



Good news
for your business

magazine

第1期 - 2013年4月

专访巴斯夫亚太区单体业务部高级副总裁阮凯明博士

阻燃相关的法规、标准和作用

来自杜邦氟化工的泡沫膨胀剂新产品

PU软质泡沫材料多元醇的稳定性

POLYURETHANES MAGAZINE INTERNATIONAL FOR CHINA

面向中国读者的国际聚氨酯杂志

创新思维源于一体



诚邀光临

2013年4月21日-29日上海车展
(中国上海)我司展台: N4馆, D040展台

化学·机械·服务

Sonderhoff 是集聚合物密封材料, 机械制造以及代工服务为一体的系统
供应商, 为您提供最高质量的发泡密封, 胶粘以及灌封材料。

是您实现构想的最佳选择。

www.sonderhoff.com • info@sonderhoff.com



Ratingen, Germany
ISSN 2190-7293


sonderhoff

Susterra 1,3-丙二醇和Biosuccinium可持续性琥珀酸在TPU中的应用及其性质性能评价

Evaluating the properties and performance of Susterra 1,3-propanediol and Biosuccinium sustainable succinic acid in TPU applications

摘要: 在热塑性聚氨酯 (TPU) 应用领域, Susterra丙二醇 (PDO) 和Biosuccinium可持续性琥珀酸 (SA) 已被认为是聚酯多元醇中1,4-丁二醇 (BDO) 和己二酸 (AA) 的潜在替代品。Biosuccinium和Susterra分别来自供应商Reverdia公司和杜邦Tate&Lyle生物产品公司, 属于独特的100%生物基产品。它们的使用使得聚酯多元醇和聚氨酯终端产品分别含有高达100%和70%的可再生成分。与石油基PDO相比, Susterra将排放的温室气体量降低了56%以上; 与己二酸相比, Biosuccinium有90%的碳足迹减少潜力。这里所介绍的工作首次对聚酯多元醇和热塑性聚氨酯标准配方中的生物基原材料作出了技术评估。本文并未尝试优化或改进产品。

PDOSA和BDOSA多元醇的合成相对简单, 其性质与标准PDOAA型多元醇相一致。然而, BDOSA多元醇表现出较高的熔融温度 (大约100–110°C), 而PDOSA和BDOAA分别为48°C和65°C。这会导致具有较高的粘度, 并且需要较高的加工温度。通过调整配方可以降低熔融温度。在含有20–30%硬链段的浓度下, 通过预聚物或一次法生产热塑性聚氨酯。BDOSA TPU只能通过一次法生产, 因为现有的实验室设备不能处理BDOSA预聚物。在所选的硬链段浓度下PDOSA TPU相对柔软并富有弹性。BDOSA TPU非常硬, 这是由其软段的结晶形态造成的。这与Sonnenschein等人[9]和Theunissen等人[11, 13]之前的工作相吻合。在一般情况下, PDOSA和BDOSA热塑性聚氨酯表现出非常良好的耐热性和耐磨性, 以及耐溶剂性和耐湿性。这些热塑性聚氨酯的弹性较低, 但可以通过扩链剂的选择来加以改善。

这是在己二酸和1,4-丁二醇的应用中使用优化的配方对基于Biosuccinium和Susterra的聚氨酯的首次评估。下一步将是对多元醇和TPU的性能组合进行改进和优化。

关键词: 热塑性聚氨酯; 聚酯多元醇; 碳足迹; 生物基; 可再生材料

1. 简介

在过去的十年中, 采用“绿色材料”制造产品成为全球的大趋势。首先, 人类需要用几代人的时间来负责任地使用现有资源, 采取更有效的方式使用、减少、再利用和回收材料, 并使用可再生原材料。其次, 石油需求的强劲增长已促使世界各国着手制定目前和未来的能源安全政策, 近期油价的波动更是引发了寻找其它替代品的浪潮。最后, 在过去十年里, 对环境问题的关注度大幅提高。维持人类的长期福祉是政府、企业、消费者和非政府组织 (NGO) 的优先要务。消费者期待并且需要更多的可

持续性产品。而可再生材料则是未来改善产品可持续性的的重要途径。

1.1 Biosuccinium和Susterra品牌拥有者

Biosuccinium是生物基琥珀酸的商标, 属于Reverdia VOF公司。Susterra是生物基1,3-丙二醇的注册商标名称, 属于杜邦Tate&Lyle生物产品有限责任公司。Biosuccinium可持续性SA采用特有的低pH值酵母工艺, 由Reverdia公司生产, Reverdia公司是由帝斯曼集团和罗盖特公司建成的合资企业。Biosuccinium可持续性SA是一种100%生物基、可再生的二元酸, 而生物基琥珀酸则是目前唯一可用的生物

* Robert Miller, robert.miller@usa.dupont.com

DuPont Tate & Lyle Bio Products,
Wilmington, DE, USA

Richard Janssen, richard.janssen@reverdia.com
Lawrence Theunissen
lawrence.theunissen@reverdia.com
Reverdia, Geleen, The Netherlands

Published with kind permission of CPI,
Center for the Polyurethanes Industry,
Washington, DC, USA

Paper, Polyurethanes 2012 Technical Conference,
24–26 September 2012, Atlanta, GA, USA,
CPI, Center for the Polyurethanes Industry

基短链二元酸。通常情况下，这种材料可以被用来替代AA，在聚酯多元醇和聚氨酯的生产中亦被视为“相近的”原材料[9, 11, 13]。Reverdia公司将是世界上第一个拥有大规模商业化设施生产生物基SA的公司。自2008年以来，其可持续发酵生产技术不断进步，在未来会给公司带来很好的收益。罗盖特公司位于意大利卡萨诺斯皮诺拉的新工厂，产能约为一万吨，预计将于2012年年底投入运营。

Susterra 1,3-丙二醇 (PDO) 由杜邦Tate&Lyle生物产品有限责任公司生产。公司位于美国田纳西州劳登，是世界上最大的生物材料处理设施之一。该设施最初生产杜邦Sorona聚合物——一种再生利用的聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)，现在的Susterra专有的生产工艺则能够发酵一种快速可再生的玉米糖，从而生产100%生物基的PDO。在生产浇注弹性体[1, 2, 3]和微孔弹性体[4, 5]时，这种材料可用做聚

酯单体或扩链剂，被认为1,4-丁二醇的替代品。该产品在商业上取得的成功使得公司最近宣布，产能在2012年年初扩大了35%，达到6.5万吨。

1.2 启用可持续PU

Biosuccinium和Susterra对地球上有限的石化资源需求很少，并且能够降低温室气体排放量。这些材料的组合使用使得最终得到的聚酯多元醇和聚氨酯产品的可再生含量分别达到100%和70%（如表1）。生命周期评估 (LCA) 评价了两种材料的可持续性改进潜力。相对于化学法PDO的生产，使用全程控制生产的生物基PDO的LCA具有显著的环境效益。独特的生产工艺可减少高达42%的能源消耗，降低56%以上的温室气体排放量，每年节约的能源至少相当于1500万加仑（约568万升）汽油。在OECD生物降解材料指导测试的基础上，LCA结果已经通过了外部审查，Susterra也被认证为生物降解产品。

