

PCL 型热塑性聚氨酯的合成及性能研究

刘洋子健 魏 欣 隋泽华 魏 士 张 均 姜志国*

(北京化工大学,北京 100029)

摘 要 以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇(BDO)、聚己内酯二元醇(PCL)、聚四氢呋喃聚醚(PTMG)、聚己二酸新戊二醇酯(PNA)为原料,采用预聚体法合成了一系列热塑性聚氨酯(TPU)。研究了不同多元醇、异氰酸酯指数(R)、硬段含量对 TPU 力学性能及热性能的影响。结果表明:聚己内酯型 TPU 的力学性能更均衡; R 值为 0.99,硬段质量分数为 40% 时合成的 TPU 力学性能最佳;以 PCL 为软段合成的 TPU 玻璃化转变温度居中;随着 R 值的增大,TPU 材料的玻璃化转变温度逐渐升高。

关键词 热塑性聚氨酯,异氰酸酯指数,硬段含量,力学性能

Study on synthesis and property of PCL-based thermoplastic polyurethane

Liu Yangzijian Wei Xin Sui Zehua Wei Shi Zhang Jun Jiang Zhiguo

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract By prepolymer method, a series of thermoplastic polyurethane were synthesized with MDI, BDO, PCL, PTMG and PNA. The effect of different polyols, R -value and hard segment content (C_h) on the mechanical and thermal properties of TPU were studied. The results showed that when using PCL as the raw material, the mechanical property was more equilibrium. When R -value was 0.99 and hard segment content was 40%, the mechanical property was the best. When using PCL as the raw material, the glass transition temperature was in the middle of the three. When R -value was bigger, the glass transition temperature was higher.

Key words thermoplastic polyurethane, isocyanate index, hard segment content, mechanical property

热塑性聚氨酯(TPU)是由二异氰酸酯、二元醇和扩链剂反应合成的嵌段型共聚物,一般二元醇作为软段,二异氰酸酯和扩链剂作为硬段,由于软段与硬段的热力学具有不相容性,因此形成 TPU 特有的微相分离结构,并赋予 TPU 优异的力学性能^[1-4]。聚己内酯型 TPU 相较于其他聚酯型 TPU 具有更好的耐水解性,相较于聚醚型 TPU 具有更佳的力学性能,而聚己内酯二元醇(PCL)本身具有良好的生物相容性,使得 PCL 型 TPU 综合性能更为优异^[5-7]。

本研究采用预聚体法,以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇(BDO)、PCL、聚四氢呋喃聚醚(PTMG)、聚己二酸新戊二醇酯(PNA)为原料,合成了一系列 TPU,考察了二元醇种类、异氰酸酯指数(R)、硬段含量对 TPU 力学性能和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PCL(数均分子量 2000),万华化学集团股份有限公司;PTMG(数均分子量 2000),日本三菱化工

株式会社;PNA(数均分子量 2000),工业级,日本大赛璐株式会社;液化 MDI,其中异氰酸根基团($-NCO$)质量分数为 30%,巴斯夫股份公司;BDO,分析纯,北京化学试剂公司。

1.2 仪器

万能力学拉力试验机(XWW-20A 型),济南新时代试金仪器有限公司;微量水分测定仪(WS-2 型),太原美特翔科技有限公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC 204F1 型),德国耐驰仪器公司。

1.3 试样制备

称取适量低聚物二元醇加入配有搅拌器、真空装置和温控装置的三口烧瓶中,真空度设定为 -0.1MPa ,升温至 $110\sim 115^\circ\text{C}$,真空除水 2~3h,测定水含量低于 0.05%(质量分数)即视为脱水完全。二元醇冷却至 $50\sim 60^\circ\text{C}$,加入计量 MDI,升温至 $(80\pm 2)^\circ\text{C}$,反应 2~3h,取样测定 NCO 含量,将合成的预聚体密封留用。

取上述预聚体加热至 $80\sim 90^\circ\text{C}$,加入计量 BDO 以及脱水二元醇,快速搅拌 1~2min,待搅拌均匀后

作者简介:刘洋子健(1992-),男,硕士研究生,研究方向为热塑性聚氨酯材料以及 FDM 3D 打印材料。

联系人:姜志国(1965-),男,博士,副教授,从事聚氨酯基功能高分子材料研究与应用开发工作。

倒入预热至 110℃ 的聚四氟乙烯模具中,放入 110℃ 烘箱熟化 10~12h,室温静置一周后进行性能测试。

1.4 测试和表征

将样片用 I 裁刀进行裁样后,在 (500 ± 50) mm/min 拉伸速率下按 GB/T 528—2009 测试材料的力学性能(拉伸强度及断裂伸长率)。使用邵氏 A 硬度计测试材料表面的硬度,在外力达到 10N 左右时 1s 内读数,邵氏硬度测试严格执行 GB/T 531.1—2008。DSC 测试条件:升温速率 10℃/min,测定区间 -50~200℃,氮气气氛,流速 20mL/min。

