

http://pmse.scu.edu.cn

热塑性聚氨酯的多晶型结晶行为和多重熔融峰现象

刘峰, 廖霞

(四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要: 热塑性聚氨酯(TPU)在差示扫描量热仪(DSC)升温曲线中通常会表现出多重熔融峰现象,探究其起源对于深入了解TPU内部有序结构的相变行为有着重要意义。文中利用DSC对TPU的降温结晶、等温结晶及之后的熔融行为进行了研究,发现TPU在快降温速率和低等温结晶温度下,结晶后的熔融过程表现出四重熔融峰;在慢降温速率和高等温结晶温度下,结晶后的熔融过程表现出双重熔融峰。通过分析TPU降温结晶动力学和所生成晶体的热力学稳定性,发现TPU在不同的结晶条件下生成了2种晶型——Form-I晶型和Form-II晶型。TPU不同晶型晶体在升温过程中表现出不同的熔融-重结晶-熔融行为,从而导致了不同的多重熔融峰行为。

关键词: 热塑性聚氨酯; 多重熔融峰; Form-I晶型; Form-II晶型

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2022)08-000

热塑性聚氨酯(TPU)是一种由软、硬段交替聚合形成的嵌段共聚物。软段由低聚物聚醚多元醇或聚酯多元醇构成,硬段分子链由二异氰酸酯和小分子二元醇构成。其中,软段、硬段的种类和相对比例多种多样,这使得TPU的性能多样化,从而在包装、汽车制造、管道和航天等领域有着广泛的应用^[1,2]。通过改变硬段含量、软段的分子链结构和扩链剂的类型,可以调整TPU的模量、硬度、拉伸强度和其他物理性能^[3]。然而,通过热处理来调整TPU的晶体结构,从而获得具有特定目标性质的TPU无疑在降低生产成本和简化生产工序上更具有优势,因此受到了广大研究者的关注^[4,5]。由于TPU所形成的晶体结构完善程度较低,难以使用X射线衍射等表征手段对其直接进行分析^[6],因此,使用差示扫描量热仪(DSC)研究TPU在加热过程中的热焓变化,即探索TPU多重熔融峰的起源,从而明确TPU晶体的结构和变化规律,成为研究TPU晶体结构和相变行为的主要途径^[6,7]。

在大多数关于TPU多重熔融峰的研究中,通常将多重熔融峰的起源与TPU的微相结构联系起来。Saiani等发现有序硬段微相的熔融、软段和硬段的混合以及硬无定形区域的松弛导致了TPU的

多重熔融峰^[4,8]。值得一提的是, Saiani等研究的TPU基本上不能在退火过程中生成晶体,并且其高温处熔融峰数量只有2个。当聚合物的熔融峰数量超过3个时,多重熔融峰现象都被发现与聚合物的多晶型有关^[9]。TPU是一种多晶型聚合物,无外力作用时能产生2种晶型,其中Form-I晶型是TPU的亚稳态晶型,Form-II晶型是稳定晶型^[10]。TPU的多晶型结晶行为与TPU多重熔融峰现象之间的联系仍未有相关系统研究。

本文以高硬段含量的热塑性聚氨酯为原料,在分析TPU多重熔融峰的起源时,将TPU的2种晶型的熔融与之联系。通过分析TPU结晶行为和随后的熔融行为,发现TPU产生了2种晶型。稳定晶型Form-II晶型的熔融-重结晶-熔融导致了双重熔融峰;亚稳态晶型Form-I晶型在熔融时发生了多次熔融-重结晶-熔融,在TPU熔融曲线中产生了四重熔融峰。2种晶型不同的熔点以及熔融重结晶熔融行为导致了TPU的多重熔融峰现象。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

热塑性聚氨酯(TPU): 牌号 Elastollan1164D, 美

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0177

收稿日期: 2022-04-12

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目(2020YFG0098)

通讯联系人: 廖霞, 主要从事聚合物在超临界流体中的形态、结构及性能演变与控制, 以及聚合物结晶行为、环带球晶形成机理等研究, E-mail: xliao@scu.edu.cn

国巴斯夫公司;去离子水、乙醇、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、氘代二甲基亚砜(DMSO):分析纯,成都科龙化工有限公司。

