

含聚丁二烯及氢化软段聚氨酯老化机理与性能研究

温 勇¹ 罗 清² 陈 景^{1*} 那海宁^{1*} 朱 锦¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所,浙江省生物基高分子材料技术与应用重点实验室,
宁波 315201;2.中国科学院宁波工业技术研究院慈溪生物医学工程研究所,宁波 315300)

摘 要 围绕利用聚烯烃软段设计制备高性能聚氨酯(PU)的思路,分别采用聚丁二烯(HTPB)及氢化聚丁二烯(H-HTPB)为软段合成了PU,在120℃下进行加速热氧老化实验,详细研究材料的老化机理与性能。结果表明:含H-HTPB软段的PU在外观、表面平整度、力学性能等方面均表现出较强的抗老化性,在老化后综合力学性能较好,韧性较高,加速老化120h后断裂伸长率仍达252.5%±18.5%。为构建高性能抗老化型PU提供了重要的优选思路与方法。

关键词 聚丁二烯软段,氢化,聚氨酯,老化

Aging mechanism and property of PU contained polybutadiene and its hydrogenated soft segment

Wen Yong¹ Luo Qing² Chen Jing¹ Na Haining¹ Zhu Jin¹

(1.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,Chinese Academy of Sciences,
Ningbo 315201;2.Cixi Institute of Biomedical Engineering,Ningbo Institute of Industrial
Technology,Chinese Academy of Sciences,Ningbo 315300)

Abstract Followed the idea of design and preparation of polyurethane (PU) with high performances by using the soft segment of polyolefin,PU was synthesized with polybutadiene (HTPB) and hydrogenated polybutadiene (H-HTPB) respectively as soft segments,and then accelerated thermal oxidative aging was carried out at 120℃ to evaluate the aging mechanism and properties of these materials.PU with H-HTPB as the soft segment shown strong aging resistance in many aspects such as appearance,surface smoothness and mechanical properties.After aging,it still owned good comprehensive mechanical properties and high toughness.After aging at 120h,the elongation was up to 252.5%±18.5%.This research provided an important optimization idea and method to construct PU with high-performances and anti-aging.

Key words polybutadiene soft segment,hydrogenation,polyurethane,aging

聚氨酯(PU)是一类具有高韧性和环境友好性的嵌段聚合物,在诸如涂料、服装、泡沫、粘合剂和生物医用等多个领域均具有良好的可应用性^[1-4]。传统PU因其弹性、韧性的需要,在分子结构中多采用聚酯、聚醚软段,因而不可避免地导致材料的抗老化性能降低,导致材料在存储、使用过程中出现一系列问题^[5]。长期以来,提升PU材料的抗老化性一直为人们所关注。

通过分子结构设计寻求软段的替代,从材料基因中改善PU材料的性能,是近年来提出的重要思路。截止目前,已有多项诸如关于含酯环结构^[6]、聚二甲基硅氧烷结构^[7]、聚乳酸结构^[8]等新型PU设计制备的研究报道。尽管新型分子结构的引入从根本上极大地提升了PU材料的多种性能,但绝大多数仍没有脱离聚酯与聚醚的范畴,对PU材料抗老化性能的改进十分有限。

基金项目:科技部-国家重点研发计划(2017YFE0102300);国家自然科学基金(51503218);宁波市自然科学基金(2018A610034)

作者简介:温勇(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为生物基高分子。

联系人:陈景(1979-),女,副研究员,硕士研究生导师。

那海宁(1981-),男,研究员,博士研究生导师。

聚烯烃是纯碳链结构的材料,由于碳碳键的极性低,较之聚酯、聚醚的稳定性更强,因此将聚烯烃用于 PU 软段非常有望改变老化机理,提升材料的抗老化性能。在本研究中,着重采用聚丁二烯(HTPB)及氢化聚丁二烯(H-HTPB)作为软段合成新型 PU,运用加速热氧老化进行老化性能评价。通过聚烯烃软段结构的筛选,期望为构建高性能抗老化型 PU 奠定理论技术基础。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

二环己甲烷 4,4'-二异氰酸酯(HMDI),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。二正丁胺、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、甲醇、甲苯、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、1,4-丁二醇(BDO),均为分析纯,上海阿拉丁试剂公司;端羟基聚丁二烯(HTPB),淄博齐隆化工有限公司;氢化端羟基聚丁二烯(H-HTPB),自制。

