

非异氰酸酯法合成脂肪族热塑性聚氨酯及其性能研究*

李陈郭 李素卿 赵京波** 张志远 张军营 杨万泰

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 化工资源有效利用国家重点实验室

材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 利用二氨酯二醇氨酯交换的非异氰酸酯法合成高分子量的脂肪族热塑性聚氨酯. 以己二氨酯二醇 (BHCH) 的自缩聚, 合成了 M_n 为 29200 的聚己二氨酯 (PBHCH), 其熔点为 154.31 °C, 拉伸强度为 28.41 MPa, 断裂伸长率为 3.91%; 利用己内酰胺与乙醇胺的共聚合成了同时带有端氨基及端羟基的尼龙-6 低聚物, 并与己内酯反应转化为端羟基尼龙-6 低聚体, 经与 BHCH 在 170 °C 常压反应 4 h 及 180 °C 减压反应 6.5 h, 获得了数种带有短尼龙-6 段的酰胺型聚氨酯 (s-PAUs), 红外、核磁、GPC、广角 X-射线衍射、DSC、TGA 和力学性能表征表明, 此类 s-PAUs 的 M_n 在 26000 以上、熔点在 123.85 ~ 170.89 °C 之间、拉伸强度达 28.53 MPa、断裂伸长率达 299.0%.

关键词 非异氰酸酯法, 热塑性聚(酰胺-氨酯), 二氨酯二醇, 缩聚, 氨酯交换反应

聚氨酯性能优良, 应用广泛, 目前主要通过异氰酸酯法制备. 异氰酸酯毒性高, 其原料气毒性更大, 致使其在生产和应用中存在较大隐患, 研究开发非氰酸酯法制备聚氨酯具有重要的理论和实际意义. 当前, 非异氰酸酯聚氨酯 (NIPU) 的研究主要集中在双环碳酸酯/二胺或多胺体系^[1-3], 如由生物基(环氧大豆油等)环碳酸酯^[4-7]、烯丙基缩水甘油醚均聚及共聚物环碳酸酯^[8]、端环碳酸酯聚醚^[9]、双酚 A 环氧树脂环碳酸酯^[10]、丙烯酸环碳酸甘油酯共聚物^[11]等与二元或多元胺形成的三维交联聚氨酯材料, 可用于涂料、胶黏剂、密封胶、泡沫塑料及整体地板等领域.

热塑性聚氨酯 (TPUs) 在聚氨酯材料中占据重要地位, 多为结晶聚合物, 力学性能好, 加工方便, 应用广, 但目前也是通过二异氰酸酯单体制备. 近年来, 有报道利用二氨酯的氨酯交换来合成 TPUs, 如 Tang 等^[12]利用二氨二甲酯与端氨基聚丙二醇的溶液缩聚, 合成了带有脲键的 TPUs, 其断裂伸长率达 500%, 拉伸强度为 11 MPa; Deepa 等^[13,14]研究了多种二氨二甲酯与乙二醇低聚体、脂环二醇等的熔融缩聚反应, 在 150 °C、高真空 (1.3 Pa) 下, 获得了 M_n 达 2×10^4 的无定型热塑性聚氨酯; Unverferth 等^[15]由蓖麻油经多步反应合

成了长链的二氨二甲酯, 再与长链二醇熔融缩聚, 获得了 M_n 达 2.46×10^4 热塑性聚氨酯. 王家喜等^[16]利用由己二胺合成的二氨二甲酯与聚乙二醇及混合聚醚二元醇熔融缩聚, 合成了 M_n 约为 3.5×10^4 的聚氨酯. Rokicki 等^[17]利用二氨酯二醇与己二醇、癸二醇在二甲苯中缩聚, 通过共沸脱乙二醇, 合成了 M_n 分别为 3500 和 1600 的聚二氨酯; Ochiai^[18]研究了己二氨酯二醇 (BHCH) 的熔融自缩聚反应, 发现在 180 °C 减压缩聚 12 h, 能够获得 M_n 达 2.1×10^4 聚二氨酯. 此外, Sharma 等^[19-21]利用己内酰胺与过量的氨基醇反应, 合成了系列 α -羟基- ω -氨基酰胺, 将其与碳酸乙烯酯或碳酸二苯酯反应后经熔融缩聚, 合成了酰胺型的聚氨酯, 其熔点在 139 ~ 189 °C 间, M_n 低于 1.15×10^4 .