2 结果与讨论

2.1 软段种类对 TPU 力学性能的影响

TPU 作为一种嵌段共聚物,其软段与硬段在热力学上不相容,从而形成了聚氨酯特有的微相分离结构,赋予了聚氨酯优异的综合性能,而不同二元醇形成的软段在结构和性能上又存在一定的差异,因此软段种类对 TPU 的力学性能影响显著。控制 $R=0.99$,硬段含量为 40% (wt, 质量分数,下同),通过改变软段种类,合成了一系列 TPU,考察软段种类对 TPU 力学性能的影响(见表 1)。

表 1 不同软段合成的 TPU 力学性能

项目	软段种类		
	PTMG	PCL	PNA
拉伸强度/MPa	24.76	29.70	37.76
断裂伸长率/%	390	413.33	384

由表 1 看出:以 PNA 为软段合成的 TPU 具有最大的拉伸强度;以 PTMG 为软段合成的 TPU 具有较大的断裂伸长率,最小的拉伸强度;以 PCL 为软段合成的 TPU 的拉伸强度仅次于 PNA 型的拉伸强度,而断裂伸长率却超过 PTMG 型的断裂伸长率。对以上结果进行分析,原因主要是 PNA 及 PCL 型 TPU 为聚酯型 TPU,酯基的极性要强于醚键,分子间作用力强,且更易与硬段形成氢键,形成一定程度的物理交联,因此材料的拉伸强度要优于聚醚型 TPU;也正是由于聚酯型 TPU 内部酯基的强极性带来的强分子间作用力,使得链段本身自由旋转的难度要大于聚醚型 TPU,分子柔顺性较差,而醚键本身的旋转壁垒更小,链段更易自由旋转,分子本身柔顺性更好,故以 PTMG 为软段合成的聚醚型 TPU 断裂伸长率较大。

2.2 R 值对 PCL 型 TPU 力学性能的影响

R 值不同的 PCL 型 TPU 力学性能见图 1 和图 2。由图 1 看出:在硬段含量相同的条件下,随着 R 值不断增大,材料的拉伸强度总体呈上升趋势,在 $R=1.05$ 时,拉伸强度最大。这主要是由于随着 R 值的增大,TPU 分子中诸如氨基甲酸酯基等强极性基团增多,分子的极性相对增大,可形成的氢键增多,物理交联程度增大,材料内聚能密度增大。但当 R 值超过 1 后,过量的异氰酸酯基团会与氨基甲酸酯基团反应生成脬基甲酸酯,导致支链产生一定的化学交联,影响 TPU 的加工流动性。由图 2 看出:在硬段含量不变的条件下,随着 R 值的增大,材料断裂伸率先升高后降低; $R=0.95、0.97、0.99$ 时,材料断裂伸长率相差不大;而 R 值超过 0.99 后,材料断裂伸长率随着 R 值增大下降明显。这主要是由于随着 R 值的增大,扩链剂含量逐渐减少,分子链长度随之缩短且分子极性增大,柔顺性变差,导致合成的 TPU 断裂伸长率降低。

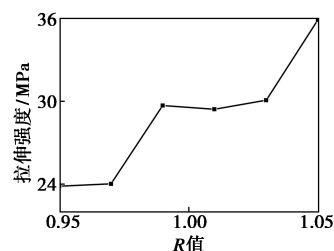


图 1 R 值不同的 PCL 型 TPU 拉伸强度

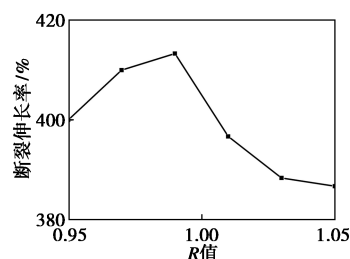


图 2 R 值不同的 PCL 型 TPU 断裂伸长率

2.3 硬段含量对 PCL 型 TPU 力学性能的影响

硬段含量不同的 PCL 型 TPU 力学性能见图 3 和图 4。由图 3 可以看出,在 R 值相同的条件下,随着硬段含量的不断增大,材料拉伸强度不断提高,在硬段含量为 40% 时,材料拉伸强度最大。这主要是由于随着硬段含量的增加,分子内部氨基甲酸酯等极性基团相对增多,硬段微区之间形成氢键的概率变大,材料整体的微相分离程度增大。由图 4 可以看出,在 R 值保持不变的条件下,随着硬段含量的增大,材料断裂伸长率逐渐降低。原因主要是随着

硬段含量的增大,分子中软段含量逐渐减小,而 TPU 的形变主要由软段部分提供,又由于分子内部极性基团的含量相对增多,可形成的氢键增多,分子链旋转移动的难度增大,柔顺性变差,导致材料断裂伸长率逐渐下降。