1.2 聚氨酯(PU)的制备

PU 的合成采用两步法。(1) HTPB 或 H-HTPB 在 80℃ 下真空烘箱中至少 2h,去除其中水分。而后称取一定量软段加入到三口烧瓶中,同时在三口烧瓶中按硬段质量分数为 40% 加入 HMDI 及 3 滴 DBTDL 催化剂,升温到 70℃ 进行预聚,滴定—NCO 官能团确定反应完成。(2) 向反应体系中加入与剩余—NCO 官能团等摩尔量的 BDO 扩链剂。继续升温到 80℃ 进行聚合反应。直至通过红外光谱检测—NCO 基团吸收峰(2267cm⁻¹)消失,确定反应完成。用甲醇沉降后进行干燥,用氯仿溶解后倒入聚四氟乙烯模具中成膜,充分干燥后将膜裁成哑铃型样条进行测试。

1.3 测试与表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 智能型,美国 Thermo Scientific 公司)进行红外分析,使用 Nicolet Omnic 9.0 软件进行处理数据;采用凝胶渗透色谱仪(ACQUITY APC 型,美国 WATERS 公司)测定聚合物分子量及分子量分布,流动相为氯仿,标样为单分散聚苯乙烯,流速控制在 1mL/min,柱箱和检测器温度均为 40℃;利用表面张力/动态接触角测量仪(DCAT21 型,宁波金茂公司)测量水接触角大小,用微量进样器抽取 2μL 去离子水滴加到样品膜上,10s 后进行接触角测量;采用万能拉伸机(5567 型,美国 Instron 公司)进行拉伸试验;根据测试标准 GB/T 528—2009,将 PU 薄

膜裁成Ⅳ型哑铃状样条,进行拉伸性能测试,拉伸速度为 100mm/min,室温下进行测试,试样断裂后,等待测试样条形变回复 3min,测定其最终长度,按式(1)计算断裂回复率;根据国家标准 GB/T 20028—2005,将样条放置于电热恒温鼓风烘箱中进行热氧老化测试,老化温度为 120℃,经不同老化时间,对老化样品进行表征。

断裂回复率 =

$$\frac{\text{断裂伸长率} \times 10 - (\text{断裂三分钟后样条总长度} - 35\text{mm})}{\text{断裂伸长率} \times 10} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 老化机理分析

图 1 为 HTPB 加氢前后的 FT-IR 谱图。由图可见,HTPB 中乙烯基双键 911cm⁻¹,顺 1,4-结构双键 710~780cm⁻¹,反 1,4-结构双键 967cm⁻¹处的红外吸收峰几乎完全消失,可以判断加氢是非常完全的。

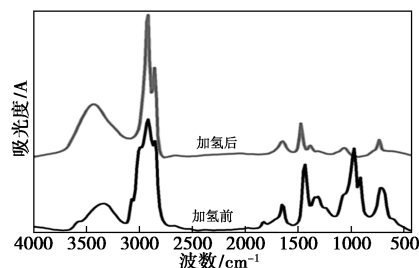


图 1 HTPB 加氢前后的 FT-IR 谱图

图 2 及图 3 分别为老化前后含 HTPB 及 H-HTPB 软段 PU 的 FT-IR 谱图。由图可见,PU 的羰基吸收峰常出现在 1650~1750cm⁻¹ 范围内,但会因其产生氢键能力的不同在峰值上存在差别^[9]。一般说来,1726cm⁻¹ 是 PU 分子链末端游离氨酯羰基的伸缩振动吸收峰,并且在部分发生氢键化后在 1700cm⁻¹ 处产生红外伸缩振动吸收峰。相对而言,位于氨基甲酸酯内羰基的红外伸缩振动更弱,一般在 1695cm⁻¹ 处产生吸收峰。从图 3 及图 4 均可看出,含 HTPB 及 H-HTPB 软段的 PU 随着老化的进行,1722cm⁻¹ 附近的红外吸收峰总体上有所增强,1695cm⁻¹ 处的吸收峰也有所增强。1530cm⁻¹ 处则反映—C—NH—的振动吸收峰,随着老化的进行,该处的红外吸收峰基本呈现下降的趋势。以上结果表明,含 HTPB 及 H-HTPB 软段 PU 的氨基甲酸酯键均在老化的过程中发生了降解。