1.2 设备和仪器

精密电子天平:型号 AUY120,日本岛津公司;核磁共振波谱仪:型号 AV III HD 400 MHz,美国 Bruker 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):型号 Nicolet is50,美国 Thermo Fisher 公司;差示扫描量热仪(DSC):型号 Q250,美国 TA 公司。

1.3 测试与表征

1.3.1 TPU 分子结构表征:将 TPU 颗粒溶解在 DMAC 溶剂中,制备成 TPU 溶液。在 TPU 溶液中缓慢滴入乙醇,使 TPU 析出,之后通过抽滤得到纯化后的 TPU。将纯化后的 TPU 放置在 80 °C 真空烘箱中 3 d,使溶剂完全挥发,再取 1~2 mg 的 TPU 溶解在氘代 DMSO 试剂中。之后使用核磁共振波谱仪表征 TPU 内部软、硬段的组成。

1.3.2 TPU 官能团和分子间作用力表征:将 TPU 颗粒切成片状,使用红外光谱仪的 ATR 模式对 TPU 内部官能团的峰位移进行表征。通过 32 次扫描收集谱图,分辨率为 2 cm⁻¹。

1.3.3 DSC 测试:每次称取 5~6 mg 的 TPU 进行测试,测试在气流速率为 50 mL/min 的氮气气氛中进行。其中降温结晶温度程序如下:先以 40 °C/min 的变温速率升温至 240 °C,等温 1 min 以消除热历史。之后分别以 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min 和 40 °C/min 的降温速率降温至 40 °C,等温 1 min 使热流曲线稳定后以 10 °C/min 的升温速率升温至 240 °C。等温结晶中,消除热历史的热处理温度程序与等温结晶保持一致,之后以 40 °C/min 快速降温至指定的温度,退火 30 min,然后以 10 °C/min 的升温速率升温至 240 °C。

2 结果与讨论

2.1 TPU 分子链结构

TPU 结晶行为研究的结果表明,产生 Form-I 晶型和 Form-II 晶型 2 种晶型需要 TPU 具有较高的硬段质量分数^[5,11,12]。因此,首先分析了 TPU 的分子结构,确保其有着较高的硬段含量以产生 2 种晶型。Fig.1 所示为 TPU 的核磁共振氢谱(¹H-NMR)谱图。可以观察到分别位于 δ 1.6 和 δ 1.7 的核磁峰,分别是聚四氢呋喃(PTMG)和丁二醇(BDO)中远离氧原子的亚甲基上的氢原子所产生的。在 δ 7~8 处,可以观察到 4 个核磁峰,这是因为 4,4'-二苯基甲烷二异

氰酸酯(MDI)中的 2 个苯环上存在 4 个环境的氢原子^[11]。根据 Fig.1,可以推断出所使用的 TPU 的硬段是由 MDI 和 BDO 构成、软段由 PTMG 所构成。

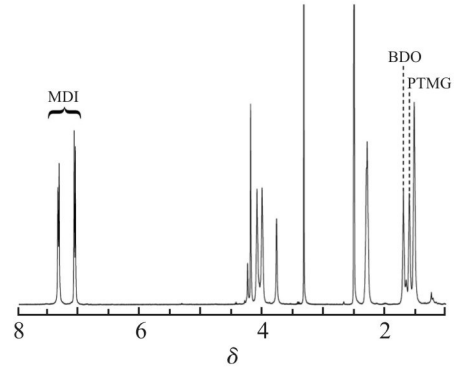


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of TPU using DMSO as solvent

使用 Gaussian 函数,对 TPU 的 NMR 谱图进行分峰拟合,结果如 Fig. 2 所示。对拟合得到的 PTMG, BDO 和 MDI 所对应的核磁峰进行积分,计算其峰面积。将峰面积除以该环境中的氢原子数量、乘以各自的相对分子质量后,代入式(1)中得到 TPU 的硬段质量分数,为 81.5%

