

HMDI型透明聚氨酯弹性体的制备及性能

杜欣洋

北京建筑大学, 北京 100044

摘要: 选取分子量 2000 的聚己内酯二醇 (PCL) 作为软段相, 以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 为异氰酸酯单体、4,4'-二氨基二环己基甲烷 (HMDA) 为扩链剂, 采用预聚体合成法制备出三种硬段含量不同的聚氨酯 (PU) 弹性体, 以此探究 HMDI 型 PU 弹性体的结构与性能之间的关联。实验结果表明, 本研究成功制备出三款透明的聚氨酯弹性体; 在实验测试区间内, PCL 基体系的三款弹性体均表现出弹性优于黏性的特性, 软段的玻璃化转变温度 (T_g) 会随硬段含量的变化产生一定差异。其中 PCL-PU-3 的硬段含量为三者中最高, 其热稳定性也优于另外两种弹性体; 三款弹性体的拉伸强度随硬段含量的增加呈上升趋势, PCL-PU-3 的拉伸强度可达 59.3MPa。

关键词: 聚氨酯弹性体; 软段; 硬段; 透明; 多重氢键

DOI: 10.64649/yh.shygl.2026020021

0 引言

聚氨酯分子结构中含有大量重复的氨基甲酸酯基团, 这一结构特征使其具备独特的分子构型, 也让其在医药、包装、汽车内饰以及建筑保温等多个领域具备了广泛的应用潜力^{[1][2]}。聚氨酯弹性体的分子链由柔性的软段与刚性的硬段交替嵌段构成^[3], 其中软段多由低分子量多元醇组成, 分子链呈现出良好的柔性, 结晶倾向性较弱; 而硬段易形成规整排列的结晶结构, 这些结晶相以微区形式均匀分散在软段相中。

为优化聚氨酯弹性体的性能, 科研人员开发了多种分子设计手段, 主要包括软段与硬段的类型筛选、交联结构的设计以及无机材料杂化改性等方式^[4]。李海柱等^[5]以低不饱和聚醚为软段, 将 HMDI 与 DETDA 复配作为扩链剂, 成功制备出具有良好柔韧性的透明聚氨酯

脲 (PUU) 弹性体, 该弹性体的透光率可达 91%, 且在耐屈挠循环测试中表现出优异的性能。Xu 等研究团队^[6]则以 PCDL 为软段, IPDI 与 IPDA 为硬段单体, 制备出五种硬段比例不同的热塑性聚氨酯脲弹性体, 为透明聚氨酯弹性体的分子设计提供了新方向。

本文围绕透明聚氨酯弹性体的分子设计思路与热历程研究的最新进展展开综述, 通过剖析软段、硬段选择对弹性体性能的影响规律, 为 HMDI 型透明聚氨酯弹性体的研发与性能优化提供新的思路和实验参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验所用的各类药品与试剂的生产厂家及规格如表 1 所示。

表1 实验材料

药品及试剂	生产厂家	规格
4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)	烟台万华聚氨酯股份有限公司	化学纯
聚己内酯二醇 (PCL-2000)	江阴市金海高分子材料有限公司	化学纯
N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)	天津市天力化学试剂有限公司	分析纯
二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)	天津市北辰方正试剂厂	分析纯
4, 4'-二氨基二环己基甲烷 (HMDA)	上海天正科技有限公司	化学纯

1.2 实验仪器

本实验过程中使用的主要仪器设备、型号及生产厂家如表 2 所示。

表2 主要实验仪器及设备

仪器及设备	型号	生产厂家
傅里叶变换红外光谱仪	TENSOR27	德国 BRUKER 光谱仪器公司
拉力试验机	AI-7000M	高铁检测仪器 (东莞) 有限公司
动态热机械分析仪	Q800	美国 TA 公司
电动搅拌器	JJ-1	常州荣华仪器制造有限公司
电热恒温真空干燥箱	DZF-1B	上海跃进医疗器械有限公司
电子天平	AR1140	上海杰力仪器有限公司
旋转流变仪	ARES-G2	美国 TA 公司

1.3 透明型聚氨酯弹性体的制备

先将 PCL 置于真空烘箱中进行 4h 的真空干燥预处理, 取 44.65g (0.02233mol) 干燥后的 PCL 移入配备搅拌装置的三口烧瓶内, 将体系升温至 80℃, 加入 12.28g (0.04687mol) HMDI, 恒温搅拌进行 2h 的预聚合反应。

称取 14.20g 上述预聚物置于反应容器中, 将体系降温至 40℃, 加入 71gDMF 作为反应溶剂, 配制为质量浓度 18% 的反应体系; 在冰水浴环境下搅拌 15min 后, 将 1.32g (0.00628mol) 扩链剂 HMDA 与 10gDMF 的混合液快速加入体系, 持续搅拌 30s。将反应得到的透明粘稠聚合物溶液倒入 PP 模具中, 最后置于 80℃ 的真空烘箱内干燥 24h, 脱模后得到弹性体试样, 记为 PCL-PU-1。

