

文章编号:1674-2869(2011)04-0012-05

MCDEA 嵌段改性 TPU 的制备及其拉伸性能

朱 岩,陈璐璐,石 瑞

(武汉理工大学化学工程学院,湖北 武汉 430070)

摘 要:热塑性聚氨酯(TPU)颗粒通过除杂除油处理后,用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)对其进行活化处理,使其两端形成自由的异氰酸酯基团(—NCO)。再加入 MCDEA(4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)),使 MCDEA 中的 —NH_2 和 TPU 两端自由 —NCO 进行反应,生成脲基(—NHCONH—),从而使 MCDEA 进入 TPU 体系。通过加入不同量的 MCDEA,以及 MOCA(3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷)和 DMTDA(3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺及 3,5-二甲硫基-2,6-甲苯二胺两种异构体的混合物)分别对 TPU 进行嵌段改性,并对改性后的 TPU 胶膜进行拉伸性能测试。结果表明,在 TPU 和 MCDEA 比例为 1/7 时拉伸性能最好,同时选择拉伸性能较好且几乎无毒的 MCDEA 较为适宜。

关键词:热塑性聚氨酯(TPU);MCDEA;拉伸性能

中图分类号:TQ433.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.003

0 引 言

热塑性聚氨酯(TPU)是一种 $(\text{AB})_n$ 型嵌段线性聚合物,A 代表高分子量的聚合物多元醇,称为软段,B 代表含 2—12 个直链碳原子二醇,称为硬段,AB 软硬段间采用二异氰酸酯进行化学结合形成氨基甲酸酯键。软硬段之间由于热力学不相容,从而形成微相分离^[1-3],使 TPU 既有橡胶的高弹性又有塑料的刚性,且加工方式多种多样,这就决定了它具有十分广泛的应用领域^[4],如汽车工业、医疗卫生、食品业等等^[5]。但是由于聚醚型 TPU 中存在醚键(—O—),它与 —NH 形成的氢键会导致微相混合,对 TPU 的拉伸性能有削弱影响。为了增加 TPU 中的微相分离程度,采用 MCDEA 对 TPU 进行嵌段改性,同时利用形成的脲键(—NHCONH—)增强 TPU 的拉伸性能。

本实验通过对 TPU 两端进行活化^[6],对 TPU 进行嵌段改性。通常,人们采用 MOCA 作为二胺类扩链剂构成 TPU 的硬段。但是由于 MOCA 毒性较大,对人体会造成危害,所以人们一直在寻找一种毒性较小甚至无毒的二胺类扩链剂。近些年,DMTDA 的出现为人们的设想提供了可能^[7]。而 MCDEA 是比 DMTDA 毒性更小的一种二胺类物质。本实验通过对加入不同量的 MCDEA 的改性 TPU 进行拉伸性能测试,得出最佳配比;同时

与用 MOCA 和 DMTDA 改性的 TPU 进行比较,找出性能较好的改性方案。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

热塑性聚氨酯颗粒,工业级,天津悦海有限公司生产;MCDEA,工业级,常熟市永利化工有限公司生产;MOCA,工业级,常熟市永利化工有限公司生产;DMTDA,工业级,常熟市永利化工有限公司生产;甲苯,化学纯,上海溢庆有限公司生产;六亚甲基二异氰酸酯(HDI),工业级,上海化学试剂一厂产品;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,江苏雅克化工有限公司生产。

1.2 实验步骤

1.2.1 TPU 表面除杂处理 将 TPU 放入乙醇中超声洗涤 15 min,以除去表面的有机物质。然后在 40 ℃真空干燥 15 h,制得样品 A1。

1.2.2 TPU 活化处理 将经过表面除杂处理的约 3 g TPU 加入到 30 mL 无水甲苯中,在 150 mL 三口瓶中通氮气 0.5 h,加热到 80 ℃,加入 3 滴 HDI(约 0.090 0 g),2 滴 DBTDL 于三口瓶中进行反应,恒温水浴搅拌 2 h。

1.2.3 MCDEA 改性 TPU **a.** 分别以不同比例(摩尔比,以下比例均为摩尔比)(TPU/MCDEA = 1/1, TPU/MCDEA = 1/3,

收稿日期:2010-11-12

作者简介:朱 岩(1963-),女,内蒙古呼和浩特人,教授,博士。研究方向:水性高分子材料,聚合物基纳米复合材料,高分子粘合剂。

TPU/MCDEA = 1/5, TPU/MCDEA = 1/7, TPU/MCDEA=1/9)将 MCDEA 加入装有活化处理后的 TPU 的三口烧瓶中,于 80 ℃ 恒温水浴反应 10 min,倒在聚四氟乙烯板上成膜,制得样品 A2、A3、A4、A5 以及 A6.

