

TPU/POE共混体系相分离过程的ATR-FTIR研究

李冲^{1*}, 魏永春¹, 罗伟昂², 张逢君³, 刘洪博¹, 廖正福⁴, 陈旭东⁵

(1 北京理工大学珠海学院化工与材料学院, 广东珠海 519085 2 厦门大学材料学院, 福建厦门 361005 3 东莞市阳光树脂制品有限公司, 广东东莞 523299 4 广东工业大学材料与能源学院, 广东广州 510090 5 中山大学化学与化工学院, 广东广州 510275)

摘要: 探讨了一种新的共混体系热塑性聚氨酯(TPU)/聚乙烯-辛烯共聚物(POE)共混体系, 在相分离过程中衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR), 结果发现: 对于不相容TPU/POE体系, 随着热老化时间的增加, ATR-FTIR特征峰面积也逐渐增加(温度较低除外), 温度较高时则先增加后降低; 而PU/POE/POE-g-MA体系, 由于加入相容剂, ATR-FTIR特征峰面积则随着热老化时间的增加而逐渐降低。

关键词: TPU/POE共混物; 衰减全反射傅里叶变换红外光谱; 相分离; 热老化

中图分类号: O63 **文献标志码:** A

近几年来, 国内外广泛地通过共混、接枝及嵌段共聚等改性方法把2种或2种以上的不同高聚物复合在一起, 以制得单一聚合物所不具有的或具有优良综合性能的复合材料^[1]。热塑性聚氨酯弹性体(TPU)既具有橡胶的强度高、弹性好、耐磨及耐油性优良, 对氧、臭氧和辐射等都有足够的抵抗能力等物理性能, 又有塑料的力学性能(拉伸强度和断裂伸长率)高, 压缩永久变形性小, 承载能力大, 工艺简单等优点, 应用范围广泛^[2-3]。但是热稳定性不高和价格昂贵, 在一定程度上阻碍了它的应用。聚烯烃(POE)加入到TPU中能够提高其热稳定性和力学性能(如模量、拉伸强度、硬度), 提高加工稳定性, 降低成本。

傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)是分析物质表层成分结构信息的一种技术^[4]。而ATR-FTIR作为非均匀样品和不平整样品表面无损测量的一种技术存在以下优点: (1) 不破坏样品, 对样品的大小、形状没有特殊要求, 属于样品表面无损测量; (2) 可测量含水和潮湿的样品; (3) 检测灵敏度高, 测量区域小, 检测点可为数微米; (4) 能得到测量位置处物质分子的结构信息; (5) 操作简便^[5]。由于衰减全反射的上述特点, ATR-FTIR光谱被广泛应用于塑料、纤维、橡胶、涂料、粘结剂等高分子材料制品的表面成分分析和生物工程的过程

分析^[6]。有关采用ATR-FTIR研究TPU/POE共混体系的相分离过程尚无报道, 本文选用TPU和POE的共混体系, 以期制备较好的复合材料, 提高加工稳定性, 降低成本, 在理论上指导制备复合材料。

1 实验部分

1.1 样品的制备

所有材料在实验前都进行真空干燥处理, TPU在80~100℃下真空干燥3h以上, POE及接枝相容剂(POE-g-MAH)在50℃真空干燥3h

将干燥完全的各原料以及抗氧化剂1010按照不同比例混合后, 使用混炼机(即转矩流变仪: XSS-300)料筒一区温度120℃, 二区温度190℃, 三区温度190℃; 螺杆转速50 r/min 混炼时间5 min, 制得一系列TPU/POE体系的共混物合金。将混炼出来的共混物物料放入均匀平铺在平板硫化机上的模具上, 在190℃无压力下预热约5 min, 然后在10 MPa约5 min, 自然冷却, 得到标准样片。然后把样品裁剪成长约6.5 cm、宽约1.2 cm的长条备用。

1.2 仪器及测定条件

以Nicolet Magna R 560红外光谱仪及其ATR附件在常温下测定, 其中晶片是ZnSe, 入射角为45°, 分辨率为4 cm⁻¹, 扫描次数为32次, 测试温度

收稿日期: 2010-09-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50673104)

* 通讯作者, E-mail: ly3278@126.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

分别为 55、65、75、85、95 °C, 且每次热老化时间为 10 min, 测试 POE-g-MA、TPU /POE 和 TPU /POE /POE-g-MA 样品的 ATR-FTIR 图谱峰面积随热老化的变化情况, 研究样品的相分离。