荷兰乌得勒支大学哥白尼可持续发展研究所进行了Biosuccinium全程控制的研究[12]。生产过程中使用非石

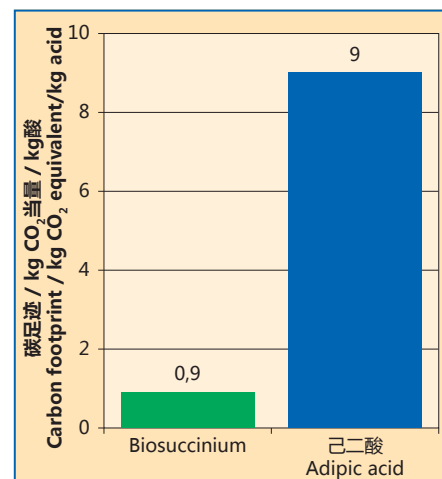
▼ 表1：配方概览

	名称	二醇	二酸	可再生含量/%
聚酯多元醇	BDOAA	1,4-丁二醇	己二酸	0
	BDOSA	1,4-丁二醇	Biosuccinium	~ 50
	PDOAA	Susterra	己二酸	~ 50
	PDOSA	Susterra	Biosuccinium	100
	名称	多元醇	扩链剂	可再生含量/%
热塑性聚氨酯 (TPU)	BDOAA + BDO	BDOAA	1,4-丁二醇	0
	BDOSA + BDO	BDOAA	1,4-丁二醇	~ 30
	PDOAA + BDO	PDOAA	1,4-丁二醇	~ 30
	PDOAA + PDO		Susterra	~ 33-40
	PDOSA + BDO	PDOAA	1,4-丁二醇	~ 60
	PDOSA + PDO		Susterra	~ 63-70

▼ 表2：材料

名称	成分	供应商
Susterra	生物基1,3-丙二醇	杜邦Tate & Lyle生物产品公司
Biosuccinium	生物基琥珀酸	Reverdia公司
1,4-丁二醇	1,4-丁二醇	Alfa Aesar公司
三(2-乙基己酸)丁基锡	三(2-乙基己酸)丁基锡	ChemCruz公司
Dabco T-12	二月桂酸二丁基锡	Air化工产品公司
Mondur M	二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯 (片状) NCO% = 33.6	拜耳公司
Rubinate 44	二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯 NCO% = 33.6	Huntsman公司
水	蒸馏水	Kroger公司
油	真空泵油	美孚公司
甲苯	甲苯	Mallinckrodt公司
乙酸乙酯	乙酸乙酯	Burdick和Jackson公司
二甲苯	二甲苯	JT Baker公司
甲基乙基酮	甲基乙基酮	Jade科学公司
苯甲酰氯	苯甲酰氯	Mallinckrodt公司

图1：与石化基己二酸相比，使用Biosuccinium减少的碳足迹[12]



化原料，吸收二氧化碳，高效节能，没有副产物生成。图1显示了Biosuccinium的碳足迹。当用Biosuccinium替代石化基AA时，碳足迹会大幅降低，相当于每公斤酸减少约8公斤的CO₂排放。由DSM提供的AA数据显示，最先进的工厂能够减排98%的N₂O。

2. 实验

2.1 材料

在本研究中所使用的原料列于表2。将制备NCO预聚物、准预聚物、TPU所需的多元醇、PDO、BDO在1-3毫米汞柱的真空度和磁力搅拌的持续搅拌下除湿24小时。多元醇的脱气温度保持在多元醇熔融温度以上（PDOSA 2000为80°C，BDOSA 2000为110°C）。使用卡尔-费舍尔电位滴定法检验干燥后的水分含量。使用供应商提供的二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI），通过二正丁胺滴定法（ASTM D-5155）检验其异氰酸根含量。

2.2 准备工作

2.2.1 聚酯多元醇

按照Sonnenschein等人描述的方案制备PDOSA 2000和BDOSA 2000多元醇样品[9]。

2.2.2 NCO预聚物和NCO准预聚物

采用下面的实验室程序来制备基于PDOSA 2000和BDOSA 2000的预聚物和准预聚物：将MDI在60°C熔融，然后加入配备有搅拌、温度计、可连续通入氮气的反应釜中加热。在60-65°C将预热的多元醇慢慢加入到异氰酸中，温度升高，反应持续进行。在合成过程中定期检验预聚物的NCO

百分含量。反应完成后，将预聚物在真空和持续搅拌下脱气。脱气预聚物被转移到玻璃瓶中，并在干燥氮气环境下密封。24小时后检验预聚物的NCO百分含量。

2.2.3 通过预聚物法制备TPU

在少量锡催化剂的存在下，将NCO预聚物和准预聚物与扩链剂在异氰酸酯指标为1.02的条件下反应，制备TPU。制备的TPU片状样品和圆底状样品来测试弹性体的物理和机械性能。

采用实验室压缩成型方法（Carver压机）来制备弹性体片材。将NCO预聚物预热到80°C，称重到一个高速混合器杯中，然后在真空和80°C条件下脱气120分钟。将预聚物放入空气循环烘箱中在90°C加热15分钟，然后将含有催化剂的扩链剂（室温）加入到预聚物中，使用高速混合机将所有组分在2200rpm条件下混合30-60秒，转移

到覆盖有聚四氟乙烯并被预热到120°C的铝模具中。在凝胶时间，将模具关闭，并在120°C固化2小时。之后，将样品在100°C后固化16小时。

为了测试硬度、弹性、压缩形变，制备了圆柱形“纽扣样品”（6.5cm²×1.3cm）。将脱气聚氨酯系统浇注到覆盖有聚四氟乙烯并被预热到120°C的多孔模具中，然后将模具用覆盖有聚四氟乙烯的铝板盖住，放入120°C的烘箱中固化2小时，之后在100°C后固化16小时。将TPU样本保存在干燥器中，测试前在室温下熟化七天。

