

PEG/PTMG 共聚醚型聚氨酯 弹性体制备工艺的研究

褚衍倩, 魏永梅, 王 涛, 金 浩, 田恒水*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:以聚乙二醇(PEG)和聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)为软段、1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯(HDC)为硬段、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)为催化剂、1,4-丁二醇为扩链剂,采用酯交换缩聚法制备共聚醚型聚氨酯弹性体(CEUs)。通过一系列单因素对比实验,探讨了物料配比、预聚温度、预聚时间、缩聚温度和缩聚时间等对聚氨酯弹性体力学性能的影响。结果表明,在物料配比 $n(\text{PTMG}+\text{PEG}):n(\text{HDC}):n(\text{BDO})=1.0:0.9:0.1$ 、预聚温度为 130°C 、预聚时间为 45 min 、缩聚温度为 175°C 、缩聚时间为 180 min 的条件下,聚氨酯弹性体的断裂拉伸强度为 61 MPa ,断裂拉伸率为 2718% 。

关键词:酯交换缩聚法;共聚醚型聚氨酯弹性体;力学性能

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0132-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.030

Research on preparation process for PEG/PTMG copolymerized polyether-polyurethane elastomer

CHU Yan-qian, WEI Yong-mei, WANG Tao, JIN Hao, TIAN Heng-shui*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Copolymerized polyether-polyurethane elastomers (CEUs) are prepared by a transesterification polycondensation method with polyethylene glycol (PEG) and polyoxytetramethylene glycol (PTMG) as soft segments, methyl 1,6-hexamethylene-dicarbamate (HDC) as hard segment, dibutyltin dilaurate (DBTDL) as catalyst and 1,4-butanediol (BDO) as chain extender. The effects of materials' ratio, pre-polymerization temperature, pre-polymerization time, polycondensation temperature and polycondensation time on the mechanical properties of as-prepared CEUs are investigated by a series of single factor contrast experiments. The results show that the optimum conditions are as follows: $n(\text{PTMG}+\text{PEG}):n(\text{HDC}):n(\text{BDO})=1.0:0.9:0.1$, pre-polymerization temperature at 130°C , pre-polymerization time for 45 min , polycondensation temperature at 175°C and the polycondensation time for 180 min . Under the optimum conditions, the prepared CEUs has a tensile strength at break of 61 MPa , and a breaking elongation of 2718% .

Key words: transesterification polycondensation; copolymerized polyether polyurethane elastomer; mechanical properties

聚氨酯弹性体是一种由软段和硬段交替连接的嵌段共聚物,其性能介于橡胶和塑料之间,由于具有高耐磨性、耐油性、耐化学腐蚀性、使用温度范围较宽以及优良的材料粘结性和力学性能,被广泛应用于气体、轻工、机械、医疗卫生、国防等领域^[1]。聚醚型聚氨酯弹性体通常是由异氰酸酯和聚醚多元醇为原料进行合成^[2-4]。异氰酸酯大多是采用伯胺光气法制备,由于该方法使用剧毒原料光气,存在环境污染以及安全隐患,随着人类环保意识和自我保护意识的不断加强,更为环保的非异氰酸酯法合成聚氨酯技术成为该领域的大势所趋^[5-7]。本课题组率先提出用氨基甲酸酯代替异氰酸酯制备聚氨酯弹性体,该工艺避开剧毒光气和异氰酸酯的使用,实现了聚氨酯弹性体的清洁安全生产^[8-9]。聚醚多元醇分子中含有内聚能较低的醚键,由于醚键易旋转,所得的聚氨酯弹性体的低温柔顺性好^[10-12]。聚四氢

呋喃醚二醇和聚乙二醇是聚醚型聚氨酯弹性体中比较常用的低聚物多元醇,两者所制备的聚氨酯具有各自独特的性能。PTMG型聚氨酯具有优良的耐水、耐油、耐磨、耐低温等性能^[12-15];而PEG相比PTMG更易结晶,在拉伸取向过程中更易产生应力结晶,因此制得的聚氨酯弹性体具有较优的力学性能^[16-18]。