2 结果与讨论

2.1 ATR 谱的基本理论

ATR 法是通过测定全反射光线在样品中因为吸收而衰减的程度, 用于分析样品的组成, 其数学表达式为^[7]:

$$E = E_0 \exp \left[- \frac{2p}{l_1} (\sin^2 \theta - n_{21})^{\frac{1}{2}} Z \right],$$

其中, E 为光的振幅, E_0 为入射光的振幅, $l_1 = \lambda / n_1$, λ 为光的波长, n_1 为反射晶体的折射率, n_2 为光线在样品中的折射率, $n_{21} = n_2 / n_1$, Z 为界面到样品中的距离。所谓的穿透深度 d_p 是指 $E / E_0 = 1/2$ 时的 Z 值, 即:

$$d_p = \frac{\lambda}{2p \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

多次反射后, 反射光的吸光度表示为: $A = n \&l_e \log e$,

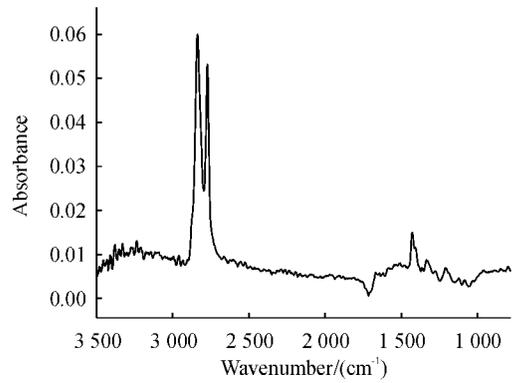
$$d_e = \frac{n_2}{n_1} \frac{E_0^2}{\cos \theta} \frac{d_p}{2} \quad n \text{ 为反射次数, } \epsilon \text{ 为吸光系数。}$$

可见 ATR 光谱中吸光度与波长成正比, 与反射晶体和样品的折射率以及入射光线的入射角有关^[8]。

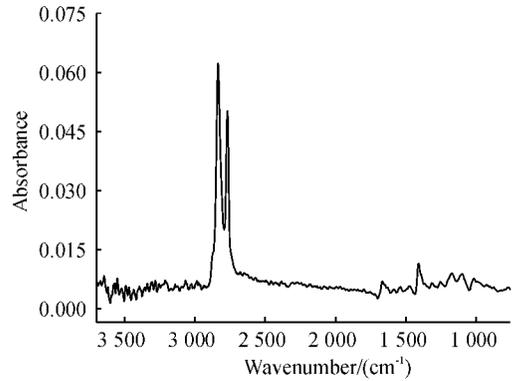
2.2 室温下各物质的 ATR-FTIR 光谱

图 1 表明各物质在 $2850 \text{ cm}^{-1} \sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ 都有明显的吸收峰, 这是饱和烷烃中的 C-H 伸缩振动峰, 而在约 1720 cm^{-1} 处也出现相同的峰(图 1(a)、(b)不明显), 这是羰基的伸缩振动峰。

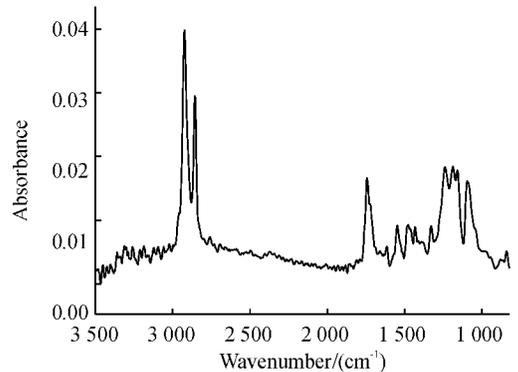
影响光谱因素很多, 与谱带强度和样品本身的吸收性质有关, 还与样品表面的反射次数和光线透射到样品的深度有关, 透射越深, 吸收越强^[9]。CHEN 对聚苯乙烯-聚二甲氧基硅氧烷共聚物与聚苯乙烯聚合物构成的掺合物表面进行 ATR-FTIR 定量分析^[10]。基于比耳定律和每个组分峰面积的比率, 测定表面聚合物浓度。红外光谱定量分析的理论依据是朗勃特-比尔定律^[11], 其表达式为: $A = \lg(1/T) = a \times h \times c$ 其中, A 为吸光度; T 为透光度; a 为摩尔吸光系数 ($\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$); h 为液层厚度 (cm) (如固体则是表层厚度); c 为溶液浓度 (mol/L) (若固体则代表质量分数)。



