

引用格式:臧萌,信春玲,何亚东,等.硬脂酰胺对热塑性聚氨酯氢键及等温结晶行为的影响[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(2):31-35.

ZANG Meng, XIN ChunLing, HE YaDong, et al. Effect of stearamide on hydrogen bonding and isothermal crystallization behavior of thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47(2):31-35.

硬脂酰胺对热塑性聚氨酯氢键及等温结晶行为的影响

臧 萌¹ 信春玲^{1,2*} 何亚东^{1,2} 闫宝瑞¹

(北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心, 北京 100029)

摘 要:利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)研究了硬脂酰胺对热塑性聚氨酯(TPU)氢键化程度的影响。利用差示扫描量热仪(DSC)研究了硬脂酰胺对 TPU 等温结晶行为的影响,采用 Avrami 方程分析了 TPU 等温结晶过程,并计算出其结晶动力学参数。结果表明:加入硬脂酰胺后的 TPU 氢键化程度显著增大,结晶时间缩短,结晶速率提高。

关键词:热塑性聚氨酯(TPU);硬脂酰胺;氢键;等温结晶

中图分类号:TQ323.8 **DOI:**10.13543/j.bhxbzr.2020.02.005

引 言

热塑性聚氨酯(TPU)具有高弹性、耐磨性等优异性能,在鞋材、航天、汽车、运动等行业有着广泛应用。TPU 可以看成(AB)_n型的嵌段共聚物,其中 A 是高分子量(1 000~6 000)的聚酯或聚醚,B 是含 2~12 直链碳原子的二醇,AB 间由二异氰酸酯连接^[1]。TPU 的这种包含柔性软段和刚性硬段的结构使得其能够结合塑料优良的可加工性和橡胶的弹性^[2]。TPU 另一个结构特征是其分子链之间存在很强的氢键作用,而氢键能影响其相分离程度,进而影响其性能^[3]。

TPU 是半结晶型聚合物,在聚合物加工过程中伴随着结晶过程的发生,因此结晶会显著影响制品的形态,最终影响制品的物理、化学和机械性能^[4]。就发泡过程而言,聚合物微晶对气泡成核有很大的影响,晶区在微孔发泡过程中可以作为成核剂,提高泡孔密度^[5];在泡孔长大过程中,泡孔壁的拉伸作

用会产生拉伸诱导结晶,进而也会影响泡孔的长大与定型,最终影响制品的结构和性能^[6]。Freitag 等^[7]将成核剂 NaC₂₈₋₃₂ 添加到 3 种分子量不同的 TPU 中,重点研究了成核剂对 TPU 结晶特性的影响。Hossieny 等^[8]对溶解丁烷和添加单甘酯(GMS)的 TPU 的结晶和发泡行为进行了一系列研究。

研究 TPU 结晶行为对其加工工艺的调控具有重要意义。关于热塑性聚合物的结晶动力学已有很多研究,但目前关于 TPU 结晶的文献很少,增塑剂对 TPU 的结晶影响亦很少有人研究。本文研究了硬脂酰胺(增塑剂)对 TPU 氢键化程度及结晶行为的影响,以期对后续生产工艺的调控提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

热塑性聚氨酯, Elastollan 1180 A 10, 邵氏硬度 80 A, 密度 1.16 g/cm³, 德国 BASF 公司;硬脂酰胺 CH₃(CH₂)₁₆CONH₂, 分子量 284, 纯度 >90%, 梯希爱化成工业发展有限公司。

1.1.2 实验仪器

Rheomix600 型密炼机, 德国 HAAKE 公司; Nicolet 8700 型红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; Q2000 型差示扫描量热仪(DSC), 美国 TA 公司;

收稿日期:2019-09-17

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0302201)

第一作者:女,1994年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: xincl@mail.buct.edu.cn

PF-25BT 型鼓风干燥箱,佛山市华威风机制造有限公司。

1.2 样品制备

将干燥后的 TPU 样品与固定含量(质量分数分别为 1%、1.5%、2%)的硬脂酰胺加入密炼机中密炼;密炼机工艺条件设置为 190 ℃,40 r/min,5 min。

1.3 测试与表征

红外光谱测试 测试温度为室温,分辨率 4.0 cm⁻¹,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内扫描 32 次。

结晶行为表征 称取 5~7 mg 的样品,用差示扫描量热仪进行测试:1)快速升温至 200 ℃,保持 1 min,消除材料的热历程;2)以 10 ℃/min 的速率降温至常温,记录结晶曲线。