目前已报道的采用氨酯交换反应合成的 TPUs, 有些为无定形或低熔点聚合物, 有些虽熔点较高但分子量较低 (低于 2.46×10^4), 拉伸强度低于 11 MPa, 性能差, 无法满足作为纤维、塑料或弹性体的使用要求. 本文首先研究了 BHCH 的熔融自缩聚, 合成了高分子量的聚己二氨酯 (PBHCH), 并进行了结构及性能表征, 发现 PBHCH 具有较高的熔点及良好的拉伸强度, 但性脆. 为此, 合成了一种同时带有端氨基及端羟基的

* 2014-03-14 收稿, 2014-04-09 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 21244006, 50873013) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zhaojb@mail.buct.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14072

尼龙-6 低聚物($\text{H}_2\text{N-PA-OH}$),经与己内酯反应转化为端羟基尼龙-6 低聚体(HO-PA-OH),再与 BHCH 共缩聚,合成了数种带有短尼龙-6 段的酰胺型聚氨酯(s-PAUs),并以红外、核磁、GPC、广角 X-射线衍射(WAXS)、DSC、TGA 和拉伸测试,对其结构及性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

己内酰胺(CLM),化学纯,北京西中化工厂,重结晶 2 次;乙醇胺(EA),化学纯,北京星光化学试剂公司,减压重蒸;己内酯(CL),由 Alfa Aesar 公司购买;氯化亚锡,分析纯,北京双环化学试剂厂;亚磷酸,分析纯,德国进口分装;其他溶剂及试剂均为分析纯级别. BHCH 由己二胺与碳酸乙烯酯按照文献[17]的方法合成。

1.2 PBHCH 的合成

在 100 mL 三口瓶中,加入 6.44 g BHCH 及 SnCl_2 (0.2 wt%),氮气保护,机械搅拌,于 170 °C 常压反应 4 h 后,继续在 180 °C、399 Pa 的减压状态下反应 5 h,得到黏稠的 PBHCH。

1.3 $\text{H}_2\text{N-PA-OH}$ 的合成

在 250 mL 三口瓶中,加入 27.63 g (0.24 mol) CLM、22.37 g (0.36 mol) EA、4.4 mL 去离子水及 0.10 g (0.2 wt%) H_3PO_3 ,机械搅拌,通氮气保护,在常压于 150 °C 回流反应 7 h. 之后改为蒸馏装置,蒸出体系中水,并在 2 h 内逐渐升温到 200 °C,常压反应 4.5 h,然后用循环水泵逐步减压至 3990 Pa,反应 2 h,得到 $\text{H}_2\text{N-PA-OH}$,其酸值为 7.46 mgKOH/g,羟值为 313.15 mgKOH/g。

1.4 s-PAUs 的合成

在 100 mL 三口瓶中,加入 0.89 g (2.55×10^{-3} mol) $\text{H}_2\text{N-PA-OH}$ 、0.32 g (2.81×10^{-3} mol) CL 及 SnCl_2 (0.2 wt%),氮气保护,机械搅拌,于 170 °C 常压反应 7 h 后,减压至 3990 Pa 反应 0.5 h,得到 HO-PA-OH. 向其中加入 6.70 g (0.023 mol) BHCH,于 170 °C 常压反应 4 h 并在 180 °C 于 399 Pa 减压反应 6.5 h,得到 s-PAU-2,按照 $\text{H}_2\text{N-PA-OH}$:CL: BHCH 摩尔比为 1:1.1:1.9 的而合成。

类似地,以 $\text{H}_2\text{N-PA-OH}$:CL: BHCH 为 2:2.2:8.3:3.3:7 及 1:1.1:1 的摩尔比,按照相同的反应条件,合成了 s-PAU-3、s-PAU-4 及 s-PAU-5 3 种 s-PAUs。

1.5 分析测试方法

尼龙-6 低聚物的酸值采用非水滴定方法测定,以 DMF 溶解低聚物,用 0.05 mol/L 的 NaOH 乙醇溶液滴定;低聚物的羟值通过苯酚-吡啶法测定^[22,23]. 聚合物的特性黏数通过一点法测定,以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,测定温度为 (30 ± 0.1) °C. 聚合物的 M_n 、 M_w 及分布指数采用装有 PLgel 5 μm 100 nm 柱的 Waters Agilent-2600 凝胶渗透色谱仪测定,以二甲基甲酰胺(DMF)为流动相,流速为 1 mL/min,测定温度为 25 °C。

聚合物经过溶解沉淀纯化后测定红外及核磁谱图. FTIR 光谱以 KBr 压片法,采用美国 Nicolet 公司的 60SXB 光谱仪(205 型)测定; $^1\text{H-NMR}$ 光谱采用 Bruker 公司的 400 AVANCE 核磁共振波谱仪测定,以四甲基硅烷(TMS)为标准物,以 $\text{DMSO-}d_6$ 为溶剂. 聚合物的 WAXS 曲线采用 Rigaku D/Max 2500 VB2 +/PC 型 X-射线衍射仪测定, $\text{CuK}\alpha$ 为光源,管电压 40 kV,管电流为 200 mA, 2θ 扫描角为 $5^\circ \sim 50^\circ$. 聚合物的 DSC 曲线采用美国 TA 公司的 DSC Q200 示差扫描量热仪测定,在 N_2 氛中以 60 K/min 从室温升温到 230 °C 以消除热历史,之后以 40 K/min 降温到 -90 °C,再以 10 K/min 从 -90 °C 升温到 230 °C 获得二次升温曲线. 聚合物的 TGA 曲线采用美国 TA 公司的 TGA Q50 热失重分析仪测定,在 N_2 氛中以 10 K/min 从室温升温到 500 °C。