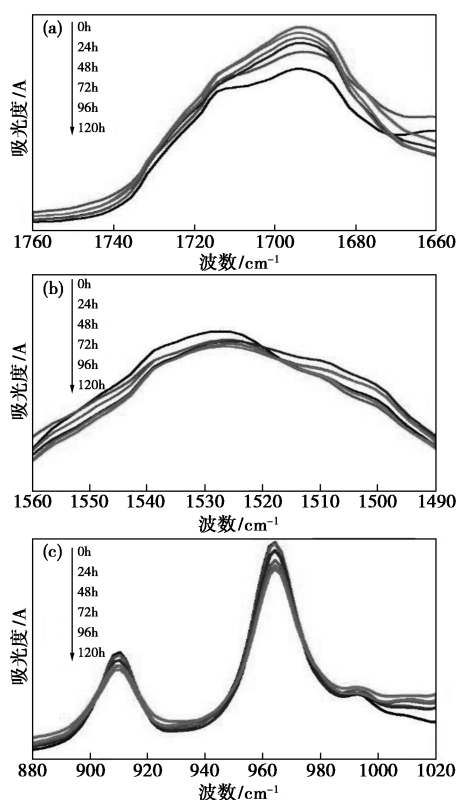


图2 老化前后含 HTPB 段 PU 的 FT-IR 谱图
[(a)分子链中羰基的伸缩振动吸收峰;(b)分子链中—C—NH—的
振动吸收峰;(c)分子链中—C=C—的振动吸收峰]

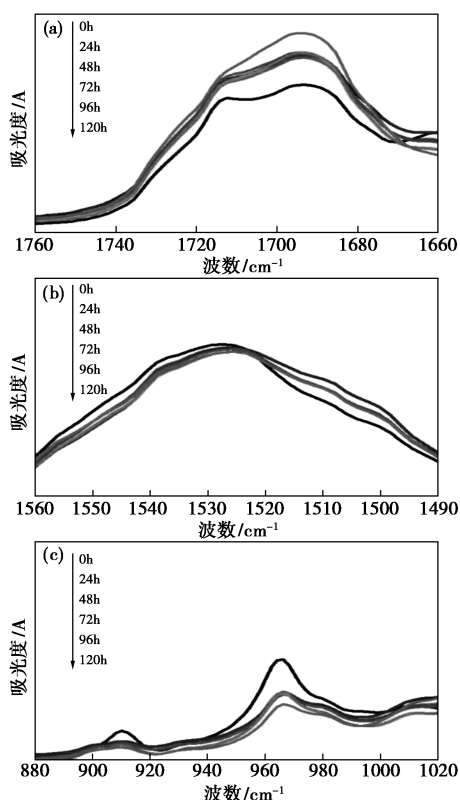


图3 老化前后含 H-HTPB 软段 PU 的 FT-IR 谱图
[(a)分子链中羰基的伸缩振动吸收峰;(b)分子链中—C—NH—的
振动吸收峰;(c)分子链中—C=C—的振动吸收峰]

此外, 910cm^{-1} 、 970cm^{-1} 和 990cm^{-1} 处为 PU 软段中 —C=C— 的振动吸收峰, 其中 970cm^{-1} 处为主链上 —C=C— 的振动吸收峰, 910cm^{-1} 处为侧链上反式乙烯基 —C=C— 的振动吸收峰, 而 990cm^{-1} 处为侧链上顺式乙烯基 —C=C— 的振动吸收峰。通过对比图 2 和图 3, 含 HTPB 软段的 PU 在 910cm^{-1} 、 970cm^{-1} 及 990cm^{-1} 的吸收峰明显强于含 H-HTPB 软段的 PU, 说明前者分子中含有更多的碳碳双键。随着老化的不断进行, 含 HTPB 及 H-HTPB 软段 PU 在 910cm^{-1} 、 970cm^{-1} 及 990cm^{-1} 处的吸收峰均有所下降, 并且含 HTPB 软段 PU 的下降程度更大。也就是说, 部分 PU 碳碳双键在老化过程中发生了断裂并可能引发部分局部交联, 而且 HTPB 软段较之 H-HTPB 软段的碳碳双键含量更高, 更易发生老化。