笔者以氨基甲酸酯与多元醇为原料,通过酯交换缩聚制得聚氨酯弹性体,由于PTMG与PEG共混,增加了分子的混乱程度,促进了聚氨酯弹性体的微相分离,使聚氨酯弹性体的力学性能进一步被改进^[19-20],扩大了聚氨酯材料的使用范围,具有较高的开发和应用价值。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚四氢呋喃醚二醇, $M_n=2\ 000\text{ g/mol}$, 杭州三隆

收稿日期:2017-12-12;修回日期:2018-05-07

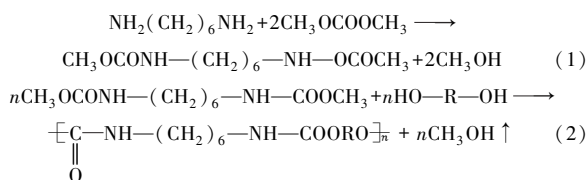
作者简介:褚衍倩(1991-),女,硕士研究生,主要从事聚合物方面的研究,1010330619@qq.com;田恒水(1958-),男,硕士,教授,博士生导师,主要从事绿色化工方面的研究,通讯联系人,021-64252198,htian@ecust.edu.cn。

新材料有限公司生产;聚乙二醇, $M_n = 2\ 000\ \text{g/mol}$, 国药集团化学试剂有限公司生产;1,6-己二胺(HDA), 质量分数>99.0%, 上海凌峰化学试剂有限公司生产;碳酸二甲酯(DMC), 质量分数>99.8%, 铜陵金泰化工有限公司生产;二水合乙酸锌, 质量分数>99.0%, 上海凌峰化学试剂有限公司生产;1,4-丁二醇, 质量分数>99.0%, 上海凌峰化学试剂有限公司生产;二月桂酸二丁基锡, 质量分数>97.5%, 百灵威科技有限公司生产;甲醇, 质量分数>99.5%, 上海凌峰化学试剂有限公司生产;二氯甲烷, 质量分数>99.5%, 上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.2 CEUs的合成

以碳酸二甲酯(DMC)和1,6-己二胺(HDA)为原料, $n(\text{DMC}) : n(\text{HDA}) = 6 : 1$, 二水合乙酸锌为催化剂, 质量为HDA质量的0.05%, 塔釜温度不高于93℃, 反应时间为5 h, 通过反应精馏制备HDC。得到的粗产品经多次洗涤后烘干, 再经过甲醇重结晶, 真空干燥24 h, 获得纯度>99%的HDC, 储存备用。

按照物料摩尔比 $n(\text{HDC}) = n(\text{PTMG}) + n(\text{PEG}) + n(\text{BDO})$, 将反应物装入聚合反应釜中, 加入催化剂后检查装置的气密性, 升温至预聚反应温度, 持续搅拌至物料完全溶解后, 调至预聚压力进行预聚。升温至缩聚温度, 进行高真空缩聚反应, 将所制得产品浇注在四氟模具中进行压片。反应方程式为:



1.3 主要仪器及分析方法

红外光谱(IR)分析: 利用美国 Nicolet 6700 红外光谱仪进行测试, 以热熔涂层制样, 扫描范围为 $500 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

拉伸性能测试: 利用 MTS Systems 万能拉力试验机并按照 GB/T 528—2009 所述方法进行测试, 样品为哑铃型的薄片, 拉伸速率为 $200\ \text{mm/min}$, 温度为 25°C 。

邵尔 A 硬度测试: 利用上海自九量具有限公司生产的 LX-A 硬度计并按照 GB/T 531.1—2008 中所述的邵氏硬度计法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

聚氨酯弹性体的红外光谱图如图 1 所示。

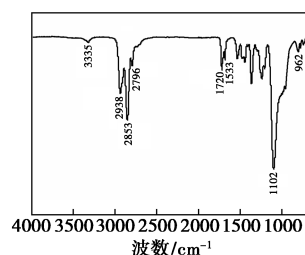


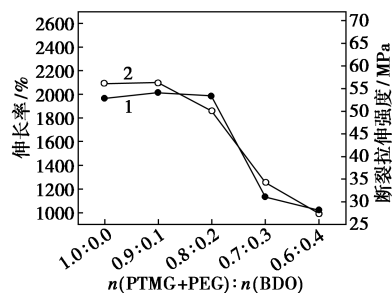
图 1 聚氨酯弹性体的红外光谱图

由图 1 可以看出, 在 $3\ 335\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 533\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 N—H 的伸缩振动和面内弯曲振动峰, 在 $2\ 938\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 796\ \text{cm}^{-1}$ 出现了 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰, $2\ 853\ \text{cm}^{-1}$ 出现亚甲基 C—H 的不对称伸缩振动峰, $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了硬段游离的酯羰基 C=O 伸缩振动峰。此外, 谱图中并未出现 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 表明 PEG 与 PTMG 反应完全, 且产物甲醇也完全脱离 CEUs^[21-22]。综上分析可知, 合成产物为目标产物 CEUs。