聚合物以天津市科器高新技术公司的 769YP-24B 粉末压片机,在高于熔点 20 °C 及 15 MPa 的压力下,压制成 50 mm $\times$ 50 mm $\times$ 1 mm 的聚合物膜,并裁制成 50 mm $\times$ 4 mm $\times$ 1 mm 的哑铃型样条,于 LLOYD LR30K 型拉力测试机上,以 10 mm/min 的速度在 25 °C 测定应力-应变曲线。

2 结果与讨论

2.1 PBHCH 的合成

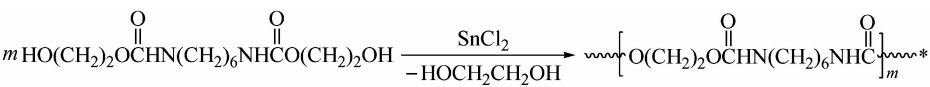
将 BHCH 在 170 °C 常压反应 4 h,再在 180 °C、399 Pa 的减压状态下继续进行熔融自缩聚 5 h,能够获得高分子量的 PBHCH,它可溶解于 DMF 及 DMSO 中. BHCH 的自缩聚反应如示意图 1 所示。

由此获得 PBHCH 的 M_n 为 29200, M_w 为 39700,特性黏数为 0.41 dL/g,其结构经核磁表征(图 1),结构中带有己二氨酯(I)、端羟基及脲键结构(II). 脲键结构(II)由端氨酯结构的回咬

而形成(示意图 2).

PBHCH 的二次升温 DSC 谱如图 2 所示,其中 PBHCH 的熔点为 154.31 ℃, T_g 为 29.65 ℃. 图 3 为 PBHCH 的应力-应变曲线,其拉伸强度为

28.41 MPa, 断裂伸长率为 3.91%. PBHCH 具有较高的熔点和良好的拉伸强度,但较脆. 应进行适当的改性,来提高其柔韧性.



Scheme 1 Synthesis reaction of PBHCH

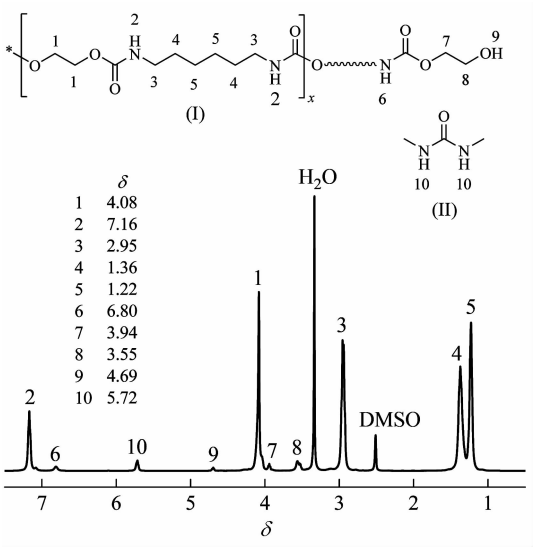
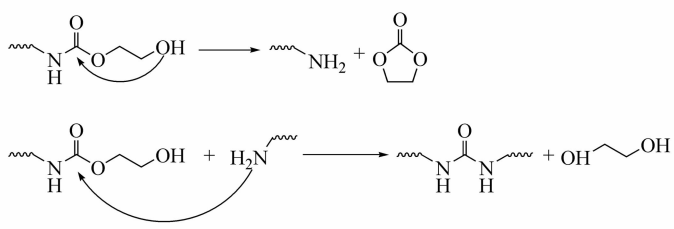


