

# Synthesis and Performance Research of Polyester Polyurethane Elastomers

Feng Yuan, Weicheng Jiao, Yi Hong, Wenbo Liu, Rongguo Wang

Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang  
Email: feng5344365@126.com

Received: Mar. 2<sup>nd</sup>, 2016; accepted: Mar. 23<sup>rd</sup>, 2016; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

4,4'-Phenyl methane diisocyanate (MDI), poly(1,4-butanediol hexandioic acid) ester (PBA) and 1,4-butanediol (BDO) were used as raw materials, and the pre-polymer method was adopted to synthesize MDI-based polyester polyurethane (TPU). The influences of the hard segment content on the relevant performances of TPU were investigated. The results showed that: with the increase of hard segment, the tensile strength of TPU and  $T_g$  of soft phase showed a rising trend. But the elongation at break and initial thermal decomposition temperature dropped dramatically. Therefore, in order to obtain excellent comprehensive performance, the hard segment content should not be too high.

## Keywords

Polyurethane, Hard Segment Content, Performance

---

# 聚酯型聚氨酯弹性体的合成及性能研究

袁 凤, 矫维成, 洪 毅, 刘文博, 王荣国

哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨  
Email: feng5344365@126.com

收稿日期: 2016年3月2日; 录用日期: 2016年3月23日; 发布日期: 2016年3月29日

## 摘要

以4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA)、1,4-丁二醇(BDO)为原料,采用预聚法合成了MDI基聚酯型聚氨酯弹性体(TPU)。研究了硬段含量对TPU相关性能的影响。研究发现:随着硬段含量的提高,TPU的拉伸强度、软段相的玻璃化转变温度均呈现上升趋势,但TPU的断裂伸长率、初始热分解温度呈下降趋势。因此,为了获得优异的综合性能,TPU中硬段含量不宜过高。

## 关键词

聚氨酯弹性体, 硬段含量, 性能

## 1. 引言

热塑性聚氨酯弹性体(thermoplastic polyurethane elastomer, TPU)一般是由含有两个异氰酸酯基化合物与含两个活泼氢化合物(如含羟基、氨基等化合物)反应制得的聚合物[1]。因此,TPU是由硬段和软段交替排列构成的,硬段即异氰酸酯和扩链交联剂,软段即低聚物多元醇。在常温下,软段形态为高弹态,硬段形态为玻璃态或结晶态[2]。由于特殊的结构,TPU具有强度高、韧性好、耐磨、耐油、耐撕裂、耐化学腐蚀、粘性好、吸震能力强、硬度可在很大范围内调节等优异性能[3],在国民经济许多领域获得了广泛的应用[4][5]。

合成TPU的原材料种类很多,配方的可调范围很大,加工工艺多种多样[6],因此聚氨酯弹性体的性能范围很宽,是介于橡胶和塑料之间的一类特殊高分子材料[7]。通过改变原材料的种类、用量以及工艺,可以获得不同性能与形态的产品,所以聚氨酯的结构与性能具有很强的可设计性,其也被称为可缝合的材料[8]。合成聚氨酯的原料不同,得到的产品的性能也不同[9]。由于4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)分子结构中2个异氰酸酯基团和2个苯环的位置都是高度对称的,即MDI具有非常规整的分子结构,所以MDI型聚氨酯的硬段相会形成更加完美的结晶区[10],使硬段更易于聚集,提高了分子链间氢键化程度,从而提高了产品的机械性能,因此,MDI在TPU的合成中应用的较多。由于酯键的内聚能( $16.3 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )远高于醚键的内聚能( $4.18 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),所以聚酯型TPU具有氢键化程度高、分子间作用力大等优势,这些优势赋予了聚酯型TPU许多聚醚型TPU无法比拟的机械性能。

本文以MDI、聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA)、1,4-丁二醇(BDO)为原料,采用预聚法合成MDI基聚酯型聚氨酯弹性体。在 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH}) = 0.99$ 和MDI用量恒定条件下,通过改变PBA与BDO的用量比,合成了四种硬段含量的TPU,其硬段含量分别为12.69%、13.92%、15.18%及16.36%。硬段含量(H.S)是按MDI和BDO在整个体系中的质量百分比计算的。

