

混合扩链剂对聚氨酯弹性体宏观性能的影响

罗建勋 靳 昊 毛立新* 张立群

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和聚四氢呋喃均聚醚(PTMG)为原料合成聚氨酯(PU)预聚体(A组分),三羟基聚醚多元醇(330N)分别与 1,4-丁二醇(BDO)或乙二醇(EGO)混合作为扩链剂(B组分),将 A、B 组分聚合制备 PU 弹性体。探讨 330N/BDO 与 330N/EGO 不同体系以及各体系不同质量比对 PU 弹性体热性能和机械性能的影响。结果表明,330N/BDO 体系的软段玻璃化转变温度(T_g)较低,硬段熔融热较高,随着 330N/BDO 质量比的下降, T_g 上升,硬段熔融热增加;330N/EGO 体系的拉伸强度、硬度稍高,而断裂伸长率和滞后损失($\tan\delta$)有较大落差,随着 330N/EGO 质量比的下降,弹性体的拉伸强度和硬度增加,断裂伸长率和滞后损失降低。

关键词: 聚氨酯弹性体;混合扩链剂;力学性能;热性能

中图分类号: TQ323.8

引 言

聚氨酯(PU)是一种由多种组分合成的通用高分子材料,不同的组分以及不同的制备工艺,会使其性能产生较大差异^[1-2]。从组分来说,聚氨酯的合成原料一般应包含大分子聚醚或聚酯多元醇、异氰酸酯、小分子多元醇扩链剂以及催化剂等,其反应过程比较复杂。在催化剂与扩链剂作用下,异氰酸酯与大分子多元醇反应生成柔软的长链段,称柔性链段或软段;与小分子多元醇反应则生成刚性的短链段,称刚性链段或硬段。软段与硬段由于热力学不相容产生相分离,形成了软、硬相交替组成的两相结构^[3]。不同种类原料生成不一样的两相结构,造成了聚氨酯材料性能的多样性,同时也产生了种类繁多、多种多样的聚氨酯材料及其相应的产品。

聚氨酯弹性体是应用很广泛的一类 PU 材料,不同组分的弹性体材料的性能亦有很大差别。本课题组对不同多元醇对 PU 弹性体宏观性能影响的研究发现,聚四氢呋喃醚多元醇制备的 PU 弹性体相对于聚己内酯多元醇制备的 PU 弹性体来说,其滞后损失偏大。为了进一步提高 PU 弹性体材料的弹性,降低其滞后损失,改善其动态力学性能,本文在一般 PU 弹性体材料配方的基础上,尝试在小分子

多元醇扩链剂中再加入另一类活性较高的大分子多元醇,并将两者组成混合扩链剂,研究其不同的质量比对 PU 弹性体宏观性能的影响,目前有关这类研究的报导较少,且现有文献多采用两种及以上小分子多元醇或多元胺作为混合扩链剂^[4-8]。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚四氢呋喃醚(PTMG, $M_n = 1000$, 羟值 106.9 ~ 118.1),工业品,巴斯夫公司;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI, $w_{\text{NCO}} = 32.8\%$),工业品,烟台万华聚氨酯股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,天津市光复精细化工研究所;乙二醇(EGO),分析纯,北京化工厂;三羟基聚醚多元醇(330N, 羟值 32 ~ 36),工业品,山东东大化工集团公司;二丁基二月桂酸锡(DBTDL),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

CMT4101 型微控电子万能试验机,深圳市新三思计量技术有限公司;XY-1 型橡胶硬度计,上海化工机械四厂;

差示扫描量热仪(DSC),STAReSystem DSC1,瑞士 Mettler Toledo 公司;VA3000 型动态力学热分析仪(DMTA),法国 01-db Metravib 公司。

1.3 聚氨酯弹性体的合成

1.3.1 预聚体 A 组分

将 PTMG 放在三口烧瓶中升温至 120 ~ 150 °C,

收稿日期: 2011-04-01

第一作者: 男,1986 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: maolixin@mail.buct.edu.cn

