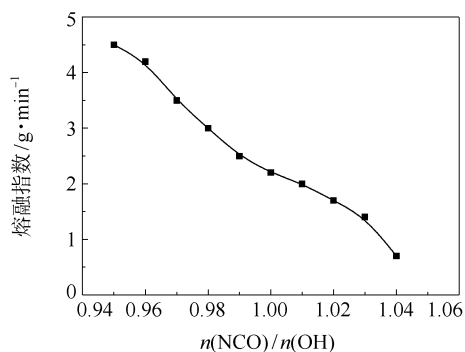


图 2 不同 R 值对 TPU 熔融指数的影响

Fig. 2 Effect of isocyanate index R on the melt index of TPU

从图 1 可以看出,随着 R 值的增大,拉伸强度和断裂伸长率都是先增加后减小。这是因为随着 R 值的增大,异氰酸酯含量增加,分子量增大,聚氨酯的硬段含量增加,内聚能增大,结晶性增强,造成拉伸强度和断裂伸长率增加^[4]。但是,当 R 值继续增

大时,由于 NCO 基团含量过多,生成较多低聚物,同时异氰酸酯含量的增加降低了分子柔顺性,因此拉伸强度和断裂伸长率均有所下降。由图 2 可知,随着 R 值增大,TPU 的熔融指数不断降低。在 R 值小于 1 时,生成的低聚物分子量较低因而有很好流动性,随着 R 值增大,分子量不断增大,流动性会相应降低,在 R 值大于 1 以后,由于 NCO 基团过量,产生交联,从而造成流动性迅速降低^[5]。

当 $R = 0.98$ 时,虽然断裂伸长率最大,而且具有一定的熔体流动性,但是拉伸强度不够,不能满足实际需要。因此,综合考虑到 TPU 的力学性能和熔体流动性,选择设定 R 值在 1.02。

2.2 不同扩链剂对 TPU 力学性能的影响

以聚四氢呋喃醚为软段,与 MDI 合成 NCO 质量分数为 10% ~ 16% 的预聚体,再与不同的二元醇扩链剂制备热塑性聚氨酯。表 1 所示为不同扩链剂对 TPU 力学性能的影响。

表 1 不同二元醇扩链剂对 TPU 力学性能的影响

Table 1 Effect of diatomic alcohol-chain-extender on the mechanical properties of TPU

扩链剂	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	剥离强度 / $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
乙二醇	19	600	148
一缩二乙二醇	8	650	448
二缩三乙二醇	1.6	250	648
1.3 丁二醇	2.9	200	228
1.4 丁二醇	12	500	252
新戊二醇	3.8	300	260
双酚 A	6.5	400	196

在表 1 中对比乙二醇类扩链剂可以看出,短链扩链剂较长链扩链剂合成出来的 TPU 具有更好的力学性能,这是因为短链扩链剂的引入缩短了部分硬段间的距离,使氢键化作用容易发生,提高了硬段的有序程度,使硬段容易聚集在一起,这使长软段不容易进入硬段,软硬段的微相分离程度较高,所以拉伸强度大,剥离强度高。由表 1 还可以看出,其他带有侧基的扩链剂合成出来的 TPU 较无侧基扩链剂力学强度低,这是由于带侧基扩链剂的引入妨碍了软段的诱导结晶,所以由带有侧基的扩链剂合成的聚氨酯力学强度都会明显降低。双酚 A 由于带有刚性的苯环,与异氰酸酯中的苯环并存,使硬段的规整度提高,所以拉伸强度较高。综合以上考虑,一缩

二乙二醇作扩链剂合成的聚醚型热塑性聚氨酯力学性能最佳。

2.3 不同扩链剂对 TPU 熔体流动性的影响

以聚四氢呋喃醚为软段,与 MDI 合成 NCO 质量分数为 10% ~ 16% 的预聚体,再与不同的二元醇扩链剂制备热塑性聚氨酯。表 2 表示的是不同扩链剂对 TPU 熔融指数的影响。

表 2 不同二醇扩链剂对 TPU 熔融指数的影响
Table 2 Effect of diatomic alcohol-chain-extender on the melt index of TPU

扩链剂	熔融指数/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	扩链剂	熔融指数/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
双酚 A	5	1,4-丁二醇	1.8
新戊二醇	3.2	一缩二乙二醇	1.5
1,3-丁二醇	2.5	二缩三乙二醇	1.3
乙二醇	2.2		

从表 2 可以看出,双酚 A 做扩链剂合成出来的 TPU 具有最大的熔融指数,这是因为双酚 A 在体系中充当了封闭剂的作用,在高温下氨基甲酸酯基分解,使聚合物链段长度缩短,分子量降低,从而提高了熔体流动性^[6]。在乙二醇类扩链剂中,由于短链扩链剂能够提高硬段的有序程度,使软段与硬段不易缠结在一起,分子链段能够自由流动,所以短链扩链剂合成的 TPU 具有更高的熔融指数^[7]。而带有支链的扩链剂由于能够有效的阻止软段与硬段缠结,用其合成出来 TPU 的熔融指数较无侧基的扩链剂高。

2.4 双酚 A 与一缩二乙二醇混合做扩链剂对 TPU 性能的影响

基于一缩二乙二醇和双酚 A 作扩链剂合成 TPU 的优异性能,为了得到既有较好力学性能又有一定熔体流动性的聚醚型聚氨酯,采用二者混合做扩链剂,与预聚体反应合成 TPU,考察双酚 A 与一缩二乙二醇混合做扩链剂对 TPU 的力学性能及熔融指数的影响,结果如图 3 和图 4 所示。