$$HS \% = \frac{[BDO] + [MDI]}{[BDO] + [MDI] + [PTMG]} \quad (1)$$

式中:HS%——硬段质量分数;[MDI],[BDO]和[PTMG]——分别表示计算得到的 MDI, BDO 和 PTMG 的质量。

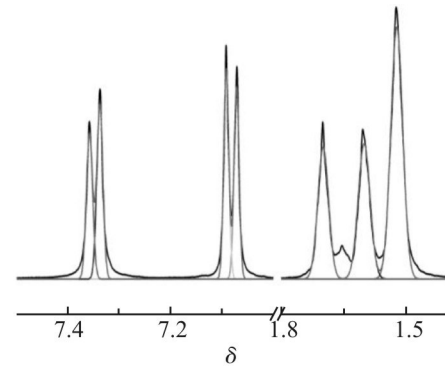


Fig. 2 Peak differentiation and fitting result of ¹H-NMR spectrum

2.2 TPU 官能团和分子间作用力

Fig. 3 所示为 TPU 的 FT-IR 图。其中位于 1018 cm⁻¹的峰是 BDO 和 PTMG 中亚甲基伸缩振动所产生的;位于 1413 cm⁻¹和 1068 cm⁻¹的峰分别是 MDI 中苯环中的碳碳键和 PTMG 中的醚键伸缩振动所产生的;位于 1527 cm⁻¹的峰是 MDI 中亚氨基面内弯曲和碳氮键伸缩振动产生的^[13]。FT-IR 的结果再次证明了本文所研究的 TPU 的硬段是由 MDI 和 BDO 构成的、软段是 PTMG 构成的。值得注意的是,硬段中的羰基在 1700~1727 cm⁻¹产生了 2 个峰,这表明,硬

段分子链之间存在着氢键作用。其中,参与氢键作用的羰基所产生的红外峰位于 1702 cm^{-1} ,自由羰基产生的红外峰位于 1727 cm^{-1} 。

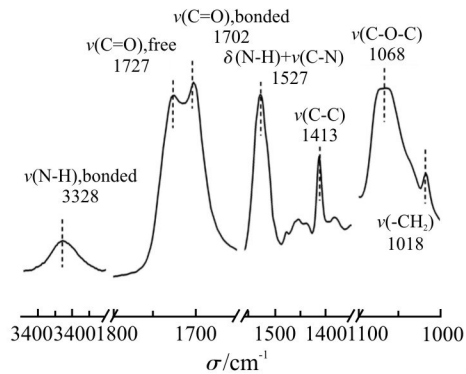


Fig. 3 FT-IR spectra in different wavenumber regions for TPU ν represents stretching and δ represents in-plane bending

为进一步分析该硬段质量分数下的TPU所能形成的氢键缔合度,使用Gaussian_LorebCross函数将TPU位于 1650 cm^{-1} 至 1800 cm^{-1} 的红外谱图进行分峰拟合,结果如图4所示。

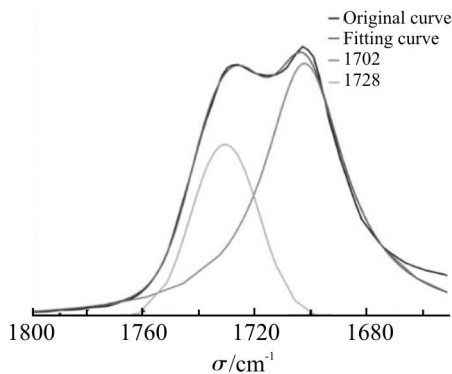


Fig. 4 Peak differentiation and fitting results of FT-IR spectra within $1650\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ for TPU

拟合后通过积分计算出位于 1702 cm^{-1} 和 1728 cm^{-1} 的红外峰面积(A_{1702} 和 A_{1728}),代入式(2)中,计算出

氢键缔合度($H\%$)为69%。至此,已证明所研究的TPU有着较高的硬段质量分数和氢键缔合度,降低了TPU结晶过程中的成核能垒^[6],使Form-I晶型得以产生

$$H\% = \frac{A_{1702}}{A_{1728}} \quad (2)$$

式中: $H\%$ ——氢键缔合; A_{1702} 和 A_{1728} ——分别表示位于 1702 cm^{-1} 和 1728 cm^{-1} 的峰面积。

2.3 TPU降温结晶及多重峰熔融行为

Fig. 5展示了TPU在不同降温速率时的DSC降温结晶曲线(a)和随后的DSC升温熔融曲线(b)。如图5(a)所示,TPU在不同的降温速率时表现出不同的结晶行为。在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率时,在DSC降温曲线中 $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ 观察了1个高温结晶峰;随着降温速率增大至 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,高温处的结晶峰面积减小,与此同时可以在 $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ 观察到1个面积较小的低温结晶峰;随着降温速率的进一步增大至 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,高温结晶峰面积减小,低温结晶峰面积增大;当降温速率增大至 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,高温结晶峰消失,DSC降温曲线中只观察到低温结晶峰。对比高、低温结晶峰的峰型,可以看出所有高温结晶峰的半高峰宽均大于低温结晶峰,可以推断出高温结晶的结晶速率要比低温结晶小,低温结晶形成的晶体具有动力学优势。