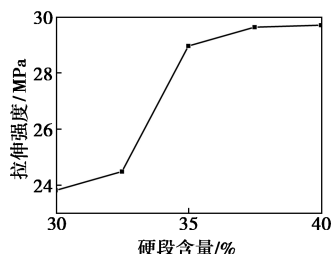


图 3 硬段含量不同的 PCL 型 TPU 拉伸强度

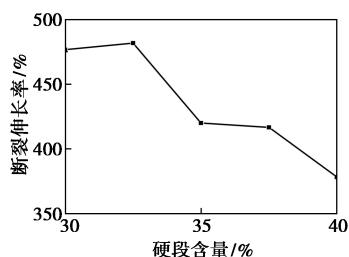


图 4 硬段含量不同的 PCL 型 TPU 断裂伸长率

2.4 软段种类对 TPU 热性能的影响

图 5 为不同软段合成的 TPU 材料 DSC 曲线。从图可以看出,3 种多元醇制备的 TPU 材料玻璃化转变温度(T_g)较为接近。表 2 为不同软段合成的 TPU 材料的 T_g 。由表 2 可知,以 PTMG、PCL、PNA 为软段制备的 TPU 材料,其 T_g 依次升高。

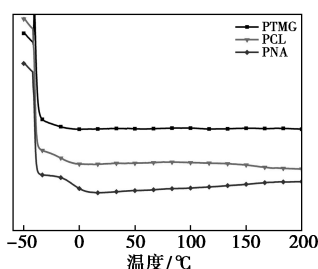


图 5 不同软段合成的 TPU 材料 DSC 曲线图

表 2 不同软段合成的 TPU 材料的 T_g

软段种类	PTMG	PCL	PNA
$T_g/^\circ\text{C}$	-14.13	-9.39	-2.28

从软段自身的柔顺性来看,由于 PTMG 分子链中存在能旋转的醚键,因此整体柔性大于其他两种软段材料,以其为软段制备的 TPU 材料, T_g 在 3 种材料中最低。PCL 与 PNA 相比,聚己内酯多元醇分子链支链体积更小,使得分子本身的柔顺性更优,

T_g 更低。TPU 的微相分离程度对 T_g 影响极大,而影响材料微相分离程度的原因之一即为软段的柔顺性,柔顺性越大的软段其作为基体相不易使硬段相进入其中,导致 TPU 的微相分离程度增大。从理论上讲,3 种软段合成的 TPU 材料微相分离程度由高到低顺序为 PTMG>PCL>PNA,TPU 材料微相分离程度越高,材料 T_g 越低,实验测得的 T_g 由高到低顺序为 PNA>PCL>PTMG,两者相符。影响 TPU 微相分离程度的因素除了软段柔顺性外,还有硬段极性强弱导致的氢键强弱。聚酯型 TPU 的软段极性更强,内聚能更高,硬段与硬段之间形成的氢键作用更强,更不易进入软段相,从而导致 TPU 的微相分离程度增大。3 种软段合成的 TPU 材料极性由大到小顺序为 PNA>PCL>PTMG,由此同样可以得出材料 T_g 由高到低顺序为 PNA>PCL>PTMG 的结论。

2.5 R 值对 PCL 型 TPU 热性能的影响

对同一种软段合成的 TPU 材料而言,软段柔顺性对 T_g 不再具有明显影响,但合成的 TPU 材料的 R 值对 T_g 将会有一定程度影响。

由图 6 可知,R 值大的 TPU 材料具有更高 T_g 。原因主要是随着 R 值增大,TPU 材料中极性更强的异氰酸酯含量增大,极性基团异氰酸酯基增多,材料极性明显增大,硬段与硬段之间的氢键作用增强,硬段相更不易进入软段相,材料微相分离程度增大,从而导致 T_g 随着 R 值的增大而逐渐升高。

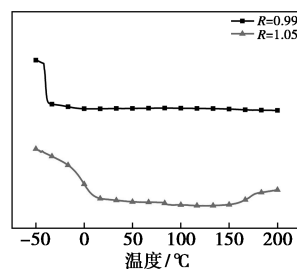


图 6 R 值不同的 TPU 材料 DSC 曲线图

3 结论

(1)3 种软段合成的 TPU 中,PNA 型 TPU 拉伸强度最高,为 37.7MPa,PTMG 型最低,为 24.7MPa;PCL 型 TPU 断裂伸长率最大,为 413%,PNA 型最低,为 384%,综合考虑 PCL 型 TPU 性能更均衡。

(2)硬段含量相同条件下,R 值越大,合成的 TPU 拉伸强度越大,由 25.8MPa 增至 35.9MPa,

(下转第 160 页)