b. 以 TPU/DMTDA = 1/9 和 TPU/MOCA = 1/9 的比例分别将 DMTDA 和 MOCA 加入装有活化处理后的 TPU 的三口烧瓶中,于 80 ℃ 恒温水浴反应 10 min,倒在聚四氟乙烯板上成膜,制得样品 A7 和 A8.

表 1 改性 TPU 原料及配比

Table 1 Material and ratio of modified TPUs

编号	改性物质及其摩尔比
A1	经过除杂处理后的 TPU
A2	TPU/MCDEA=1/1
A3	TPU/MCDEA=1/3
A4	TPU/MCDEA=1/5
A5	TPU/MCDEA=1/7
A6	TPU/MCDEA=1/9
A7	TPU/MOCA=1/9
A8	TPU/DMTDA=1/9

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 核磁共振 采用 CDCl₃ 为溶剂,25 ℃ 瑞士生产的 Bruker AV400 双通道全数字化傅立叶超导核磁共振谱仪对样品 A1,A2,A6 进行核磁共振测试,做出¹H-NMR 谱图.

1.3.2 凝胶渗透色谱(GPC) 将样品溶于四氢呋喃(THF),采用 Aligent 1100 型高效液相色谱仪在 35 ℃ 下以 1 mL/min 进样测试.

1.3.3 拉伸性能 采用深圳新三思材料试验设备有限公司(中国)生产的 CMT6503 型微机电子万能材料试验机对样品 A1~A8 进行拉伸性能测试,测试标准为 GB13022-91. 试样原始标距为 30 mm,宽为 10 mm,拉伸速度为 200 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 核磁共振分析

如下为两种形式的核磁共振分析比较.

2.1.1 改性前后核磁共振分析 图 1 和图 2 分别为改性前后 TPU 的¹HNMR 的谱图. 从中知,A1 和 A2 在 a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,k 即δ=7.264,4.094,3.975,3.151,2.331,1.698,1.659,1.495,1.334,1.254,0.963 都有相同的化学位移峰. 它们分别对应于 TPU 中各种不同化学环境中的 H. 但是,图 2 左边的放大图中,峰 c 的旁边和图