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PBHCH



Scheme 2 Formation of urea units (II) in polycondensation of BHCH

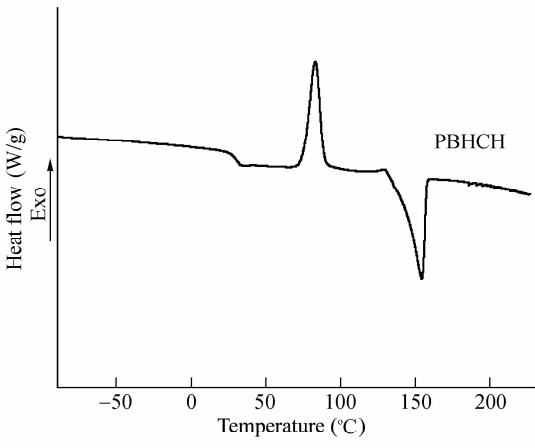


Fig. 2 The second heating DSC scan of PBHCH

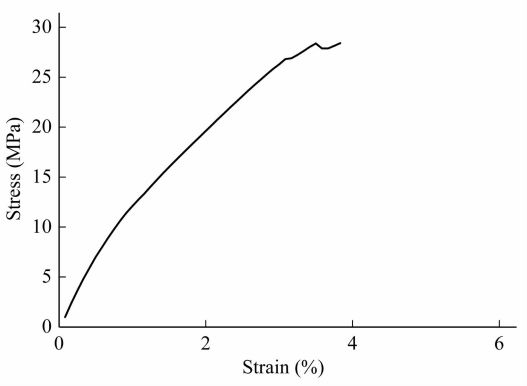
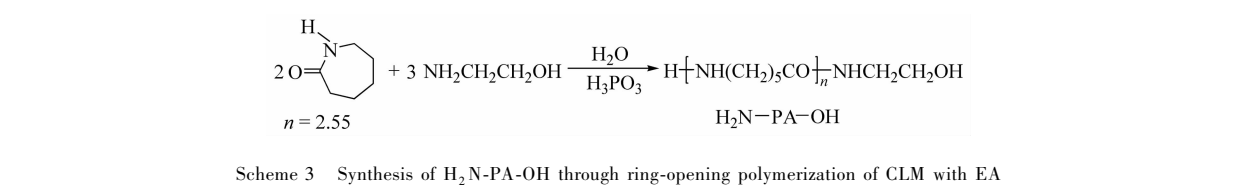


Fig. 3 Stress-strain curve of PBHCH

2.2 s-PAUs 的合成与性能

鉴于 PBHCH 拉伸强度较高但性脆,引入短尼龙-6 段,或许可改善其韧性. 为此,首先利用己内酰胺与乙醇胺按照 2:3 的摩尔比进行开环聚合,按照文献类似的方法^[24],合成了一种同时带

有端氨基和端羟基的尼龙-6 低聚体,其酸值和羟值分别为 7.46 和 313.15 mgKOH/g. 按照酸值和羟值计算,此 H₂N-PA-OH 的聚合度(*n*)为 2.55. 其合成反应如示意图 3 所示.



将 H₂N-PA-OH 与 BHCH 进行直接熔融共缩聚,发现即使在 170 ℃ 缩聚,也会迅速转化为熔点 在 220 ℃ 以上的固体(表 1 中 s-PAU-1);它在此温度会发生热分解;也不能溶于 DMF 和 DMSO 等

溶剂,限制了其应用. 为此,利用 H₂N-PA-OH 与己内酯反应,将其转化为 HO-PA-OH,并进一步与 BHCH 缩聚,获得了带有短尼龙-6 段的酰胺型聚氨酯,其合成反应如示意图 4 所示.

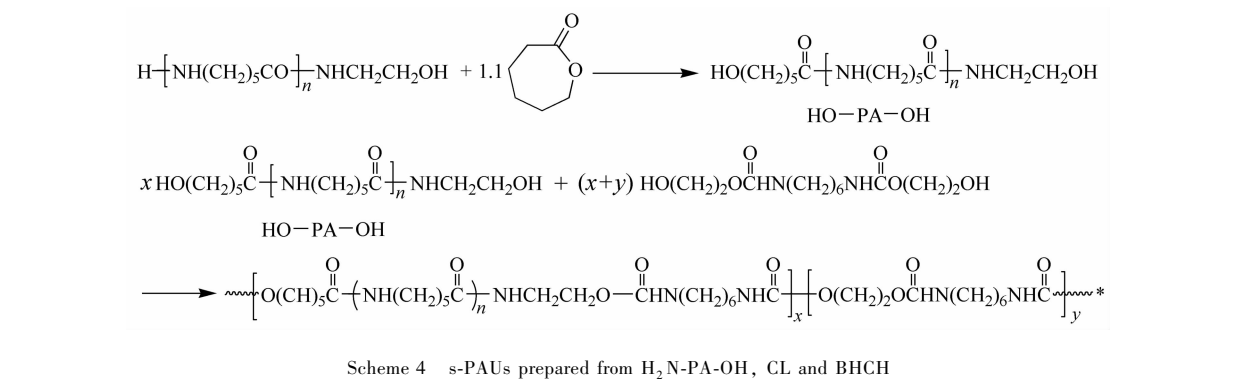


表 1 列出了 s-PAUs 的合成情况. 由此获得的 s-PAUs 特性黏数在 0.21 至 0.37 dL/g 之间,*M_n*

在 26000 至 42300 之间,*M_w* 在 33900 至 72800 之间,由此获得了高分子量的 s-PAUs.

TPU	H ₂ N-PA-OH: CL ^a : BHCH (molar ratio)	Reaction temperature (time)		GPC ^b		
		1.01 × 10 ⁵ Pa	399 Pa	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
PBHCH	0:0:1	170 ℃ (4 h)	180 ℃ (5 h)	29200	39700	1.36
s-PAU-1	1:0:9	170 ℃ (1.3 h)	180 ℃ (2.7 h)	—	—	—
s-PAU-2	1:1.1:9	170 ℃ (4 h)	180 ℃ (6.5 h)	38600	61300	1.59
s-PAU-3	2:2.2:8	170 ℃ (4 h)	180 ℃ (6.5 h)	42300	72800	1.72
s-PAU-4	3:3.3:7	170 ℃ (4 h)	180 ℃ (6.5 h)	26700	34700	1.30
s-PAU-5	1:1.1:1	170 ℃ (4 h)	180 ℃ (6.5 h)	26000	33900	1.30

^a Reaction conditions for HO-PA-OH: reaction temperature, 170 ℃; reaction time, 1.01 × 10⁵ Pa, 7 h; 3990 Pa, 0.5 h; ^b GPC data detected in DMF; ^c [η] was detected in DMSO.