2.2.4 通过一次法制备TPU

将MDI与由聚酯多元醇、扩链剂、少量锡-凝胶催化剂（如果使用）组成的混合物反应制备TPU，其中异氰酸酯指数为1.02。如前所述制备了TPU片状样品和圆底状样品。

▼ 表3：分子量为2000的PDOSA和BDOSA的配方和性能

类型	方法	PDOSA			BDOSA	
		A	B	C	D	E
名称						
配方/pbw						
琥珀酸		1000	1000	1000	1000	1000
1,3-丙二醇		708	708	708		
1,4-丁二醇					855	855
Dabco T-12		-	-	-	1.9	-
三(2-乙基己酸)丁基锡	-	0.065	0.065	0.065	-	0.07
性能						
酸值/mg KOH/g	ASTM D 4662-08	1.39	0.75	1.16	1.11	1.92
羟基值/mg KOH/g *	ASTM D 4274-05	57.4	56.7	57	58.5	59.7
水分/%	ASTM D 4672-00	-	0.059	0.066	-	0.023
粘度/cPs @50°C @70°C	ASTM D 4878-08	5300 2680	5600 1960	4601 1360	固体 固体	固体 固体
玻璃化转变温度	DSC	-38°C	-	-		
熔融温度	DSC	+48°C	-	-	99/108°C	
四氢呋喃中的溶解性		可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
平均分子量	由羟基计算得到	1955	1979	1968	1918	1879
*考虑到酸度，羟基值有所调整						

3. 测试和测试方法

3.1 多元醇

使用下面的方法测试这些材料:

- 酸值, mg KOH/g, ASTM D 4662-08
- OH值, mg KOH/g, ASTM D 4274-05

▼ 表4: 准预聚物 (PDOSA) 的配方

项目	F	G
NCO/OH比率	3:1	3:1
预聚物配方 / pbw		
Mondur M	81.50	196.61
PDOSA 2000 (见表3 B)	215.56	-
PDOSA 2000 (见表3 C)	-	492.11
苯甲酰氯	5滴	5滴
反应温度和时间		
多元醇的添加时间/min	21	23
反应时间/min	30	45
温度	65-70 °C	69-87 °C
预聚物性能		
NCO% (理论值)	6.15	6.17
NCO% (实测值)	3.76	5.79
室温时的一致性	固体	固体
在70°C时的粘度/cps	-	6570

- 湿度, %, ASTM D 4672-00
- 粘性, cPs (50和70°C), ASTM D 4878-08
- 玻璃化转变温度 T_g 和熔融温度 T_m
- GPC分析, (M_w 、 M_n 、 M_w/M_n)

3.2 预聚物

- NCO %, ASTM D 5155

3.3 TPU弹性体

使用下面的方法测试弹性体的性能:

- 硬度, ASTM D-2240, 邵氏A和邵氏D
- 拉伸性能 (拉伸强度、拉伸模量和伸长率%), ASTM D 412
- 撕裂强度, Dye C, ASTM D 6240
- 弯曲强度和模量, ASTM D 790
- 耐磨性, ASTM D 1044 (H22轮, 负载500g, 循环2000次)
- 弹性, % (Bayshore回弹), ASTM D 2632
- 弯曲模式动态力学分析, DMA, (DMA 2980, TA仪器)

- 示差扫描量热法, DSC (DSC Q 10, TA仪器)
- 热力学分析, TMA (TMA Q 400, TA仪器)
- 耐热性: 使用连接到Instron测试仪的湿热试验箱, 在50°C和70°C下测定拉伸强度和伸长率%。
- 耐溶剂性, 包括水: 称取3块弹性体试样 (10×40×2毫米) (从片材切下), 在室温下浸泡在溶剂中。浸泡1天和7天后取出样品, 测量它们的重量和尺寸。

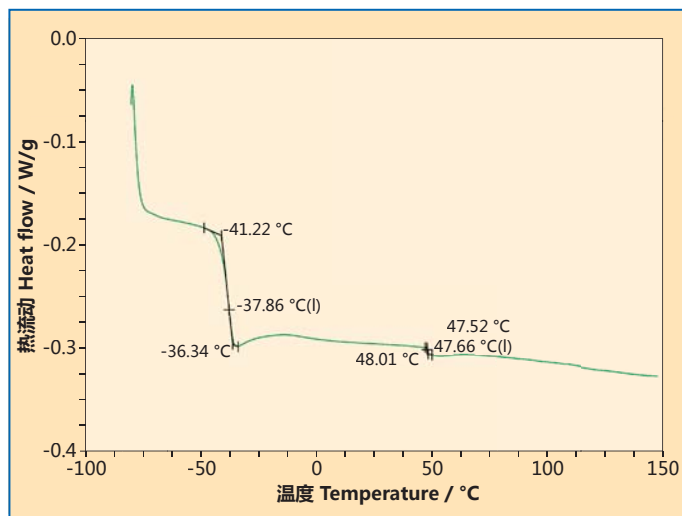
4. 结果和讨论

4.1 聚酯多元醇

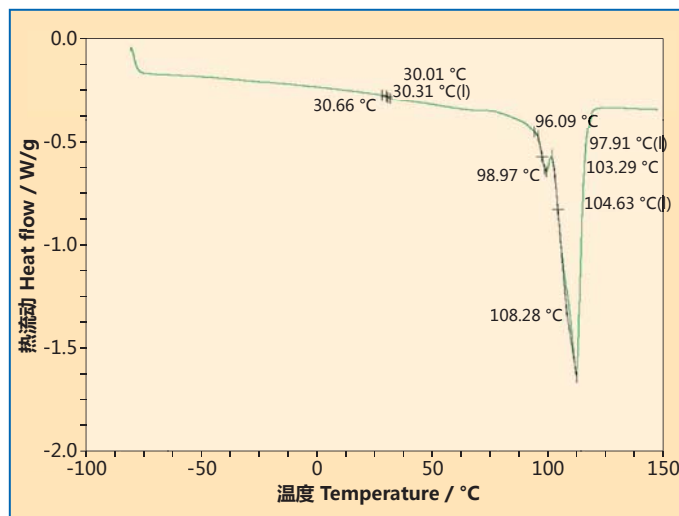
4.1.1 1,3-丙二醇琥珀酸多元醇 (PDOSA)

我们分几个批次制备了PDOSA多元醇 (如表3)。分子量由化学计量控制。第一批次生产使用Dabco T-12 (在表3中没有提及) 作为催化剂, Dabco T-12被证明与芳香族异氰酸酯4,4'-MDI有很好的反应活性。为了降低多元醇的反应活性, 使用浓度非常低的三(2-乙基己酸)丁基锡作为催化剂。

▼ 图2: PDOSA多元醇的DSC



▼ 图3: BDOSA多元醇的DSC



这些PDOSA多元醇在与4,4'-MDI的反应活性筛选试验中表现出相对较长的凝胶时间。

PDOSA多元醇可溶于THF。GPC结果显示为聚酯多元醇典型的分子量分布，PDI分别为2.74和2.51。DSC结果分别为 T_g -38°C和 T_m 48°C（如图2）。

4.1.2 1,4-丁二醇琥珀酸多元醇 (BDOSA)