## 2. 试验

### 2.1. 实验材料

PBA为工业纯,分子量为2000,由烟台华大化学工业有限公司。MDI、BDO均为分析纯,由阿拉丁试剂有限公司购买。

### 2.2. TPU的合成

本实验采用预聚法来合成TPU。将四口烧瓶置于水浴锅中,通过铁架台与万能夹将其固定。加入计

量已加热融化的 PBA 后, 接好反应装置。然后升温至 100℃, 在真空度 0.1 MPa 下脱水 1~2 h。脱水后将体系温度降至 70℃~80℃, 在快速搅拌情况下, 缓慢加入计量 MDI。快速搅拌 1 h 后取样进行异氰酸根的含量的测定, 待其含量达到预定值时, 停止反应, 得到 TPU 的预聚体。将预聚体升温至 70℃~80℃, 在然后通过加液管由加料口缓慢加入计量的扩链剂 BDO。在真空度为 0.1 MPa 的条件下, 快速搅拌, 反应 5 min 后关闭真空泵, 停止搅拌。将反应液倒入已预热模具中, 于 120℃~130℃ 的烘箱中熟化 24 h, 室温放置一周后即可得 TPU。

### 2.3. 测试与表征

红外光谱(FTIR)分析采用薄膜法, 由美国 Nicolet 仪器公司生产的 AVATAR360 型傅立叶变换红外光谱仪对合成的 TPU 进行结构表征。TPU 的拉伸强度、断裂伸长率均按 GB/T528-1992 标准进行测定。用万能材料试验机于 25℃ 下进行测试, 拉伸速率 50 mm/min。热失重(TGA)分析在美国 Perkin Elmer 公司的 Phris6 型热失重分析仪上进行, 测试环境为空气, 升温速率为 10℃/min, 测试范围为 25℃~500℃。采用差示扫描量热仪(DSC)对 TPU 的耐热性能进行测试, 试验样品约为 15 mg, 试验温度范围为-60℃~200℃, 采用氮气保护。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. TPU 的红外表征

图 1 为 MDI 和硬段含量为 15.18% 的 TPU 的 FTIR 图谱。由对比可以看出 TPU 在 2260~2270  $\text{cm}^{-1}$  附近没有出现 MDI 的特征基团-NCO 的特征吸收峰, 而在 1724.8  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了-HNCOO-的特征吸收峰, 这表明-NCO 全部参加了反应, 与-OH 反应生成了-HNCOO-, 而且 TPU 在 958.0~911.4  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了-OH 基团的特征吸收峰, 这与实验中多元醇略微过量的事实相符。另外, 经分析可知位于 3346.5  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是-N-H 的伸缩振动峰; 位于 1530.5  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为-C-N 伸缩振动峰和-N-H 面内弯曲振动峰的重合; 位于 1162.2  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为酯基中 C-O 伸缩振动峰; 而位于 817.4  $\text{cm}^{-1}$  和 734.9  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰均为苯环中-C-H 面外弯曲振动峰。这些特征峰的存在证明了所得到的产物就是聚氨酯弹性体, 软段为聚酯型, 异氰酸酯为芳香族异氰酸酯。

### 3.2. 硬段含量对 TPU 拉伸性能的影响

#### 3.2.1. 拉伸强度

图 2 为硬段含量对 TPU 拉伸强度的影响。可以看出 TPU 的拉伸强度随硬段含量的增加而增加, 而增加的幅度先增后减。

聚氨酯中极性较大的基团以及刚性基团几乎都存在于硬段中。一方面, 硬段含量的增加, 提高了分子链的刚性, 同时使分子间的作用力以及氢键作用加强[11], 必然导致材料的拉伸强度升高。另一方面, 随着硬段含量的增加, 形成的刚性的硬段微区的尺寸越来越大, 这种硬段微区的尺寸越大, 对材料的增强效果越显著。因此, 拉伸强度与硬段含量成正比。然而, 刚性微区在随着硬段含量增加而不断变大的同时, 硬段会逐渐溶于软段中, 从而影响刚性微区的增强效果, 因此, 随着硬段含量的增加, 拉伸强度提高的幅度呈现出先增后减的趋势。

