

聚酯型聚氨酯薄膜的制备及性能研究

张凌昊, 江贵长, 张德浩, 李菲, 赵忆鑫

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 目的 以 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、聚己二酸-1,4-丁二醇酯 (PBA)、二甘醇 (DEG) 为原料制备聚酯型聚氨酯 (PU) 薄膜, 并研究异氰酸根与氢氧根的比值 (R 值) 对薄膜性能的影响。方法 采用预聚物法制备 PU, 反应所需要原材料的质量通过不同 R 值来确定。将制得的 PU 产物加入 DMF 进行溶解, 然后使用流延方法获得薄膜, 随后使用红外光谱进行表征; 对薄膜的力学性能、透气性能、热力学性能、透光性以及亲疏水性进行检测。结果 这种薄膜具有良好的力学性能。随 R 值的增大, 断裂伸长率呈下降趋势, 拉伸强度先增大后降低; 透光性和阻隔性随 R 值增大而降低; 疏水性随 R 值增大而增大。结论 证明了用 HDI 和 PBA 合成 PU 的可行性, 且 R 值的变化对 PU 薄膜性能有很大影响。

关键词: 聚氨酯; 聚酯多元醇; 二甘醇; 性能; 薄膜

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)19-0158-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.19.023

Preparation and Properties of Polyester Polyurethane Films

ZHANG Ling-hao, JIANG Gui-chang, ZHANG De-hao, LI Fei, ZHAO Yi-xin

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the polyester type polyurethane (PU) films with 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), polyhexanedioic acid-1,4-butanediol ester (PBA) and diethylene glycol (DEG) as raw materials, and study the influence of ratio (R value) of isocyanate to hydroxy radical on the properties of films. PU was synthesized by prepolymer method. The quality of raw materials required for the reaction was determined by different R values. The films were obtained through solution casting by dissolving the PU in DMF, and then characterized by infrared spectroscopy. The mechanical properties, oxygen permeability, thermodynamic properties, light transmittance and hydrophobicity of films were tested. The films had good mechanical properties. The elongation at break decreased with the increased of R value, while the tensile strength increased first and then decreased. The light transmittance and barrier property decreased with the increased of R value. The hydrophobicity increased with the increased of R value. The feasibility of synthesizing PU with HDI and PBA is proved, and the change of R values has a great influence on the properties of PU films.

KEY WORDS: polyurethane; polyester polyol; diethylene glycol; properties; film

目前, 聚氨酯 (PU) 广泛应用于合成化学和高分子材料领域^[1]。PU 薄膜由于具有良好的抗冲击性、耐化学性、耐热性、机械强度、生物相容性、加工性以及

美观的外观特性, 在许多场合得到了广泛的应用^[2-3]。大多数 PU 是多嵌段共聚物, 通常由硬、软两段组成, 通常聚酯、聚醚或聚碳酸酯多元醇构成软段, 而二异氰

收稿日期: 2019-04-16

基金项目: 天津市大学生创新创业训练计划 (201910057262); 天津科技大学大学生实验室创新基金 (1906A201)

作者简介: 张凌昊 (1995—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料。

通信作者: 江贵长 (1967—), 男, 博士后, 天津科技大学教授、硕导, 主要研究方向为包装材料。

酸酯与低分子量二醇或二胺扩链剂反应生成硬段^[4-5]。

HDI 是脂肪族线性二异氰酸酯,其结构比芳香族二异氰酸酯规整,硬段容易聚集,氢键化作用程度高,其 PU 制品具有良好的抗氧化稳定性、柔韧性,且因为结构中不含苯环,因此制品不会发黄^[6-10]。PBA 是聚酯多元醇,结晶度好,酯基和氨基甲酸酯基之间易形成氢键,使聚酯型 PU 强度和硬度提高^[6,11]。DEG 是直链扩链剂,制品具有良好的规整度、结晶性以及力学性能;且醇类扩链剂的相对活性较低,反应过程容易控制^[12-13]。方增滨^[6]采用 IPDI/HDI, PBA, BDO 为原料制备了高强度 PU 热熔胶;王文君等^[8]采用 PBA 和 5 种不同异氰酸酯合成了 PU 弹性体,以 HDI 为原料的弹性体力学性能最高。聚酯型的 PU 薄膜目前已应用于医药材料、弹性材料等诸多领域。

