

TDI/HEMA/PEG 大单体及其聚合物的制备与性能研究^{*}

方少明 孙彦钊 周立明 高丽君 周春苗 户敏 刘春森

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要 以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)与不同分子量的聚乙二醇(PEG)反应制备了一系列新型的丙烯酸酯类大单体,然后在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)作用下使大分子单体交联得到一类新型的聚氨酯材料。并对聚氨酯材料的性能进行了表征。结果表明,所制备的聚氨酯材料的拉伸强度、弹性模量、玻璃化转变温度(T_g)随PEG分子量的增加而降低,冲击强度和吸水率随PEG分子量的增加而增加,但透过率变化不明显。

关键词 甲苯二异氰酸酯 聚乙二醇 大单体 性能

聚氨酯是一种新型的具有独特性能和多方面用途的高聚物,具有质量轻、强度高、耐高温、耐辐射、耐腐蚀、介电性能好、无磁性、微波通过性能好等优点;具有较好的弹性和缓冲性能,能在恶劣环境下工作;在减少腐蚀、延长材料和设备的使用寿命方面也有独特的优越性^[1-3]。改变聚氨酯分子的结构对聚氨酯材料的性能影响很大,可使其宏观表现出良好的性能如热性能、力学性能、良好透明性等,使分子结构改变后在开发新材料中起着重要作用。

关于大分子单体的研究,以聚苯乙烯类、聚氧乙烯类和丙烯酸酯类居多^[4-7]。通过大单体聚合可得到具有更高尺寸稳定性的制品。对丙烯酸酯类聚氨酯而言,由于其具有较好的透明性及耐老化性,因此,利用大单体技术制备的高分子材料可应用于尺寸稳定性和精度要求苛刻的高、精、尖光学领域。笔者以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)、聚乙二醇(PEG)制备了一系列聚氨酯丙烯酸酯类大分子单体,并以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂将其交联固化,得到一类新型的热固性聚氨酯材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TDI:化学纯,天津市福晨化学试剂厂;

HEMA:分析纯,北京市化学试剂研究所;

PEG:PEG400、PEG600、PEG1000,分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,中国(上海)远航试剂厂;

AIBN:化学纯,上海市四赫维化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

万能制样机:XYZ-12型,承德市金建检测仪器

器制造厂;

悬臂梁冲击试验机:XJJ-5型,承德金建检测仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT-6104型,深圳新三思计量技术有限公司;

动态粘弹谱仪:Q800-DMA型,美国TA公司;

透光率/雾度测定仪:WGT-5型,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 大单体的合成

在装有回流冷凝管、搅拌器和恒压滴液漏斗的三颈瓶中首先加入定量的TDI后通氮气保护,用滴液漏斗向其中滴加HEMA,在50~60℃条件下反应1h,然后用滴液漏斗向其中滴加PEG,并缓慢升温到70℃,向其中加入DBTL,反应40min后终止,真空抽气泡,得大分子单体。

(2) 聚氨酯的制备

将浇注好的模具放入烘箱,大分子单体在引发剂AIBN作用下交联、聚合,严格控制固化温度,在50~60℃下反应4~5h,再升温至70~80℃,反应7~8h,得交联聚合物。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试。温度为(25±5)℃,拉伸速率为50mm/min,尺寸为150mm×20mm×4mm,标距为50mm;

冲击性能按GB/T 1043-1993测试。温度为(25±5)℃,试样尺寸为80mm×10mm×4mm;

^{*} 河南省教育厅自然科学研究资助项目(2009A430023)、河南省高等学校青年骨干教师资助项目(教高[2008]708号)、河南省基础与前沿技术研究资助项目(092300410127)

收稿日期:2010-04-10

动态力学性能(DMA)测试:单悬臂梁模式,拉伸频率为1 Hz,升温速率为3℃/min,测试温度范围为30~150℃,试样尺寸为35 mm×12 mm×4 mm;

光学性能按GB/T 2410-1980进行测试;

吸水率测定:在室温下测试试样浸入水中24 h的质量变化。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

在聚氨酯分子结构中,分子链段是由柔性链段(聚醚多元醇)与刚性链段(异氰酸酯)镶嵌而成。这种结构使得聚氨酯材料的性能具有许多突出的优点,既可以用作弹性体,又可以用作涂料。通过调整不同链段的比例及结构可以调整聚氨酯材料的性能。选取不同相对分子质量的氨基甲酸酯,设计合成不同的大分子单体,将其固化得到透明高分子材料,对其力学性能进行测试,结果如图1~图3所示。