#### 3.2.2. 断裂伸长率

图 3 为硬段含量对 TPU 断裂伸长率的影响, 可见断裂伸长率随着硬段含量的增加而急剧下降, 硬段含量由 12.69% 增加到 16.36% 时, 断裂伸长率由 754% 快速降低到 376%。

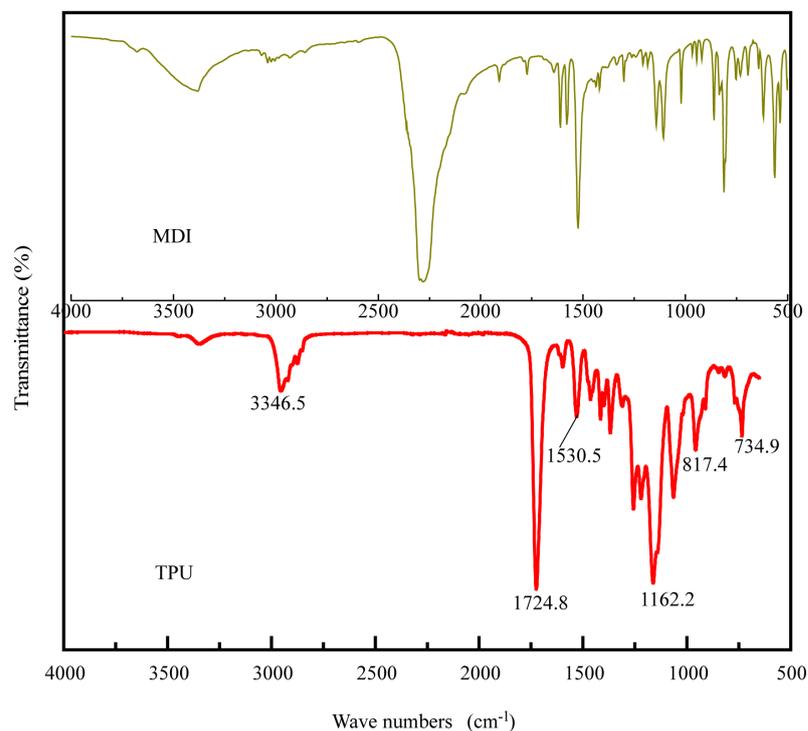


Figure 1. IR spectra of MDI and TPU

图 1. MDI 和 TPU 的红外谱图

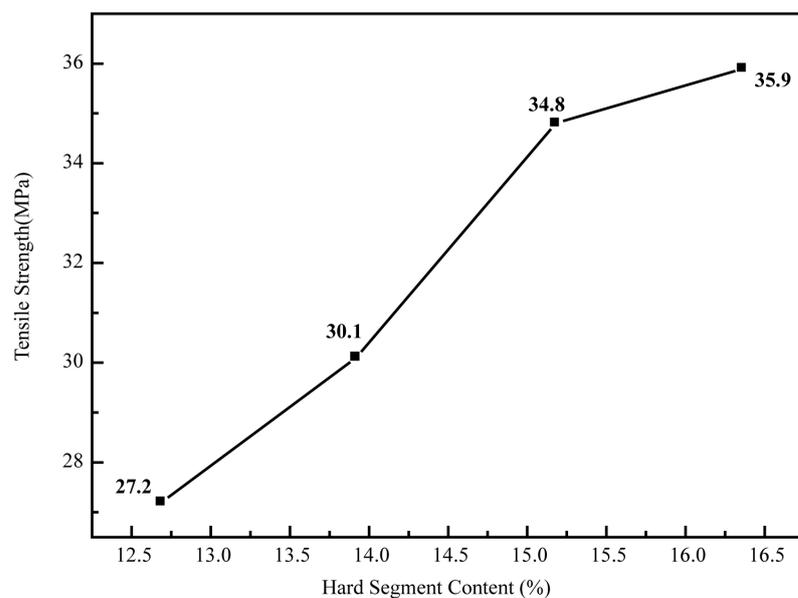


Figure 2. The influence of the hard segment content on the tensile strength of TPU