文中采用预聚物法制备 PU,将 HDI 和 PBA 先反应成低分子量的预聚物,然后添加 DEG 与预聚物进行扩链反应。目前鲜有文献报道过 R 值(异氰酸根与氢氧根的比值)对聚酯型 PU 薄膜物性的影响,此研究可填补空缺。

1 实验

1.1 材料

材料主要有 1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBA, M_n 分子量为 2000)、二甘醇(DEG)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂基二丁基锡(DBTDL)。

1.2 仪器

仪器主要有磁力搅拌机,北京中兴伟业仪器有限公司,型号为 H285-2;电动搅拌器,天津市华兴科学仪器,型号为 CD8401-ZH;电子万能测试机,美

国 Instron 公司,型号为 3369;傅里叶红外光谱仪,布鲁克仪器公司,型号为 VECTOR 22;热重分析仪,美国 TA 公司,型号为 Q500;透气试验仪,德国 Brugger 公司,型号为 GDP-C;紫外可见光谱测试仪,日本津岛公司,型号为 UV-2700;水接触角测试仪,德国 KRUSS 公司,型号为 DSA30。

1.3 PU 薄膜的制备

将原料 PBA, DEG 在 80 °C 中干燥 12 h 进行除水处理,采用分别连接机械搅拌器、冷凝器、氮气进出口的 250 mL 圆底三颈烧瓶作为聚合反应容器。在 80 °C 恒温油浴与氮气气氛下进行反应。当温度升高到 60 °C 时,向烧瓶中加入熔化好的 PBA,并在温度达到 80 °C 时加入 HDI,在反应过程中加入少量催化剂 DBTDL,反应持续 2 h 后加入 DEG 进行扩链反应,保持反应状态进行预聚反应 5 h。将得到的 PU 产物倒入烧杯中,放入 DMF 溶液进行搅拌溶解(每 50 mL 的 DMF 溶解 4 g PU 产物),随后将溶解好的产物倒入聚四氟乙烯板,放进烘箱中在 60 °C 下进行烘干后得到薄膜。其中原料的配比见表 1。

表 1 原料配比
Tab.1 Material ratio

样品 编号	$n_{\text{NCO}}/$ n_{OH}	HDI, PBA, DEG 的 摩尔比	扩链剂 质量 分数/%	硬段 质量 分数/%
PU1	1.4	1.4 : 0.5656 : 0.4171	3	19.8
PU2	1.6	1.6 : 0.5791 : 0.4148	3	21.3
PU3	1.8	1.8 : 0.5757 : 0.3934	3	23.2
PU4	2.0	2.0 : 0.5724 : 0.4276	3	25.1
PU5	2.2	2.2 : 0.5741 : 0.4333	3	26.7

HDI 与 PBA 反应的分子式见图 1。

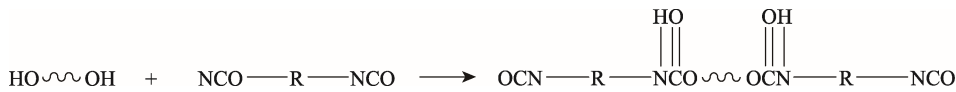


图 1 HDI 与 PBA 反应的分子式
Fig.1 Molecular formula of HDI reaction with PBA

1.4 性能测试方法

以 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》为标准进行力学性能测试。样条尺寸为 100 mm×10 mm,不同样品选取 10 个样进行测试,最终取平均值。实验测试的过程中上下夹具距离设为 20 mm,拉伸速率为 100 mm/min。