真空脱水 2 h, 然后冷却至 60 °C 左右, 加入计量并融化好的 MDI, 并缓慢升温至 80 °C, 恒温反应 2 ~ 3 h, 取样分析 NCO 基的质量分数, 达到设计值后 ($w_{\text{NCO}} = 10\%$), 真空脱泡 30 min, 降至室温出料, 并密封保存待用。

1.3.2 混合扩链剂 B 组分

B 组分分 2 组: ① 330N + BDO + DBTDL; ② 330N + EGO + DBTDL。330N/BDO 或 330N/EGO 质量比分别为 40:10, 40:15, 40:20 和 40:25。每份样品在常温下搅拌均匀, 真空脱泡后密封保存待用。

1.3.3 PU 弹性体

将计量好的预聚物 A 组分在三口烧瓶中升温至 80 °C, 真空脱泡 40 min, 然后把温度降至 60 °C, 把预热好的混合扩链剂 B 组分 (60 °C 下预热) 倒入三口烧瓶中, 调整搅拌桨的速率为 400 r/min, 真空搅拌 3 ~ 5 min, 然后把混合好的物料倒入提前预热好的模具中 (模具在 60 °C 下预热), 常压浇注成型。最后样品在 100 °C 下固化 20 h 后出模, 室温放置一周后进行性能测试。

1.4 性能测试

按 GB/T528—1998 测试材料的拉伸强度、断裂伸长率, 拉伸速率为 250 mm/min; 按 GB/T531—1999 测试材料的邵 D 硬度; 动态力学性能 (DMTA) 测试条件: 拉伸模式, 氮气气氛, 形变 0.1%, 频率 1 Hz, 升温速率 3 °C/min; 热性能 (DSC) 测试条件: -100 ~ 200 °C, 氮气气氛, 升温速率 10 °C/min;

2 结果与讨论

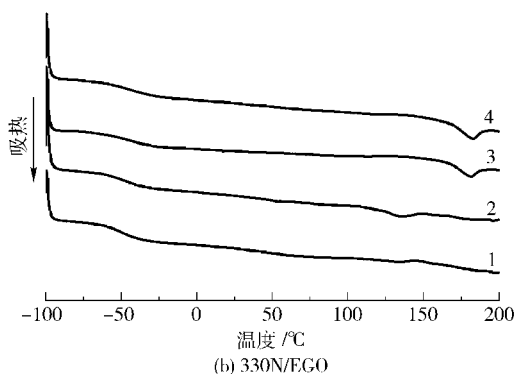
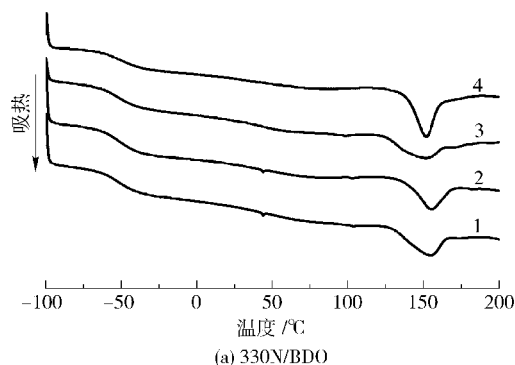
2.1 组分质量比对 PU 弹性体热性能的影响

2.1.1 不同质量比的 330N/BDO 和 330N/EGO

不同 330N/BDO 或 330N/EGO 质量比的 PU 弹性体的 DSC 测试图及数据表如图 1 和表 1 所示。

由图 1 及表 1 可以看到, 8 个样品各自都出现一个玻璃化转变温度, 其数值范围: 330N/BDO 体系为 -60 ~ -45 °C 之间, 330N/EGO 体系为 -50 ~ -35 °C 之间。从所测得的温度值可以判断, 它们都应属于 PU 弹性体软段的玻璃化转变温度 (T_{gs})。 T_{gs} 反映的是 PU 弹性体的低温柔韧性, T_{gs} 愈低, 说明软段分子链愈柔顺, PU 弹性体的低温柔韧性就愈好。