(a) POE-g-MA=80/20



(b) TPU/POE=80/20



(c) TPU/POE/POE-g-MA=80/20/3

图 1 3种样品的 ATR-FTIR 光谱

Figure 1 The ATR-FTIR spectra of samples

2.3 定温条件下 TPU /POE 共混体系的 ATR-FTIR 光谱对热老化时间的依赖性

2.3.1 未加增容剂 TPU /POE 共混体系的 ATR-FTIR 光谱对热老化时间的依赖性 将 2918 cm^{-1} 和 1726 cm^{-1} 特征峰处的峰面积大小进行比较, 对 1 个样品多个样本进行测试, 研究共混体系峰面积随热老化时间在相分离过程中的变化情况。

图 2(b)、(c)和(d)的结果表明: TPU 和 POE 是一个不相容的体系, 强制共混得到的 TPU /POE 共混物即可发生相分离。而相分离的快慢程度和粒子聚集速率, 粒子半径的大小及数目多少有关。相同温度下热老化时间越长, 分子运动越快, 粒子聚集越

快,有利于相分离^[12-14],越容易形成海岛结构;随着分散相粒子数目减少,粒径不断增加,粒子体积增大,阻碍粒子的聚集,从而阻碍相分离的进行;两者是一个竞争的过程,总的结果是粒子聚集占主导地位,相分离的发生处于非常有利的地位,这时样品被透射比较深,样品的峰面积越大.因此随着热老化时间的增加,2918 cm^{-1} 和1726 cm^{-1} 处的峰面积不断增加.

图2(a)表明随着热老化时间的增加,2918 cm^{-1} 和1726 cm^{-1} 处的峰面积逐渐减小,因为55 $^{\circ}\text{C}$ 时,由于温度比较低,粒子聚集与粒子变大产生的位阻使得相分离的发生没有那么容易,这时使样品透射不能很深,因此样品2918 cm^{-1} 和1726 cm^{-1} 处

的峰面积随着热老化时间的增加而逐渐减小.

更有趣的是图2(e)随着热老化时间的增加2918 cm^{-1} 和1726 cm^{-1} 处的峰面积则是先升高后降低,出现一个最大值.这是因为95 $^{\circ}\text{C}$ 时温度较高,开始时粒子聚集与粒子变大产生的位阻使得相分离的发生比较容易,即随着热老化时间的增加2918 cm^{-1} 和1726 cm^{-1} 处的峰面积逐渐增大,但是随着相分离的进行,粒子聚集与粒子变大对相分离的贡献出现一个相对稳定的值,且粒子聚集占绝对主导地位,这时样品被透射的最深,峰面积最大;但是接着粒子聚集和粒子变大对相分离的贡献以后者占主导地位,相分离较难进行,这时样品被透射的深度逐渐减小,因而峰面积也逐渐减小.

