

含脲结构的热塑性聚氨酯的制备

胡定一 韩克清 滕翠青 杜秉公 余木火

(东华大学纤维改性国家重点实验室,上海 200051)

摘要 用 4,4'-二氨基二苯基砒(DDSU)替代一部分 1,4-丁二醇作为扩链剂,对热塑性聚氨酯(PUR-T)进行以提高耐热性为目的的改性。考察了扩链剂中 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 耐热性及其它性能的影响。随着扩链剂中 DDSU 摩尔分数的增加,PUR-T 的耐热性和回弹性提高,并且在熔融状态下可以流动。

关键词 热塑性聚氨酯 4,4'-二氨基二苯基砒 耐热性 回弹性

热塑性弹性体以其优良的断裂伸长率、回弹性、耐磨性、耐候性及比浇注型聚氨酯(PUR)优越的成型加工性而得到越来越广泛的应用。特别是由于 PUR 行业的快速发展,促进了甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)等原料厂家生产能力的不断扩大,使得成本不断下降,从而又促进新一代 PUR 产品的应用开发。

热塑性聚氨酯(PUR-T)一般都是以二元醇为扩链剂制成的线性高聚物,由于其分子之间的氢键较少,因此熔点较低,可以进行熔融加工成型,如注塑、挤出、吹塑、纺丝等。而用二胺为扩链剂的 PUR 虽然可以形成线性长分子链,但由于形成脲键链段,分子之间有较强的相互作用力,且熔点较高(高于分解温度),虽然这种含脲结构的 PUR 具有较好的回弹性、耐磨性和耐热性,但由于无法熔融加工,至今仍未有商品化的产品,因此成为国内外科研机构和工业企业研究开发的“热点”之一。有关用二胺为扩链剂合成 PUR 及其性能与应用研究已有专利报道,特别是美国专利^[1]首次报道了以二胺为扩链剂的 PUR 的可熔融加工。笔者在聚酯多元醇(PEA)和 MDI、1,4-丁二醇(BDO)体系的基础上,采用 BDO 和 4,4'-二氨基二苯基砒(DDSU)共同作为扩链剂制备了含有脲结构的 PUR-T,以提高其耐热性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PEA:羟值 54.3 mg KOH/g,江苏常熟聚氨酯材料厂;

MDI:纯度大于等于 99.5%,德国拜耳公司;

BDO:德国巴斯夫公司;

DDSU:化学纯,上海化学试剂公司。

1.2 实验仪器与设备

红外光谱仪: NEXOS-670, 美国 NICOLET 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XRZ-1, 吉林大学科教仪器厂;

热台显微镜: XTT, 上海勤奋仪器厂;

平板硫化机: XLB-D350 ×350 ×2, 上海第一橡胶机械厂。

1.3 合成工艺

将已脱水的 PEA 加入三口烧瓶中,在 100℃下再真空脱水 1 h,然后将温度降至 85℃,加入称量好的 MDI,在 N₂保护下反应 1.5 h,再加入 BDO 或按一定摩尔比混合的 BDO 和 DDSU 的混合扩链剂进行扩链,搅拌均匀,当粘度大时倒入模具中,在 100℃下加压熟化 1 h,最后置于真空烘箱内,100℃下熟化 12~48 h^[2]。

1.4 性能测试

(1) 分子链结构的鉴定 通过红外光谱分析高分子链上的官能团,以鉴定分子链的结构。

(2) MFR 的测定 在 MFR 仪上测定样品的 MFR。

(3) 回弹性的测定 将各样品在平板硫化机上加温压成薄膜,再裁剪成宽 3 mm 的试样。测定 10 mm 试样在伸长 300% 状态保持 10 min、回弹放松 2 min 后的长度,计算试样的回弹率。

$$\text{回弹率} = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100\%$$

式中: L_0 ——试样两标距间的初始长度;

L_1 ——拉伸至 300% 后试样两标距间的长度;

L_2 ——弹性恢复后试样两标距间的长度。

(4) 耐热性能的测定 用热台显微镜测定各样品的熔点,取样品在加热过程中开始熔化时的温度为熔点。将薄膜制成的 10 mm 试样在定伸长 200% 的情况下挂于 100℃ 的烘箱内保持 10 min,取出回

弹冷却至室温后测定试样的长度,计算试样的回弹率。将试样挂在100℃的烘箱内放置1 h,取出冷却至室温测其硬度,按下式计算试样硬度保持率^[3]。

硬度保持率 = $A_1/A_0 \times 100\%$

式中: A_1 ——试样在烘箱放置1 h后的硬度;