制备BDOSA多元醇如表3中所示。多元醇的分子量由化学计量控制。第一批次使用锡催化剂Dabco T-12作为催化剂进行酯化反应。为了降低与异氰酸酯的反应活性，在制备另一批BDOSA多元醇时使用相对低浓度的三(2-乙基己酸)丁基锡作为催化剂（如表3）。由每批多元醇测得的羟基数进行计算，得到的分子量分别为1879和1918。

在GPC分析的分子量分布测定中常使用THF作稀释剂，但BDOSA多元

表5：预聚物法TPU (PDOSA + PDO)的配方和固化条件

项目	H	I
硬链段浓度/%	30	31
配方 / pbw		
PDOSA预聚物(见表4F)	35.80	--
PDOSA预聚物(见表4G)	--	50
PDO	1.5487	1.944
Dabco T-12	0.0013	0.0022
异氰酸酯指数	1.02	1.02
固化条件		
NCO-预聚物温度/°C	120	120
PDO温度/°C	80	80
Dabco T-12温度/°C	80	80
混合@ 2200rpm/s	20	20
凝胶时间/s	180	105
固化时间和温度	2h @ 120°C	
后固化时间和温度	20h @ 100°C	

醇在THF中不溶解。这种多元醇在大多数的常用溶剂中都不溶，包括在甲基乙基酮、甲苯、NMP、DMF中的浓度都非常低。然而，它溶于氯仿，但氯仿并不能用作GPC洗脱液。通过DSC测定的BDOSA多元醇的熔融温度分别为99°C和108°C（如图3），这和Sonnenschein等人报道的数据几乎相同[9]。

4.2 NCO预聚物/准预聚物的配方

4.2.1 PDOSA

基于4,4'-MDI和PDOSA 2000的NCO预聚物（NCO/OH=2/1）在120°C时的粘度非常高，所以无法按照之前在PDO己二酸的制备中[10, 14]报道的步骤制备TPU。我们制备了基于PDO-SA 2000的准预聚物（NCO/OH=3/1）

（如表4）。由于单体4,4'-MDI的存在，得到的准预聚物的粘度低于纯NCO预聚物。

4.2.2 BDOSA

基于4,4'-MDI和BDOSA 2000的NCO预聚物（NCO/OH=2/1）在120°C时的粘度非常高，所以无法按照报道的PDO己二酸步骤制备TPU[10, 14]。

4.3 聚氨酯弹性体配方

4.3.1 使用PDOSA + PDO的准预聚物法

在异氰酸酯指数为1.02和硬链段浓度约31%的条件下，使用准预聚物法制备了热塑性聚氨酯弹性体。在表5中列出了配方和固化条件。在每个聚氨

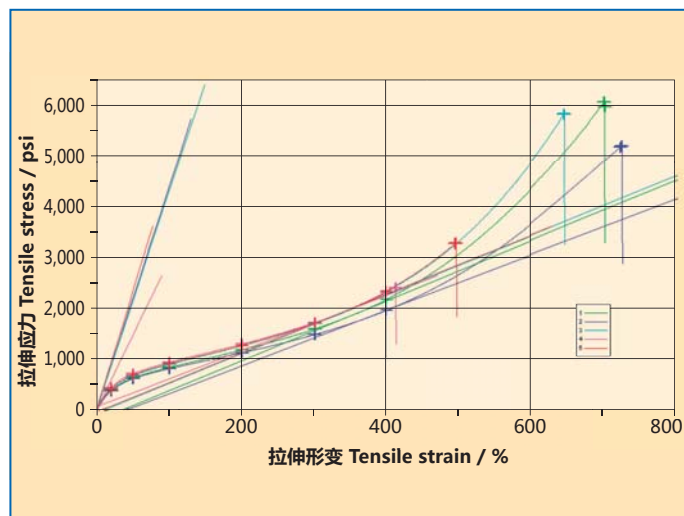
表6：一次法TPU的配方和固化条件

项目	J	K	L	M	N	O	P
类型	PDOSA + PDO			PDOSA + BDO		BDOSA + BDO	
硬链段浓度/%	22	22	31	23	33	24	34
配方 / pbw							
PDOSA 2000 (见表3 A)	40	-	-	77.200	-		
PDOSA 2000 (见表3 C)	-	60	40	-	60		
BDOSA 2000 (见表3 E)						50	45
丙二醇	1.0705	1.647	2.196				
Dabco T-12	0.0005	0.002	-				
BDO				3.489	5.515	2.365	4.402
Mondur M	10.104	15.535	15.536	19.300	23.593	13.380	18.673
异氰酸酯指标	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
固化条件							
多元醇温度/°C	120	120	120	80	120	120	120
PDO温度/°C	120	120	120				
BDO温度/°C				80	120	120	120
Dabco T-12温度/°C	120	120	-				
Mondur M温度/°C	80	80	80	80	80	80	80
混合@ 2200rpm/s	20	20	20	20	20	20	20
凝胶时间/s	170	100	95	390	75	105	60
固化时间和温度	2h @ 120°C						
后固化时间和温度	20h @ 100°C						

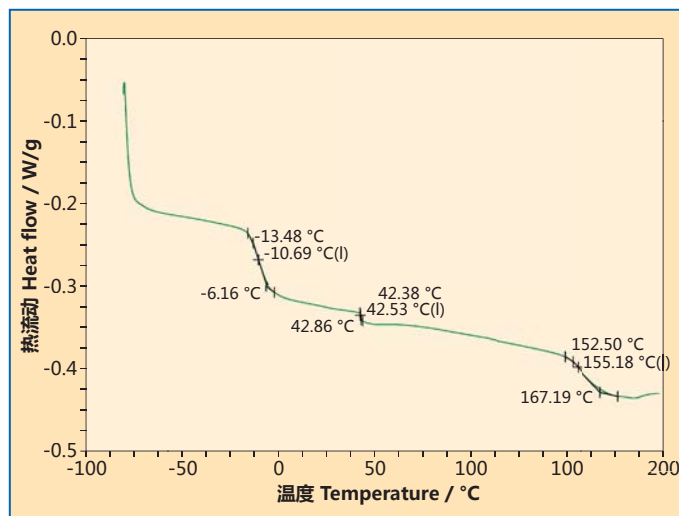
项目	I		
类型	PDOSA + PDO	PDOAA + PDO [14]	BDOAA + BDO [14]
硬链段浓度 / %	31	30	30
硬度/邵氏A	87	83	83
硬度/邵氏D	37		
拉伸强度/psi			
@断裂	5695	4105	4054
@100%应变	842	762	668
@200%应变	1185	1060	971
@300%应变	1590	1404	1383
断裂伸长率/%	690	681	654
拉伸强度@50°C/psi			
@断裂*	2589*		
@100%应变	792		
@200%应变	1054		
@300%应变	1379		
拉伸强度@70°C/psi			
@断裂*	1977*		
@100%应变	707		
@200%应变	920		
@300%应变	1118		
断裂伸长率*/%			
@50°C	514*		
@70°C	489*		
韧性/psi	3929550		
弹性/%	19.6	47	49
撕裂强度/lbf/in	559	625	638
磨损, 2000转, 500g, 60%真空, H-22轮/%质量损失	0.21		
通过DSC测得的玻璃化转变温度	-10.7°C	-37°C	-35°C
热膨胀系数/($\mu\text{m}/\text{m}$)/°C			
从-75°C到 T_g	47.3		
T_g 以上	199		
*样品达到测试仪器上限而并未断裂			

