

脂肪族水性聚氨酯的动态力学行为研究*

鹿秀山 郝广杰 郭天瑛 宋谋道 张邦华**

(南开大学高分子化学研究所 吸附与分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 合成了一系列脂肪族水性聚氨酯,考察了软段的组成、软段分子量及 DMPA 用量对产物动态力学性能的影响作用.实验结果表明,软段的化学结构对水性聚氨酯的相态结构影响很大.聚醚型水性聚氨酯具有较低的软段玻璃化转变温度(T_g).聚醚型产物的微相分离程度高于聚酯型产物.当采用聚酯和聚醚二元醇为混合软段时, T_g 随软段中聚醚含量的提高而逐渐降低.提高 DMPA 用量,软段玻璃化转变温度 T_g 移向低温区,硬段玻璃化转变温度 T_g 移向高温区,说明体系的微相分离程度加大.当软段分子量较低时,产物为半相容结构,只有一个主转变峰,软段的玻璃化转变以肩峰的形式出现;当软段分子量较高时,产物的微相分离程度较高,可以分别观察到软段及硬段的玻璃化转变.总之,通过改变软段的种类、组成和分子量以及 DMPA 用量,可以大幅度地改变水性聚氨酯的形态结构.

关键词 脂肪族水性聚氨酯, 动态力学性能, 相态结构

众所周知,聚氨酯材料具有优异的力学性能,这与其典型的多相体系是密不可分的.由于极性的差异,聚氨酯的软、硬段倾向于各自成相^[1-4].一般而言,聚氨酯中的硬段含量较少,硬段微区以分散相的形式存在,软段微区则以连续相的形式存在.硬段之间存在较强的氢键作用,同时还有一定程度的结晶.当材料受到外力时,硬段起到物理交联点的作用,可以防止分子链之间的相对滑移,赋予材料优异的弹性.这种作用即使在较高温度($<100^\circ\text{C}$)时仍能很好地保持.与此同时,软段的玻璃化转变温度一般较低($-20\sim-60^\circ\text{C}$ 之间),可以使材料具有良好的低温弹性.因此聚氨酯材料的使用温度比聚丙烯酸酯类材料要宽得多.

本文采用动态力学方法研究了储存模量 $[E']$ 、力学损耗角正切 $\tan\delta$ 与温度 T 之间的关系,来揭示水性聚氨酯相态结构与组成的内在联系,即由内耗峰的分布、形态等信息来对其聚集态结构进行分析表征.

1 实验部分

1.1 原料名称及规格

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),德国 Huls 公司,工业级;二羟甲基丙酸(DMPA),Trimet,工业级;聚己二酸乙二酯(PEA), $M_n = 1000, 2000$,烟台

合成革厂,工业级;聚环氧丙烷二醇(PPG), $M_n = 1000, 2000$,天津石油化工三厂,工业级.其余试剂均为分析纯.

在本文的叙述中,将统一以“A_n”的形式来表示二元醇,其中“A”代表二元醇的缩写,“n”代表二元醇的分子量,如 PEA₁₀₀₀即表示分子量为 1000 的聚己二酸乙二酯.

1.2 水性聚氨酯的制备

将设计量的 IPDI、DMPA 和二元醇一次性加入三口瓶中,在 N₂ 保护下升温到 70℃反应 3~5 h.当用二丁胺法测得预聚体中异氰酸根含量达到预定值后,停止加热并用少量丙酮稀释.待冷却至室温后分散在加有计量三乙胺的去离子水中,得到固含量为 20%的水性聚氨酯.

如无特殊说明,反应物配比均为 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1/0.8$.

1.3 样品制备

将水性聚氨酯在聚丙烯模具内流延成膜,膜厚约 0.1 mm.自然干燥 24 h,置于真空烘箱内于 50℃干燥 1 星期,取出放于干燥器内待用.

1.4 测试仪器

德国 NETZSCH DMA 242 型动态粘弹谱仪,工作频率 1.66 Hz,升温速度 2.0 K/min,测试温度范

* 2002-11-28 收稿,2003-03-18 修稿;吸附分离功能高分子材料国家重点实验室访问学者基金与教育部骨干教师基金资助项目;

** 通讯联系人

围 $-150^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$.