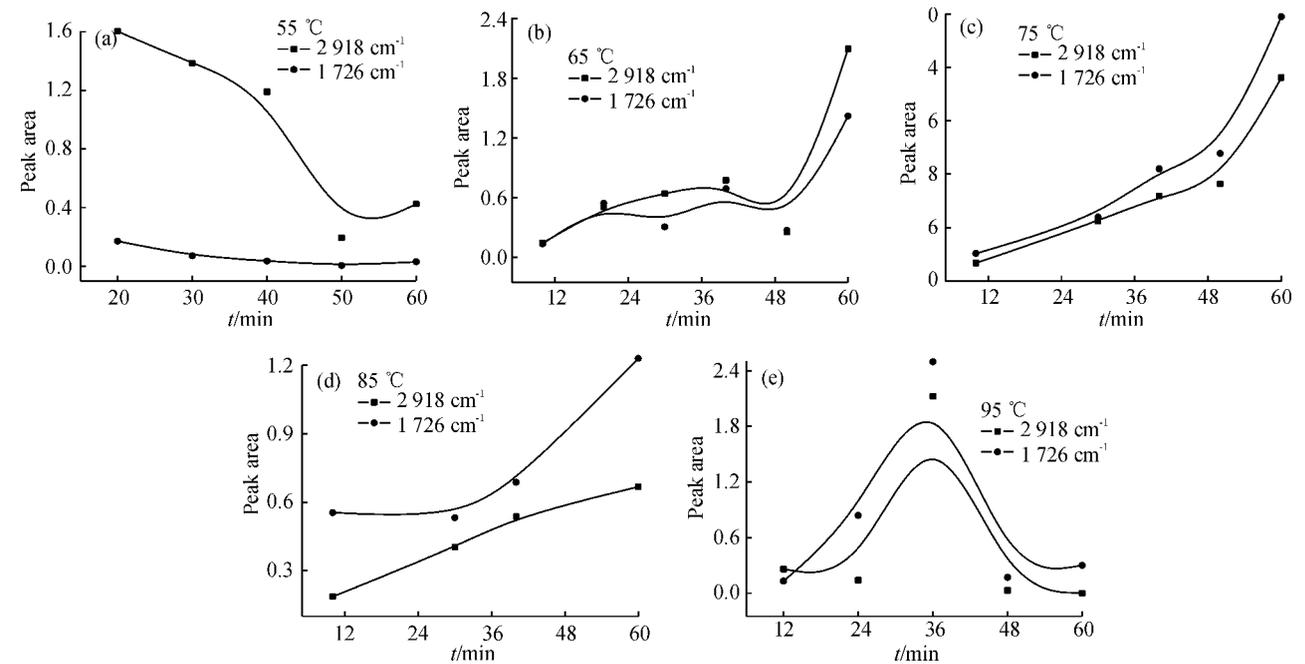


图2 TPU/POE(80/20)在2918 cm^{-1} 和1726 cm^{-1} 的峰面积与热老化时间图

Figure 2 The 2918 cm^{-1} and 1726 cm^{-1} peak areas & their aging times at different temperatures of the same sample TPU/POE(80/20)

2.3.2 定温条件下 TPU/POE/POE-g-MA 共混体系的 ATR-FTIR 光谱对热老化时间的依赖性

图3表明了 TPU/POE/POE-g-MA(80/20/3)在不同温度下不同波数处的峰面积对热老化时间的变化情况,从图3看出随着热老化时间的增加,2918 cm^{-1} 和1726 cm^{-1} 处的峰面积逐渐减小,可能是因为相容剂 POE-g-MA 的加入防止了粒子聚集过程的发生,也就是在一定程度上阻止了相分离,因此,即使在较高的温度下相容剂的加入也使相分离很难发生,使峰面积随热老化时间的增加而降低;另外也说明了相容剂 POE-g-MA 的加入使得不

相容 TPU/POE 体系的相态发生了变化, POE-g-MA 相当于一个桥的作用连接着不相容的 TPU 和 POE,并且是通过 TPU 的强烈的氢键作用而增容^[14-15],即相容剂 POE-g-MA 对于不相容 PU/POE 体系是一个很有效的相容剂.

2.4 相同热老化时间 TPU/POE 共混体系的 ATR-FTIR 光谱对热老化温度的依赖性

图4中的峰面积对温度的变化没有一个明显的规律,说明温度在一定的情况下对不相容体系的相分离的影响不占主要作用,具体的解释还有待进一步研究和探讨.