图 4 为 s-PAU-5 的红外谱图,其中位于 3303.28 cm⁻¹处的峰对应于 N—H 或端 H—O 的伸缩振动峰. N—H 键来源于短尼龙-6 段、脲键、以及 BHCH 自缩聚和与 HO-PA-OH 共缩聚形成的己二氨酯(Ⅰ)结构. 1715.04 cm⁻¹处特征峰对应于己二氨酯(Ⅰ)结构中酯键 C=O 的伸缩振动,1642.71 cm⁻¹对应于酰胺键 C=O 的伸缩振

动,1546.27 cm⁻¹对应于 N—H 键的弯曲振动. 图 5 为 s-PAU-5 的核磁谱图. 其中除了 BHCH 自聚形成的己二氨酯(Ⅰ)及回咬形成的脲键(Ⅱ)外,还有 BHCH 与 HO-PA-OH 共聚形成的短酰胺-氨酯结构(Ⅲ);同时还发现, NH₂-PA-OH 在与过量 CL 的反应中,还会形成少量的聚己内酯(PCL)段,结合到 HO-PA-OH 上并被最终带入到 s-PAUs

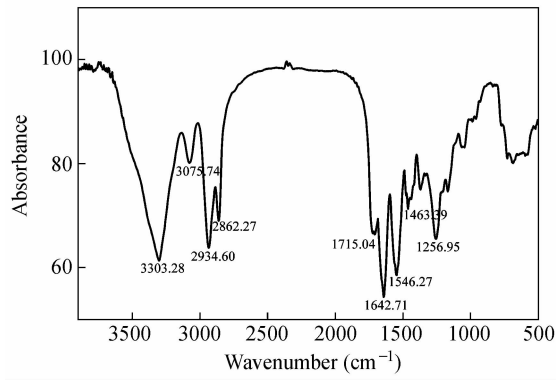


Fig. 4 FTIR spectrum of s-PAU-5

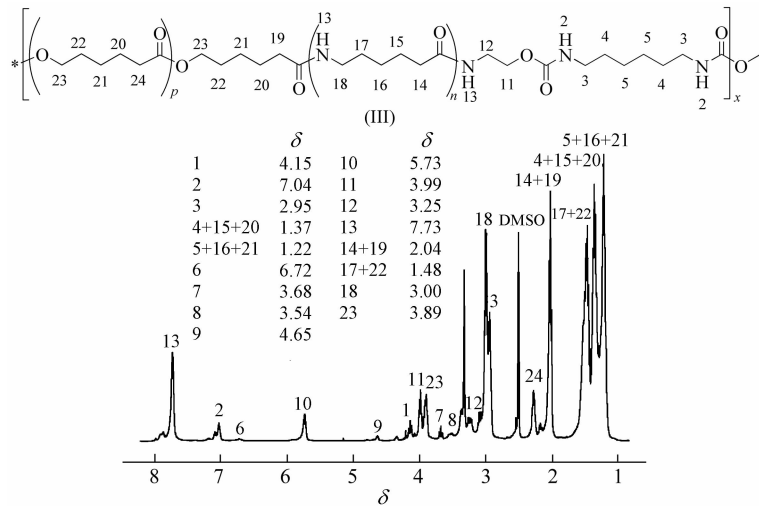


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of s-PAU-5

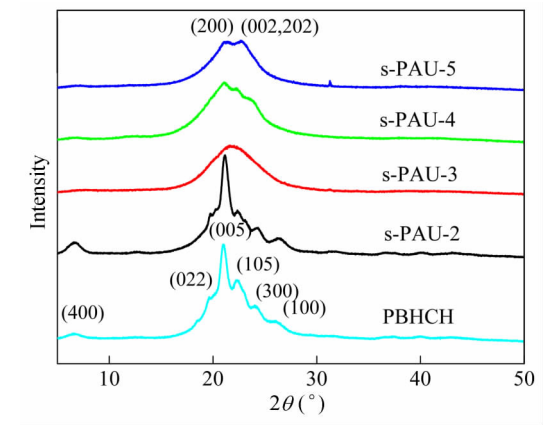


Fig. 6 WAXS diagrams of PBHCH and s-PAUs

着 $\text{H}_2\text{N-PA-OH:CL: BHCH}$ 的摩尔比变为3:3.3:7和1:1.1:1,所得 s-PAU-4 和 s-PAU-5 倾向于按照尼龙-6 的方式[2θ 分别为 20.33 (200) 和 23.14 (002, 202)]结晶^[25,26];随着短尼龙-6 段含量增加,结晶性增强.