等温结晶测试 称取 5~7 mg 的样品,用 DSC 进行等温结晶测试:1)快速升温至 200 ℃,恒温 1 min 以消除热历史;2)快速降温至指定的温度 T_c (95、100、105、110 ℃),在 T_c 下保持足够的时间 (30~40 min),记录结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 硬脂酰胺对 TPU 氢键的影响

图 1 为 TPU 的红外光谱曲线,本文主要分析 >C=O 吸收带。如图 1(a) 所示,1 660~1 770 cm⁻¹ 处吸收峰归属于 >C=O,氢键化 >C=O 的吸收峰约在 1 700 cm⁻¹ 附近,自由 >C=O 吸收峰在 1 730 cm⁻¹ 附近^[9]。

图 1(b) 为加入 1.5% 的硬脂酰胺后的红外光谱,从图中可以看出加入硬脂酰胺后的氢键化 >C=O 的吸收峰移向低频,这是由于小分子的增塑作用使得 TPU 链段运动更加容易,氢键的形成需要的能量较低,从而表现为吸收峰移向低频。

可以通过高斯拟合对 >C=O 进行分峰处理,并计算得到氢键化指数(HBI) H ,该数值越大,说明 TPU 氢键化程度越高。HBI 可以由式(1)求出。

$$H=A_1/(A_1+A_2) \tag{1}$$

式中, A_1 为氢键化 >C=O 的吸收峰面积, A_2 为自由 >C=O 的吸收峰面积。

表 1 为高斯拟合的结果,表中数据表明加入硬脂酰胺的 TPU 的氢键化指数有所升高,这是由于 TPU 中 >C=O 和 >NH 间会形成氢键作用,而硬脂酰胺中含有形成氢键所需的 >C=O 和 >NH,因此 >C=O 和 >NH 的引入会造成氢键化程度增大。比较 HBI 的数值可以发现,加入硬脂酰胺后 HBI 从

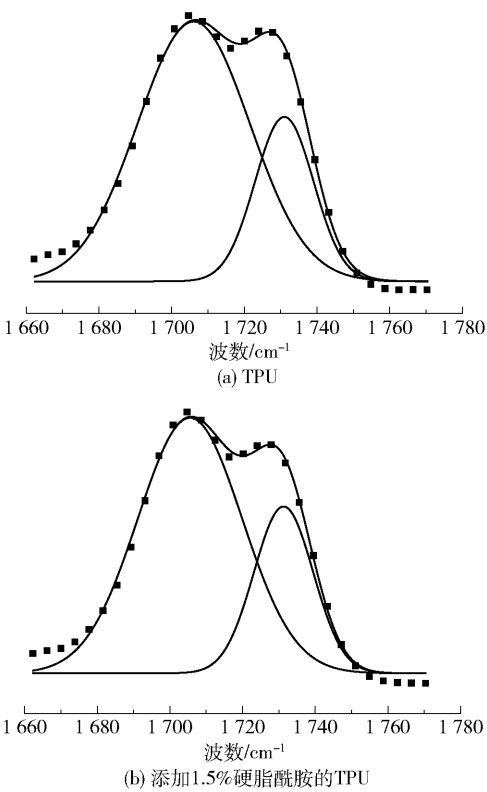


图 1 红外光谱分峰图
Fig. 1 Deconvolution of FT-IR spectra

表 1 分峰结果
Table 1 Deconvolution results

样品	类别	自由 >C=O	氢键化 >C=O	HBI/ %
TPU	位置/cm ⁻¹	1 732	1 706	67. 1
	面积	32. 9	67. 1	
TPU + 1. 5% 硬脂酰胺	位置/cm ⁻¹	1 729	1 703	71. 3
	面积	28. 7	71. 3	

67.1% 升高到 71.3%,表明硬脂酰胺的引入使 TPU 氢键化程度更高。

2.2 硬脂酰胺对 TPU 结晶行为的影响

不同用量的硬脂酰胺对 TPU 结晶行为影响的 DSC 曲线如图 2 所示,各结晶参数示于表 2 中。由表 2 可以看出,随硬脂酰胺用量的增加,TPU 的起始结晶温度(T_i)显著升高,加入 2% 硬脂酰胺可使结晶起始温度提高约 10 ℃,这表明硬脂酰胺提高了 TPU 的高温成核能力,且其用量越大,高温成核能力越强。而且,随硬脂酰胺用量的增加,TPU 的结晶温度(T_c)逐渐升高,结晶焓(H_c)也显著增加,结晶半峰宽(WHH)变小,这表明 TPU 的结晶度有所增加,且结晶速率变大,即结晶更快,说明硬脂酰胺对 TPU