A_0 ——试样原始的硬度。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T 的表征

扩链剂中 DDSU 的摩尔分数为 10 时合成的 PUR-T 的红外光谱如图 1 所示。

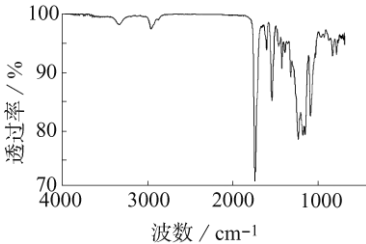


图 1 PUR-T 的红外光谱图

从图 1 可以看出,样品在 1732.04 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,这是 C=O 的特征吸收峰;样品在 3337.82 cm^{-1} 处出现的吸收峰为—OH 的伸展振动峰,说明样品的分子链端有一 OH 基团,这和预想的一样,样品是含端羟基的 PUR-T;样品在 $1222.09 \sim 1141.93\text{ cm}^{-1}$ 处有强而宽的吸收峰,这是砜基的吸收峰。通过以上对红外谱图的分析可知,DDSU 参与了反应并接在分子链上。

2.2 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 流动性的影响

表 1 列出 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 流动性的影响。由于各样品的熔点不同,因此测得的 MFR 没有可比性,但从各样品的 MFR 来看,改性的 PUR-T 在熔融状态下可以流动,且流动性好,说明用 DDSU 和 BDO 作扩链剂合成的 PUR-T 的分子链基本是线性的,而不是交联结构。由于 DDSU 含有砜基,是吸电子基团,可以降低连接在苯环上的氨基活性,使得氨基的两个活性氢并不都参与反应,因而不会形成交联结构。

2.3 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 力学性能的影响

通常 PUR-T 的力学性能以其回弹率来表征,回弹率越小,其回弹性就越好。图 2 所示为扩链剂中 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 回弹率的影响。从图 2 可以看出,合成的 PUR-T 的回弹性优于未改性的 PUR-T,并且随着 DDSU 含量的增加而变好。从弹性机理来看,PUR-T 的软段在常温下处于高弹态,在应力作用下很容易发生变形,从而赋予 PUR-T 很容

表 1 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 流动性的影响

项 目	摩尔分数 / %					
	0	5	10	15	20	25
MFR / g · (10 min) ⁻¹	45.30	43.82	15.84	33.64	19.30	17.95
软化温度 /℃	180	220	200	220	200	200

易拉长的特性。而硬链段含有多种极性基团,具有结晶性,并能产生大分子链间的横向交联,在应力作用下,硬链段基本不发生变形,从而防止了分子间的滑移,为软链段的大幅度伸长和回弹提供了必要的结点条件。DDSU 作为扩链剂在 PUR-T 的硬段结构中含量越多,硬段的极性基团越多,氢键数量越多,使得大分子链之间的横向交联密度越大,回弹性越好,表明力学性能越好^[4]。

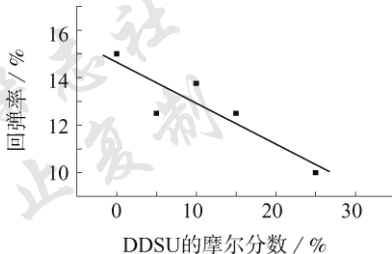


图 2 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 回弹率的影响

2.4 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 耐热性的影响

(1) 对 PUR-T 熔点的影响

图 3 示出扩链剂中 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 熔点的影响。从图 3 可以看出,用 DDSU 代替部分 BDO 作扩链剂时可以提高 PUR-T 的熔点,并且随着 DDSU 含量的增加,熔点升高;当其含量为 10% ~ 25% 时,PUR-T 的熔点在 190 ~ 240℃ 范围内。这是因为,DDSU 分子中含有两个刚性的苯环和一个极性的砜基,以扩链剂进入 PUR-T 的硬段,提高了整个分子链的刚性及分子链之间的作用力,加之分子链中氨基的存在也可增加 PUR-T 分子链中的氢键数量,使得微相分离更加彻底,因而有利于 PUR-T 耐热性的提高。

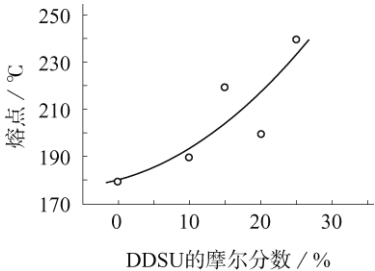


图 3 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 熔点的影响

(2) 对高温回弹率的影响

图 4 示出高温 100℃ 下扩链剂中 DDSU 的摩尔

分数对 PUR-T 回弹率的影响。从图 4 可以看出, 在 100℃ 下随着 DDSU 在扩链剂中摩尔分数的增加, PUR-T 的回弹率逐渐减小, 回弹性变好。

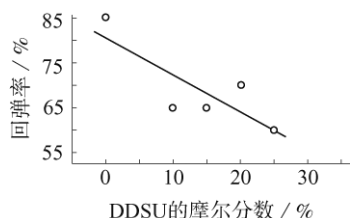


图 4 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 高温回弹率的影响

(3) 对硬度保持率的影响

图5为100℃下扩链剂中DDSU的摩尔分数对

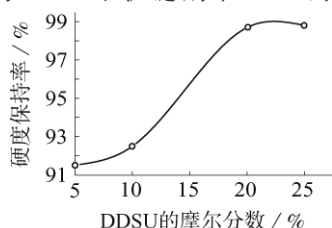


图 5 100℃ 下 DDSU 的摩尔分数对 PUR-T 硬度保持率的影响

PREPARATION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE CONTAINING UREA STRUCTURE