采用相同的制备工艺, 仅调整反应物料配比, 制备出硬段含量不同的 PCL-PU-2 与 PCL-PU-3, 三款弹性体的硬段含量依次为 28.1%、31.6%、34.7%。

1.4 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对试样进行室温红外光谱测试, 测试波数范围为 600~4000 cm^{-1} ; 利用紫外吸收光谱仪开展透光率测试, 测试波长范围为 200~800nm, 采样间距设为 0.5nm, 扫描速度为 600nm/min; 通过动态热机械分析仪以拉伸模式测试试样的动态力学性能, 测试温度区间为 -70~150℃, 升温速率 3℃/min; 使用旋转流变仪, 搭配 8mm 厚不锈钢平行板测试试样的流变性能; 采用万能拉力试验机测试试样的力学拉伸性能, 试样为哑铃型, 有效测试区域尺寸为 15.0mm×2.0mm×1.1mm, 拉伸测试速度设定为 100mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PCL 基三种弹性体的红外光谱分析

从图 1 的红外光谱图中可观察到, 试样在 3369 cm^{-1} 和 1728 cm^{-1} 处出现了明显的特征吸收峰, 分别对应 -NH- 的伸缩振动和 C=O 的伸缩振动, 证实了体系中生成了氨基甲酸酯 (-NHCOO-) 键。对比 PCL-PU-1、PCL-PU-2 与 PCL-PU-3 三款弹性体的红外光谱曲线, 发现三者均在 2264 cm^{-1} 处均未出现 -NCO 基团的特征吸收峰, 说明 PCL 与 HMDI 发生了充分的反应, 异氰酸酯基团已完全参与反应无残留。同时, 试样在 1620~1680 cm^{-1} 区间出现了特征吸收峰, 该峰对应 -NHCONH- 中 C=O 的伸缩振动, 表明反应过程中生成了脲基。以上红外光谱特征均证实, 本实验成功制备出目标聚氨酯弹性体^{[7][8]}。

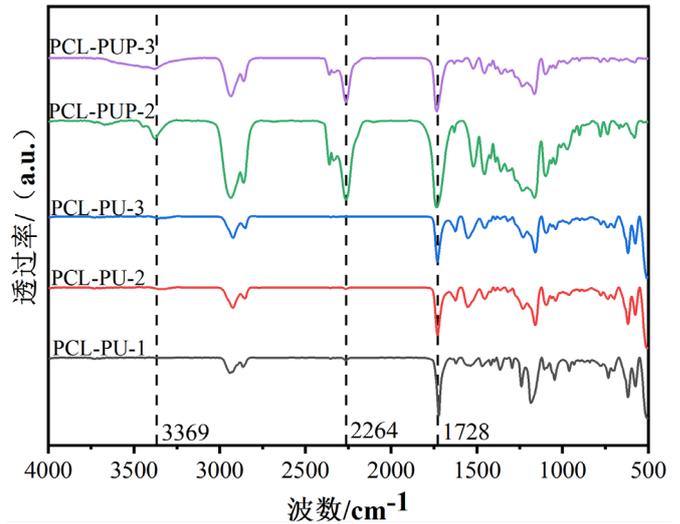


图 1 PCL 基预聚体和三种弹性体的 FTIR 谱图

2.2 PCL 基三种弹性体的透光率分析

通过透光率测试结果可知, 在可见光波长范围内, 三款 PCL 基 PU 弹性体的透光率均超过 90%, 表现出优异的光学透明性^{[7][8]}。该系列 PU 试样具备高透光性的主要原因是体系内无晶相结构, 且硬段相的微区尺寸小于可见光的波长, 不会对可见光的传播产生散射和阻碍作用, 从而赋予了试样良好的透明性。

2.3 PCL 基三种弹性体的动态力学性能分析

从动态力学性能测试结果可清晰看出, PCL-PU-1 弹性体的储能模量 (G') 与损耗模量 (G'') 均随测试温度的升高呈现先上升后下降的变化趋势。结合 G' 的下降趋势与耗散因子 ($\tan \delta$) 的上升趋势分析, 三款弹性体软段的玻璃化转变温度 (T_g) 均接近 -40℃; 从 $\tan \delta$ 的变化规律可进一步发现, 三款试样的 G' 和 G'' 均随温度升高呈降低趋势。