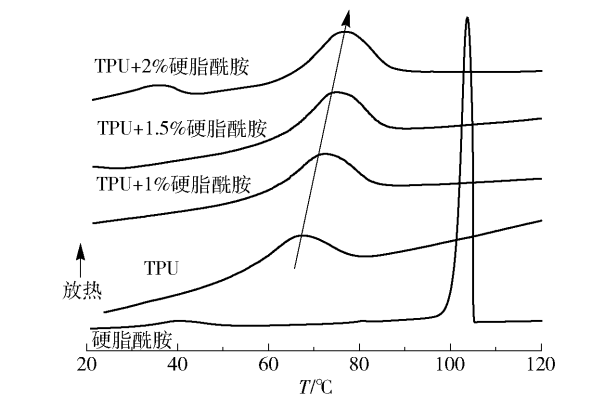


图2 不同硬脂酰胺含量的 TPU 样品的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of TPU samples with different stearamide content

表 2 DSC 测试结果

Table 2 Parameters of DSC curves

样品	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	WHH/ $^{\circ}\text{C}$
TPU	83.7	66.40	5.247	15.64
TPU + 1% 硬脂酰胺	88.3	71.76	6.698	15.22
TPU + 1.5% 硬脂酰胺	93.1	74.57	6.711	14.26
TPU + 2% 硬脂酰胺	93.8	76.30/ 35.54	6.177/ 1.025	13.40

的结晶起到了促进作用。

另外,由图 2 可以看出,当硬脂酰胺含量达到 2% 时,在 TPU 结晶温度以下出现另一个小的结晶峰,从硬脂酰胺的 DSC 曲线可以看出其在相同温度下有一个结晶峰,这是因为随着用量的增加,硬脂酰胺的结晶峰逐渐显现。

2.3 硬脂酰胺对 TPU 等温结晶动力学的影响

为了进一步探究硬脂酰胺对 TPU 结晶速率的影响,选择硬脂酰胺添加量 1.5% 的样品进行等温结晶研究。

不同温度下的 TPU 和添加 1.5% 硬脂酰胺的 TPU 的等温结晶曲线如图 3 所示。从图中可以看出,随着结晶温度的提高,样品的结晶时间均逐渐延长。这是因为高温下 TPU 链段运动能力较强,软硬段较难发生相分离,使其结晶成核难度增加,导致结晶速率下降,结晶时间较长。而对比同一温度下的结果,可以发现加入硬脂酰胺的样品结晶时间均比纯 TPU 短,说明硬脂酰胺的加入使 TPU 结晶更容易,从而提高了样品的结晶速率。

对图 3 中的曲线进行积分,可以得到某固定时刻的相对结晶度,如式(2)。

$$X(t) = \frac{X(t)}{X(\infty)} = \frac{\int_0^t (dH(t)/dt) dt}{\int_0^\infty (dH(t)/dt) dt}$$

(2)

式中, $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度; $X(\infty)$ 为结晶结束后的结晶度; $H(t)$ 为 t 时刻的结晶焓。

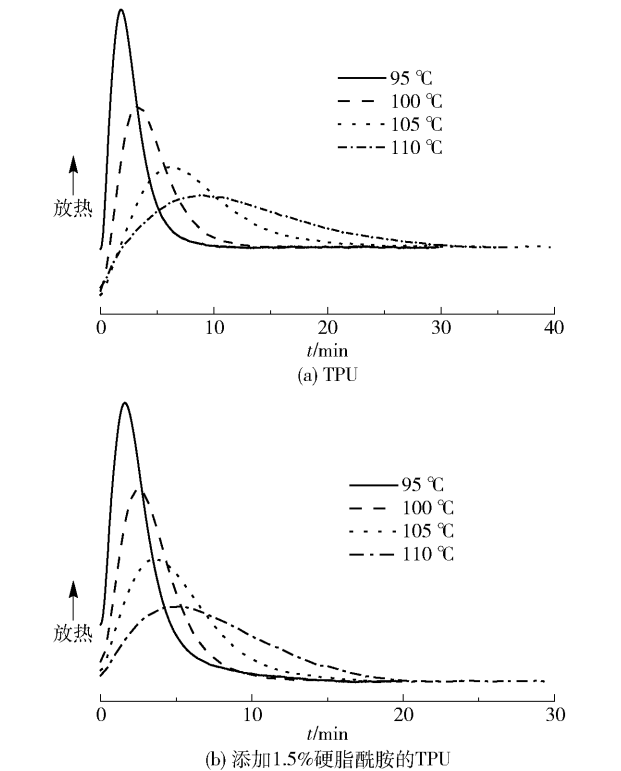


图 3 不同温度下的 TPU 和添加 1.5% 硬脂酰胺的 TPU 的等温结晶曲线
Fig.3 Isothermal crystallization curves of TPU and TPU with 1.5% stearamide at different temperatures