从图 3 可以看出,随着双酚 A 占混合扩链剂的摩尔分数的增大,TPU 的拉伸强度先增大后降低,在摩尔分数达到 0.25 时拉伸强度最佳;而由于双酚 A 含有刚性的苯环,造成分子的柔顺性降低,所以随着扩链剂中双酚 A 比例的增大,聚合物的断裂伸长率不断下降,因此在扩链剂中引入少量双酚 A 可以提高 TPU 的力学强度。从图 4 中可以看出,随着双酚

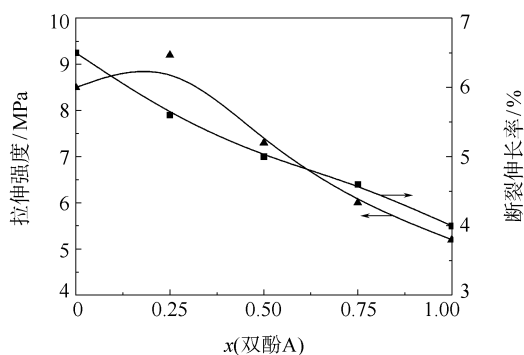


图 3 混合扩链剂中双酚 A 摩尔分数对 TPU 力学性能的影响

Fig. 3 Effect of the mole fraction of bisphenol A on the mechanical properties of TPU

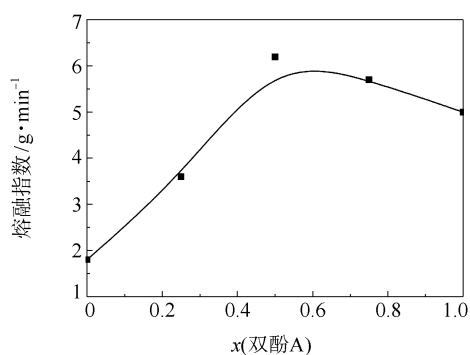


图 4 混合扩链剂中双酚 A 摩尔分数对 TPU 熔融指数的影响

Fig. 4 Effect of the mole fraction of bisphenol A on the melt index of TPU

A 占混合扩链剂的摩尔分数的增加,TPU 的熔融指数先增大后减小,在双酚 A 的摩尔分数达到 0.5 时熔融指数最大;这可能是由于随着双酚 A 含量的增加,在高温下氨基甲酸酯基分解,降低了聚合物的分子量,使流动性增加;随着双酚 A 所占比例继续增多,聚合物体系的熔体流动性会相应降低。因此综合热塑性聚氨酯的力学性能和熔体流动性,当双酚 A 与一缩二乙二醇的物质的量比为 1/3 时,聚醚型热塑性聚氨酯的性能最佳。

3 结论

(1) 当 NCO 与 OH 物质的量比为 1.02 时,TPU 综合性能最佳;当扩链剂含有短主链时,TPU 具有优异的力学性能,而扩链剂带有侧基时,TPU 力学性能相对较低。

(2) 双酚 A 作扩链剂合成的聚醚型热塑性聚氨酯具有良好的熔体流动性。当混合扩链剂双酚 A

与一缩二乙二醇物质的量比为 1/3 时,聚醚型热塑性聚氨酯既有良好的力学性能又具有一定的熔体流动性。

参考文献:

- [1] 赵长才, 鲁国林, 王北海. 扩链剂对聚氨酯弹性体力学性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999(6): 11-14.
- Zhao C C, Lu G L, Wang B H. Effect of chain-extender on polyurethane elastomer mechanical properties [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 1999(6): 11-14. (in Chinese)
- [2] Korodi T, Marcu N, Tirmaveanu A. Polyurethane microcellular elastomers; 2. Effect of chain extender on the mechanical properties [J]. Polymer, 1984, 25(8): 1211-1213.
- [3] Chattopadhyay D K, Dean C W. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(10): 1068-1133.
- [4] 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, 2000, 16(5): 106-108.
- Zhu J H, Yao S R. Construction and Dynamic Mechanical Behavior of Polymer-based Polyurethane Elastomers [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2000, 16(5): 106-108. (in Chinese)
- [5] 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.
- Tian C R, Liang S E, Wang J H. Dynamic Mechanical Performance Analysis of Polyurethane Elastomers Based on Polyester Polyols [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(6): 39-46. (in Chinese)
- [6] Pattanayak A, Jana S C. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites [J]. Polymer, 2005, 46(10): 3394-3406.
- [7] 谈娟娟, 贾智源, 盛德鲲, 等. 聚醚型聚氨酯弹性体的合成及其动态力学行为[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(9): 18-21.
- Tan J J, Jia Z Y, Sheng D K, et al. Synthesis and Dynamic Mechanical Behavior of Polymer-based Polyurethane Elastomers [J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(9): 18-21. (in Chinese)

Effects of a diatomic alcohol-chain-extender on polyether-polyurethane properties

LI Yue ZHANG JunYing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of thermal polyurethanes based on polyether polyols as soft segments and diphenylmethane diisocyanate (MDI) and small molecular dihydric alcohols as hard segments have been synthesized by the prepolymer method. The effects of varying the isocyanate index, the chain extender, and the molar ratio in mixed chain extenders on the properties of the resulting polyether-polyurethanes were investigated. The results showed that the polyether-polyurethanes possessed optimum mechanical properties with high fluidity when the $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ was 1.02. Polyether-polyurethanes based on diethylene glycol and bisphenol A possessed optimum mechanical properties and high melt index, and maintained excellent mechanical properties and fluidity when the molar ratio of bisphenol A to diethylene glycol was 0.33.

Key words: polyether-thermal polyurethane; chain extender; melt index; bisphenol A