图 7 为 s-PAUs 的二次升温 DSC 谱图,表 2

结构当中.

图 6 为 s-PAUs 的广角 X-射线衍射谱图.从中可见,PBHCH 在 2θ 分别为 6.69 (400)、19.74 (022)、21.00 (005)、22.33 (105)、24.10 (300) 及 26.09 (100) 处有衍射峰. s-PAU-2 是按照 $\text{H}_2\text{N-PA-OH:CL: BHCH}$ 摩尔比为1:1.1:9合成的,其结构中带有较长的 BHCH 均聚物段,因此其结晶行为与 PBHCH 相似. s-PAU-3 是按照 $\text{H}_2\text{N-PA-OH:CL: BHCH}$ 摩尔比为2:2.2:8合成的,由于 BHCH 均聚物段缩短,且被更多的短尼龙-6 段打断,使得 s-PAU-3 变为无定型共聚物.随

列出了它们的 T_g 、结晶温度(T_c)及熔点情况.比较发现,s-PAU-2 的熔点为 152.63 ℃,虽然略低于 PBHCH,但其结晶性优于后者,这可能是由于引入的短尼龙-6 段起到晶种的作用所致.在短尼龙-6 段仍不是主要成分的情况下,随着其引入量的增多,s-PAU-3、s-PAU-4 的规整性下降,其中的 PBHCH 段变短,使得 s-PAU-3、s-PAU-4 熔点不明显,结晶性下降;而当短尼龙-6段直接由己二氨

Table 2 The second heating DSC data of PBHCH and s-PAUs ^a					
TPU	T_g (℃)	T_c (℃)	ΔH_c (J·g ⁻¹)	T_m (℃)	ΔH_m (J·g ⁻¹)
PBHCH	29.65	82.78	24.94	154.31	33.45
s-PAU-2	25.23	82.57	37.53	152.63	50.13
s-PAU-3	24.45	111.80	1.28	123.85	—
s-PAU-4	12.94	74.48	14.26	129.16	—
s-PAU-5	15.26	—	—	170.89	41.77

^aHeating rate:10 K/min, N₂

Table 3 TGA and tensile testing data of PBHCH and s-PAUs ^a					
TPU	T_i (°C)	T_{50} (°C)	End mass loss (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PBHCH	276.98	368.54	96.72	28.41	3.91
s-PAU-2	267.86	354.73	97.01	28.53	168.27
s-PAU-3	270.95	351.64	97.70	24.94	299.00
s-PAU-4	269.92	372.27	96.94	21.31	96.60
s-PAU-5	292.21	426.93	98.15	16.04	4.57

^aHeating rate: 10 K/min, under N₂

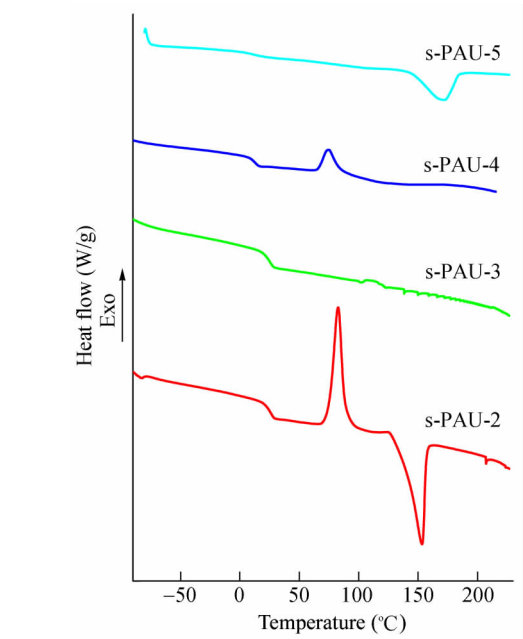


Fig. 7 The second heating DSC scans of s-PAUs
Heating rate = 10 K/min, N₂

酯结构连接起来形成 s-PAU-5 时,其结晶性又变得很好,熔点达 170.89 °C,这主要是因为其结构中含有大量易结晶的短尼龙-6 段所致。

图 8 为 PBHCH 及 s-PAUs 的热失重曲线,其起始分解温度 (T_i)、50% 失重温度 (T_{50}) 以及 500 °C 失重情况列于表 3。比较发现,s-PAUs 与 PBHCH 具有相近的热分解温度和热稳定性,其 T_i 在 267.86 至 306.81 °C 之间。由于其熔点都在 123.85 ~ 170.89 °C 之间,它们均具有足够的热稳定性,适合热成型加工方式,可用作热塑性的聚氨酯使用。

图 9 为 s-PAUs 的应力-应变曲线,表 3 列出了它们的拉伸强度及断裂伸长率情况。比较发现,s-PAU-2 具有与 PBHCH 相近的拉伸强度,为 28.53 MPa,但其断裂伸长率大大增加,达到了 168.27%,为强度高且柔韧的聚合物材料,这可能是由于引入短尼龙-6 段改变了其结晶性的结果。s-PAU-3 及 s-PAU-4 虽然仍具有较高的断裂伸长

