

# 新型聚氨酯弹性体的合成及耐热性能表征

李亚斌, 黄金田

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

**摘要:**采用沙柳木粉在催化剂存在下,以一定液比进行人工降解得到沙柳木粉降解液,并利用降解液与异氰酸酯制备了新型聚氨酯弹性体。初步表征了新型聚氨酯弹性体的结构。该新型聚氨酯弹性体与其他弹性体相比具有较强的耐热性能,分解温度达 527.8℃,玻璃化转变温度达 189℃。这种新型聚氨酯分子排列规整,趋于线型排列。

**关键词:**沙柳;降解液;异氰酸酯;聚氨酯弹性体;耐热性能

中图分类号:TQ323.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)02-0060-03

## Synthesis of a new polyurethane elastomer and its characterization of heat resistance

LI Ya-bin, HUANG JIN-tian

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

**Abstract:** A new type of polyurethane elastomer is prepared through reaction of combination of isocyanate and liquefied salix product obtained by manual degraded salix wood powder under the conditions of a certain liquid ratio and the presence of catalyst. The product's structure is elementarily characterized. It has stronger heat-resistance than other kinds of polyurethane elastomers, with its decomposition temperature increased to 527.8℃ and glass transition temperature up to 189℃. Orderly and linear arrangement can be observed in the product with SPM.

**Key words:** salix; liquefied product; isocyanate; polyurethane elastomer; heat-resistant property

沙柳是西部地区防风固沙的重要灌木资源之一<sup>[1-2]</sup>,运用生物材料液化技术对沙柳进行降解,将所得降解产物进行处理,利用其中富含的羧基、酚羟基和醇羟基等多种活性基团与异氰酸酯反应可制备新型聚氨酯弹性体。以廉价易得的可再生资源——沙柳全部或部分代替合成聚醚多元醇,制备环保的、可生物降解的聚氨酯成为当前聚氨酯工业的热点之一<sup>[3-5]</sup>。笔者利用乙二醇对沙柳木粉进行降解<sup>[6]</sup>并对降解产物的羟基值进行测定,然后以一定配比和异氰酸酯反应制备聚氨酯弹性体。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

沙柳:采自内蒙古鄂尔多斯新街治沙站,将沙柳去皮,粉碎,木粉过 40~80 目筛,在 105℃ 下干燥致绝干,放入干燥器中备用。二苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI),化学纯;乙二醇、硫酸(质量分数为 98%,实验时稀释至 37%)、丙酮、莫卡(MOCA,即 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷),均为分析纯。

Spectrum One-B 红外光谱仪(美国 Nicolet, KBr 压片)、XRD6000 X 射线衍射仪(日本岛津)、DZ3335

差示扫描量热仪(南京大展机电技术研究所)、Nano-R2 型扫描探针显微镜(美国 PNI 公司)。

### 1.2 沙柳木粉的液化

将沙柳木粉和乙二醇按照质量比为 1:5 的比例投入三口烧瓶中并加入 12% 的催化剂(质量分数 37% 硫酸),于 160℃ 搅拌 2 h,便可得到黑色沙柳木材降解液,将此降解液于室温下冷却,丙酮洗脱减压过滤,以备后用。

### 1.3 聚氨酯弹性体的合成工艺

**A 组分:**将沙柳木材降解液加入三口烧瓶中,在 100~120℃,0.086 MPa 的负压下减压脱水 1.5~2.0 h,冷却至 60℃,加入称量并融化好的 MDI,在 (70±2)℃ 左右反应 1.5 h,然后搅拌脱气泡,降温密封得预聚物(或半预聚物)待用。

**B 组分:**将降解液、MOCA 按一定比例称量、混匀并加热至 100~120℃,真空脱水后加入催化剂,搅拌均匀待用。

在一定温度下将 A、B 组分按一定配比充分搅拌均匀,倒入模具加热、加压硫化得聚氨酯弹性体,然后在 120℃ 下进行后硫化,经过 1 h 硫化完全后,室温测试其性能。

收稿日期:2009-11-11

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金(200711020504);内蒙古自治区高新技术项目(《农村废弃秸秆资源转化利用关键技术研究》)

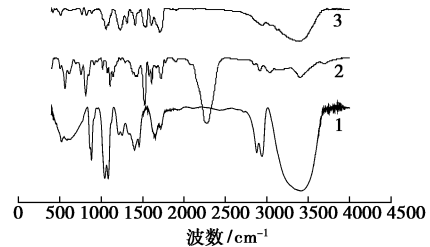
作者简介:李亚斌(1982-),男,硕士生;黄金田(1963-),男,博士,教授,主要研究方向为复合材料制备技术,通讯联系人,jintian\_h@163.com。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚氨酯树脂的红外光谱(FT-IR)