DSC 分析取 3~10 mg 样品,温度测试区间为 -80~200 °C,升温速率为 10 °C/min。

热重分析取 3~10 mg 样品,温度测试区间为 0~600 °C,升温速率为 10 °C/min。

以 GB 2410—80《透明塑料透光率和雾度试验方

法》为标准进行透光性测试。薄膜试样尺寸为 50 mm×50 mm,使用紫外可见光谱测试仪进行测试,光谱区间设定为 200~900 nm。

以 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法压差法》为标准测定薄膜透氧系数。试样的尺寸为 150 mm×150 mm,平行试样为 3 个。使用测厚仪测量薄膜厚度,采取 5 个点的数值取平均值。测试温度为 23 °C。薄膜的透过系数 P_g 根据公式计算:

$$P_g = 1.157 \times Q_g \times d$$

式中: d 为试样的厚度 (cm); Q_g 为薄膜的气体透过量 (cm³/m²·d·Pa); P_g 为薄膜的气体透过率 (10⁻¹⁴·cm³·cm/(cm²·s·Pa))。

水接触角测试采用 VCA optima 测角仪进行测试。在室温下,采用座滴法,通过微型注射器取离子水,在薄膜上滴离子水,取 5 个点进行测试取平均值。

2 结果与分析

2.1 PU 薄膜的力学性能分析

PU 薄膜的力学性能见图 2。由图 2 可知,薄膜有很高的断裂伸长率,这也意味着薄膜具有很好的延展性。随着 R 值的增加断裂伸长率呈下降趋势,拉伸强度在 $R=2.0$ 之前随 R 值增大而增大,当 R 值超过 2 时,拉伸强度降低。随着 R 值增加,硬段含量也随之增加,这导致分子链之间的相对滑移变得困难。同时,这也使软段聚集区的含量下降,硬段分子间的作用力变大,分子链的位阻效应增大,导致薄膜的拉伸强度增大,断裂伸长率减小。另一方面, HDI 的直线型结构使硬段部分具有很好的规整性,硬段排列紧密而整齐; HDI 的比例随着 R 值增大而增大,硬段聚集程度也因此增加,这有利于提高薄膜的拉伸强度^[14]。此外,由于硬段分子链排列紧密,导致分子间空隙变小,在薄膜受到外力作用下时,分子链段间能够运动的空间范围变小,形变困难,因此断裂伸长率下降。当 $R=2.2$ 时,硬段含量最高,软段含量低,导致聚合物柔性减少及在制备时气温过低、烘干时间较长,从而使材料变脆,因此断裂伸长率以及应力都有大幅下降。

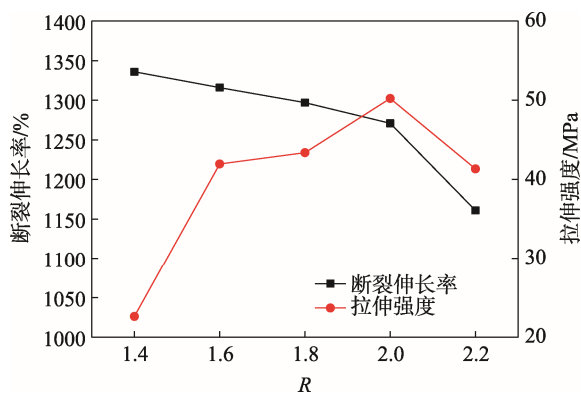


图 2 PU 薄膜的力学性能
Fig.2 Mechanical properties of PU films

2.2 PU 薄膜的 FTIR 分析

原料及 PU 薄膜的红外光谱见图 3。从图 3a 可以明显观察到 3337 cm^{-1} 是 —NH 伸缩振动吸收峰; 1579 cm^{-1} 处是 —NH 面内弯曲振动吸收峰; 1726 cm^{-1} 处是氨基甲酸酯基中羰基 C=O 特征峰; 2941 cm^{-1} 与 2921 cm^{-1} 处分别是 —CH 的对称振动吸收峰和不对称振动吸收峰; 1164 cm^{-1} 和 1136 cm^{-1} 处为聚酯 PBA 的 C—O 伸缩振动吸收峰, 1255 cm^{-1} 处是 PBA 酯基中 C—O 的振动吸收峰; 这几个位置出现峰值可以判