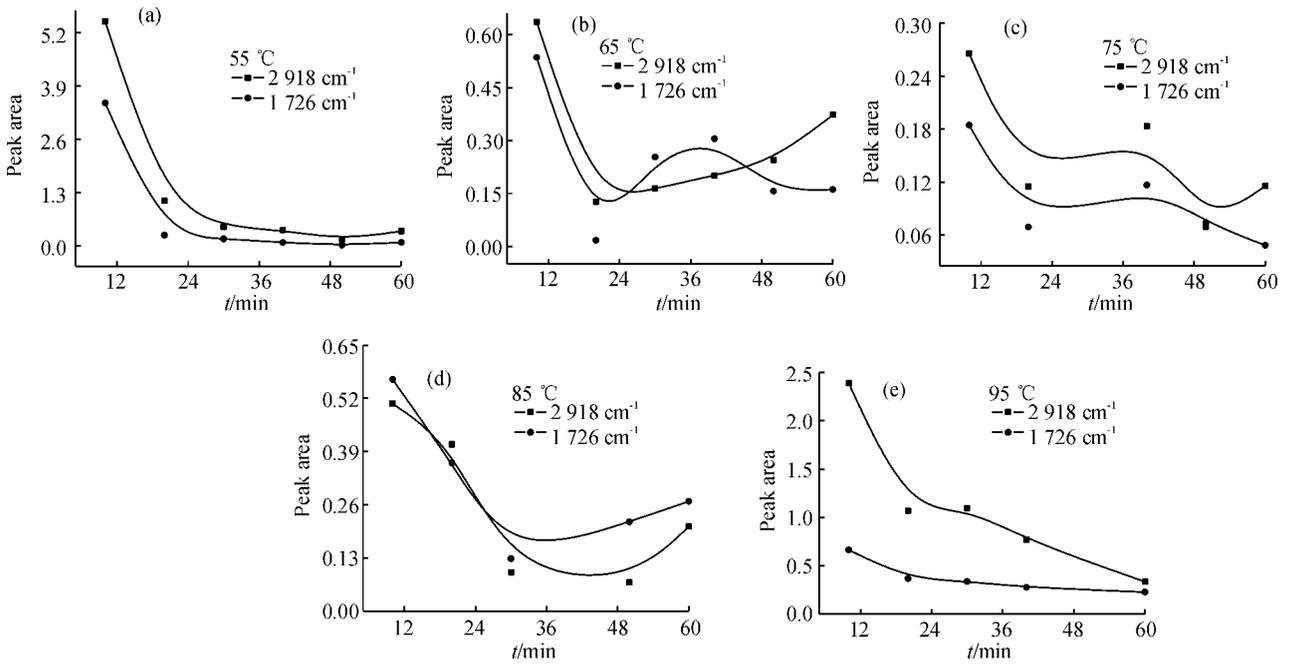


图 3 TPU /POE /POE - g - MA (80 /20 /3) 在 2 918 cm⁻¹ 和 1 726 cm⁻¹ 的峰面积与热老化时间图

Figure 3 The 2 918cm⁻¹ and 1 726cm⁻¹ peak areas & thermal aging times at different temperatures of the same sample TPU /POE /POE - g - MA (80 /20 /3)

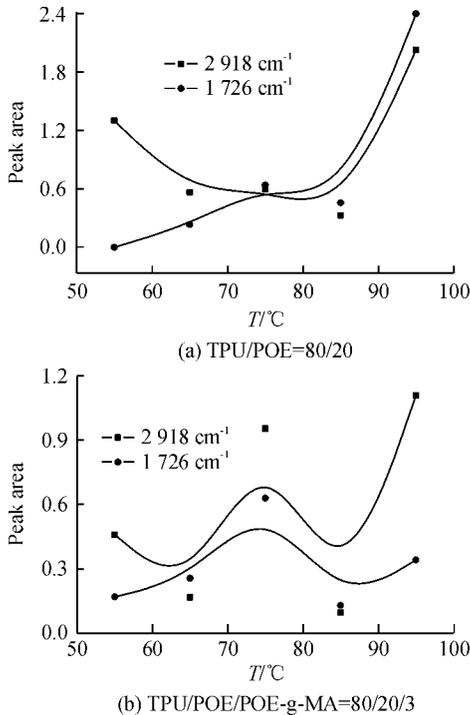


图 4 相同热老化时间 (30 min) 下共混体系在 2 918 cm⁻¹ 和 1 726 cm⁻¹ 的峰面积与热老化温度图

Figure 4 The 2 918cm⁻¹ and 1 726cm⁻¹ peak areas & temperatures in the same thermal aging time of the different samples

时间的增加 ATR- FTIR 特征峰面积也逐渐增加 (温度较低除外), 而温度较高时则会先增加后降低, 这与相分离发生过程中的影响因素 (占主导地位) 有关. 而 TPU /POE /POE - g - MA 体系, 由于相容剂的加入, ATR- FTIR 特征峰面积则随着热老化时间的增加而逐渐降低, 因为相容剂阻止了粒子聚集过程的发生, 因而阻止了相分离过程, 使特征峰面积随着热老化时间的增加而降低.

参考文献:

[1] PIELICHOWAKI K, LESZCZYNSKA A. TG - FTIR study of the thermal degradation of polyoxymethylene (POM) / thermoplastic polyurethane blend [J]. Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 78 631 - 637.

[2] 舒文艺, 秦怀德. 国外热塑性弹性体的进展 [J]. 化工新型材料, 1994 (3): 43 - 49.

SHU W enyi, Q IN Huaide. Developments of thermoplastic elastomers abroad [J]. New Chemical Materials, 1994 (3): 43 - 49.

[3] 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.

ZHAO Ruishi. The latest new trends of the thermoplastic polyurethane elastomer [J]. World Rubber Industry, 2004 31 (9): 40 - 46.

[4] 徐琳, 王乃岩, 霸书红, 等. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法的应用与进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004 24 (3): 317 - 319.