▲ 表7：预聚物法TPU的物理性能

▼ 图4：PDOSA预聚物法TPU的应力-应变性能（室温）（如表7 I）



▼ 图5：PDOSA预聚物法制备的弹性体的DSC（如表7 I）



酯系统中加入凝胶催化剂以促进聚合反应。

4.3.2 使用PDOSA + PDO 的一次法

为了克服预聚物的高粘度，采用一次法制备了基于4, 4'-MDI和PDO的TPU。其中PDO用作扩链剂。在表6中列出了基于PDOSA的一次法TPU的配方。

4.3.3 使用PDOSA + BDO 的一次法

使用BDO作扩链剂替代PDO，采用一次法由PDOSA多元醇制备了TPU（如表6）。

4.3.4 使用BDOSA + BDO 的一次法

在两种不同的硬链段浓度（约24%和约34%）条件下，采用一次法成功地制备了基于BDOSA 2000、4,4'-MDI、扩展的1,4-BD链的TPU（如表6）。该系统的反应活性非常好，不需要添加凝胶催化剂。相比而言，没有催化剂时，对于PDOSA一次法反应非常缓慢。

4.4 聚氨酯弹性体的性能

4.4.1 使用PDOSA + PDO的准预聚物法

在表7中列出了在31%硬链段浓度条件下的TPU的性能。在690%的断裂伸长率下拉伸强度为5695psi（如图4），这明显高于后面章节中讨论的在相同的硬链段浓度下采用一次法制备的TPU的测量值。硬度相对较低，为邵氏A87。

PDOSA TPU的拉伸强度明显高于在相同的硬链段浓度下[14]在以前的研究中由PDOAA制备的TPU的值。在伸长率100%、200%、300%时拉伸强度都保持得很好，并可与在相同的硬链段浓度下由PDOAA制备的TPU的拉伸强度相媲美。

PDOSA和PDOAA的TPU的硬度（分别为邵氏A 87和A 83）相似，它们的撕裂强度（分别为559psi和625psi），以及作为断裂伸长率（分别为690%和681%）测定的弹性也相似。然而，PDOSA TPU的弹性明显低于PDOAA TPU的弹性（分别为20%和47%）。PDOSA TPU的耐磨损性能很好，在试验条件下只有0.2%的重量损失（如表7）。FTIR证实，没有任何异氰酸酯残留的痕迹。DSC分析表明三个跃迁：-10.7°C (T_g)、42.5°C（软链段的熔融）和155°C下（硬链段的熔融）（如图5）。在相同的硬链段浓度下，通过DSC测得的PDOSA TPU的 T_g （-10.7°C）与PDOAA TPU（-37°C）和

▼ 表8：耐溶剂性，质量增加/%

甲苯	21.34
甲基乙基酮	62.24
二甲苯	11.18
乙酸乙酯	46.57
油	0.32
水	1.15

BDOAA TPU（-35°C）相比，温度更高（如表7）。测定的TPU的热膨胀系数与 T_g 的比值高于4，这表明该材料是一种弹性体。对弹性体材料而言，应力-应变曲线的形状也是典型的（图中未示出）。

TPU在水和油中有非常好的耐溶剂性能，这是在浸泡试验中通过重量增加测得的（如表8）。重量增加在极性溶剂（甲基乙基酮和乙酸乙酯）中比较高，在非极性溶剂（甲苯和二甲苯）中较低。

4.4.2 使用PDOSA + PDO的一次法

在异氰酸酯指标为1.02和22%的硬链段浓度下制备的TPU显示：拉伸强度范围为2700–2800psi，断裂伸长率大约800%（如表9、图6、图7）。在大约30%的硬链段浓度条件下，采用一次法制备的PDOSA TPU的拉伸强度和断裂伸长率稍低。

▼ 表9：一次法TPU（PDOSA）的性能

项目	J	K	L	M	N
类型	PDOSA + PDO			PDOSA + BDO	
硬链段浓度/%	22	22	31	23	33
硬度/邵氏A	64	-	-	67	-
密度/g/cm ³	1.29	-	-		
拉伸强度/psi	@断裂 394 @100%应变 526 @200%应变 662 @300%应变	2746 427 567 715	2274 735 983 1257	616	1447
断裂伸长率/%	@室温 831 @50°C @70°C	808 468 423	559 406 402	656	562
拉伸强度@50°C/psi	@断裂* @100%应变 @200%应变 @300%应变	1277 495 641 797	1786 870 1113 1396		
拉伸强度@70°C/psi	@断裂* @100%应变 @200%应变 @300%应变	814 427 536 651	1536 799 998 1236		
韧性/psi	2236221	2218768	1271166		
弹性/%	10	-	-	26	-
*样品达到测试仪器上限而并未断裂					

在22%的硬链段浓度下制备了PDOSA TPU，对其中之一进行测定的硬度为邵氏A 64（如表9）。这种TPU的弹性低，为10%。通过一次法制备的TPU的应力-应变性能总体上是可以接受的。

4.4.3 使用PDOSA + BDO的一次法

为了提高弹性，也使用BDO作为扩链剂替代PDO来制备TPU。这些TPU的弹性稍高，为25%（如表9）。然而，与基于PDO的TPU相比，拉伸强度较低（如表9）。

4.4.4 使用BDOSA + BDO的一次法

在相对较低的硬链段浓度条件下，BDOSA TPU表现出非常高的硬度：在硬链段浓度为24%时硬度为邵氏D55；在硬链段浓度34%时硬度为邵

氏D57（如表10）。这些TPU的高硬度与软链段的高结晶度有关。应力-应变测试结果表明，这两种类型的弹性体表现出相对较低的应变（如表10、图8、图9），这清楚地表明了这些材料的热塑性特征。我们测量了材料的弯曲强度和模量，结果显示非常好（如表10）。弹性相对较低，在20%以下。耐磨损性能略低于PDOSA预聚物。在50°C和70°C时，拉伸强度保持得很好（如表10）。总体而言，BDOSA多元醇TPU的耐溶剂性能表现良好，这证实