定形成了氨基甲酸酯基。图 3b 中可看到 790 cm^{-1} 处是氨基酯键的变形振动吸收峰, 这个峰值与硬段含量有关, 硬段含量低, 峰值强度小; 959 cm^{-1} 处是软段中 O—C—O 的对称伸缩振动吸收峰; 1461 cm^{-1} 处是 —CH_2 的对称弯曲振动; 从图 2a 的 PU 曲线中可以清楚发现, 在 2274 cm^{-1} 位置附近没有出现 —NCO 基团的吸收峰, 证明聚酯型 PU 的合成反应已经完成。由图 2b 可知, 每一个样品都制备成功, 光谱图形状类似, 随着 R 值增大, 硬段含量增大, 分子间氢键数目变多, 吸收峰值呈逐渐增大的趋势。

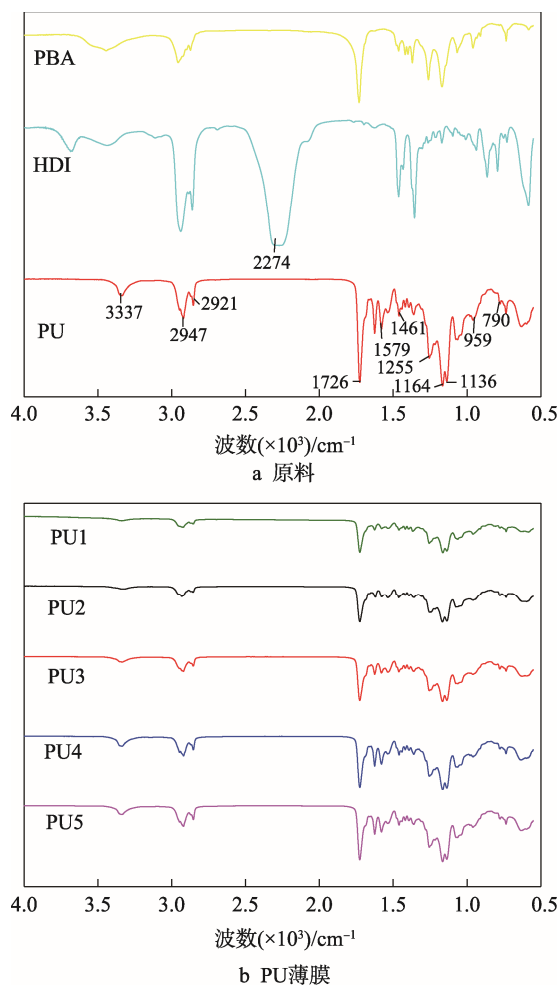


图 3 原料及 PU 薄膜的红外光谱
Fig.3 Infrared spectra of raw materials and PU films

2.3 PU 薄膜的 DSC 分析

不同样品的 DSC 曲线见图 4。DSC 曲线中软段的 t_g (玻璃化转变温度) 可以表征软硬段的微相分离程度。由图 4 可知, PU 软段的 t_g 随着 R 值增大而降低, 这是由于 R 值的增大, 硬段含量增加, 其分子间的作用力增强, 硬段部分有序程度提高, 进而使软硬段间的相容性变差, 微相分离程度增大^[15], 导致软段的 t_g 下降。此外, 图 4 中还可以看到几个很小的吸热熔融峰, 这是由于薄膜内部存在少量的结晶。