图 2. 硬段含量对 TPU 拉伸强度的影响

硬段含量的升高提高了聚氨酯分子链的刚性同时提高了软、硬段间的相溶性，软段中会溶入越来越多的硬段，刚性的硬段导致软段柔韧性急剧下降。另外，随着硬段含量的升高，起到物理交联点作用的硬段微区聚集得越来越紧密，从而导致分子链的可折叠性和柔顺性下降，所以随着硬段含量的升高，断裂伸长率呈急剧下降趋势。

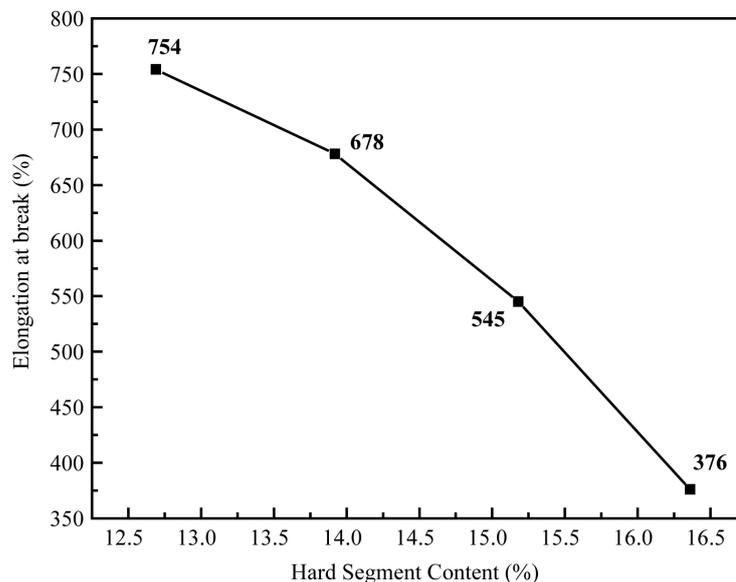


Figure 3. The influence of the hard segment content on the elongation at break of TPU

图3. 硬段含量对 TPU 断裂伸长率的影响

由硬段含量对聚氨酯弹性体力学性能的影响分析可知, 硬段含量在 13.92%~15.18% 的样品, 拉伸强度保持在 30~35 MPa 之间, 拉伸强度较高, 而且断裂伸长率均在 500% 以上, 所以此硬段含量区间的聚氨酯弹性体具有较优异的力学性能。

### 3.3. 硬段含量对 TPU 耐热性能的影响

图 4 给出了不同硬段含量 TPU 的热失重曲线, 可以看出这四种聚氨酯均有两次失重过程。第一次失重的温度范围在 275℃~420℃, 第二次失重的温度范围是 420℃~500℃。第一次失重是由聚氨酯的软段分解引起的, 第二次失重来自聚氨酯的硬段分解。而从局部放大图可以看出, 随着硬段含量的增加, TPU 的初始热分解温度逐渐降低(失重 5% 时对应的温度)。硬段含量由 12.69% 增加到 16.36% 时, TPU 的初始热分解温度由 315.9℃ 逐渐降低到了 304.1℃。这是因为随着硬段含量的增加, 小分子扩链剂的用量逐渐增加, 使得聚氨酯分子链中含氧、含氮等易氧化的官能团增加, 所以材料的热稳定性逐渐降低。而且, 随着硬段含量的增加, 软、硬段相的相容性逐渐增强, 从而影响了 TPU 的热稳定性。