3 结论

对于不相容 TPU /POE 体系, 基本随着热老化

- XU Lin WANG Naiyan, BA Shuhong et al Application and progress of fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 2004, 24(3): 317- 319.
- [5] 刘敏娜, 王桂清, 卢其斌. 红外光谱技术的进展及其应用 [J]. 精细化工中间体, 2001, 31(6): 9- 13.
- LIU Minna WANG Guiqing LU Qibin. The application and technologies of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) [J]. Fine Chemical Intermediates 2001, 31 (6): 9- 13.
- [6] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及其应用: 上卷 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994 3- 5.
- [7] FRANCISM, M RABLELLA J R. Phase separation and the kinetics of phase coarsening in commercial impact polypropylene copolymers [J]. Journal of Polymer Science, 2009, 7: 1205- 1216.
- [8] 钱浩, 祝亚非, 许家瑞. 用衰减全反射傅里叶变换红外光谱定量测定 PEG / PE 共混物的表面组成 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003 23(14): 708- 713.
- QIAN Hao ZHU Yafei XU Jianni. Quantitative analysis of surface composition of PEG / PE blends using attenuated total reflectance FTIR Spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 2003 23(14): 708- 713.
- [9] 张美珍. 聚合物研究方法 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000 6- 10.
- [10] CHEN Jiaxing JOSEPH A, GARDELLA J R. Solvent effects on the surface composition of Poly(dimethylsiloxane) - co - polystyrene/polystyrene blends [J]. Macromolecules, 1998 26 9328- 9336.
- [11] 乔冬平. 浅谈傅立叶变换红外光谱技术与应用 [J]. 材料开发与应用, 1999, 14(1): 44- 46.
- QIAO Dongping. Talking about Fourier Transform Infrared Spectroscopy and application [J]. Development and Application of Materials 1999, 14(1): 44- 46.
- [12] 刘洪来, 胡英. 复杂材料的微相分离和结构演变 [J]. 化工学报, 2003, 54(4): 440- 447.
- LIU Honglai HU Ying. Microphase separation and structure evolution of complex materials [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering 2003, 54(4): 440 - 447.
- [13] 李兴林, 陈文杰, 江明. 反应诱导相分离制备新型温度敏感光学材料 [J]. 高分子学报, 1998(2): 244 - 247.
- LIXinglin CHEN Wenjie JIANG Ming. Novel polymer alloys with temperature - dependent optical properties prepared by polymerization - induced spinodal decomposition [J]. Acta Polymerica Sinica 1998(2): 244 - 247.
- [14] WANG Jiaoheng CHEN Xudong ZHANG Mingqiu et al. Polyurethane/polyolefin blend morphology, compatibilization and mechanical properties [J]. Polymer & Polymer Composites 2006 14 1- 7.
- [15] 李冲. 热塑性聚氨酯/聚乙烯-辛烯共聚物共混体系的制备及其性能研究 [D]. 南宁: 广西师范学院, 2007.
- LI Chong. Preparation and properties of thermoplastic polyurethane/ethylene - octylene copolymer blends [D]. NanNing Guangxi Normal University, 2007.

STUDIES ON TPU /POE' S PHASE SEPARATION BY ATR - FTIR

LI Chong^{*}, WEI Yongchun¹, LUO Weiang², ZHANG Fengju³, LIU Hongbo¹, LIAO Zhengfu⁴, CHEN Xudong⁵

(1 Chemical and Material College Zhuhai Campus of Beijing Institute of Technology, Zhuhai 519085 China

2 College of Materials Xiamen University Xiamen 361005, China 3 Dongguan Sunshine Resin Manufacture Dongguan 523299 China

4 Faculty of Materials and Energy Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090 China

5. School of Chemistry and Chemical Engineering Zhongshan University, Guangzhou 510275 China)

Abstract In this paper, the process of phase separation for a new thermoplastic polyurethane/poly(ethylene-octene) (TPU /POE) blending system was studied by Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy (ATR - FTIR). The results show that for the incompatible TPU /POE system, the area of characteristic peak on ATR - FTIR increased by the increase of heating treatment time (except at quite low temperatures), while it increased first and then decreased at higher temperatures. For a PU /POE /POE - g - MA system, the area decreased due to the addition of compatibilizers.

Key words Thermoplastic polyurethane/Poly(ethylene-octene) copolymer blend; Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy; phase separation; thermal aging

【责任编辑 成文】