应该说的是, 混合扩链剂中的 330N 是一类大分子多元醇, 在 PU 反应体系中, 它是大分子软链段的生成者之一, 成为软相中的组成部分, 为软段分子



质量比: 1—40:10; 2—40:15; 3—40:20; 4—40:25

图 1 不同质量比的 330N/BDO 与 330N/EGO PU 弹性体的 DSC 测试图

Fig. 1 DSC curves of PU elastomers based on different mass ratios of 330N/BDO and 330N/EGO

表 1 不同质量比的 330N/BDO 与 330N/EGO PU 弹性体的热性能

Table 1 Thermal performance data for PU elastomers based on different mass ratios of 330N/BDO and 330N/EGO

体系	质量比	$T_{\text{gs}}/^\circ\text{C}$	熔融热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
330N/BDO	40:10	-50.84	-9.9
	40:15	-50.06	-11.48
	40:20	-49.71	-12.12
	40:25	-47.22	-15.2
330N/EGO	40:10	-49.76	-0.84
	40:15	-46.34	-2.75
	40:20	-40.68	-4.77
	40:25	-38.68	-4.98

链的柔韧性做贡献。它与体系中另一类大分子多元醇的差别在于 330N 分子链中含有大量活性较高的伯羟基, 可以增加体系的反应活性, 加速体系的扩链反应, 且含有的 3 个羟基可以在弹性体的分子链间形成交联点, 这对软段分子链的形态以至 T_{gs} 都有影响。

由图 1 曲线及表 1 T_{gs} 的数据还可以看到, 随 330N/BDO 和 330N/EGO 质量比的下降, PU 弹性体的 T_{gs} 依次增加。由于 330N 含量不变, 330N/BDO、330N/EGO 质量比下降, 即表示 BDO 或 EGO 含量增加, BDO 与 EGO 同属于小分子多元醇扩链剂, 它们与异氰酸酯反应生成刚性的短链段-硬段结构, 其含量增加, 意味着两相结构中, 硬段(硬相)占的比例增大。如前所述, PU 弹性体是一种由软段(相)和硬段(相)交替组成的两相结构。这可比喻为一种“海-岛”结构, 即硬段作为分散相分布在软段这一连续相中, 硬段含量愈高, 分散于软相(海)中的硬段聚集体硬相(岛)就愈大、愈多, 显然这会增加软段分子链运动的阻力^[9], 降低软段分子链的柔顺性, 产生随 330N/BDO (EGO) 质量比的下降, T_{gs} 提高的实验结果。

由图 1 及表 1 还可看到, 8 个 PU 弹性体样品各自产生一个熔融峰, 熔融峰的温度范围在 130 ~ 170 °C 之间。熔融热数值范围: 330N/BDO 体系为 $-9.9 \sim -15.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 330N/EGO 体系为 $-0.84 \sim -4.98 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。在该温度范围内的熔融热可以认为是硬段结晶体的熔融热, 其绝对值愈大, 反映体系硬段的结晶度愈高。随着 330N/BDO 和 330N/EGO 体系各自质量比的下降, 熔融热增加。如上所述, 当其他组分含量不变时, 两个体系质量比的下降就表示了 BDO 或 EGO 含量的增加, 其反应后生成的硬段(相)含量的比例也增加, 硬段结晶度随之提高, 其熔融热值自然增加。

2.1.2 相同质量比的 330N/BDO 和 330N/EGO

以 330N/BDO 和 330N/EGO 的混合质量比为横坐标, T_{gs} 或硬段结晶熔融热为纵坐标作图, 得到 2 个体系 PU 弹性体的 T_{gs} 和硬段熔融热对比图如图 2 所示。