图 4 为相对结晶度的变化结果,如图所示,各样品的结晶度变化曲线都呈现 S 形,但是加入硬脂酰胺的样品达到相同结晶度所需时间比纯 TPU 的短,这是因为硬脂酰胺作为小分子起到了润滑作用,促进了链段的运动,有利于加速软硬段的相分离,促进了 TPU 的结晶。

Avrami 方程在聚合物的等温结晶动力学研究中应用广泛,其方程为

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n)$$

(3)

式中, n 为 Avrami 指数,与结晶的成核机理和生长方式有关; K 为结晶速率常数,决定了成核速率和生长速率^[10]。相对结晶度达到 50% 时的结晶时间即为半结晶时间 $t_{1/2}$,可由式(4) 计算。

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{\frac{1}{n}}$$

(4)

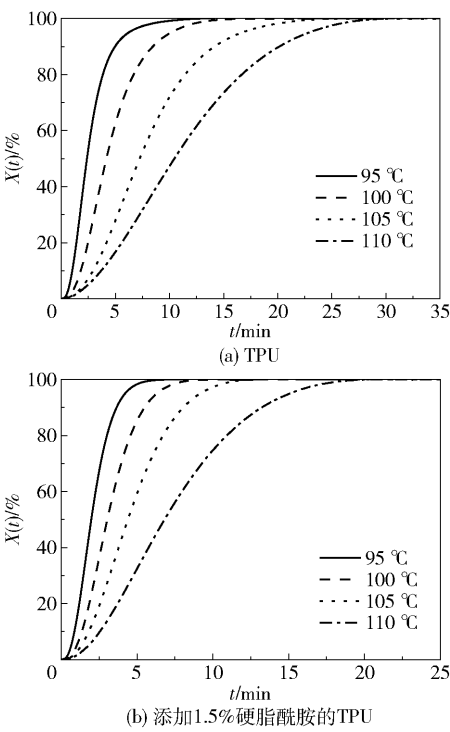


图4 等温结晶过程相对结晶度与时间的关系
Fig.4 Relationship between relative crystallinity and time for an isothermal crystallization process

半结晶时间的倒数即为该温度下的结晶速率 $G_{1/2}$ 。另外,将式(3)两边取对数,得到式(5)。

$$\lg[-\ln(1-X(t))]=\lg K+n\lg t \tag{5}$$

图5为不同结晶温度下各样品的 $\lg[-\ln(1-X(t))]\sim\lg t$ 关系图,图5中曲线拟合所得的截距和斜率分别为Avrami指数 n 和结晶速率常数 K ,拟合结果见表3。

从表3可以看出,纯TPU的 n 值在1.82~2.22之间,硬脂酰胺含量1.5%样品的 n 值在1.93~2.36之间,随着结晶温度的降低和硬脂酰胺的加入,样品 n 值略有增大,但均在2左右,表明硬脂酰胺没有改变TPU的成核机理和生长方式。从表3中相同温度下几种样品的 K 值可以发现,加入硬脂酰胺样品的 K 值大于纯TPU的,说明硬脂酰胺可以提高TPU的结晶速率。同时可以看到,随着温度的升高, $t_{1/2}$ 增加, $G_{1/2}$ 减小,说明成核速率和生长速率均随结晶温度的升高而下降。这是因为温度较高时,分子链的运动速度较大,使得形成稳定的晶核较困难,而且温度高对晶体的生长也是不利的。同一结晶温度下相比较,加入硬脂酰胺的样品 $G_{1/2}$ 增大,最大增至纯TPU的1.5倍,说明硬脂酰胺的加入能加快TPU晶体的生长。这进一步说明了硬脂

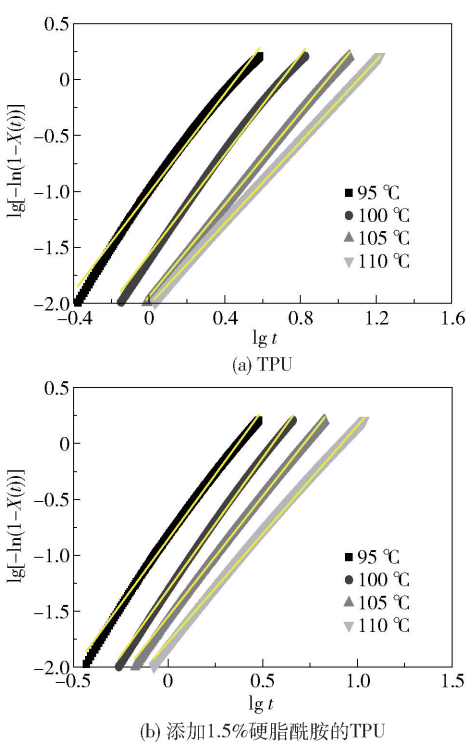


图5 等温结晶中 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 与 $\lg t$ 的关系
Fig.5 Plots of $\lg[-\ln(1-X(t))]$ against $\lg t$ for isothermal crystallization