其中 PCL-PU-1 的硬段含量为三者中最低, 其软段 PCL 在玻璃化转变完成后, 分子链段开始发生运动; 由于 PCL 的结晶能力较强, 随温度升高, 链段运动能力逐渐增强, 在 30℃ 左右形成结晶峰, 导致模量出现上升; 当温度继续升高至 45℃ 以上时, PCL 的结晶区被破坏, 体系的 G' 和 G'' 开始下降, 且硬段含量越高, 模量下降的速率越快。上述动态力学测试结果表明, 在本实验的测试温度区间内, PCL 基 HMDI 型聚氨酯弹性体的弹性表现均优于黏性表现; 而 PCL-PU-3 因硬段含量最高, 分子链的刚性更强, 其热稳定性也优于 PCL-PU-1 与 PCL-PU-2。

2.4 PCL 基透明聚氨酯弹性体的流变性能分析

在 0.1~100Hz 的测试角频率范围内, 其中 PCL-PU-3 的复数粘度始终为三者中最高。复数粘度可反映弹性体的黏附特性, 这一结果表明 PCL-PU-3 在实际应用的适宜区间内, 能保持良好的黏附性能。PCL-PU-3 的流变性能优

势主要源于其较高的硬段含量,高硬段含量使体系形成了更密集的动态交联网络,同时体系中环结构、-NHCONH-基团与脬基的密度也更高。这一结构特征使得该弹性体即使在交联状态下,仍能维持较高的黏附力,且随角频率的提升,其多重黏附作用的衰减程度相对更低。

2.5 PCL 三种弹性体的拉伸性能分析

观察三款弹性体在100mm/min拉伸速度下的应力-应变曲线变化,从测试数据可知,PCL-PU-1、PCL-PU-2与PCL-PU-3的拉伸强度分别为15.6MPa、47.8MPa和58.8MPa,对应的断裂伸长率则依次为723.15%、708.15%和656.14%。

从测试结果可总结出,三款PCL基HMDI型聚氨酯弹性体的硬度与拉伸强度均随硬段含量的增加呈上升趋势,而断裂伸长率则随硬段含量的增加呈下降趋势。其中PCL-PU-3展现出最优的拉伸性能,这是因为其硬段中含有大量环状结构、氨基甲酸酯基团与脬基,这些结构能显著提升分子链的刚性和相互作用;同时,硬段含量的增加也进一步优化了聚氨酯弹性体

的整体机械性能。

3 结论

本研究以PCL为软段、HMDI为硬段单体、HMMDA为扩链剂,制备出三款硬段含量不同的HMDI型透明聚氨酯弹性体,深入探究了该类型弹性体的结构与性能之间的构效关系,主要实验结论如下:在本实验的测试区间内,PCL基HMDI型聚氨酯弹性体均表现出弹性优于黏性的特性;由于三款弹性体采用相同的软段体系,其软段的玻璃化转变温度(T_g)无明显差异,而硬段的玻璃化转变温度(T_g)则随硬段含量的变化呈现出明显差异。其中PCL-PU-3的硬段含量最高,分子链刚性与交联密度更优,因此其热稳定性与复数粘度均为三者中最佳,这一结构优势源于不同试样中环结构、氨基甲酸酯基团与脬基的含量差异^{[7][8]};三款弹性体的拉伸强度随硬段含量的增加呈显著上升趋势,而断裂伸长率则呈下降趋势,硬段含量是调控该类型聚氨酯弹性体机械性能的关键因素。

参考文献:

- [1] 王雯丽,李斌,周栋梁,等.高透明聚氨酯弹性体制备策略与性能研究进展[J].塑料科技,2023,51(04):106-110.
- [2] 甄建军,李英建,翟文,等.高硬度透明聚氨酯弹性体的合成与性能研究[J].弹性体,2017,27(03):29-32.
- [3] 周成飞.聚氨酯微相分离研究及其主要进展[J].化工时刊,2012,26(12):20-26+35.
- [4] 张成彬,向平,张均,等.HMDI型聚氨酯弹性体的制备与性能研究[J].聚氨酯工业,2016,31(03):10-13.
- [5] 李海柱,徐勤福,仪海霞,等.柔性透明聚氨酯弹性体制备及性能[J].工程塑料应用,2019,47(7):49-54.
- [6] Xu Z C, Wang X Y, Huang H. Thermoplastic polyurethane-urea elastomers with superior mechanical and thermal properties prepared from alicyclic diisocyanate and diamine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(48): 49575-49583.
- [7] 王玉龙,丁晓晨,刘俊华,等.高透明聚氨酯脬弹性体的制备与性能[J].塑料科技,2023,51(2):55-58.
- [8] 王玉龙.基于动态双硫键的自修复聚氨酯脬弹性体的制备及性能[D].太原:中北大学

作者简介:杜欣洋(2002.06—),女,汉,天津市,北京建筑大学工业工程与管理研究生在读,研究方向:设计与制造管理。