2 结果分析与讨论

2.1 软段种类对产物动态力学行为的影响

图 1 是分别以 PEA_{1000} 和 PPG_{1000} 为软段的脂肪族水性聚氨酯涂膜的动态力学谱图.由存储模量 $E' \sim T$ 关系图(图 1a)可以看出,当温度低于 -50°C 时,聚酯和聚醚型水性聚氨酯的 E' 基本保持不变,说明在较低的温度下两种材料均处于玻璃态.当温度超过 -50°C 以后,两种材料的 E' 均明显下降,说明水性聚氨酯分子中的软段开始运动.

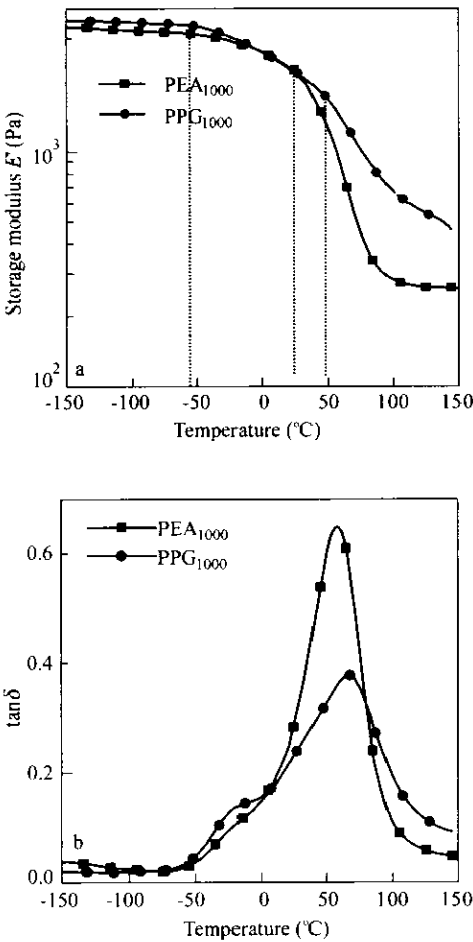


Fig. 1 The effects of soft segments on the dynamic mechanical properties of the aliphatic waterborne polyurethane films
a) Storage modulus(E'); b) $\tan \delta$; DMPA amount: 4.5 wt %

由 $\tan \delta \sim T$ 关系图(图 1b)可以看出,聚酯型产物在 59.4°C 有一个很强的力学损耗峰,同时在 -20°C 左右有一个弱的肩峰;聚醚型产物除在 66.9°C 有一个强的力学损耗峰外,在 -20°C 附近也出现一个较弱的肩峰.这说明在两种水性聚氨

酯中,都存在一定程度的微相分离.从肩峰的强度来看,聚醚型明显大于聚酯型.表明聚酯型水性聚氨酯的软、硬段相容性较好;聚醚型水性聚氨酯软、硬段之间相容性较差,微相分离程度相对较大.这是由于聚酯羰基与 $\text{N}-\text{H}$ 基团形成氢键的能力强于聚醚分子中的醚键^[5,6].

图 2 是 DMPA 用量为 6.0 wt% 时,分别以 PEA_{2000} 和 PPG_{2000} 为软段的水性聚氨酯的动态力学谱图.结果表明:两种类型的水性聚氨酯都具有多重转变,说明材料内部都出现了多相结构.其中聚醚型水性聚氨酯软段的玻璃化转变温度(T_g)较低,为 -50.1°C ;聚酯型产物的 T_g 较高,为 -34.6°C .这是由于聚醚型软段含有大量的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键,链段的柔性较高,同时链段上还有大量的侧甲基,使软段不能紧密聚集,有利于链段的相对运动^[7,8].