综合以上 PU 中氨基甲酸酯及碳碳双键的老化效果可知, 含 H-HTPB 软段 PU 因分子结构中碳碳双键的消失, 具有更强的抗老化性。聚烯烃软段的引入, 引发了与传统聚酯、聚醚软段明显不同的老化机理与方式^[10]。尽管碳碳双键的抗老化能力仍明显偏低, 但通过氢化处理后, 得到以饱和碳碳单键为主的软段, 也能表现出较强的抗老化性。围绕抗老化软段的应用, 非常有利于大幅度提升 PU 材料的抗老化性能。

2.2 老化前后 PU 的外观与表面形貌分析

在老化过程中化学键断裂产生生色基团会使样品颜色变黄加深^[11], PU 老化程度与效果可通过材料颜色变化进行预估。进一步观察 PU 老化前后的外观, 结果见图 4。

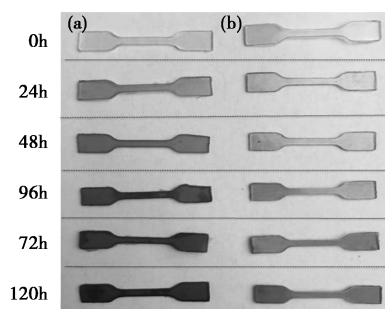


图4 老化前后 PU 样条的颜色变化示意图

[(a)含 HTPB 软段 PU;(b)含 H-HTPB 软段 PU]

由图可见, 含 HTPB 软段的 PU 颜色加深速度更为明显, 24h 变为深黄色, 至 120h 已变为深褐色。而含 H-HTPB 软段 PU 在相同老化时间内仅呈现浅黄到浅褐色的变化。

继续在 SEM 下观察两种不同 PU 老化前后的

表面微观形貌,结果见图 5。由图可见,老化前含 HTPB 及 H-HTPB 软段的 PU 均呈现出比较光滑的表面。经老化 72h 后,含 HTPB 软段 PU 表面产生了大量凹凸不平的老化痕迹,120h 老化后表面痕迹进一步加深。而含 H-HTPB 软段 PU 的表面则平整许多,老化 72h 后表面仅产生不明显的微小裂纹,120h 表面裂纹略有加深。通过外观颜色与表面微观形貌的对比,更加直观地展现出两种聚氨酯抗老化能力的不同,其中含 H-HTPB 的 PU 表现出较强的抗老化性。

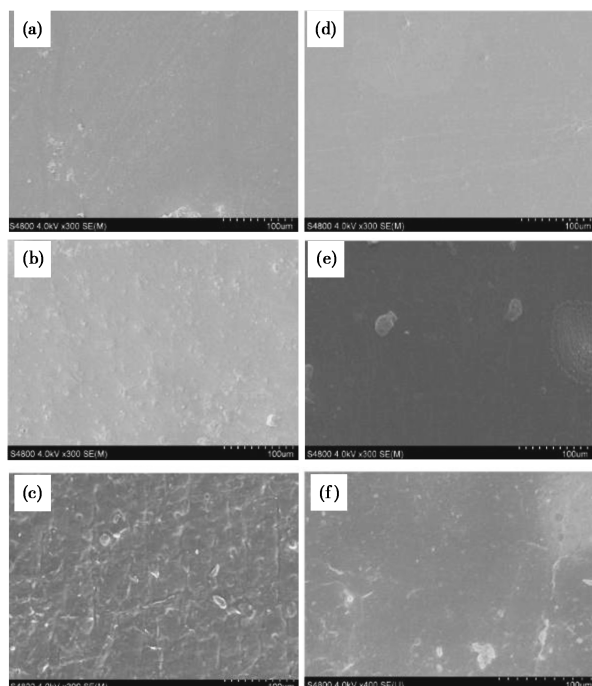


图 5 老化前后 PU 的 SEM 图

[(a)HTPB;(b)HTPB 老化 72h;(c)HTPB 老化 120h;
(d)H-HTPB;(e)H-HTPB 老化 72h;(f)H-HTPB 老化 120h]