随着降温曲线的变化,DSC熔融曲线也相应发生了变化,如图5(b)所示。当降温曲线中只观察到高温结晶峰时,相应的熔融曲线中观察到双重熔融峰,分别位于约 $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $213\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在降温曲线中观察到低温结晶峰时,DSC熔融曲线中出现了2个低温熔融峰,分别位于约 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此,高温结晶峰所生成的晶体的熔点为 $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $213\text{ }^{\circ}\text{C}$,低温结晶峰所产生的晶体的熔点为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $192\text{ }^{\circ}\text{C}$,

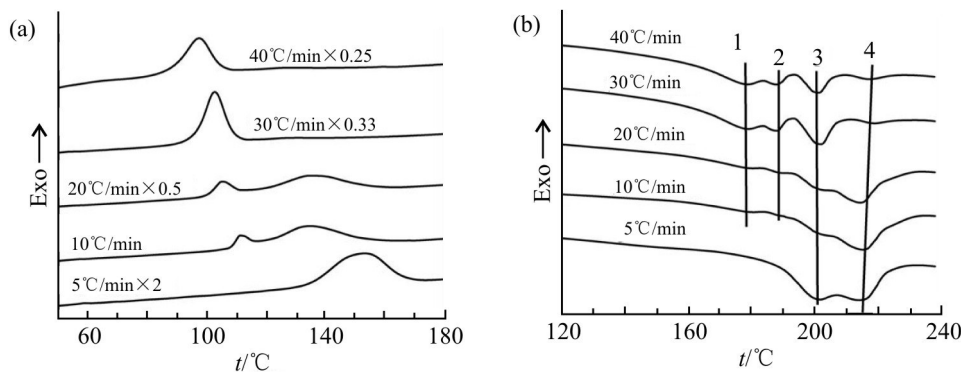


Fig. 5 DSC curves of TPU (a) cooling at $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (the heat flows is multiplied by a coefficient) and (b) subsequent heating at $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

可见高温结晶生成的晶体具有更好的热力学稳定性,低温处结晶生成的晶体具有动力学优势。Pan等认为聚合物所产生的不同晶型可以分为稳定晶型和亚稳态晶型2类,其中亚稳态晶型具有动力学优势,稳定晶型具有热力学稳定性^[14]。因此,可以推断出,TPU在高温处生成了稳定晶型——Form-II晶型,在低温处生成了亚稳态晶型——Form-I晶型。

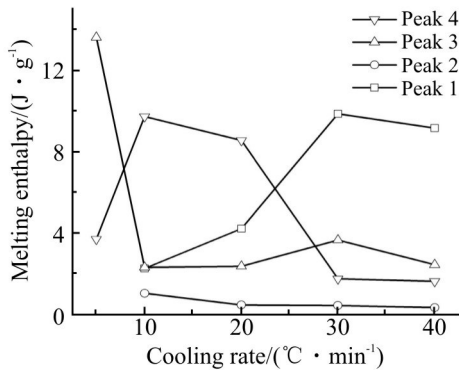


Fig. 6 Evolution of melting enthalpy of each peak with cooling rate

为了分析所观察到TPU熔融曲线中多重熔融峰的起源,对各熔融峰的熔融焓进行定量统计,各熔融峰的熔融焓随降温速率的变化如图6所示。以熔融峰的熔点从低至高,将各熔融峰命名为熔融峰1,2,3和4。如图6所示,当降温速率从5 °C/min增大至10 °C/min,熔融峰3的熔融焓急剧减小,熔融峰4熔融焓增大,这说明熔融峰3是Form-II晶型的熔融峰,熔融峰4是由Form-II晶型熔融-重结晶后再次熔融所导致的。当降温速率增大至10 °C/min时,可以从DSC降温曲线观察到TPU生成的Form-II晶型的量减少了,所以Form-II晶型的熔融峰熔融焓也应减小,这便说明熔融3是Form-II晶型的熔融峰。降温结晶时高温结晶峰的结晶温度的降低使得TPU所生成的Form-II晶型的完善程度降低,这提高了Form-II晶型的重结晶程度,从而导致熔融峰4的熔融焓增大。可以看出,熔融峰1的熔融焓随着降温曲线中低温结晶峰的结晶焓的增大而增大,熔融峰2的熔融焓却始终未发生明显变化,这说明熔融峰1是由Form-I晶型熔融所产生,熔融峰2是由Form-I晶型熔融-重结晶-熔融所产生。