不同硬段含量 TPU 的 DCS 曲线如图 5 所示, 可见所有 TPU 软段相的二级转变出现在 -30℃ 左右。经分析可知, 该相转变是由 TPU 软段相的链段运动引起的, 同时发现 TPU 软段相的  $T_g$  与硬段含量成正比, 当硬段含量由 12.67% 增加至 16.36% 时,  $T_g$  升高了 7℃ (见表 1)。硬段含量的提高, 一方面有更多的硬段溶于软段中, 降低了软段链的柔韧性; 另一方面硬段相会以更加密实的状态进行聚集, 占据更少的体积, 使软段相的自由体积增加, 因此软段相的  $T_g$  与硬段含量成正比。

同时所有试样均在 60℃ 左右出现了较大的吸热峰, 这是由 TPU 软段相的结晶熔融引起的。这是由于实验中使用的 PBA 分子结构非常规整, 具有很强的结晶性, 因此, TPU 的软段相呈结晶态。此外, 该熔融吸热峰的位置几乎不受硬段含量的影响, 且与纯 PAB 均聚物的熔点(70℃)很接近, 进一步证明了该峰确实是由软段相的结晶熔融引起的。在 TPU 中, 硬段对 PBA 软段有很强的牵制力, 导致软段的结晶不完善, 因此, TPU 软段相的熔点低于纯 PAB 均聚物的熔点。同时, 硬段含量的提高, 导致 TPU 软段相的熔融峰的强度降低, 这是由于硬段含量提高的同时, 软段相中硬段链的数目会增多, 从而降低了软段

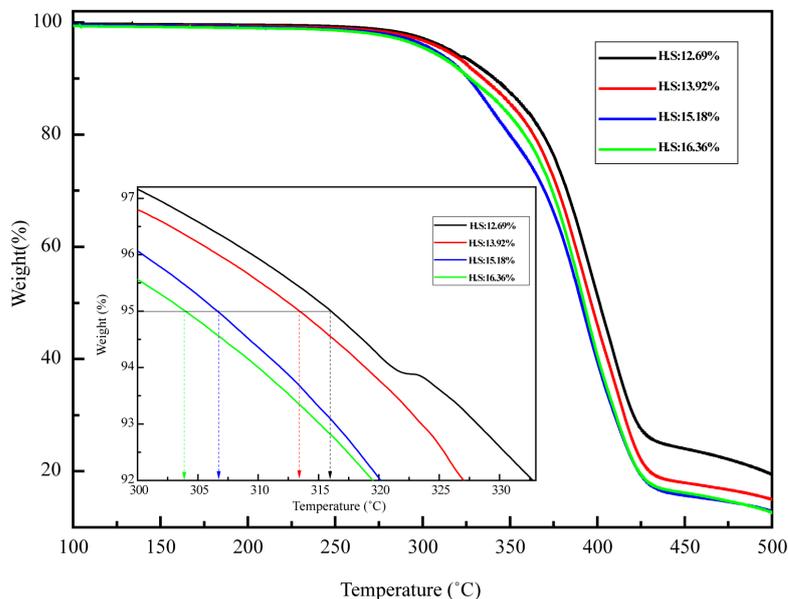


Figure 4. TGA curves of TPU with various hard segment contents  
图 4. 不同硬段含量 TPU 的热失重曲线