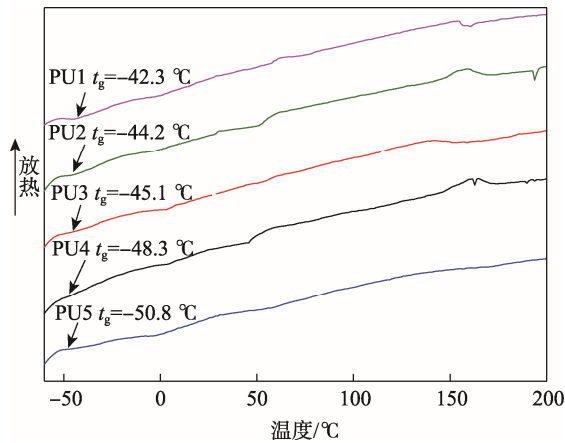


图 4 PU 薄膜的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves of PU films

2.4 PU 薄膜的热重分析

选取样品 PU1 ($R=1.4$) 和 PU5 ($R=2.2$) 进行热重分析, 其 TG 曲线见图 5。由图 5 可知, PU 的质量损失共分为 2 个阶段, 分别是硬段和软段的分解。在 220 °C 左右, 聚合物质量开始减少, 这是由于硬段中氨基甲酸酯键中的 C—O 键受热分解^[16]; 随着温度继续升高, 在 400 °C 左右热分解进行到第二阶段软段; 当温度继续升高, 热分解进程变得缓慢, 在 600 °C 左右热分解停止。

为了进一步探究样品的热稳定性, 样品的质量损失初始温度、质量损失最大速率温度被列出, 见表 2。 R 值增大热分解的温度变高, 这意味着 R 值越大, 耐热性越好。由上文可知, R 值增大, 分子链中的极性基团变多, 进而氢键作用变大, 增大了分子间作用力, 导致耐热性提高^[17]; 同时由于 DEG 结构具有对称性, 有利于硬段分子紧密堆积, 也改善了耐热性。

2.5 PU 薄膜透过性能分析

PU 薄膜氧气透过量见图 6。由图 6 可知, R 值增大了降低了薄膜的氧气透过率。从前文分析得知, R 值

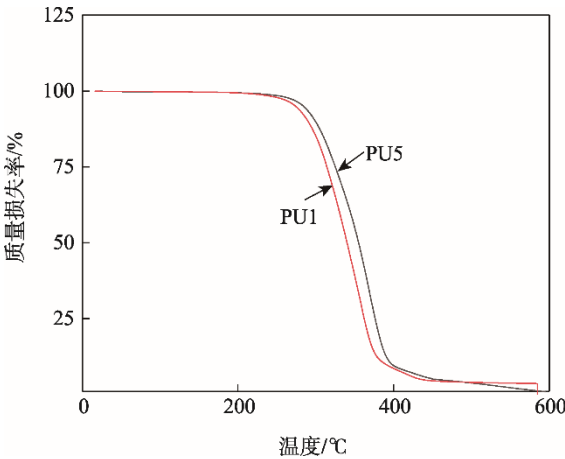


图 5 样品 PU1 和 PU5 的 TG 曲线
Fig.5 TG curves of PU1 and PU5 samples

表 2 不同 R 值薄膜 TG 分析
Tab.2 TG analysis of films at different R values

薄膜	质量损失初始 温度/°C	质量损失最大速率 温度/°C
PU1	237	368.47
PU5	243	368.97

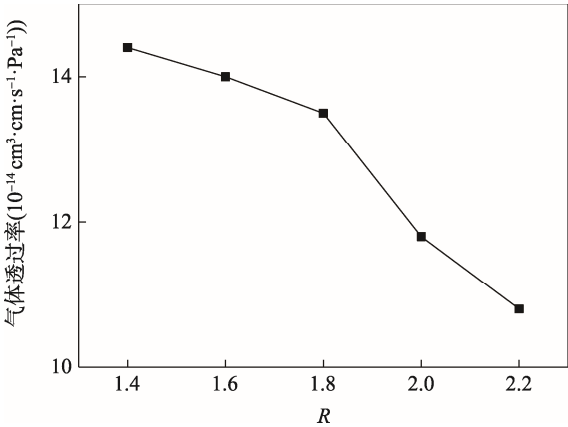


图 6 PU 薄膜氧气透过量
Fig.6 Oxygen permeability of PU film

增大会增大分子间作用力, 分子间排列变得更密集, 成膜后空隙变小, 不易于氧气透过, 因此透氧量随之降低^[18]。

2.6 PU 薄膜透光率分析

PU 薄膜的紫外透光度图谱见图 7。由图 7 可知, 薄膜的透光率范围为 28%~48%。 R 值增加到一定程度时, 分子链排列变得更加规则, 会发生结晶行为, 且 HDI, DEG 均具有对称结构, 这使分子链更容易结晶, 导致透光率降低。分子链结晶对薄膜的透光性有很大影响, 除此之外薄膜表面不够光滑、均匀都可能会引起光的散射, 偏离入射光方向, 透光率降低。