由图 2 可以看到, 在 330N/BDO 与 330N/EGO 相同质量比的前提下, BDO 的软段 T_{gs} 低于 EGO 的, BDO 的硬段熔融热大于 EGO 的。这与 BDO 和 EGO 的分子结构有关。BDO 分子链含有 4 个 CH_2 , 而 EGO 分子链只有 2 个 CH_2 , 所以相比之下, 前者生成的硬段分子链会长一些, 相应也会柔顺些, 而后者硬段分子链短些, 相应也会刚一些。硬段分子链长短或刚柔性的不同, 将会影响它们与软段分子链的相分离程度。可以认为, 与 EGO 体系相比, BDO 硬段(相)与其软段(相)的相容性会更容易发生, 这有助于降低软段大分子链的运动阻力, 使 BDO 的

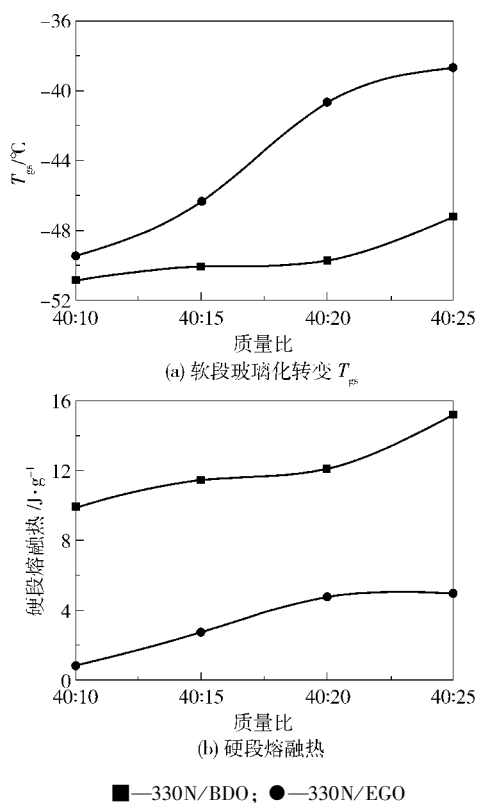


图 2 330N/BDO 与 330N/EGO 体系 PU 弹性体的热性能比较

Fig. 2 Comparison of the thermal properties of PU elastomers based on 330N/BDO and 330N/EGO

T_{gs} 低于 EGO 的 T_{gs} 。再者, 正是由于 BDO 要比 EGO 柔顺些, 相比之下, 其运动能力就越强, 这样在形成硬段结构的过程中, 含有 BDO 的硬段结构比较容易形成规整排列的结晶结构, 所以含有 BDO 的 PU 弹性体的硬段结晶度可能更高一些, 其结晶熔融热就会大一些。

2.2 组分质量比对 PU 弹性体动态力学性能的影响

2.2.1 不同质量比的 330N/BDO 和 330N/EGO

不同质量比的 330N/BDO 与 330N/EGO 的 PU 弹性体的 DMTA 测试图如图 3 所示。

$\tan\delta$ 也就是滞后损失, 它表示高分子链段运动时克服内摩擦所产生的能量损耗, 曲线的峰值 $\tan\delta_{\max}$ 大小亦反映了材料动态力学性能的优劣。 $\tan\delta_{\max}$ 数值大, 说明高分子材料链段运动时克服内摩擦消耗的能量大, 这种能量将转化为热量消耗掉, 其动态力学性能变劣。在 PU 弹性体中, 这种内摩擦能量的消耗主要产生在大分子链段(软段)的运动中, 大分子软段愈柔软, 运动时其内摩擦能量消耗也愈大, $\tan\delta_{\max}$ 就大。本实验测得 8 个 PU 弹性体的 $\tan\delta_{\max}$ 变化规律为: 随 330N/BDO 质量比的下降,