Hu Dingyi, Han Keqing, Teng Cuiqing, Du Binggong, Yu Muhuo

(Key State Laboratory of Modified Fiber, Donghua University, Shanghai 200051, China)

ABSTRACT A thermoplastic polyurethane containing urea structure is prepared by substituting 1,4-butandiol with 4,4'-diaminodiphenyl sulfone as chain extender in thermoplastic polyurethane composed by PEA, MDI and BDO. The chemical structure, melt-point, flow index, thermal resistance and elasticity of modified PUR-T were tested. Testing result show that with the increasing of the molar proportion of the 4,4'-diaminodiphenyl sulfone in the chain extender, the elasticity and heat resistance of the PUR-T will be improved and PUR can flow in the melt state.

KEYWORDS thermoplastic polyurethane, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, heat resistance, elasticity

日本开发出高刚性玻纤增强 PA66 制品

玻纤增强尼龙 (PA) 制品虽然大幅度提高了强度和热变形温度, 降低了吸水率和成型收缩率等, 但其表面有玻纤露出, 外观粗糙, 特别是玻纤含量高的 PA 制品尤其严重, 限制了它的应用范围。针对这一缺点, 日本旭化成公司和东丽公司在 PA66 中加入少量芳香族组分进行共聚, 所得聚合物分子结构的规整性相对降低了, 从而在一定程度上抑制了它的结晶性和制品玻纤外露现象, 得到了具有优良表面外观和高刚性的玻纤增强 PA66 制品, 扩大了应用范围。这类产品品级有旭化成公司的 90G 系列和东丽公司的 CM3506 G50。

(魏运方)

新型保鲜塑料薄膜问世

德国科学家最近发明了一种经过叶绿素“染色”的塑料薄膜, 它可以防止光线与绿色食品中的叶绿素发生氧化作用而导致食品腐烂, 因而大大延长了绿色食品的保存时间。

绿色食品中大都含有大量的叶绿素, 而这种色素在光线照射下会发生感光氧化反应, 分解食品中的能量从而导致食

PUR-T 硬度保持率的影响。从图 5 可以看出, 随着 DDSU 含量的增加, PUR-T 的硬度保持率基本上是逐步提高的, 而且保持率均达 90% 以上。

3 结论

用 4,4'-二氨基二苯基砜代替部分 1,4-丁二醇作扩链剂可以合成热塑性聚氨酯弹性体, 其熔点在 200 ~ 240℃ 范围内, 在熔融状态可以流动; 随着扩链剂中 4,4'-二氨基二苯基砜摩尔分数的增加, 热塑性聚氨酯的耐热性和回弹性提高, 硬度保持率均在 90% 以上。

参考文献

- 1 Slagel Edwin C. Extrudable thermoplastic elastomeric urea-extended polyurethane. USP 6 258 917. 1998-09-21
- 2 山西化工研究所. 聚氨酯弹性体. 北京: 化学工业出版社, 2001. 409
- 3 亢茂青, 等. 提高聚氨酯耐热性的研究. 合成橡胶工业, 1997, 20 (5): 274
- 4 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 475

品腐烂。为了延长食品保鲜期, 传统包装一般采用不透明的包装材料, 或用塑料包装并加以真空处理以使食品隔绝氧气。前者使顾客无法直观挑选, 后者则较为复杂且成本相对较高。德国弗劳恩霍夫处理与包装技术研究所的科学家将薄膜用叶绿素以特殊方法进行“染色”, 用经过这种处理的薄膜包装食品时就可有效“截获”致使食品腐烂的光线, 从而大大延长了食品保鲜期。这种方法不仅简便易行, 而且成本低廉。

(柴文)

山东莱钢塑料管材项目通过省级鉴定

山东莱芜钢铁集团有限公司继 2001 年成功开发超高分子量聚乙烯管材后, 2002 年新开发的大口径中空壁缠绕管和三层共挤出芯层发泡管材的研究与应用项目, 日前通过了省级技术鉴定。

大口径中空壁缠绕管采用熔体条和由挤出圆管生成方管的复合缠绕工艺, 产品结构合理、承压强度高; 芯层发泡管组合角度可变的螺旋消音线, 具有省料和消音效果好的特点。

(海生)