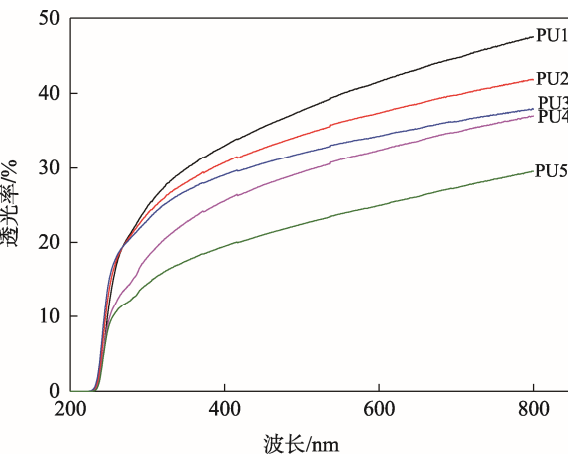


图 7 PU 薄膜的紫外透光度图谱
Fig.7 Ultraviolet transmittance spectra of PU films

2.7 PU 薄膜亲疏水性分析

不同 R 值 PU 薄膜的接触角见表 3。由表 3 可知, R 值增大会导致接触角增大, 薄膜疏水性增大。当 $R > 1.6$ 时, 接触角 $> 90^\circ$, 具有疏水性。这是因为 R 值增大导致硬段含量增加, 分子间作用力也因此增加, 分子间空隙变小, 交联程度变大^[19], 分子也更加难进入。同时, DEG 中的醚键亲水性很差, 疏水性较好。

表 3 不同 R 值下 PU 薄膜的接触角
Tab.3 Contact angles of PU films at different R values

样品	R 值	接触角/ $^\circ$
PU1	1.4	84.3
PU2	1.6	89.5
PU3	1.8	92.9
PU4	2.0	93.1
PU5	2.2	107.8

3 结 语

力学性能测试表明, 随着 R 值变大, 断裂伸长率降低, 拉伸强度先增加后降低。DSC 测试表明, 随着 R 值增大, PU 薄膜软段 t_g 降低。热重分析测试表明, 实验制得 PU 薄膜热分解有 2 个阶段, 分别发生在硬段和软段, 且随着 R 值增大, 薄膜的耐热性变好。透光率测试表明, 透过性随着 R 值的增加而下降。水接触角测试表明, 随着 R 值增大, 薄膜疏水性增大。当 $R = 2.0$ 时, 薄膜的拉伸强度最高; 综合比较各种性能后, 当 $R = 2.0$ 时, 薄膜性能较优。

参考文献:

- [1] GUO J T, YIN J W, FENG Y K. Synthesis and Characterization of HDI/MDI-polycarbonate Urethanes[J]. Transactions of Tianjin University, 2010, 16(5): 317—321.
- [2] YONG Q W, LIAO B, HUANG J H, et al. Preparation and Characterization of a Novel Low Gloss Waterborne Polyurethane Resin[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 341: 78—85.
- [3] XIE F W, ZHANG T L, BRYANT P, et al. Degradation and Stabilization of Polyurethane Elastomers[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 90: 211—268.
- [4] BARRIONI B R, SANDHRA M C, RODRIGO L O, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyurethane Films Based on HDI with Hydrolyzable Crosslinked Bonds and a Homogeneous Structure for Biomedical Applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2015, 52: 22—30.
- [5] KROL P, ŁUKASZ U, BOZENA K, et al. Study of Chemical, Physico-mechanical and Biological Properties of 4,4'-methylenebis (Cyclohexyl Isocyanate)-based Polyurethane Films[J]. Materials Science and Engineering C, 2018, 93: 483—494.
- [6] 方增滨. 热熔胶用水性聚氨酯的合成与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [7] FANG Zeng-bin. Study on Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane for Hot Melt Adhesive[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [7] 徐恒志. 硬段组成对脂肪族水性聚氨酯性能的影响[D]. 合肥: 安徽大学, 2012.
- [8] XU Heng-zhi. Influence of Hard Segment Content and Type on the Performance of Waterborne Polyurethane[D]. Hefei: Anhui University, 2012.
- [8] 王文君, 史高健, 王猛猛, 等. 异氰酸酯类型对热塑性聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 811—815.
- [9] WANG Wen-jun, SHI Gao-jian, WANG Meng-meng, et al. Effect of Isocyanate Types on the Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(4): 811—815.
- [9] LEMPESI N, PIETE J, GREGORY C R. Simulation of the Structure and Mechanics of Crystalline 4,4'-diphenylmethane Diisocyanate (MDI) with N-Butanediol (BDO) as Chain Extender[J]. Polymer, 2016, 107: 233—239.
- [10] 苗洁, 耿瑾. 改善 MDI 型聚氨酯耐黄变性能的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 49(10): 9—11.
- [11] MIAO Jie, GENG Jin. Progress on Yellowing Resistance of MDI-type Polyurethane[J]. Plastics Industry, 2018, 49(10): 9—11.
- [11] 王宇奇, 葛硕硕, 张萍波, 等. 大豆油基多元醇改性水性聚氨酯胶黏剂的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(10): 191—197.
- [12] WANG Yu-qi, GE Shuo-shuo, ZHANG Ping-bo, et al. Preparation and Property of Waterborne Polyurethane Adhesive Modified with Sobean Oil-based Polyol[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(10): 191—197.
- [12] 姚机艳, 解芝茜, 黄毅萍, 等. 扩链剂对水性聚氨酯胶膜结晶性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(5): 2—5.
- [13] YAO Ji-yan, XIE Zhi-qian, HUANG Yi-ping, et al. Effects of Chain-Extender on Crystallinity of Waterborne Polyurethane Films[J]. Polyurethane Industry, 2016, 31(5): 2—5.
- [13] 张禹, 鲁艳, 孙红光, 等. 水性聚氨酯拉伸性能的研究[J]. 粘结, 2017, 38(5): 41—44.
- [14] ZHANG Yu, LU Yan, SUN Hong-guang, et al. Study of Tensile Properties of Water Borne Polyurethane[J]. Adhesion, 2017, 38(5): 41—44.
- [14] 赵婵. 柔性聚氨酯生物材料的合成[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [15] ZHAO Chan. Synthesis of Flexible Polyurethane Biomaterials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.

- [15] 李晓霞. 基于聚碳酸酯和 IPDI 的生物稳定性聚氨酯材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
LI Xiao-xia. Research on Biostable Polyurethane Materials Based on Polycarbonate and IPDI[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [16] 丁博. 疏水型水性聚氨酯的制备及应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
DING Bo. Studied on Preparation and Application of Hydrophobic Waterborne Polyurethane[D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2018.
- [17] 高静. 合成革用无溶剂聚氨酯面层树脂的制备与应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
GAO Jing. Preparation and Application of Solvent-free Polyurethane Surface Layer Resin for Synthetic Leather[D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2017.
- [18] 段继华. 新型聚氨酯包装材料的合成与性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
DUAN Ji-hua. Study on Synthesis and Properties of Novel Polyurethane Packaging Materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016.
- [19] 李帅, 张均, 陈建君, 等. 聚碳酸酯型形状记忆聚氨酯的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1): 1—6.
LI Shuai, ZHANG Jun, CHEN Jian-jun, et al. Synthesis and Characterization of Polycarbonate-derived Shape Memory Polyurethane[J]. Science and Engineering of Polymer Materials, 2019, 35(1): 1—6.