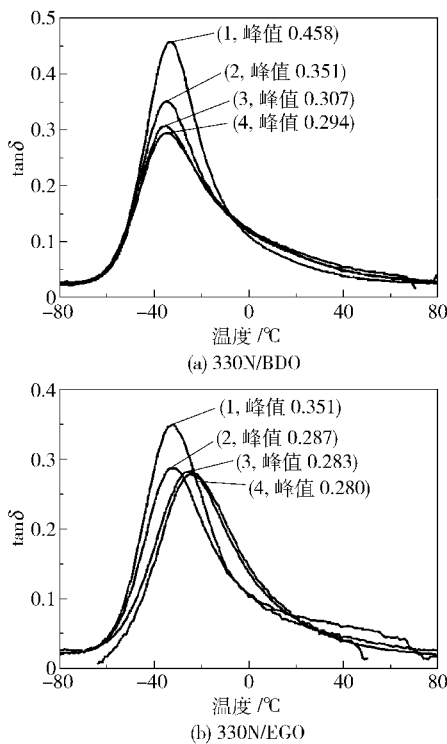


图 3 不同质量比的 330N/BDO 与 330N/EGO PU 弹性体的 DMTA 测试图

Fig. 3 DMTA curves of PU elastomers based on different mass ratios of 330N/BDO and 330N/EGO

$\tan\delta_{\max}$ 由 0.458 降至 0.294; 而随 330N/EGO 质量比的下降, $\tan\delta_{\max}$ 由 0.351 降至 0.280。可以说 $\tan\delta_{\max}$ 的值都不算大, 说明材料的滞后损失都比较小, 它们的动态力学性能是比较好的。其原因是: 在本原料体系中加入 330N 大分子多元醇, 因其分子链存在 3 个羟基, 会在大分子长链中形成众多交联点, 这种结构在一定程度上会限制软段大分子的运动, 降低其软段的柔韧性, 使其运动内摩擦能耗损失随之减小, $\tan\delta_{\max}$ 降低, 提高弹性体的动态力学性能。随着 330N/BDO 或 330N/EGO 质量比的下降, $\tan\delta_{\max}$ 有所下降的原因是: 对于 330N 含量一定, 质量比降低, 即表示 BDO 或 EGO 含量在增加, 也就是说, 体系反应后, 分子链中硬段结构的相对含量依次增加, 软段结构的相对含量依次降低, 使造成滞后损失的大分子软段数量下降, 那么 PU 弹性体的 $\tan\delta_{\max}$ 会依次减小, 这实际上也是体积效应的结果。

2.2.2 相同质量比的 330N/BDO 和 330N/EGO

相同质量比条件下, 330N/BDO 与 330N/EGO 对 PU 弹性体滞后损失 ($\tan\delta$) 的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 在两个体系相同质量比的前

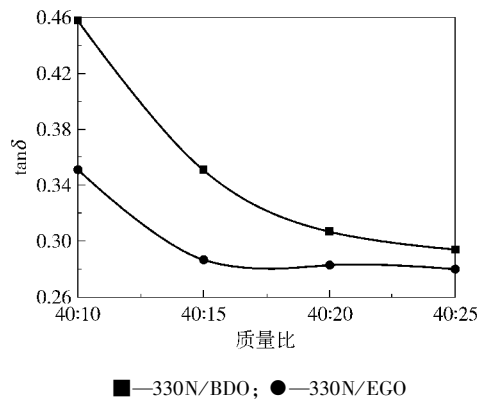


图 4 330N/BDO 与 330N/EGO 体系 PU 弹性体的动态力学性能比较

Fig. 4 Comparison of the dynamic mechanical properties of PU elastomers based on 330N/BDO and 330N/EGO

提下, BDO 体系的 4 种 PU 弹性体的 $\tan\delta_{\max}$ 大于 EGO 体系的 $\tan\delta_{\max}$ 。这一结果说明: 两体系相比较, EGO 体系 PU 弹性体的滞后损失小, 弹性性能较好, 其动态力学性能更为优越。这是由于两体系的小分子多元醇所含的 CH_2 数量不同, BDO 比 EGO 多两个 CH_2 , 造成硬段结构分子链刚柔性的差异。其具体分析与前面相同, 在此就不再赘述了。