当降温速率从20 °C/min增大至30 °C/min和40 °C/min时,尽管降温曲线中只观察到Form-I晶型的结晶峰,但DSC熔融曲线中仍然观察到了四重熔融峰,即还存在着Form-II晶型的熔融-重结晶-熔融所产生的双重熔融峰。此时,存在着2种可能性:(1)Form-I晶型在升温过程中发生熔融-重结晶后再

次通过熔融-重结晶转变成为Form-II晶型;(2)在快速降温过程中,TPU不可避免地生成了Form-II微晶,只是生成的量较少,在DSC降温曲线中无法检测到。如果此处发生的是第2种情况,Form-II晶型的熔融焓会急剧减小。但如图6所示,随着降温速率从20 °C/min增大至30 °C/min,熔融峰3的熔融焓反而增大,熔融峰4的熔融焓急剧减小。这证明降温速率为30 °C/min时TPU只生成了Form-I晶型,熔融曲线中所观察到的Form-II晶型的熔融-重结晶-熔融是由于Form-I晶型熔融-重结晶后再次发生熔融-重结晶生成了Form-II晶型。重结晶生成的Form-II晶型的完善程度较高,使得Form-II晶型随后发生较低程度的重结晶,导致熔融峰4的熔融焓较小。因此,快降温速率下结晶后的DSC熔融曲线中的四重熔融峰是由于TPU生成的Form-I晶型连续发生多次熔融-重结晶-熔融所导致的。熔融峰2的熔融焓不随变温速率而变化的原因可能是Form-I晶型第一次熔融重结晶后的熔融并不完全,而是紧接着再次发生重结晶生成了Form-II晶型。

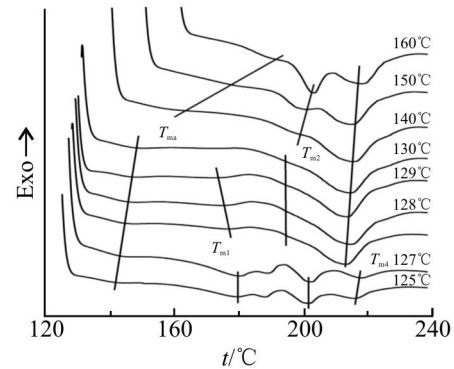


Fig. 7 DSC melting curves of TPU isothermal crystallized at 125~160 °C

2.4 TPU等温结晶后的多重熔融峰行为

TPU在125~160 °C等温结晶后的DSC熔融曲线如图7所示。TPU的熔融行为随等温结晶温度(T_c)的升高有着明显变化,这也就意味着TPU在不同 T_c 下的多晶型结晶行为不同。在125 °C和127 °C等温结晶后的DSC熔融曲线与在快速降温结晶(30 °C/min和40 °C/min)后的熔融曲线相似,这表明TPU在125 °C,127 °C等温结晶生成了Form-I晶型,Form-I晶型升温过程中发生了多次熔融-重结晶-熔融导致了四重熔融峰。在131 °C,140 °C,150 °C和160 °C等温结晶后的DSC熔融曲线中观察到了双重熔融峰,这意味着TPU在131 °C以上的温度等温结晶只生成Form-II晶型,Form-II晶型在升温过程中发生