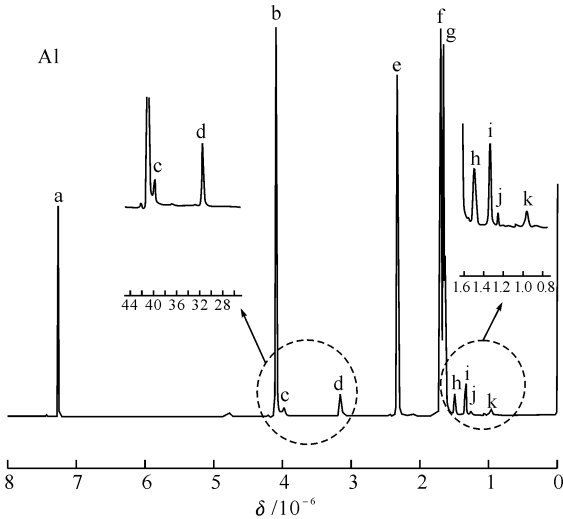


图 1 反应前 TPU 核磁共振氢谱图

Fig.1 ¹HNMR spectra of unmodified TPU

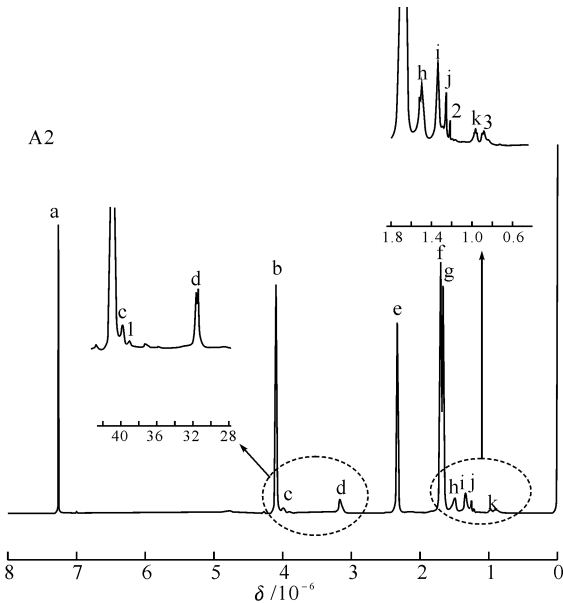
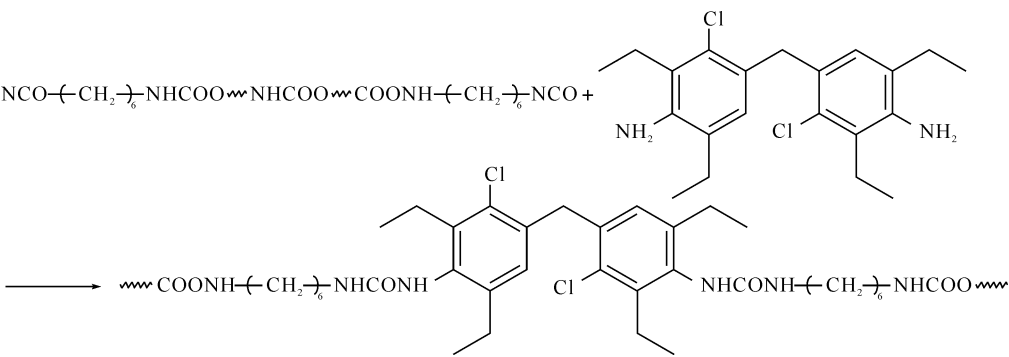


图 2 TPU/MCDEA=1/1 核磁共振氢谱图

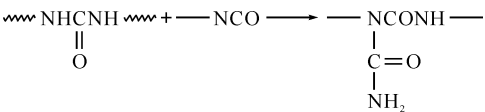
Fig.2 ¹HNMR spectra of modified TPU (TPU/MCDEA=1/1)

1 相应位置相比,出现一个很小的化学位移峰 1 (δ=3.908),这个峰归属为 MCDEA 中连接两个苯环的亚甲基中的 H,说明 MCDEA 进入到 TPU 体系. 在图 2 右边的放大图中,和图 1 相应位置相比,多出峰 2(δ=1.219)和峰 3(δ=0.882). 这两个峰分别归属于远离脲基(—NHCONH)的第二个亚甲基中的 H 和 TPU 或 HDI 中远离—NCO 的第三个亚甲基中的 H. 这说明,MCDEA 已经和—NCO 反应生成脲基. 另外,虽然是按照理论比对实验进行设计,但高分子的分子量并不均一,很可能活化 TPU 或者 HDI 过量,导致峰 3 的出现. TPU 和 MCDEA 反应简式如下:



2.1.2 不同比例的改性 TPU 核磁共振分析

图 3 为 TPU 和 MCDEA 比例为 1/9 的改性 TPU. 从图中可以看出,除了因溶剂影响出现的峰 a,和 TPU 固有的峰 b~k,还出现了峰 1~7. 在第一个放大图中(从左至右),可以明显看到相比图 2,多了峰 1,峰 2 和峰 3. 它们分别归属于酰胺键中—NH₂ 的 H, 酰胺键中—NH 的 H, 和脲基(—NHCONH—)中的 H. 这说明,活化 TPU 中的—NCO 与 MCDEA 中的—NH₂ 反应生成了脲基. 由于在反应之初—NCO 的存在,和已经生成的脲基发生反应,使直链 TPU 之间交联. 反应简式如下:



从图 3 的第二个放大图中可知,相较图 2,图 3 中多出峰 4 和峰 5 两个峰. 它们都归属于—NH₂. 这可能是由于 MCDEA 过量,使—NH₂ 有 MCDEA 和活化 TPU 末端两个化学环境,导致出现两个不同的化

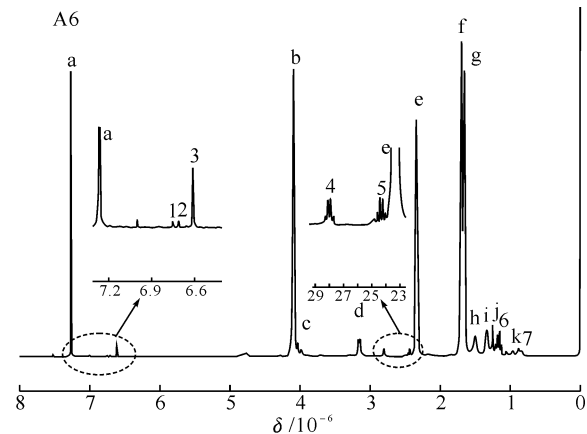


图 3 TPU/MCDEA=1/9 核磁共振氢谱图
Fig. 3 ¹H-NMR spectra of modified TPU
(TPU/MCDEA=1/9)