图1为沙柳木粉降解液与MDI反应制得的聚氨酯树脂的红外光谱图。 $3\ 200\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 的聚氨酯弹性体的一OH振动吸收明显变小, $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 出现1个较强的N—H振动吸收,这说明液化产物上的羟基已经基本和异氰酸酯基反应生成氨基甲酸酯基。异氰酸酯基在 $2\ 275\text{ cm}^{-1}$ 的有明显吸收峰,在聚氨酯弹性体的图中该峰几乎完全消失,可见经过后硫化过程MDI上的异氰酸酯基已经基本反应完全。谱线D中 $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ 处的氨基酯基的吸收峰消失基团的特明显表明了一OH基与MDI上的异氰酸酯基反应生成了O—CO—NH基。木质素 $1252\text{ cm}^{-1}$ 愈疮木型甲氧基上的C—O振动在合成聚氨酯后消失,而 $1\ 206\text{ cm}^{-1}$ 处紫丁香环的C—O振动则发生了偏移,移至 $1\ 230\text{ cm}^{-1}$ ,这明显证实了降解液中苯丙烷结构中苯环上的酚羟基已参加反应,对酚羟基旁边的C—O振动吸收造成了影响。可以得出结论,降解液上的羟基不论是醇羟基还是酚羟基都具有较高的反应活性,降解液已基本和MDI反应生成聚氨酯。同时根据图1还可以判断出新型聚氨酯弹性体中有少量游离的N—H基,较大部分的N—H基形成了氢键,而其 $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰却表明聚氨酯弹性体的氨基羰基大部分处于游离状态,说明聚氨酯的硬段间没有形成明显的氢键。可以看出,

降解液的引入对聚氨酯微观结构的影响主要在于降解液本身参与反应形成软段而又同时破坏硬段的聚集并限制软段结晶,这可能是由于其本身的体型结构所影响。

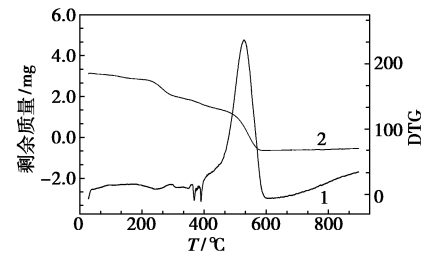


1—沙柳木材降解液;2—异氰酸酯MDI;3—聚氨酯弹性体

图1 沙柳木材降解液、异氰酸酯MDI、聚氨酯弹性体的红外光谱图

### 2.2 聚氨酯弹性体的热分析

由图2可看出,降解液合成聚氨酯比纯聚氨酯起始分解温度要高,纯聚氨酯 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的分解了



1—DTG;2—TG

图2 沙柳木材降解液聚氨酯的DTG和TG谱图

(上接第59页)

基本接近中性; $\text{HCO}_3^-$ 与 $\text{HPO}_4^{2-}$ 对吸附除氟的干扰较大;连续实验结果显示,其吸附穿透时间大大高于GAA,动态吸附量为GAA的3倍。间歇与连续实验结果显示,GHFL具有优良的吸附除氟性能。

### 参考文献

- [1] Shihabudheen M M, Atul K S, Ligy P. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluorination of water[J]. *Water Res*, 2006, 40(19):3497-3506.
- [2] Aldaco R, Garea A, Irabien A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor[J]. *Water Res*, 2007, 41(4): 810-818.
- [3] Meenakshi S, Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 308(2): 438-450.
- [4] Tor A. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 141(3):

814-818.

- [5] Lahnid S, Tahaikt M, Elaroui K, et al. Economic evaluation of fluoride removal by electro dialysis[J]. *Desalination*, 2008, 230(1/2/3):213-219.
- [6] Joshi S V, Mehta S H, Rao A P, et al. Estimation of sodium fluoride using HPLC in reverse osmosis experiments[J]. *Water Treat*, 1992, 7(19):207-211.
- [7] Liu J, Xu Z, Li X, et al. An improved process to prepare high separation performance PA/PVDF hollow fiber composite nanofiltration membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 58(1):53-60.
- [8] 周祖明,余春香.吸附法处理含氟废水的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2001, 17(5):369-376.
- [9] 白卯娟,姜性义,王珂.含氟水治理方法的分析[J]. *青岛建筑工程学院学报*, 2002, 23(1):83-86.
- [10] Tang Y, Guan X, Wang J, et al. Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions[J]. *J Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3):279-287.
- [11] 中华人民共和国卫生部. GB 5479—2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2007. ■

82.2%<sup>[7]</sup>,降解液合成的聚氨酯在567℃时的分解率为57.9%,这说明了降解液对聚氨酯的耐热性有一定的改善,起到了阻碍聚氨酯分解的作用。微商热重(DTG)曲线可看出该新型聚氨酯弹性体的最高热分解温度为527.8℃,而纯聚氨酯弹性体最高热分解温度是407.3℃<sup>[6]</sup>,耐热性能改善较大。