2.2 力学性能分析

2.2.1 物料摩尔比对聚氨酯弹性体力学性能的影响

物料摩尔比对体系中各组分的含量和聚氨酯弹性体的力学性能都会产生的影响。以 PTMG/PEG 为软段, HDC 为硬段, DBTDL 为催化剂, 预聚温度为 110°C , 预聚 60 min 后, 改变反应温度至 170°C , 反应 3 h, 测试其力学性能, 结果如图 2 所示。



1—伸长率; 2—断裂拉伸强度

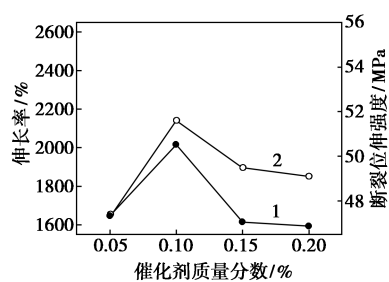
图 2 物料摩尔比对伸长率和断裂拉伸强度的影响

由图 2 可以看出, 随着扩链剂用量的增加, 聚氨酯弹性体的拉伸强度和伸长率出现了先增大后减小的趋势, 当 $n(\text{HDC}) : n(\text{PTMG} + \text{PEG}) : n(\text{BDO}) = 1.0 : 0.9 : 0.1$ 时, 伸长率和断裂拉伸强度达到最大值。由于加入的 BDO 与 HDC 发生酯交换反应, 促进了硬段微区的连接和聚集, 使聚氨酯弹性体链段增长, 力学性能增强。若 BDO 用量继续增大, 将造成 PTMG 柔性链段的不足, 力学性能下降。因此,

物料摩尔比选择 $n(\text{HDC}) : n(\text{PTMG} + \text{PEG}) : n(\text{BDO}) = 1.0 : 0.9 : 0.1$ 。

2.2.2 催化剂质量分数对聚氨酯弹性体力学性能的影响

催化剂质量分数对聚氨酯弹性体力学性能的影响如图 3 所示。



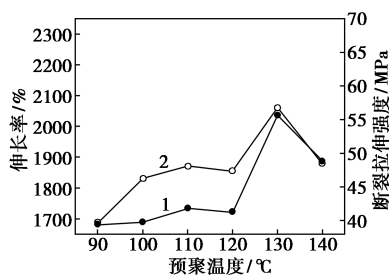
1—伸长率;2—断裂拉伸强度

图 3 催化剂质量分数对伸长率和断裂拉伸强度的影响

由图 3 可以看出,催化剂的质量分数由 0.05% 增加到 0.10% 时,所测得的聚氨酯弹性体的拉伸性能明显增强,这是因为随着催化剂 DBTDL 质量分数的增加,增大了 DBTDL 与 HDC 反应生成的活性中间体浓度,导致与 PTMG 反应的活性位数量进一步增加,因此生成的 CEUs 特性黏数增大,聚氨酯弹性体的力学性能增强。而随着催化剂质量分数的继续增加,聚氨酯弹性体的力学性能在达到极值后开始减小,原因是在 PTMG 的浓度不变的情况下,浓度增大的活性中间体与 BDO 反应的可能性也变大,且两者反应产物不溶于 PTMG,因此破坏了 CEUs 软硬段的排列与分布,不利于链段的生长,使拉伸性能降低。另一方面,根据欧盟对有机锡类化合物使用量的规定及聚氨酯弹性体特性黏数的要求,综合考虑,催化剂的质量分数选择 0.10%。