表3 不同温度下TPU和添加1.5%硬脂酰胺TPU的等温结晶动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for isothermal crystallization of TPU and TPU with 1.5% stearamide at different temperatures

样品	$T_c/^{\circ}\text{C}$	n	K/min^{-n}	$t_{1/2}/\text{min}$	$G_{1/2}/\text{min}^{-1}$
TPU	95	2.21	0.097	2.43	0.41
	100	2.22	0.028	4.24	0.24
	105	2.06	0.012	7.16	0.14
	110	1.82	0.010	10.27	0.10
TPU + 1.5% 硬脂酰胺	95	2.32	0.139	2.00	0.50
	100	2.36	0.049	3.07	0.33
	105	2.15	0.028	4.45	0.22
	110	1.93	0.017	6.83	0.15

酰胺可促进TPU的结晶。

3 结论

硬脂酰胺的加入有利于TPU中的氢键形成,随着硬脂酰胺含量(质量分数)从0增加至1.5%,TPU氢键化程度增大,氢键化指数从20.9%升高到29.0%。加入硬脂酰胺后,TPU的结晶温度和结晶焓增加,结晶速率变大,即结晶更快,当硬脂酰胺添

加量为1.5%时,TPU结晶温度提高了近10℃,半结晶速率最大提高至纯TPU的1.5倍。

参考文献:

- [1] VODA A, BECK K, SCHAUBER T, et al. Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience [J]. *Polymer Testing*, 2006, 25(2): 203–213.
- [2] KRÓL P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers [J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52(6): 915–1015.
- [3] 沈涛. 热塑性聚氨酯改性和性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
SHEN T. Study on modification and properties of thermoplastic polyurethane [D]. Shanghai: Fudan University, 2012. (in Chinese)
- [4] SÁNCHEZ-ADSUAR M S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2000, 20(4): 291–298.
- [5] BALDWIN D F, PARK C B, SUH N P. A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: Microcell nucleation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(11): 1437–1445.
- [6] 许琳琼. 多途径调控微孔材料泡孔结构及机理分析

[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.

- XU L Q. Several methods for tailoring cellular structure of microcellular foams and its mechanism analyses [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013. (in Chinese)
- [7] FREITAG C P M, RIEGEL I C, PEZZIN S H, et al. The effect of a sodium octacosanoate-based nucleating agent on the crystallization of thermoplastic polyurethanes [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51(5): 931–939.
- [8] HOSSIENY N, NOFAR M, SHAAAYEGAN V, et al. Effects of glycerol monostearate on TPUs crystallization and its foaming behavior [C] // AIP Conference Proceedings. New York, 2014: 374–377.
- [9] TEO L S, CHEN C Y, KUO J F. Fourier transform infrared spectroscopy study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane-urea)s [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(6): 1793–1799.
- [10] 刁梦娜, 杨成志, 邱学剑, 等. 超声改性无水硫酸钙晶须对聚丙烯等温结晶行为的影响 [J]. *塑料科技*, 2014, 42(8): 29–32.
DIAO M N, YANG C Z, QIU X J, et al. Study on the isothermal crystallization behavior of PP composites filled with ultrasound treated anhydrous calcium sulfate whisker [J]. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(8): 29–32. (in Chinese)

Effect of stearamide on hydrogen bonding and isothermal crystallization behavior of thermoplastic polyurethane

ZANG Meng¹ XIN ChunLing^{1,2*} HE YaDong^{1,2} YAN BaoRui¹

(1. College of Mechanical Engineering; 2. Engineering Research Center of Equipment for Polymer Processing, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of adding stearamide on the degree of hydrogen bonding of thermoplastic polyurethane (TPU) has been investigated by FT–IR. The effect of stearamide on the isothermal crystallization behavior of TPU was also studied by differential scanning calorimetry (DSC). The isothermal crystallization process was analyzed using the Avrami equation and the crystallization kinetic parameters were calculated. The results show that the extent of hydrogen bonding in TPU after adding stearamide is significantly increased, the crystallization time is shortened, and the crystallization rate is increased.

Key words: thermoplastic polyurethane (TPU); stearamide; hydrogen bonding; isothermal crystallization