2.3 组分质量比对 PU 弹性体力学性能的影响

不同 330N/BDO 与 330N/EGO 质量比的 PU 弹性体的力学性能测试数据如表 2 所示。

表 2 不同质量比的 330N/BDO 与 330N/EGO PU 弹性体的力学性能

Table 2 Mechanical property data for PU elastomers based on different mass ratios of 330N/BDO and 330N/EGO

体系	质量比	拉伸强度/ MPa	断裂伸 长率/%	邵 D 硬度
330N/BDO	40:10	18.6	565	34
	40:15	19.1	417	36
	40:20	21.5	471	42
	40:25	23.1	390	46
330N/EGO	40:10	18.9	520	40
	40:15	19.8	268	44
	40:20	22.5	249	46
	40:25	25.1	315	48

由表 2 可以看出, 随着混合扩链剂 B 组分中 330N/BDO 与 330N/EGO 质量比的降低, PU 弹性体的拉伸强度和硬度都在逐渐增大, 而断裂伸长率呈总体下降的趋势。这是由于随着 330N/BDO 与

330N/EGO 质量比的下降,PU 弹性体中含有的小分子二醇 BDO 和 EGO 的量在逐渐增加,即 PU 弹性体分子链中的硬段结构含量在逐渐增加,软段结构含量下降,致使整个 PU 弹性体分子链的刚性增强。除此之外,硬段结构含量增加之后,致使硬段结构依靠极性而相互聚集,因此 PU 弹性体硬段的结晶度也在增加,这一点通过前面的 DSC 测试也可以证明,结晶对于 PU 弹性体的拉伸强度等力学性能是有利的,所以这些综合作用的结果使 PU 弹性体的拉伸强度和硬度逐渐提高,而断裂伸长率呈总体下降趋势。

在混合扩链剂 B 组分中,相同 330N/BDO 与 330N/EGO 质量比的前提下,330N/BDO 体系的 PU 弹性体的拉伸强度和硬度都偏低,但断裂伸长率偏高,而且两个体系的断裂伸长率相差较大。这更进一步说明了 BDO 和 EGO 不同的分子结构会给 PU 弹性体带来力学性能上的不同。BDO 恰恰是因为比 EGO 多含有两个 CH_2 ,而导致形成与用 EGO 进行扩链的 PU 弹性体刚性完全不一样的硬段结构,即含 EGO 的 PU 弹性体的硬段结构的刚性更大,所以造成在其他参数都相同的条件下,含 EGO 的 PU 弹性体的拉伸强度和硬度都偏高,但断裂伸长率则相对来说偏低。

3 结论

(1) 330N(三羟基聚醚多元醇)的加入会在 PU 弹性体分子链间形成交联点,限制分子链的运动,降低 PU 弹性体的滞后损耗,提高材料的弹性。

(2) 随着混合扩链剂 B 组分中 330N/BDO 或 330N/EGO 质量比的降低,PU 弹性体的拉伸强度、硬度、 T_{gs} 、以及硬段熔融热都增大,而滞后损失 ($\tan\delta$) 和断裂伸长率下降。

(3) 混合扩链剂 B 组分中 330N/BDO 与 330N/EGO 相同质量比的前提下,330N/BDO 体系的 PU 弹性体的硬段熔融热、断裂伸长率以及滞后损失 ($\tan\delta$) 偏高,而 330N/EGO 体系的 PU 弹性体的拉伸强度、硬度、以及 T_{gs} 偏高。

参考文献:

[1] Pukánszky B Jr, Bagdi Kristóf, Tóvölgyi Z, et al. Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers: Effect of specific interactions on structure and properties[J]. European Polymer Journal, 2008, 44:

2431-2438.