2.2.3 预聚温度对聚氨酯弹性体力学性能的影响

预聚阶段主要进行的是可逆的酯交换反应,随着反应的不进行,体系中 HDC 与羟基的量逐渐减



1—伸长率;2—断裂拉伸强度

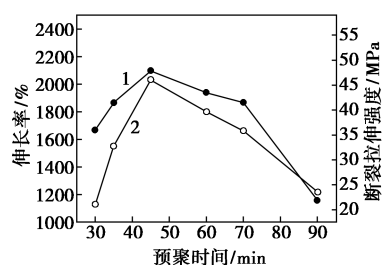
图 4 预聚温度对伸长率和断裂拉伸强度的影响

少,酯交换的中间产物浓度则从零开始逐渐增加。预聚温度对聚氨酯弹性体力学性能的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出,随着预聚温度的增加,聚氨酯弹性体的伸长率和断裂拉伸强度先增大后减小。这是由于 HDC 在 PTMG 中的溶解和分布情况受预聚温度影响,在温度适宜的情况下,能够提高 HDC 与 PTMG 的碰撞几率,提高催化剂 DBTDL 的反应活性,加快酯交换的反应速率。因此,较佳预聚温度为 130°C。

2.2.4 预聚时间对聚氨酯弹性体力学性能的影响

预聚时间对聚氨酯弹性体力学性能的影响如图 5 所示。



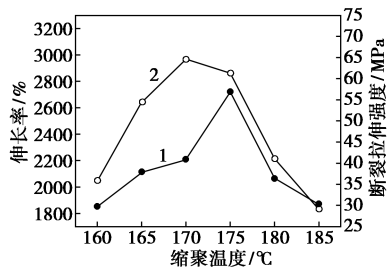
1—伸长率;2—断裂拉伸强度

图 5 预聚时间对伸长率和断裂拉伸强度的影响

由图 5 可以看出,预聚反应时间为 45 min 时,CEUs 的伸长率和断裂拉伸强度达到最大值。预聚时间太短,酯交换反应不完全,导致缩聚反应的原料不足,CEUs 分子链的增长无法顺利进行;预聚时间过长,酯交换过程生成的低聚体浓度过大,导致缩聚反应过程中的位阻增大,进一步影响缩聚反应过程中链的增长。此外,较长的预聚时间,意味着能耗的增加,从而导致生产成本增加。因此,预聚时间选择 45 min。

2.2.5 缩聚温度对聚氨酯弹性体力学性能的影响

缩聚过程是聚氨酯弹性体合成过程中分子质量增长的关键时期,预聚过程中生成的低聚体在缩聚过程中相互反应,使得聚氨酯弹性体的分子质量快速增加。温度在很大程度上影响到聚合物的生成速率。温度过低,反应进行比较缓慢,相同时间内,产物的链长增加有限,特性黏度较小;温度过高,主反应速率加快的同时也会使得副反应加剧,同时可能引发产物的热分解。控制其他反应条件不变,缩聚温度对聚氨酯弹性体力学性能的影响如图 6 所示。



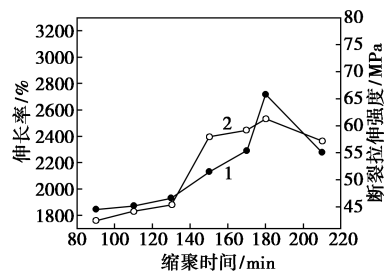
1—伸长率;2—断裂拉伸强度

图6 缩聚温度对伸长率和断裂拉伸强度的影响

由图6可以看出,随着缩聚温度的增加,聚氨酯弹性体的伸长率和断裂拉伸强度先增大后减小,当缩聚温度由160℃增加到175℃时,缩聚过程中反应速率不断增加,分子质量不断地增大。而缩聚温度过高,分子间的碰撞能力极强,使得HDC对羟基的选择性降低,导致大量的HDC与BDO发生反应,对PTMG和PEG的连接产生影响,主要表现为不利于链段的进一步增长,产物的分子质量减小,拉伸性能进一步降低。因此,缩聚温度选择在175℃。

2.2.6 缩聚时间对聚氨酯弹性体力学性能的影响

控制其他反应条件不变,缩聚时间对聚氨酯弹性体力学性能的影响如图7所示。



1—伸长率;2—断裂拉伸强度

图7 缩聚时间对伸长率和断裂拉伸强度的影响

由图7可以看出,随着缩聚时间的不断增加,生成的CEUs拉伸性能不断增强,缩聚时间由130 min增加到180 min时,生成的聚氨酯弹性体力学性能急剧增加,原因在于BDO的扩链作用,因1分子的HDC有2个氨基甲酸酯基,若一端与PTMG和PEG反应,可构成CEUs的长链段;另一端与BDO反应,可继续连接HDC与PTMG组成的低聚体,低聚体与低聚体之间的相互连接可使CEUs的分子质量急剧增加,从而出现聚氨酯弹性体的伸长率和断裂拉伸强度急剧增大。从能耗的角度考虑,缩聚时间选择在180 min。