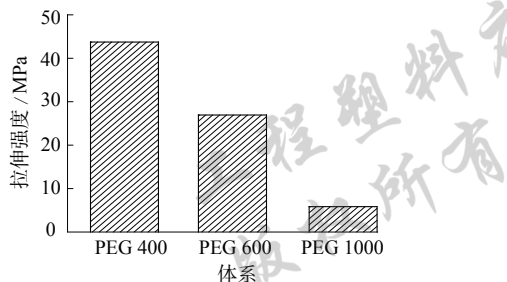


图1 不同分子量PEG体系的聚氨酯材料的拉伸强度

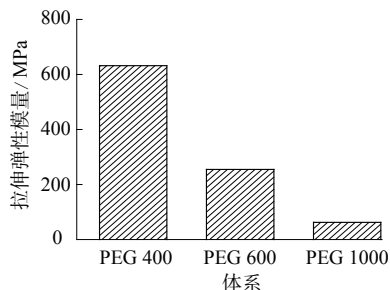


图2 不同分子量PEG体系的聚氨酯材料的拉伸弹性模量

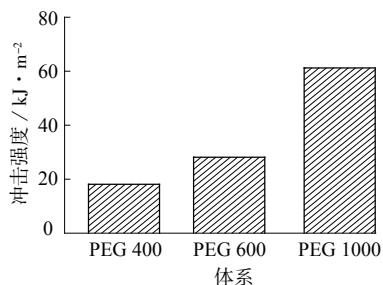


图3 不同分子量PEG体系的聚氨酯材料的冲击强度

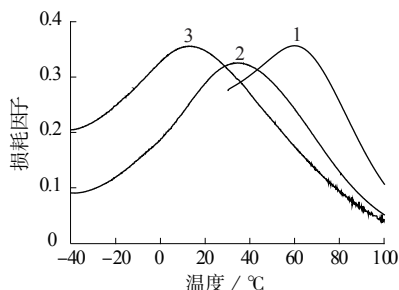
由图1和图2可知,随着PEG分子量的增大,材料的拉伸强度和拉伸弹性模量逐渐降低。聚合物

的拉伸强度与聚合物的结构有关,一般情况下,增加高分子的极性或形成氢键可以使聚合物材料强度增加。PEG聚集在一起形成软段相区,强极性和刚性的氨基甲酸酯等基团形成硬段相区,软段相区和硬段相区具有热力学不相容性,导致产生微相分离。硬段之间的链段引力大于软段,硬相不溶于软相,而是分布其中形成一种不连续的微相结构,常温下在软段中起物理交联点和增强作用,故硬段对材料力学性能有着重要的影响。PEG分子量的增加使材料结构中的柔性链段所占比例越大,即硬段含量降低,溶解在软段相中的硬段相应的也会减小,软段中的“交联点”减少,材料抵抗外力的能力减小,易于变形,即聚合物的强度降低。

由图3可知,随着PEG分子量的增加,材料的韧性和冲击强度增加。这主要是由于PEG分子量越大,聚氨酯中柔性链段所占比例越大,使得聚合物分子链的柔顺性增加,分子间作用力减弱。受到外力作用时,将吸收更多的能量,即材料的冲击强度和韧性明显增加。

2.2 玻璃化转变温度(T_g)

图4为不同体系材料损耗因子随温度变化的曲线。损耗因子峰值处所对应的温度即为材料的 T_g 。



1—PEG400体系; 2—PEG600体系; 3—PEG1000体系

图4 PEG对聚氨酯材料损耗因子的影响

由图4可以看出,随着PEG分子量的增加,软段比例增加,聚合物分子链柔顺性增加从而更易于达到玻璃化转变。损耗因子的大小与温度关系密切,在 T_g 以前,分子链处于冻结状态,高聚物形变的发生主要是由键长和键角的变化引起,损耗因子很小。随着温度的升高,在 T_g 附近,链段开始伴随有键长和键角的变化开始运动,但是聚合物的粘度和摩擦阻力仍然很大,应变显著落后于应力的变化,损耗因子达到峰值。当温度进一步升高时,聚合物的形变增加,但链段的运动更为自由,损耗因子变小。由图4还可以看出, T_g 随着软段分子量的增加而降低,这是由于随着软段分子量的增加,链段的自由体