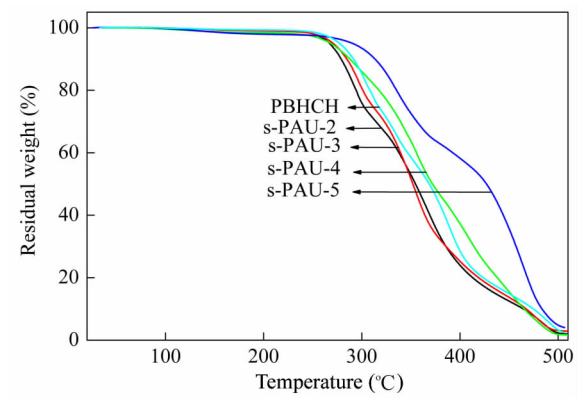


Fig. 8 TGA curves of PBHCH and s-PAUs
Heating rate: 10 K/min; Atmosphere: N₂

率,但由于其结晶性变差,使其拉伸性能下降;而 s-PAU-5 由于其中的短尼龙-6 段直接由己二氨酯结构相连,而短尼龙-6 段结晶性太好,聚合物缺乏必要的柔性结构,使得其韧性下降,拉伸强度变差。柔性结构的存在,对聚合物的力学性能有很大的影响,缺乏柔性结构的聚合物即使结晶性很好,但结晶会引起分子链在排列时产生内应力,使材料的韧性、强度变差^[24,27]。

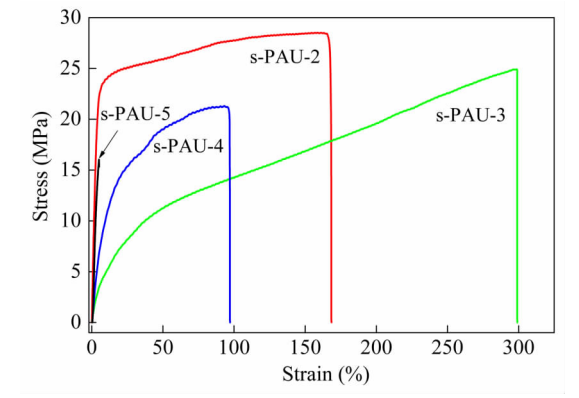


Fig. 9 Stress-strain curves of s-PAUs

3 结论

利用 BHCH 的熔融自缩聚,在 170 °C 常压反应 4 h 并在 180 °C、399 Pa 减压反应 5 h,获得了

M_n 为 29200 的 PBHCH,其熔点为 154.31 ℃,拉伸强度为 28.41 MPa,断裂伸长率为 3.91%,强度好但较脆.利用己内酰胺与乙醇胺按照 2:3 的摩尔比聚合,可得到聚合度为 2.55 的 $H_2N-PA-OH$,经与 CL 反应,可转换为 $HO-PA-OH$,进一步与 BHCH 进行共缩聚,能够获得高分子量的 s-

PAUs,其 M_n 在 26000 以上、熔点在 123.85 ~ 170.89 ℃ 之间,拉伸强度达 28.53 MPa、断裂伸长率达 299.0%.由此获得了具有较高熔点和良好力学性能的非异氰酸酯 TPUs,有望作为塑料或纤维等使用.