CEUs的力学性能如表1所示。

表1 CEUs的力学性能

产品	邵尔A硬度	伸长率/%	断裂拉伸强度/MPa
CEUs	70	2718	61
PEPU	88	2167	16

由表1可以看出,优化工艺后得到的共聚软段聚氨酯弹性体拥有较好的力学性能,断裂拉伸强度达到了61.25 MPa,伸长率为2718%,邵尔A硬度为70。而纯PTMG作为软段合成的聚氨酯弹性体的力学性能和断裂拉伸强度仅为2167%和16.0 MPa^[23],说明添加PEG共聚后的聚氨酯弹性体分子链的混乱程度增大,在拉伸过程中软段的结晶趋势降低,混乱程度提高,断裂拉伸率和断裂拉伸强度也相应增加。

3 结论

(1)以PTMG和PEG为软段,HDC为硬段,1,4-丁二醇为扩链剂,DBTDL为催化剂,合成共聚醚型聚氨酯弹性体的较优工艺条件为: $n(\text{HDC}) : n(\text{PTMG} + \text{PEG}) : n(\text{BDO}) = 1.0 : 0.9 : 0.1$; $m(\text{DBTDL}) : m(\text{HDC} + \text{PTMG} + \text{PEG}) = 0.10\%$;预聚温度为130℃,预聚时间为45 min;缩聚温度为175℃,缩聚时间为180 min。

(2)在软段中引入聚乙二醇后得到的共聚醚型聚氨酯弹性体有较好的力学性能,其中伸长率提高到2718%,断裂拉伸强度为61 MPa,邵尔A硬度为70。

参考文献

- [1] Bagdi K, Molnár K, Kállay M, et al. Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers and their effect on structure and properties [J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(11): 1854-1865.
- [2] Rogulska M, Kultys A, Podkościelny W. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(4): 1402-1414.
- [3] 张志毅,牛慧军,崔言云.不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的制备与力学性能研究[J]. *弹性体*, 2012, 22(3): 52-55.
- [4] 张丽.我国聚氨酯产业现状分析及展望(续完)[J]. *化学工业*, 2015, 33(2): 12-22.
- [5] 纪巍,王鉴,张学佳,等.受阻酚类抗氧剂的复配及发展方向[J]. *化学工业与工程技术*, 2007, 28(2): 34-38.
- [6] 刘振海.热分析导论[M].北京:化学工业出版社,1991:9-10.
- [7] Piotr K, Kinga P, Lukasz B. Thermal degradation kinetics of polyurethane-siloxane anionomers [J]. *Thermochemica Acta*, 2010, 507-508(33): 91-98.

(下转第137页)

化学助剂厂生产;磷酸,质量分数为85%,分析纯,三乙胺,质量分数99%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硅溶胶,质量分数为25%,四乙基氢氧化铵,质量分数为25%,分析纯,D-果糖,质量分数为99%,分析级,5-羟甲基糠醛(5-HMF),质量分数为99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;吗啡啉,质量分数为98.5%,分析纯,二甲基亚砜,质量分数为98%,上海凌峰化学试剂有限公司生产;SAPO-34分子筛,天津南化催化剂有限公司生产。

1.2 SAPO-34分子筛催化剂的制备

以硅溶胶为硅源(25%),拟薄水铝石(70%)为铝源,TEA为模板剂,正磷酸(85%)为磷源,按 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):(\text{TEA}):n(\text{H}_2\text{O})=1:2:2:4:140$ 的比例,将难溶的拟薄水铝石与水混合,搅拌一定时间后缓慢加入磷酸,搅拌后加入硅溶胶,最后加入三乙胺搅拌,充分搅拌后的均一凝胶状晶化液封入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于马弗炉中200℃晶化72 h。晶化结束将反应釜冷却至室温,取出母液进行洗涤、离心至中性,在110℃的烘箱中恒温干燥12 h,然后于600℃焙烧5 h,以完全去除模板剂,得SAPO-34分子筛原粉^[12]。