- [2] 庞坤玮,黎艳飞,区志敏,等. MDI 浇注型聚氨酯弹性体的加工特性[J]. 聚氨酯工业, 2007, 22(6):32-34.
- Pang K W, Li Y F, Qu Z M, et al. Processing characteristics of MDI casting polyurethane elastomer [J]. Polyurethane Industry, 2007, 22(6): 32-34. (in Chinese)
- [3] 刘凉冰,温卫东,刘红梅,等. PTMG/MDI 体系聚氨酯弹性体的力学性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(2): 13-16.
- Liu L B, Wen W D, Liu H M, et al. Study on mechanical properties of MDI/PTMG type polyurethane elastomer [J]. Polyurethane Industry, 2009, 24(2): 13-16. (in Chinese)
- [4] 刘凉冰,温卫东,刘红梅,等. 基于四氢呋喃聚醚聚氨酯弹性体力学性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(1):21-24.
- Liu L B, Wen W D, Liu H M, et al. Study on polyurethane elastomer based on PTMG [J]. Special Purpose Rubber Products, 2001, 22(1): 21-24. (in Chinese)
- [5] 刘锦春,肖建斌,李向峰,等. 四氢呋喃聚醚型聚氨酯弹性体力学性能的研究[J]. 弹性体, 2002, 12(3): 13-18.
- Liu J C, Xiao J B, Li X F, et al. Mechanical properties study of polyurethane elastomer based on PTMG [J]. Elastomer, 2002, 12(3): 13-18. (in Chinese)
- [6] 刘凉冰. 扩链剂对 PTMG/MDI 体系聚氨酯弹性体力学性能的影响[J]. 聚氨酯, 2009(6): 56-58.
- Liu L B. Effect of chain extenders on mechanical properties of polyurethane elastomer based on PTMG/MDI [J]. Polyurethane, 2009(6): 56-58. (in Chinese)
- [7] 赵雨花,张永成,亢茂青,等. 用混合扩链剂合成的聚氨酯弹性体[J]. 弹性体, 2003, 13(5): 28-31.
- Zhao Y H, Zhang Y C, Kang M Q, et al. Polyurethane elastomers based on blend diol extender [J]. Elastomer, 2003, 13(5): 28-31. (in Chinese)
- [8] 田春蓉,梁书恩,王建华. 以小分子二醇为扩链剂的聚氨酯弹性体的制备及性能[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(6): 42-47.
- Tian C R, Liang S E, Wang J H. Preparation and performance of polyurethane elastomers using small molecule diols as chain extender [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2009, 7(6): 42-47. (in Chinese)
- [9] Eceiza A, Martin M D, de la Caba K, et al. Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: mechanical and thermal properties [J/OL].

Polymer Engineering and Science, 2008: 297 – 306.

<http://www.interscience.wiley.com>.

Effect of mixed chain extenders on the macroscopic properties of polyurethane elastomers

LUO JianXun JI Hao MAO LiXin ZHANG LiQun

(Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of polyurethane elastomers have been synthesized from prepolymers (component A) and chain extenders (component B). The prepolymers were prepared using 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polytetrahydrofuran polyols (PTMG). The chain extenders were mixtures of trihydroxy polyether polyols (330N) with 1,4-butanediol (BDO) or ethylene glycol (EGO). The thermal and mechanical properties of polyurethane elastomers based on two different systems (330N/BDO and 330N/EGO) for a range of different mass ratios in each system were investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that the glass transition temperature of soft segments (T_{gs}) was lower in the 330N/BDO systems, whilst the melting heat of hard segments was higher in the 330N/BDO systems. The values of T_{gs} and the melting heat of hard segments increased with the decreasing 330N: BDO and 330N: EGO mass ratios. Measurements of mechanical properties and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) showed that tensile strength and the hardness were higher for the 330N/EGO system, while the elongation and hysteresis loss ($\tan\delta$) were lower. With decreasing 330N: BDO and 330N: EGO mass ratios, the tensile strength and hardness increased, but elongation and hysteresis loss ($\tan\delta$) decreased.

Key words: polyurethane elastomer; mixed chain extenders; mechanical properties; thermal properties