学位移峰. 由图中易知,在峰 j 旁出现一个分裂的峰 6. 这个峰属于远离酰胺的第二个亚甲基中的 H, 由于酰胺所处化学环境较多(酰胺中的 N 连接苯环或者亚甲基)且由于—NH 和—NH₂ 增加,导致分子内和分子链之间氢键增多,偶合现象较严重,

所以峰 6 呈现分裂状态. 图 3 中峰 k 旁的峰 7(δ=0.838)归属于远离酰胺的第三个亚甲基中的 H, 同样由于氢键的影响以及偶合的影响,峰 7 出现较严重的分裂现象.

2.2 GPC 分析

由表 2 可知,接枝前后 TPU 的分子量有一定变化,这是 MCDEA 接枝到 TPU 两端的结果. 由于加入量不一样,导致样品 A1, A2 和 A6 有不同的分子量,且逐渐增加. 从图 3 中可知,样品 A6 存在交联,所以其分子量增加幅度较大. 表 2 中改性前后的 D(Mn/ Mw)值逐渐变小,分子量分布明显变窄. 这对于提高 TPU 的拉伸性能和粘接性能具有较好的作用.

表 2 改性前 TPU 和不同改性方式 TPU 的分子量
Table 2 Molecular weight of unmodified TPU and modified TPUs in different ways

项目 编号	Mn(g/mol)	Mw(g/mol)	D(Mn/Mw)
A1	2.552×10 ⁴	4.245×10 ⁴	3.019
A2	3.120×10 ⁴	5.061×10 ⁴	2.622
A6	3.219×10 ⁴	5.349×10 ⁴	2.723

2.3 拉伸性能分析

如下进行了两种情况下拉伸性能的分析.

2.3.1 不同 MCDEA 加入量的 TPU 拉伸性能分析 由表 3 可知,在 TPU 和 MCDEA 的比例为 1/1 时,改性 TPU 胶膜的各项拉伸性能都有所下降,这可能是由于 MCDEA 的加入量较少,TPU 没有完全形成嵌段状,导致主链长短不一,使改性 TPU 中各分子链之间内聚能不均一. 随着 MCDEA 的加入量不断增加,改性 TPU 胶膜的各项拉伸性能有所提高,这是由于随着 MCDEA 的加入量逐渐增大,TPU 与 MCDEA 的均一的嵌段结构逐渐形成,同时改性 TPU 的微相分离程度逐渐增加. 由于苯环的存在,使得材料刚性增大,又由于脲基比酯基的力学性能更好,从而弹性模量和拉伸屈服应力均增加. 同时,由于嵌段改性本身的因素,使得改性 TPU 主链加长,分子量增大,从而增加了胶膜的韧性,提高了其断裂伸长率. 然而,样品 A6 与之前的样品相比,拉伸各项性能均有所下降,这可能是由

于未参与反应的 MCDEA 分散在 TPU 中,形成单独颗粒,在有外加拉伸力作用在 TPU 上时,容易产生应力集中,使材料较容易被破坏.综合考虑,TPU 和 MCDEA 的比例选择 1/7 较为适宜,在此比例下,胶膜的拉伸性能达到最优.

2.3.2 不同物质改性 TPU 拉伸性能分析

由表 4 可知,加入 DMTDA 的 TPU 拉伸性能有所下降,这是因为 DMTDA 中只有只有一个苯环,而 MCDEA 和 MOCA 中有两个苯环,苯环的存在会加大材料的刚性,增加硬段的长度,增加

TPU 微相分离的程度,从而提高其力学性能.由 MOCA 改性的 TPU 比由 MCDEA 改性的 TPU 力学性能好,这可能是因为 MOCA 的结构较 MCDEA 更对称更规整,使得改性 TPU 的硬段结晶性更好,微相分离程度更深,从而提高了其拉伸性能.尽管 MOCA 改性的 TPU 性能比 MCDEA 改性的胶膜的拉伸性能稍好,但是从环保和对人体伤害程度的角度考虑,由于 MOCA 和 DMTDA 毒性较大,所以选择 MCDEA 改性 TPU 较为适宜,符合当今环保及绿色化工的理念.