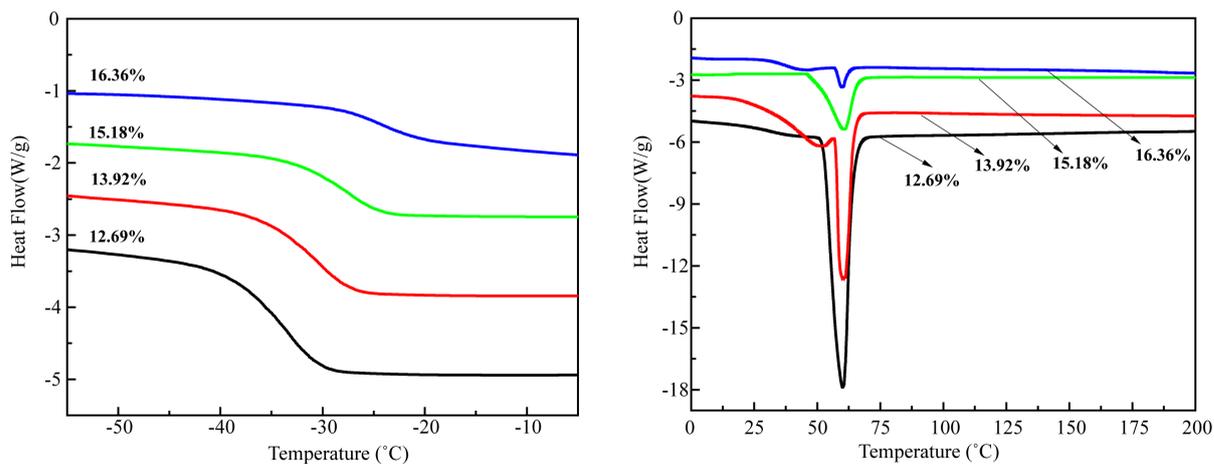


Figure 5. DSC curves of TPU with various hard segment contents  
图 5. 不同硬段含量 TPU 的 DSC 曲线

Table 1.  $T_g$  curves of TPU with various hard segment contents

表 1. 不同硬段含量 TPU 软段相  $T_g$

H.S	12.69%	13.92%	15.18%	16.36%
$T_g$ °C (中点)	-35.52	-32.12	-30.48	-28.44

相的结晶度，结晶度越小，熔融吸收峰强度就越低。另外，直到设定的测试的最高温度仍没有出现 TPU 硬段相的熔融吸收峰，说明 TPU 硬段相的熔点较高。

#### 4. 结论

红外光谱表明合成材料含有 TPU 分子中特征基团的吸收峰，且不存在游离的-NCO 基团吸收峰。在

(-NCO)/n(-OH)值恒定条件下,随着硬段含量的提高,TPU的拉伸强度呈现上升趋势,但上升的幅度先增后减,而TPU的断裂伸长率呈急剧下降趋势。硬段含量在13.92%~15.18%的TPU样品,其拉伸强度较高,保持在30~35 MPa之间,而且断裂伸长率均在500%以上,所以在此硬段含量区间的TPU具有较优异的力学性能。由TGA和DSC分析可知,当硬段含量由12.69%增加到16.36%时,TPU的初始热分解温度由315.9℃降低到了304.1℃,而软段相的 $T_g$ 由-35.52℃逐渐升高到-28.44℃。

## 参考文献 (References)

- [1] Dutta, S. and Karak, N. (2006) Effect of the NCO/OH Ratio on the Properties of Mesua Ferrea Lseed Oil-Modified Polyurethane Resins. *Polymer International*, **55**, 49-56. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1914>
- [2] 谢富春, 胡治元, 余东升. 聚醚型聚氨酯弹性体的合成[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(1): 46-50.
- [3] Okazaki, T., Furukawa, M. and Yokoyama, T. (1997) Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomer Graded Spherulite Size. *Polymer Journal*, **29**, 617-623. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.29.617>
- [4] 赵雨花, 贾林才, 亢茂青. 高性能浇注型聚氨酯弹性体的耐热性能[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(3): 187-190.
- [5] Robert, A., Gerard, L. and Carles, R.J. (2007) Synthesis and Thermal Crosslinking of Oxazolidine-Functionalized Polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part A—Polymer Chemistry*, **45**, 4965-4973. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.22336>
- [6] Dan, R., Nita, T. and Liliana, R. (2010) Investigations on the Thermal Stability of a MDI Based Polyurethane Elastome. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89**, 152-158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.004>
- [7] 刘厚均, 郁为民, 宫涛. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 154-158.
- [8] 顾远, 罗世凯, 周秋明. 聚氨酯阻尼材料的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 46-49.
- [9] 李伟. 聚氨酯弹性体的研究现状及发展[J]. 机械管理开发, 2007(6): 3-4.
- [10] 李万捷, 林殷雷, 郑玉刚. MDI-50型聚氨酯弹性体的合成及性能[J]. 化工进展, 2011, 30(7): 1542-545.
- [11] 罗华, 莫健华, 张玲玲. 浇注型耐热聚氨酯树脂材料的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 113-116.