积和活性增加,因此 T_g 下降。

2.3 吸水率

分别取由不同分子量的 PEG 制备的聚氨酯材料进行吸水测试,所得结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着 PEG 分子量的增加,材料的吸水率相应增加,这是因为聚氨酯由硬段和软段组成,随着 PEG 分子量的增加,软段所占比例增加,减弱了分子链间的作用力,水容易进入与分子间形成氢键,致使材料的吸水率增加。

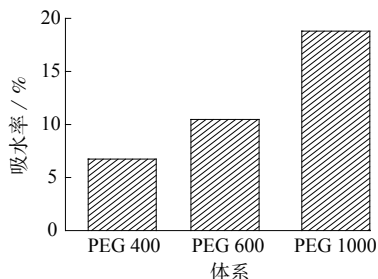


图 5 不同 PEG 多元醇体系的吸水率

2.4 光学性能及应用

通过对聚氨酯材料的透光率测试发现,得到的聚氨酯材料的透光率均在 85% 以上,而且聚醚的种类对材料透光率的影响很小。聚氨酯可看作由较长的聚醚多元醇的软链段和较短的二异氰酸酯反应生成的硬链段,交替组成的两相嵌段共聚物,由于聚醚链段是柔性链,不易结晶,致使光线通过材料时几乎不发生反射,材料的透光率高,可以作为光学材料使用。与传统的有机透明材料聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 相比,这种透明聚氨酯材料具有结构可控的特点。纯 PMMA 的 T_g 大约为 100°C ^[8],而这种透明聚氨酯材料可以通过调整大单体的结构来调节其 T_g ,如 PEG400 体系的 T_g 大约为 60°C ,PEG1000 体系的 T_g 大约为 10°C ,均在很大程度上扩大了光学

材料的应用范围。

3 结论

(1) 以 TDI、HEMA、PEG 为主要原料合成了一系列不同分子量的大单体,并在引发剂 AIBN 的作用下引发大单体交联固化而成材料。

(2) 随着 PEG 分子量的增加,聚氨酯材料的拉伸强度和拉伸弹性模量下降,冲击强度却升高,但透光率变化不大。随着 PEG 分子量的增加,材料的 T_g 均相应降低。

(3) 材料的透光率均在 85% 以上,结构可控,扩大了其应用范围。

参考文献

- [1] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 2002:28-29.
- [2] 罗华,莫健华,张玲玲. 浇注型耐热聚氨酯树脂材料的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2005,21(3):113-116.
- [3] 莫健华,罗华. 浇注型耐热聚氨酯树脂材料的热性能和力学性能[J]. 化工学报,2005,56(7):1368-1371.
- [4] Cheng Shihkai, Wang Chengchien, Chen Chuhyung. Synthesis of block copoly (polyethylene glycol-styrene) by the macromonomer and macroinitiator method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003,78:581-590.
- [5] 方少明,周立明,张留城,等. IPDI/HEMA/PEG 大单体的合成及其聚合物的制备[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(5):109-112.
- [6] Lee K, Jung H, Kim S Y, et al. Synthesis and characterization of cross-type vinylurethane macromonomer (C-VUM) and their application in the dispersion polymerization of styrene[J]. Polymer, 2006,47:1830-1836.
- [7] Jiang Min, Zhao Xiuli, Ding Xiaobin, et al. A novel approach to fluorinated polyurethane by macromonomer copolymerization[J]. European Polymer Journal,2005,41:1798-1803.
- [8] 刘春艳,金兆国,章文贡. 纳米碳/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的研究[J]. 高分子学报,2006,(2):320-324.

STUDY ON PREPARATION AND PERFORMANCE OF TDI/HEMA/PEG MACROMONOMER AND ITS POLYMER

Fang Shaoming, Sun Yanzhao, Zhou Liming, Gao Lijun, Zhou Chunmiao, Hu Min, Liu Chunsen

(Zhengzhou University of Light Industry, Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Poly(urethane-acrylate) macromonomers were prepared by toluenediisocyanate (TDI), β -hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and different kinds of polyethylene glycol (PEG). Then, a new kind of transparent polymer was prepared by the macromonomer crosslinked in the presence of 2,2-azo-bis-iso-butryro-nitrile (AIBN) as a radical initiator. The properties of obtained polymer were characterized. The results showed that the tensile strength, elastic modulus, and the glass transition temperature of the prepared polymer decreased with the increase of molecular weight of PEG. But, the impact strength and water absorption increased when molecular weight of PEG increased. However, the throughput had no relation with the kind of PEG.

KEYWORDS toluenediisocyanate, polyethylene glycol, macromonomer, property