了Theunissen等人早期研究结果[11, 13]（如表11）。

其它报道称，当使用2000g/mol的BDOSA多元醇制备TPU时得到了相对较高的硬度。Sonnenschein等人[9]总结认为，对于2000g/mol的BDOSA多元醇，当硬链段浓度低于40%时，软链段特性表现出较高的BDOSA百分比结晶度。对于1000g/mol的BDOSA多元醇影响则没有那么强。Theunissen等人 [11, 13] 报道，在较高的硬链段浓度下（例如，

产物硬度为邵氏A93），得到的BDOSA TPU在硬度和拉伸性能方面与BDOAA TPU非常相似（如表12、13）。

Theunissen等人[11, 13]也评估了在多元醇中使用二醇混合物的影响（这里主要是乙二醇和BDO）（如表12、13）。得到的琥珀酸基TPU的硬度与基准己二酸TPU的硬度接近，耐磨损性能也非常相似。在这种情况下，可能由于EBAATPU的最终硬度较低，其拉伸性能也较低。

有可能打破对称性和减少BDOSA TPU的结晶度的另一种方法是使用其它类型的扩链剂，例如新戊二醇、一缩二丙二醇、或PDO和BDO的混合物。

5. 结论

在聚酯多元醇和聚氨酯的应用中，Biosuccinium和Susterra分别是原材料石化基AA和1,4-BDO的潜在替代品。这两种原材料都是100%生物基的、可再生，因而可以提高聚酯多元醇和聚氨酯材料的可持续性特性。

这里所介绍的工作首次对聚酯多元醇和热塑性聚氨酯标准配方中的生物基原材料作出了技术评估。本文并未尝试优化或改进产品，但仍然提出了一些优化建议。

5.1 聚酯多元醇

使用与标准BDOAA聚酯多元醇相似的方法，可以顺利地合成为2000g/mol的PDOSA和BDOSA聚酯多元醇。之前也有对PDOAA的类似合成报道[4, 10]。每种多元醇的不同批次的结果显示，OHI数值接近理论值，酸值接近1mg KOH/g或更低。与前述PDOAA一样，PDOSA多元醇表现出典型聚酯多元醇的分子量分布[10]。BDOSA多元醇的分子量分布

▼ 表10：一次法TPU (BDOSA + BDO) 的性能

项目		O	P
类型		BDOSA + BDO	BDOSA + BDO
硬链段浓度 / %		24	34
硬度/邵氏A		55	57
密度/g/cm ³		1.20	1.22
拉伸强度/psi	@断裂 @屈服	5421 2632	6546 2958
伸长率/%	@断裂 @屈服	674 15	685 15
杨氏0-1%弹性/psi		27625	27937
杨氏0-2%弹性/psi		45719	45917
杨氏0-3%弹性/psi		50322	50787
韧性/psi		79494	94262
弹性/%		15	18
拉伸强度, 50°C/psi	@断裂 @屈服	>3441* 1382	>4238* 2201
伸长率, 50°C/%	@断裂 @屈服	>537* 14	>538* 18
拉伸强度, 70°C/psi	@断裂 @屈服	>2586* 754	>3365* 1412
伸长率, 70°C/%	@断裂 @屈服	>537* 15	>534* 23
撕裂强度/lbf/in		975	1441
弯曲强度/psi		3329	3514
弯曲模量/psi		64565	60698
磨损, 2000转, 500g, 60%真空, H-22轮/%质量损失		5.0	2.4
玻璃化转变温度			
通过DSC测定		-18.7	-17.9
通过DMA (最大损耗模量) 测定		13.8	11.2
通过TMA测定		8.7	5.4
热膨胀系数/(μm/m)/°C			
从-75°C到T _g		74.3	161
T _g 以上		52.4	120

*样品达到测试仪器上限而并未断裂

难以确定，因为其不溶于常用GPC溶剂（四氢呋喃）。我们认为其分子量分布同其他多元醇相似。

我们观察到的主要区别是，与其它多元醇相比，BDOSA多元醇具有较高的熔融温度（约100–110°C），PDOSA和BDOAA多元醇的熔融温度分别为48°C和65°C。这也导致了BDOSA多元醇具有较高的粘度。早期的工作[11]表明，基于Biosuccinium、摩尔比50/50的1,4-丁二醇与乙二醇混合物合成的多元醇，其熔融温度（<70°C）与基于己二酸的多醇相似。

5.2 热塑性聚氨酯

我们采用实验室一次法和预聚物法，由4,4'-MDI制备了TPU。由于聚氨酯系统的低粘度，采用一次法制备的PDOSA TPU易于使用实验室设备加工。基于PDOSA的预聚物是粘性材料。事实上，由于存在单体4,4'-MDI，制备的准预聚物（NCO/OH=3/1）比纯NCO预聚物具有较低的粘度。纯NCO预聚物的加工处理需要较高的温度和非常有效的混合，这可以在工业点胶（加工）设备中实现。在20–30%的硬链段浓度下，基于PDOSA的TPU相对较软并富有弹性。

由于基于BDOSA的NCO预聚物的粘度太高，无法使用现有的实验室设备进行加工处理，所以只采用一次法制备基于BDOSA多元醇的TPU。

预聚物法制备的TPU表现出优良的强度性能，强度高于一法得到的弹性体。PDOSA TPU表现出良好的耐热性、耐溶剂性、耐湿性和耐磨性。在相同硬链段浓度下，PDOSA TPU的拉伸强度明显高于已有报道中由PDOAA制备的TPU[14]。拉伸模量伸长率仍然很高，可以与相同硬链段浓度下的基准BDOAA TPU相媲美。然而，弹性低于BDOAA和PDOAA TPU。未发表的数据显示，在较高的硬度等级下，PDOSA TPU的弹性接近于基准BDOAA TPU。

和预聚物法制备的TPU相似，一次法制备的PDOSA和BDOSA TPU也表现出极好的耐热性、较好的耐溶剂性（对于BDOSA TPU则为极好）、耐湿性和耐磨性。这些TPU的弹性相对较低，但可以通过选择扩链剂在一定程度上加以改善。

一次法制备的生物基TPU在性能方面的最普遍的差异是机械性能。在相同的硬链段浓度和相同的异氰

酸酯指数条件下，一次法制备的PDOSA TPU与预聚物法制备的TPU相比，拉伸强度低约25%，断裂伸长率相近。在20–30%硬链段浓度下制备的BDOSA TPU属于硬质塑料材料，硬度约为邵氏D55，具有优良的强度性能和化学稳定性。对于基于BDOSA聚酯多元醇的TPU，其结晶形态和性能可能由高浓度的酯基和高度的氢键缔合控制。引入其它类型的扩链剂（如新戊二醇、一缩二丙二醇、PDO和BDO的混合物）可能会打破对称性，并降低其结晶度。作为可选项，应该考虑共聚物多元醇，使用己二酸和琥珀酸或BDO和乙二醇的混合物。此外，要考虑低分子量（例如1000g/mol）的聚酯多元醇。预计这样的多元醇