2.3 老化前后的材料性能分析

对于两种不同的聚烯烃软段,相比于 HTPB 的 sp³-sp² C—C 单键,H-HTPB 的 sp³-sp³ C—C 单键的旋转活化能较高,材料硬度也更高。表 1 列出了含 HTPB 软段 PU 与 H-HTPB 软段 PU 的性能。

表 1 含 HTPB 软段 PU 与 H-HTPB 软段 PU 的性能

	$E/$ MPa	$\sigma/$ MPa	$\epsilon/$ %	$\epsilon'/$ %	M_n	M_w	PD	HBA/ %
HTPB	10.1± 0.4	7.9± 0.2	595.8± 11.5	90.8	2.7× 10 ⁴	3.5× 10 ⁴	1.4	58.2
H-HTPB	45.7± 1.7	9.1± 0.3	271.4± 15.0	85	3.5× 10 ⁴	6.4× 10 ⁴	1.8	61.6

注: E 为杨氏模量; σ 为拉伸强度; ϵ 为断裂伸长率; ϵ' 为断裂回复率; M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量;PD 为多分散系数;HBA 为微相分离程度。

由表 1 可见,含 H-HTPB 软段 PU 比含 HTPB 软段 PU 的微相分离程度高一些,这是因为非极性氢化 HTPB 的加入会提高软硬段之间的相分离程度,硬段间的相互聚集起到物理交联点的作用。但 H-HTPB 软段 PU 的杨氏模量与拉伸应力更高、断裂伸长率更低。围绕 HTPB 及 H-HTPB 在 PU 合成中的应用,可通过调整二者比例来调节材料的性能。

老化前后不同 PU 材料的力学性能数据见表 2。由表 2 可见,尽管含 HTPB 软段 PU 的韧性高(未老化前断裂伸长率接近 600%),但是随着老化的进行,其断裂伸长率下降较快。尽管碳碳双键的老化可能导致一部分交联使得材料刚性与硬度增加,但老化 24h 后,断裂伸长率下降到 121.1%±8.6%,48h 后更是低于 50%,图 6 进一步给出了断裂伸长率的下降趋势。按照国家标准 GB/T 20028—2005 规定,老化 48h 后材料的性能已经明显低于作为弹性体材料应用的临界值。而含 H-HTPB 软段的 PU 虽然比未老化前材料更硬,起始

表 2 含 HTPB 软段 PU 与 H-HTPB 软段 PU 老化前后的力学性能

老化 时间/ h	含 HTPB 软段 PU			含 H-HTPB 软段 PU		
	杨氏 模量/ MPa	拉伸 强度/ MPa	断裂 伸长率/ %	杨氏 模量/ MPa	拉伸 强度/ MPa	断裂 伸长率/ %
0	10.1± 0.4	7.9± 0.2	595.8± 11.5	45.7± 1.7	9.1± 0.3	271.4± 15.0
24	56.6± 6.5	8.9± 0.3	121.1± 8.6	38.7± 0.8	10.8± 0.7	360.0± 10.3
48	116.8± 8.6	9.7± 0.5	47.4± 16.5	40.4± 1.7	13.3± 0.1	532.1± 13.6
72	187.4± 4.0	11.9± 0.5	11.9± 0.5	54.1± 4.8	14.3± 1.0	299.4± 36.4
96	233.9± 6.8	11.8± 2.4	10.5± 0.3	58.7± 4.2	13.9± 1.3	289.5± 33.8
120	250.3± 10.8	8.8± 0.4	6.0± 0.5	69.5± 1.8	13.8± 0.8	252.5± 18.5

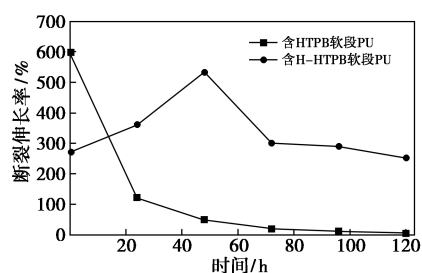


图 6 老化时间对不同 PU 断裂伸长率的影响

断裂伸长率仅 $274.1\% \pm 15.0\%$, 但是随着老化的进行, 材料的杨氏模量与拉伸强度均未发生明显下降, 并且伴随着少量的分子交联, 其断裂伸长率更是呈现先增大后减小的变化(见图6), 总体上保持在一个较高的水平上。在老化 120h 后, 含 H-HTPB 的 PU 断裂伸长率仍达到 $252.5\% \pm 18.5\%$, 韧性较高。