### 2.3 聚氨酯的结晶度

经测试计算,新型聚氨酯弹性体的结晶度为0.1470,但是同种情况下聚醚聚氨酯的结晶度为11.7%<sup>[8]</sup>,说明新型聚氨酯弹性体中硬段含量较多,极性基团较多,分子间距离减小,硬段间相互作用力增强,彼此形成氢键的能力增强,氢键化程度加大;而且随硬段含量的增加,硬段的序列长度也随之增加,硬段微区逐渐形成,硬段分子间形成有序结构的趋势逐渐增强,因此分子结晶的趋势也随之增强。

### 2.4 热分析 DSC 测定玻璃化转变温度分析

在图3(a)中180~190℃的吸收峰是由于该弹性体的硬段相逐渐从有序状态向无序状态转变的结果;第2个转变区域(Ⅱ)发生在230~240℃,为硬段氢键的解离峰;第3个转变区域(Ⅲ)发生在310~315℃,硬段结晶熔融吸热峰,从图3(a)上看到该聚氨酯弹性体的 $T_g = 189^\circ\text{C}$ ,而从图3(b)上可以明显看出传统的聚醚聚氨酯弹性体 $T_g = 92^\circ\text{C}$ 。

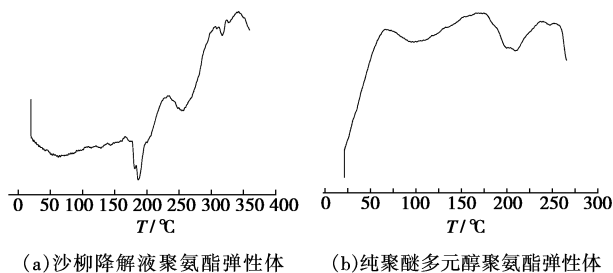


图3 两种弹性体的DSC图

### 2.5 扫描探针显微镜的微观分析

从图4(a)可看出利用乙二醇对沙柳木粉进行降解后的降解液分子已经从长链断开,但是降解后的分子排列还是较规整的线性排布。但是在降解液和异氰酸酯初步反应得到预聚体时,从图4(b)可看出反应得到小分子是杂乱无章的,从图4(c)可以清楚地看到硫化后的聚合物分子排列又出现了趋于规整化。新型聚氨酯弹性体具有比纯化学合成的聚氨酯更规整的大分子链,同时链增长也符合这个原则。

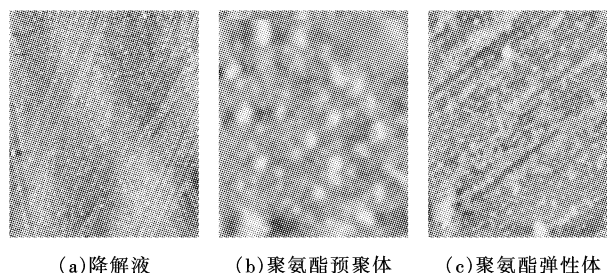


图4 扫描探针显微镜照片

## 3 结语

沙柳的降解产物中的醇羟基、酚羟基都可以和异氰酸酯反应,在参与软段形成的同时又限制软段的结晶,限制软段的结晶有助于聚氨酯的分子链的增长和分子链的规整。通过原子力显微镜证明这种新型的聚氨酯弹性体在硫化后保留了天然物质的分子的线排列。这种新型聚氨酯弹性体中硬段含量较多,极性基团较多,分子间距离减小,硬段间氢键化程度加大;而且随硬段含量的增加,分子结晶的趋势也随之增强。其耐热性能比传统的聚氨酯弹性体和纯的异氰酸酯的分解温度提高到527.8℃,玻璃化转变温度提高到了189℃。

### 参考文献

- [1] 黄金田. 沙生灌木资源与我区林业产业[J]. 林业实用技术, 2005(7): 13-15.
- [2] 张晨霞. 沙柳、柠条和杨木的苯酚液化及其产物的树脂化研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2006.
- [3] Donnelly M J, Stanford J L, Still R H. Properties of polymers derived from glucose and xylose based polyols[J]. Polymer International, 1993, 32(2): 197-203.
- [4] Stanford J L, Still R H. Myrcene-based polyols as rubber-toughening agents in glassy polyurethanes[J]. ACS Symposium Series, 1987, 385: 424-442.
- [5] 魏玉萍, 王东华, 程发. 木材溶液制备聚氨酯胶黏剂的研究[J]. 试验与研究, 2002(1): 8-10.
- [6] 傅明源. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 286-289.
- [7] 何江, 吴书鸿. 木材的液化及其在材料中的应用[J]. 木材工业, 2002, 16(2): 9-11.
- [8] 山西化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 136-140. ■