▲ 表11：耐溶剂性，质量增加/%

项目	O	P
弹性体	BDOSA + BDO	BDOSA + BDO
硬链段浓度/%	24	34
甲苯	3.04	3.27
甲基乙基酮	13.74	12.67
二甲苯	1.12	1.22
乙酸乙酯	11.73	9.70
油	0.55	0.66
水	1.04	1.26

图6：由PDOSA + PDO采用一次法制备的TPU的应力-应变性能（室温）（如表9K）

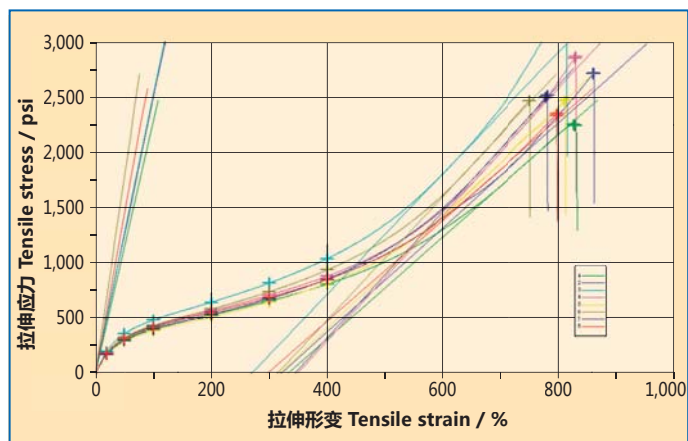
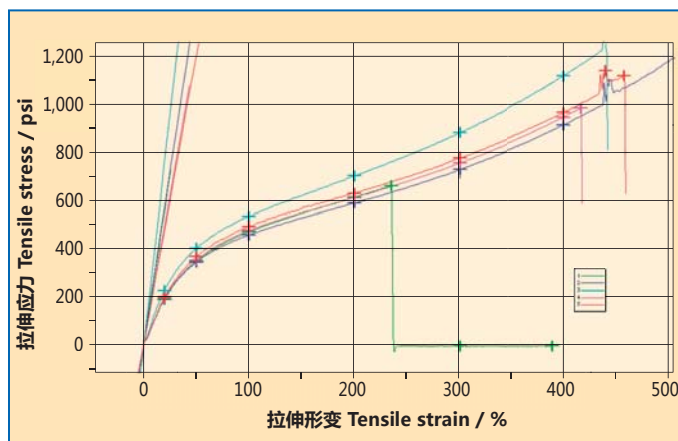


图7：由PDOSA + PDO采用一次法制备的TPU的应力-应变性能（50°C）（如表9K）



具有较低的粘度和较低的结晶度，从而利于TPU的加工处理。

我们所观察到的较高的硬度特性与Sonnenschein等人[9]和Theunissen等人[11, 13]的前期工作相一致。Theunissen等人也报道，在较高的硬链段浓度下（例如，产物为邵氏A93），得到的BDOSA TPU与基于己二酸的TPU具有相似的性能（如表12、13）。Sonnenschein等人[9]总结认为，当硬链段浓度

低于40%时，软链段特性表现出较高的BDOSA百分比结晶度。

6. 致谢

感谢Eurothane有限公司、Cromar Solutions有限公司、Aisa Sendjarevic和Vahid Sendjarevic、Troy Polymers公司，感谢他们为这个项目及最终的筹备、合成、分析做出的贡献。

7. 参考文献

- [1] G. A. DiPatri, V. Gajewski, "Green Castable Elastomers" Polyurethane Manufacturers Association 2009 Annual Meeting, April 2009, Savannah, GA, USA
- [2] S. Franyutti, J. W. DeSalvo, E. S. Miller, Jr., R. Miller, J. J. van Gorp, "Propanediol – From the Leading Edge of Biotechnology, a Renewable and Sustainable Building Block for the Urethane Industry that Delivers Performance and Versatility." CPI Polyurethanes 2009 Technical Conference, October, 2009, National Harbor, MD, USA
- [3] J. W. DeSalvo, R. Miller, J. J. van Gorp, "Susterra Propanediol – Susterra Propanediol – Renewability, Sustainability, and Differentiating Performance in Urethane Applications." CPI Polyurethanes 2010 Technical Conference, October, 2010, Houston, TX, USA
- [4] R. Camargo, L. Cao, J. McCloud, D. Rosenvasser, "New Polyurethane Elastomers with Increased Bio-renewable Content for Footwear Applications." CPI Polyurethanes 2010 Technical Conference, October 2010, Houston, TX, USA
- [5] R. Camargo, L. Cao, J. McCloud, D. Rosenvasser, World Footwear, 2011 (Jan/Feb), 25–27

▼ 表12：合成多元醇一览（部分早期工作[11, 13]）

多元醇	Mn/g/mol	酸值/ mg KOH/g	OH值/ mg KOH/g	粘度/ cPs, 在75°C	T _m /°C
BDOAA	2117	0.1	52.9	733	60
BDOSA	2000	1.1	53.9	固体	115
EBAA*	2004	1.3	56.0	579	<70
EBSA*	2004	1.1	53.9	999	<70

*在多元醇中使用的混合物由乙二醇和1,4-丁二醇以50/50的摩尔比组成。

▼ 表13：合成TPU的机械性能和化学稳定性（部分早期工作[11, 13]）

多元醇	硬度/邵氏A**	拉伸测试/MPa 200,500,1000%	磨损/mg 重量损失	甲苯吸收/ 溶胀指数%	2-丁酮吸收/ 溶胀指数%
BDOAA	93A	10/15/30	0.034	16	54
BDOSA	93A*	12/20/38	0.061	5	23
EBAA	90A	7/10/15	0.066	11	45
EBSA	94A	15/20/35	0.070	3	29