力学性能的对比更加充分地展现出含 H-HTPB 软段 PU 优良的抗老化性, 该材料在老化过程中保持了良好的韧性。

3 结论

围绕分子结构设计, 制备出含聚烯烃软段的 PU 材料, 运用 120°C 加速热氧老化对含 HTPB 及 H-HTPB 软段 PU 的抗老化机理及能力进行了分析。结果表明, 通过氢化 HTPB 得到碳碳双键含量更低的 H-HTPB, 将其作为软段合成 PU, 能够表现出更加优越的抗老化性。含 H-HTPB 软段 PU 在外观、表面平整度、力学性能等方面均表现出更强的抗老化性, 在老化后综合力学性能较好, 具有较高的断裂伸长率, 韧性良好。由此推断, 含 H-HTPB 软段 PU 在实际使用中能够具备较好的抗老化能力。以期为提升 PU 的抗老化能力提供重要的软段结构筛选和材料设计思路。

参考文献

- [1] Oertel G. Polyurethane handbook[M]. Munich: Hanser Publishers 2nd Edn, 1993, 1-25.
 - [2] Oprea S, Vlad S. Evaluation of physico-mechanical properties of precipitated polyurethane films in medium of free radical agents[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(7): 1465-1470.
 - [3] Oprea S, Oprea V. Mechanical behavior during different weathering tests of the polyurethane and elastomers films[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(6): 1205-1210.
 - [4] Zhou R, Lu D H, Jiang Y H, et al. Mechanical properties and erosion wear resistance of polyurethane matrix composites[J]. Wear, 2005, 259(1): 676-683.
 - [5] Rek V, Bravar M, Jocić T. Ageing of solid polyester-based polyurethane[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 1984, 16(4): 256-264.
 - [6] Sardon H, Chan J M W, Ono R J, et al. Highly tunable polyurethanes; organocatalyzed polyaddition and subsequent post-polymerization modification of pentafluorophenyl ester sidechains[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(11): 3547-3550.
 - [7] Dolmaire N, Méchin F, Espuche E. Water transport in polyurethane/polydimethylsiloxane membranes; influence of the hydrophobic/hydrophilic balance and of the crosslink density[J]. Desalination, 2006, 199(1): 118-120.
 - [8] Jašo V, Rodić M V, Petrović Z S. Biocompatible fibers from thermoplastic polyurethane reinforced with polylactic acid microfibers[J]. European Polymer Journal, 2015, 63: 20-28.
 - [9] Yilgor I, Yilgor E, Güler I G, et al. FT-IR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes[J]. Polymer, 2006, 47(11): 4105-4114.
 - [10] Akbas A, Aksoy S, Hasirci N. Effects of thermal aging on the properties and lifetimes prediction of hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. Polymer, 1994, 35(12): 2568-2572.
 - [11] 杨慧, 王相鹏, 郑津, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的老化机理[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2017, 56(3): 370-377.
 - [12] 收稿日期: 2019-01-03
 - [13] 修稿日期: 2019-03-18
- *****
- (上接第 202 页)
- [19] Onyango M S, Kojima Y, Aoyi O, et al. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279(2): 341-350.
 - [20] Nandhakumar V, Elavarasan A, Chandramohan M, et al. Kinetics and isotherm studies on the adsorption of hexavalent chromium onto phosphoric acid activated Mimosa elengi leaves carbon[J]. International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences, 2017, 4(6): 67-76.
 - [21] Amin N K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel; adsorption equilibrium and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3): 52-62.
 - [22] Babarinde A, Babalola J O, Adegoke J, et al. Biosorption of Ni(II), Cr(III), and Co(II) from solutions using acalypha hispida leaf; kinetics, equilibrium, and thermodynamics[J]. Journal of Chemistry, 2013, 2013: 1-8.
 - [23] 收稿日期: 2019-01-29