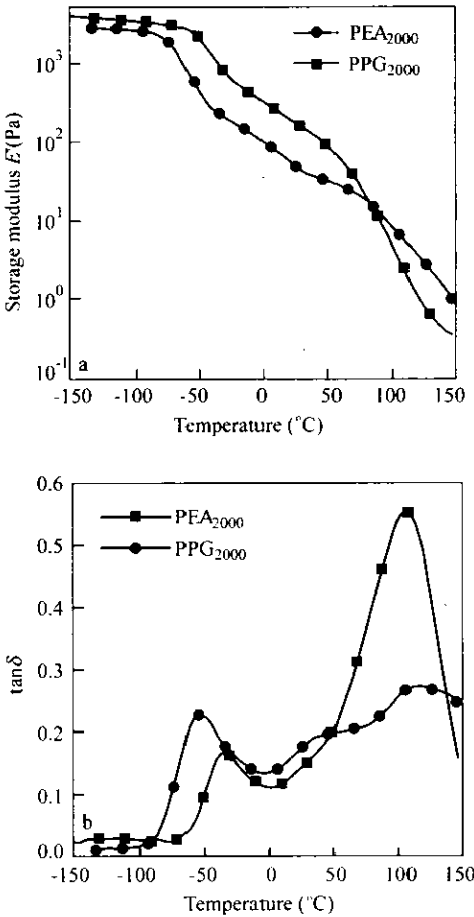


Fig. 2 The effects of soft segments on the dynamic mechanical properties of the aliphatic waterborne polyurethane films
a) Storage modulus(E'); b) $\tan \delta$; DMPA amount: 6.0 wt %

在聚酯型水性聚氨酯的 $\tan\delta \sim T$ 关系图上, 于 105℃ 又出现了第二个损耗峰, 对应于硬段的玻璃化转变 (T_{gh}). 聚醚型水性聚氨酯的 T_{gh} 位于 117℃. 这是由于聚醚型软段与氨酯硬段的氢键相互作用较弱, 产物的微相分离程度高于聚酯型产物, 硬段微区的规整度提高, 最终导致产物具有较高的 T_{gh} .

图 2 表现出材料为微相分离的两相结构体系. 同时聚醚型水性聚氨酯在 30℃ 左右还存在一个次级转变, 说明在此温度区间, 又一种运动单元开始‘解冻’. 我们推测这是形成软-硬段氢键的那部分链段开始运动的表现, 这部分运动单元分布于两相的过渡区.

2.2 混合软段对产物动态力学行为的影响

我们以 PEA₂₀₀₀ 和 PPG₂₀₀₀ 为混合软段合成了一系列脂肪族水性聚氨酯, 并测定了产物的动态力学行为, 见图 3. 结果表明, 随着软段组成的改变,

间, 又一种运动单元开始‘解冻’. 我们推测这应该是形成氢键的那部分聚醚软段和氨酯硬段氢键发生解离的表现, 这部分运动单元分布于软、硬段微区的交界处, 即两相的过渡区. 当软段中聚醚的含量较低 (<60%) 时, 两相过渡区主要由聚酯链段构成, 次级转变并不明显. 只有当软段中聚醚的含量达到较高的程度 (如 80%) 时, 次级转变才会明显地表现出来. 很特别的是, 产物的 T_{gh} 随聚醚含量的升高先减小后增大, 这与 T_{gs} 的单调递减形成鲜明的对照. 因此可见, 聚氨酯材料内各组分之间的相互作用是非常复杂.

2.3 DMPA 用量对产物动态力学行为的影响

图 4 是不同 DMPA 用量下水性聚氨酯薄膜的动态力学谱图. 结果表明, DMPA 用量对产物的玻璃化转变温度 (包括 T_{gs} 和 T_{gh}) 影响很大. 对于聚酯型产物 (图 4a), 当 DMPA 用量为 4.5 wt% 时, T_{gs} 为 -23℃, T_{gh} 为 79℃, 二者相差 102℃; 当 DMPA

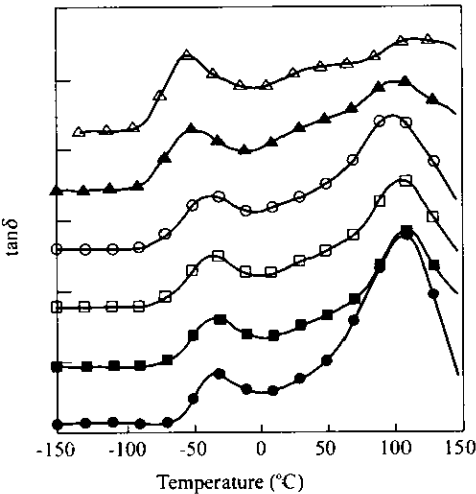


Fig. 3 The effects of mixed soft segments (PEA₂₀₀₀/PPG₂₀₀₀) on $\tan\delta$ of aliphatic waterborne polyurethane films.
DMPA amount: 6.0 wt%; PPG₂₀₀₀ contents in soft segments (wt %): ●0; ■40; □50; ○60; ▲80; △100

产物的动态力学行为发生了显著的变化. 聚酯型产物表现出两个明显的玻璃化转变峰, 一个位于 -23℃, 另一个位于 105℃, 分别对应于聚酯软段的玻璃化转变 (T_{gs}) 及氨酯硬段的玻璃化转变 (T_{gh}). 当不断提高体系中聚醚含量时, T_{gs} 逐渐移向低温区, 这是由于聚醚比聚酯的链段更具柔性的结果.