REFERENCES

- 1 Delebecq E, Pascault J P, Boutevin B, Ganachaud F. Chem Rev, 2013, 113: 80 ~ 118
- 2 Guan J, Song Y H, Lin Y, Yin X Z, Zuo M, Zhao Y H, Tao X L, Zheng Q. Ind Eng Chem Res, 2011, 50: 6517 ~ 6527
- 3 Chen Jian Rong(陈健荣), Wang Xiao Mei(王小妹). Chin Print Pack Stud(中国印刷与包装研究), 2010, (2): 6 ~ 13
- 4 Tamami B, Sohn S, Wilkes G L. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 88 ~ 91
- 5 Li Zhenrong(李振荣), Zhao Yuhua(赵雨花) Kang Maoqing(亢茂青), Wang Junwei(王军威), Li Qifeng(李其峰), Wang Xinkui(王心葵), Xiang Hongwei(相宏伟). New Chem Mater(化工新型材料), 2008, (6): 37, 38, 63
- 6 Besse V, Auvergne R, Carlotti S, Boutevin G, Otazaghine B, Caillol S, Pascault J P, Boutevin B. React Funct Polym, 2013, 73(3): 588 ~ 594
- 7 Moritz B, Alexandro B, Rolf M. Green Chem, 2012, 14(5): 1447 ~ 1454
- 8 Brocas A L, Cendejas G, Deffieux A, Carlotti S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2011, 49: 2677 ~ 2684
- 9 Diakoumakos C D, Kotzev D L. Macromol Symp, 2004, 216: 37 ~ 46
- 10 Ochiai B, Inoue S, Endo T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 6613 ~ 6618
- 11 Huang Yu(黄禹), Liu Xiaoguo(刘晓国). Paint Coat Ind(涂料工业), 2011, 41(3): 35 ~ 37
- 12 Tang D L, Mulder D, Noordover B A J, Koning C E. Macromol Rapid Commun, 2011, 32: 1379 ~ 1385
- 13 Deepa P, Jayakannan M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 2445 ~ 2458
- 14 Deepa P, Jayakannan M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45: 2351 ~ 2366
- 15 Unverferth M, Kreye O, Prohammer A, Meier M A R. Macromol Rapid Commun, 2013, 34: 1569 ~ 1574
- 16 Wang Xiaomei(王小梅), Xun Hongdi(荀红娣), Wang Jiayi(王家喜), Zhang Liucheng(张留成). Chin Plast(中国塑料), 2009, 23(7): 39 ~ 43
- 17 Rokicki G, Piotrowska A. Polymer, 2002, 43: 2927 ~ 2935
- 18 Ochiai B, Utsuno T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2013, 51: 525 ~ 533
- 19 Sharma B, Ubaghs L, Keul H, Höcker H, Loontjens T, van Benthem R. Polymer, 2004, 45: 5427 ~ 5440
- 20 Sharma B, Ubaghs L, Keul H, Höcker H, Loontjens T, van Benthem R. Macromol Chem Phys, 2004, 205: 1536 ~ 1546
- 21 Sharma B, Ubaghs L, Keul H, Höcker H, Loontjens T, van Benthem R. Polymer, 2005, 46: 1775 ~ 1783
- 22 Huang C Q, Luo S Y, Xu S Y, Zhao J B, Jiang S L, Yang W T. J Appl Polym Sci, 2010, 115: 1555 ~ 1565
- 23 Sun H Y, Yin T, Zhao J B, Zhang Z Y, Yang W T. Chinese J Polym Sci, 2013, 31: 452 ~ 461
- 24 Liu Shiyue(刘诗乐), Li Chenguo(李陈郭), Zhao Jingbo(赵京波), Jiang Shengling(江盛玲), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (1): 33 ~ 40
- 25 Kim G M, Michler G H, Ania F, Calleja F J B. Polymer, 2007, 48: 4814 ~ 4823
- 26 Katoh Y, Okamoto M. Polymer, 2009, 50: 4718 ~ 4726
- 27 Liu S Y, Li C G, Zhao J B, Jiang S L, Yang W T. Polymer, 2011, 52: 6046 ~ 6055

Studies on the Synthesis and Properties of Aliphatic Thermoplastic Polyurethanes *via* Non-isocyanate Route

Chen-guo Li, Su-qing Li, Jing-bo Zhao*, Zhi-yuan Zhang, Jun-ying Zhang, Wan-tai Yang

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers(Beijing University of Chemical Technology),

Ministry of Education; State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering,

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A non-isocyanate route to synthesize high molecular weight aliphatic thermoplastic polyurethanes through transurethane polymerization from a diurethanediol was provided. A homopolymer of 1,6-bis(hydroxyethyloxy carbonyl amino) hexane (BHCH), *i. e.* PBHCH, was synthesized *via* melt polycondensation of BHCH. The PBHCH had M_n of 29200, M_w of 39700, tensile strength of 28.41 MPa and elongation at break of 3.91%. Meanwhile, a nylon-6 oligomer having H_2N- and $HO-$ terminal groups ($H_2N-PA-OH$) was prepared *via* ring-opening polymerization from caprolactam with ethanolamine, and was transformed into $HO-$ terminated nylon-6 oligomer ($HO-PA-OH$) through reaction with excessive caprolactone. Co-polycondensation of BHCH with $HO-PA-OH$ was carried out at 170 °C under normal pressure for 4 h and at 180 °C under reduced pressure of 399 Pa for 6.5 h. Several aliphatic thermoplastic poly(amide-urethane)s having short nylon-6 segments (s-PAUs) were prepared. They were characterized by viscometry, gel permeation chromatography, FTIR, ^1H -NMR, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, wide angle X-ray scattering and tensile test. The s-PAUs had M_n above 26000, M_w above 33900, T_m between 123.85 and 170.89 °C, and initial decomposition temperature over 267.86 °C. Their tensile strength reached 28.53 MPa with elongation at break up to 299.0%. These s-PAUs were constituted with short nylon-6 segments and PBHCH sequences or merely dicarbamate units. The s-PAUs were crystallizable thermoplastic polyurethanes. Introducing about 10 mol% short nylon-6 segments having polymerization degree of 2.55 increased the crystallinity of the PBHCH sequences, and improved the toughness of the s-PAUs obviously.

Keywords Non-isocyanate route, Thermoplastic poly(amide-urethane)s, Diurethanediol, Polycondensation, Transurethanization

* Corresponding author; Jing-bo Zhao, E-mail: zhaojb@mail.buct.edu.cn