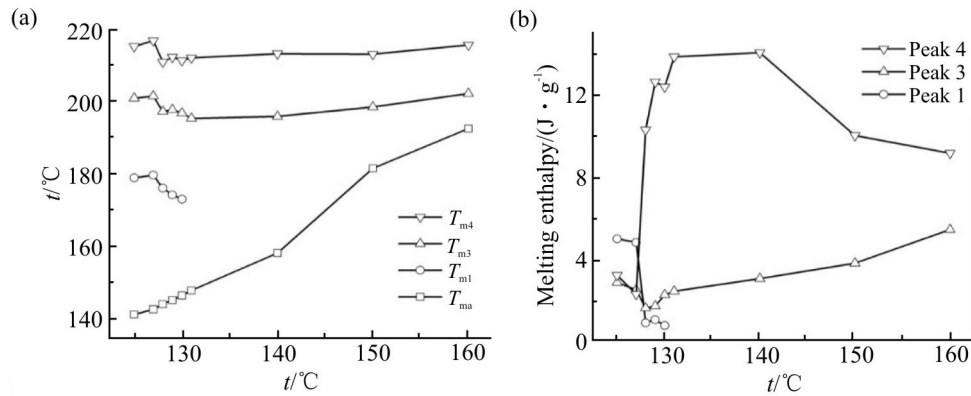


Fig. 8 Evolution of (a) melting point and (b) melting enthalpy versus T_c .

熔融-重结晶-熔融导致了双重熔融峰。在 128~130 °C 等温结晶后的 DSC 熔融曲线中观察到了三重熔融峰。值得注意的是, TPU 等温结晶后, DSC 熔融曲线中在较低的温度处还出现了 1 个较小的熔融峰, 这很可能是由于退火导致的退火峰 (Annealing peak)。

各个熔融峰的熔点以及熔融焓随结晶温度的变化如 Fig.8 所示。疑似“退火峰”的熔点命名为 T_{ma} 。可以看出, T_{ma} 始终比 T_c 高 20~30 °C, 并且与 T_c 呈现出线性关系, 这证明低温处的峰是 TPU 在等温结晶时生成的具有一定有序程度的无定形区, 在升温过程中发生松弛所致, 不是晶体结构的熔融^[8]。与晶体熔融相关的熔融峰以熔点从低至高命名为熔融峰 1, 2, 3 和 4。当等温结晶温度从 127 °C 升高至 130 °C, 熔融峰 1 的熔点降低、熔融焓减小, 熔融峰 3 的熔点降低而熔融焓先减小后增大。这说明 TPU 在 128 °C 时开始生成部分 Form-II 晶型。当聚合物同时生成 2 种晶型时, 2 种晶型的成核生长处于竞争关系, 在竞争中处于劣势的晶型的生成会受到抑制^[15]。因此熔融峰 1 的熔点和熔融焓降低可能是由于 TPU 同时生成 Form-I 晶型和 Form-II 晶型时, Form-I 晶型的生成在竞争中处于劣势, 其完善程度和生成量都受到了抑制。在 127 °C 等温结晶后的 DSC 熔融曲线中的熔融峰 3 是 Form-I 晶型熔融-重结晶所生成的 Form-II 晶型的熔融所致, 熔点较高。在更高的 T_c (128 °C, 129 °C, 130 °C) 时, 等温结晶生成的 Form-II 晶型完善程度低, 导致熔融峰 3 熔点的降低。完善程度较低的 Form-II 晶型导致了极大程度的重结晶, 因此可以观察到熔融峰 4 的熔融焓急剧增大。熔融峰 3 的熔融焓减小是由于等温结晶生成的 Form-II 晶型的量的增加不足以弥补 Form-I 晶型重结晶生成的 Form-II 晶型的量的减少所导致。

当 T_c 进一步升高, TPU 等温结晶生成的 Form-II 晶型的量增加, 才使得熔融峰 3 的熔融焓增大。TPU 在 140 °C, 150 °C 和 160 °C 等温结晶时只生成 Form-II, 并且 Form-II 晶型的完善程度随 T_c 的升高而增大, 随后的重结晶程度相应减小, 因此可以观察到 Form-II 晶型的熔点逐渐升高, 熔融峰 4 的熔融焓逐渐减小。

3 结论

本文使用高硬段质量分数 (81.5%)、高氢键缔合度 (69%) 的热塑性聚氨酯 (TPU), 研究了其多晶型结晶行为与多重熔融峰现象之间的关系。发现 TPU 在较慢的降温速率和较高的等温结晶温度时生成稳定晶型——Form-II 晶型, 在较快的降温速率和较低的等温结晶温度下会生成亚稳态晶型——Form-I 晶型。Form-II 晶型在升温过程中会发生熔融-重结晶-熔融, Form-I 晶型在升温过程中发生多次熔融-重结晶-熔融, 分别在熔融曲线中观察到了双重熔融峰和四重熔融峰。结果揭示了 TPU 的 Form-I 晶型和 Form-II 晶型具有不同的结构重组行为, 对 TPU 的熔融产生了不同的影响, 这对聚合物的相变机理研究和 TPU 材料的加工成型具有一定指导意义。