表 3 不同比例的改性 TPU 胶膜拉伸性能
Table 3 Tensile properties of modified TPUs in different ratio

项目 编号	弹性模量/(MPa)	拉伸断裂应力/(MPa)	拉伸强度/(MPa)	拉伸屈服应力/(MPa)	最大力/(MPa)	断裂伸长率
A1	178.47	7.52	9.4	—	12.97	676.16%
A2	174.95	5.28	9.09	5.24	15.64	537.20%
A3	177.90	9.61	11.96	6.58	19.12	744.63%
A4	192.15	16.36	18.51	6.80	27.54	1097.69%
A5	218.41	14.27	15.13	7.40	16.93	972.54%
A6	154.20	7.02	8.14	—	14.26	735.27%

表 4 不同物质改性 TPU 的拉伸性能
Table 4 Tensile properties of modified TPUs by different additives

项目 编号	弹性模量/(MPa)	拉伸断裂应力/(MPa)	拉伸强度/(MPa)	拉伸屈服应力/(MPa)	最大力/(MPa)	断裂伸长率
A6	154.20	7.02	8.14	—	14.26	735.27%
A7	142.55	7.78	9.39	13.68	9.93	690.68%
A8	227.46	9.61	6.39	6.58	15.67	783.78%

3 结 语

MCDEA 嵌段改性 TPU,由于脲基的引入和交联的发生,使其力学性能有很大提高.经过一系列不同比例改性 TPU 的测试,TPU 和 MCDEA 的比例置于 1/7 较为合适,此时拉伸性能最好.同时,通过对比 DMTDA 改性和 MOCA 改性 TPU 的性能测试结果和物质毒性分析,选择 MCDEA 进行改性较为适宜.

参考文献:

[1] 王庚超,马敏生,张志平.聚醚型聚氨酯的氢键、微相分离及性能[J].合成橡胶工业,1991,4(6):409-412.

[2] Meier D. A theory of the interface in block copolymers[J]. Polym Prepr,1974,15(1):171-175.

[3] Krause S. Microphase separation in block copolymers-Zeroth approximation including surface free energies[J]. Macromolecules,1970,3(1):84-86.

[4] 郁为民.热塑性聚氨酯弹性体及其应用前景[J].中国橡胶,2002,18(22):25.

[5] 赵瑞时.热塑性聚氨酯的最新动向[J].世界橡胶工业,2004,31(9):40-46.

[6] 邓锋杰,李卫凡,徐少华,等.聚氨酯表面接枝丙烯酸甲酯改性研究[J].化工新型材料,2008,36(3):68-70.

[7] 邹德荣.DMTDA 交联聚醚聚氨酯胶粘剂研究[J].中国胶黏剂,2004,12(1):30-32.

Preparation of block modified TPU by adding MCDEA and its tensile properties

ZHU Yan , CHEN Lu-lu , SHI Rui

(Department of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: TPU was activated by hexamethylene diisocyanate (HDI) after the treatment of oil removing and cleaning the surface, and form free isocyanate groups(—NCO) on both sides. Then the ureido (—NHCONH) was formed by the reaction of amino groups (—NH_2) of MCDEA and the free —NCO groups above. In the research, the tensile properties of TPUs modified by MCDEA MOCA and DMTDA respectively, were examined. The result show that non-toxic MCDEA was satisfactory to modify TPU, the best propertie was realized under the blend of TPU and MCDEA with ratio of 1:7.

Key words: thermoplastic polyurethane; MCDEA; tensile properties

本文编辑:张瑞



(上接第 11 页)

Density functional theory study of Mn-doped CeO_2 crystal

YAN Zhi-guo¹, ZHOU Xiao-yuan¹, XU Yan-ping², XUAN Ai-guo¹, WU Yuan-xin¹

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. South China of University, School of Chemical Engineering, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The geometry structure of CeO_2 crystal was optimized in a series of Mn-doped cases by adopting the method of first principle based upon the density functional theory (DFT), and the parameters, total energy, density of states and band structure of the CeO_2 and Mn-doping CeO_2 were also studied. Mn-doping effects on electronic structure of CeO_2 were analyzed, which provided a theoretical basis for the CeO_2 material doping modification research.

Key words: CeO_2 ; density functional theory; doped

本文编辑:张瑞