1.3 SAPO-34分子筛催化剂的表征

利用日本理学(Miniflex600型)X射线衍射仪测定分子筛产品的物相及相对结晶度。利用日本日立S-4800型冷场发射扫描电镜观测产品的形貌和

晶粒大小。利用美国TA公司(449F)热重分析仪分析观察SAPO-34的热稳定性。利用美国麦克公司(2020型) N_2 物理吸附仪测定产品的比表面积。利用Shimadzu公司XRF-1800型X射线荧光光谱(XRF)仪分析SAPO-34分子筛的化学组成。

1.4 催化性能考评

5-HMF的检测条件:Waters 2695型高效液相色谱分析仪,乙腈-水溶液(体积比为70:30)为流动相;流速为0.5 mL/min;XBridge Amide色谱柱(4.6 mm×100 mm×3.5 μm),柱温为25℃,紫外检测器^[13-14]。5-羟甲基糠醛收率为:

$$5\text{-羟甲基糠醛收率}(\%) = \frac{\text{实际}5\text{-羟甲基糠醛的产量}}{\text{理论}5\text{-羟甲基糠醛的产量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 不同模板剂合成SAPO-34催化剂的表征及性能影响

SAPO-34分子筛合成过程中,模板剂不仅起到模板作用、结构导向作用、空间填充作用、平衡骨架电荷作用^[15-19],而且对形成分子筛粒径的大小、结构和性质的影响也至关重要。分别用吗啡啉(Mor)、三乙胺(TEA)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)、四乙基氢氧化铵/吗啡啉混合液作模板剂合成SAPO-34分子筛,分别编号为A1~A4,其XRD、SEM和物理性质分析比较分别如图1、图2和表1所示。

(上接第135页)

- [8] 杨勇,胡法,高静,等.聚烯烃加工过程中抗氧剂168的作用机理及其对残留量的影响[J].塑料,2012,41(2):109-111.
- [9] 马剑英,谭志勇,曹春雷,等.抗氧剂对PMMA树脂的热稳定作用[J].中国塑料,2009,23(3):86-89.
- [10] 刘厚钧.聚氨酯弹性体手册[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [11] 孙利民.聚醚多元醇的现状与发展趋势[J].聚氨酯工业,2006,21(4):11-13.
- [12] 李春涛,易玉华.PTMG/PPG基CPU的相分离及力学性能研究[J].聚氨酯工业,2017,32(1):9-11.
- [13] 黄茂松.聚氨酯弹性体国内市场与技术进展浅析[J].化工新型材料,2006,34(1):1-4.
- [14] Fernández C E, Bermúdez M, Versteegen R M, et al. An overview on 12-polyurethane: synthesis, structure and crystallization [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(11):2089-2098.
- [15] Iwata T, Tsurumaki A, Tajima S, et al. Fixation of ionic liquids into polyether-based polyurethane films to maintain long-term antistatic properties[J]. Polymer, 2014, 55(10):2501-2504.
- [16] 王鹏,罗建斌,杜民慧.以PEG和PTMG为混合软段的聚氨酯

的合成,表征及血液相容性研究[J].生物医学工程学杂志,2005,22(4):734-738.

- [17] 黄茂松,张骥红.我国聚氨酯产业发展评析[J].聚氨酯工业,2010,25(1):1-5.
- [18] Kojio K, Kugumiya S, Uchiba Y, et al. The microphase-separated structure of polyurethane bulk and thin films[J]. Polymer Journal, 2009, 41(2):118-124.
- [19] 高毅,田春蓉,王建华.聚乙二醇对嵌段聚氨酯型固-固相变储能材料的影响及性能分析[J].功能材料,2011,42(B06):446-449.
- [20] Jia S Y, Ren Y R, Liu L M, et al. Stannous-acetylacetonate: A new catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(7):827-830.
- [21] Mishra A K, Chattopadhyay D, Sreedhar B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3):231-243.
- [22] Lee H S, Hsu S L. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes[J]. Macromolecules, 1989, 22(3):1100-1105.
- [23] 安孟学.塑料橡胶加工助剂[M].北京:化学工业出版社,2002:166-170. ■