参考文献:

- [1] Yilgör I, Yilgör E, Wilkes G L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review [J]. *Polymer*, 2015, 58: A1-A36.
- [2] 蒋秋月, 李浚松, 廖霞. 热塑性聚氨酯/石墨烯气凝胶导电复合材料的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(8): 42-48.
Jiang Q Y, Li J S, Liao X. Fabrication of thermoplastic polyurethane/graphene aerogel composites with high electrical conductivity [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(8):

- 42-48.
- [3] Korley L T J, Pate B D, Thomas E L, *et al.* Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes [J]. *Polymer*, 2006, 47: 3073-3082.
- [4] Saiani A, Daunch W A, Verbeke H, *et al.* Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic investigation [J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 9059-9068.
- [5] Balko J, Fernández-d' Arlas B, Pösel E, *et al.* Clarifying the origin of multiple melting of segmented thermoplastic polyurethanes by fast scanning calorimetry [J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 7672-7680.
- [6] Fernández-d' Arlas B, Baumann R P, Pösel E, *et al.* Influence of composition on the isothermal crystallisation of segmented thermoplastic polyurethanes [J]. *CrystEngComm*, 2017, 19: 4720-4733.
- [7] Koberstein J T, Galambos A F. Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers [J]. *Macromolecules*, 1992, 25: 5618-5624.
- [8] Saiani A, Rochas C, Eeckhaut G, *et al.* Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 1411-1421.
- [9] Righetti M C, Marchese P, Vannini M, *et al.* Polymorphism and multiple melting behavior of bio-based poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) [J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21: 2622-2634.
- [10] Briber R M, Thomas E L. Investigation of two crystal forms in MDI/BDO-based polyurethanes[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1983, 22: 509-528.
- [11] Kong Z, Tian Q, Zhang R, *et al.* Reexamination of the micro-phase separation in MDI and PTMG based polyurethane: Fast and continuous association/dissociation processes of hydrogen bonding[J]. *Polymer*, 2019, 185: 121943.
- [12] Stribeck A, Eling B, Pösel E, *et al.* Melting, solidification, and crystallization of a thermoplastic polyurethane as a function of hard segment content[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2019, 220: 1900074.
- [13] Brunette C M, Hsu S L, MacKnight W J. Hydrogen-bonding properties of hard-segment model compounds in polyurethane block copolymers [J]. *Macromolecules*, 1982, 15: 71-77.
- [14] Zheng Y, Pan P. Crystallization of biodegradable and biobased polyesters: Polymorphism, cocrystallization, and structure-property relationship [J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 109: 101291.
- [15] Zhang X, Marxsen S F, Ortmann P, *et al.* Crystallization of long-spaced precision polyacetals II: effect of polymorphism on isothermal crystallization kinetics [J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 7899-7913.

Polymorphism Crystallization and Multiple Melting Behaviors of Thermoplastic Polyurethanes

Feng Liu, Xia Liao

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: Thermoplastic polyurethanes (TPU) usually exhibit multiple melting peaks in the differential scanning calorimetry (DSC) melting curves. It is of great significance to explore the origin of multiple melting peaks for fully understanding the phase transition behavior of TPU. In this paper, the cooling crystallization, isothermal crystallization and melting behavior of TPU were studied through DSC. It is found that four melting peaks show in the DSC melting curves of TPU at the fast cooling rate or low isothermal crystallization temperature and two melting peaks show up at the slow cooling rate or high isothermal crystallization temperature. By analyzing the crystallization kinetics and thermodynamic stability of TPU crystal, it is found that two crystalline forms—Form-II and Form-I are formed under different crystallization conditions. In addition, different crystalline forms exhibit different frequency of melt-recrystallization-melting during heating, resulting in different multiple melting peaks behaviors.

Keywords: thermoplastic polyurethanes; multiple melting peaks; Form-I crystal; Form-II crystal