*由于BDOSA多元醇的熔点较高，所以需要较高的加工温度。
**使用BDO作扩链剂硬度为邵氏A95的标准配方（对配方没有进行优化或改进）。

图8：在23.9%硬链段浓度下，使用BDO作扩链剂，由BDOSA采用一次法制备的弹性体的应力-应变性能（室温）（如表10 O）

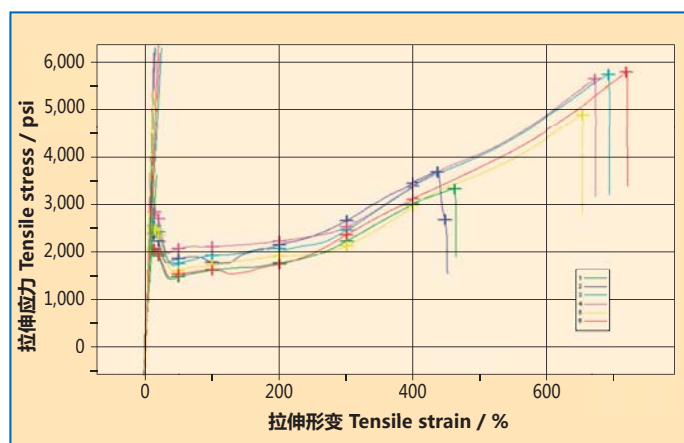
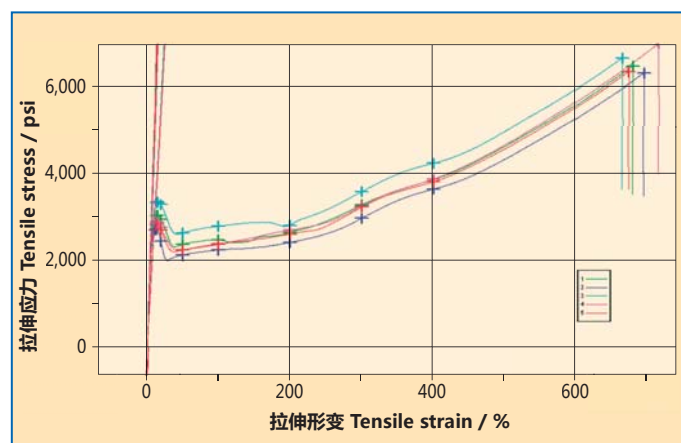


图9：在33.9%硬链段浓度下，使用BDO作扩链剂，由BDOSA采用一次法制备的弹性体的应力-应变性能（室温）（如表10 P）



- [6] L. Born, H. Hesse, J. Crone, K. H. Wolf, *Colloid and Polymer Science*, 1982, 260(9), 819–828
- [7] J. Blackwell, M. R. Najjarajan, T. B. Hoitink, *Polymer*, 1981, 22, 1534–1539
- [8] O. Bayer, *Angew. Chem.*, A59, 257 (1947)
- [9] M. F. Sonnenschein, S. J. Guillaudeu, B. G. Landes, B. L. Wendt, "Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes," *Polymer* 51 (2010) 3685–3692
- [10] R. Miller, "Susterra Propanediol – Evaluating the Structure-Property Relationship in CASE Applications", paper, CPI Polyurethanes 2011 Technical Conference, September, 2011, Nashville, TN, USA
- [11] L. Theunissen, L. Leemans, R. J. M. Janssen, M. Smidt, "Evaluating the Properties and Performance of Biosuccinium sustainable succinic acid in Polyester Polyols for Thermoplastic Polyurethanes", paper, Utech Conference, April 2012, Maastricht, The Netherlands
- [12] M. K. Patel, A. L. Roes, B. Cok, Copernicus Institute of Sustainable Development at Utrecht University, The Netherlands. Data is pending publication.
- [13] L. Theunissen, "Biosuccinium based polyester polyols for sustainable polyurethanes", presentation, Utech Conference, April 2012, Maastricht, The Netherlands
- [14] R. Miller, "Susterra Propanediol – Evaluating the Structure-Property Relationship in CASE Applications", presentation, CPI Polyurethanes 2011 Technical Conference, September, 2011, Nashville, TN, USA

Publication information & contacts

Publisher

Dr. Heinz B. P. Gupta

Address

Dr. Gupta Verlag
Am Stadion 3b,
40878 Ratingen, Germany
VAT No. DE 157894980

Postal address

P. O. Box 10 41 25,
40852 Ratingen, Germany

Tel. +49 2102 9345-0
Fax +49 2102 9345-20

E-mail info@gupta-verlag.de

Internet <http://www.pu-magazine.com>

Editors

Angela Austin, M. Sc. (Editor-In-Chief)
Dr. Heinz B. P. Gupta
Dipl.-Biol. Markus Linden
Dr. Stephanie Waschbüsch

in memoriam Dipl.-Chem. Frank A. Gupta †

Freelancer

Dr. Stefan Albus (ALS)
David Vink (DV)

Editorial secretary

Patrizia Schmidt
Tel. +49 2102 9345-0

Advertisement

Indira Gupta, Jana Elbing
Tel. +49 2102 9345-15

Subscription

Noemi Jäger
Tel. +49 2102 9345-0

Layout

Ulrich Gewehr, Max Godenrath
Tel. +49 2102 9345-18

Frequency of publication

6 issues / year
Post distribution no. 66226
ISSN 1864-5534

Bank accounts

Deutsche Postbank AG
Sort code 360 100 43
Acct. no. 516158431
IBAN DE51 3601 0043 0516 1584 31
BIC PBNKDEFF

Deutsche Bank

Sort code 300 700 24
Acct. no. 470 71 70
IBAN DE43 3007 0024 0470 7170 00
BIC DEUTDE33

Sparkasse H · R · V

BLZ 334 500 00
Kto.-Nr. 42 122 309
IBAN DE56 3345 0000 0042 1223 09
BIC WELADED1VEL

Reference to common names, trade names, names of goods, etc., does not warrant the assumption that such names are unrestricted and may therefore be used by anyone. Legally protected registered trademarks are often involved, also when these are not expressly shown as such.

Subscriptions, terms of receipt and delivery:

Annual subscription fee EUR 120 (6 issues per year incl. delivery costs). Single issue EUR 30 (domestic fees are understood as inclusive of the appropriately valid value added tax). Orders are accepted by the publisher and all national and international book shops. Taking up of a new subscription applies initially for the current calendar year. The subscription is automatically renewed if it is not cancelled in writing six weeks before the end of the calendar year. The subscription fees are invoiced each year in advance and, when participating in direct debit payment, they will be debited automatically. Should the magazine not be delivered due to reasons that are outside our control, there is no right to claim later delivery or reimbursement of subscription fees already paid in advance. The legal domicile for trading is Ratingen, which also applies for all other purposes, insofar as claims for payment are to be enforced.

Copyright and publisher's rights:

Articles signed with the author's name or signature do not necessarily represent the editor's opinion. Unrequested manuscripts will only be returned if return postage is provided. The publisher requires that the author possesses copyright and rights for use of all constituents of the material submitted, namely also for pictures and tables, etc which are also submitted. With acceptance of the manuscript, the right to publication, translation, re-prints, electronic storage in databanks, additional printing, photocopying and microfiche copying is transferred to the publisher. The magazine and all its contributions and pictures are protected by copyright. All use beyond the limits established by the law on author's copyright is not permitted without approval of the publisher.