当体系中聚醚含量逐步升高时, 在 20 ~ 50℃ 之间又出现了一个次级转变峰, 说明在此温度区

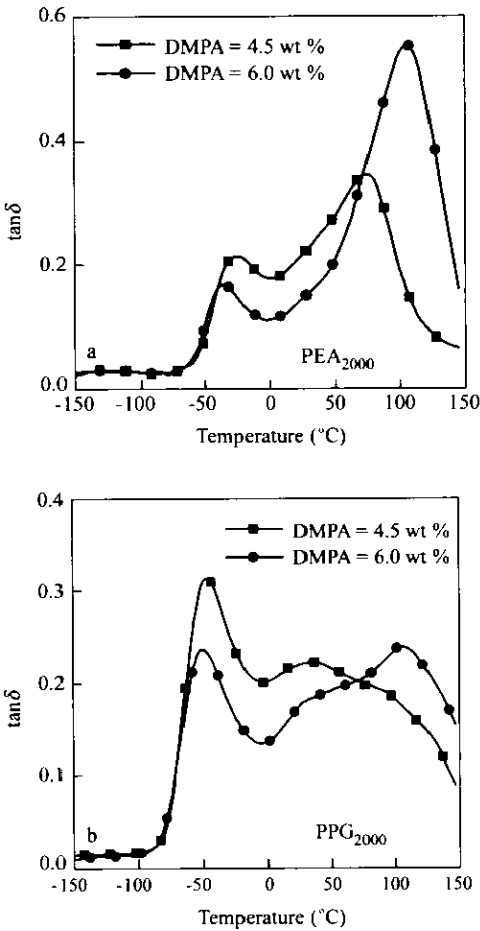


Fig. 4 The effects of DMPA amount on dynamic mechanical properties of aliphatic waterborne polyurethane films based on PEA₂₀₀₀ (a) and PPG₂₀₀₀ (b)

用量提高到 6.0 wt% 时, T_g 降到 -35°C , 而 T_{gh} 则上升至 105°C , 二者相差 140°C . 可见提高 DMPA 用量有利于水性聚氨酯的微相分离.

与聚酯体系的规律相似, DMPA 用量的提高也促进了聚醚型水性聚氨酯的微相分离, 见图 4 (b). DMPA 用量较高 (6.0 wt%) 时, 产物的 T_g 为 -50.1°C , 同时在高温区有两个力学损耗峰, 分别对应于 T_{gh} 及两相的过渡区; 而当 DMPA 用量降为 4.5 wt% 时, T_g 升至 -47°C , T_{gh} 则变为一个宽的转变带.

2.4 软段分子量对产物动态力学行为的影响

图 5 是以不同分子量的 PEA 为软段的水性聚氨酯的动态力学谱图.

图中的结果表明, 软段的分子量较低时, 产物低、高温模量均较高, 这是由于产物中硬段含量较高, 水性聚氨酯分子间相互作用增强的结果. 另外从 $\tan\delta \sim T$ 关系图 (见图 5(b)) 可见, 以 PEA₂₀₀₀ 为软段的产物的 T_g 位于 -23°C , T_{gh} 位于 80°C ; 当以 PEA₁₀₀₀ 为软段时, 产物在 59.4°C 存在一个显著的力学损耗峰, 另外还在 -20°C 左右出现一个较弱的肩峰. 图中的结果说明: 软段的分子量较低时, 水性聚氨酯倾向于形成均相结构; 软段的分子量较高时, 则倾向于微相分离.

软段的化学结构对水性聚氨酯的相态结构影响很大. 聚醚型水性聚氨酯具有较低的软段玻璃化转变温度 (T_g). 同时聚醚型产物的微相分离程度高于聚酯型产物. 当采用聚酯和聚醚二元醇为混合软段时, T_g 随软段中聚醚含量的提高而逐渐降低. 混合软段对硬段玻璃化转变的影响比较复杂. 提高 DMPA 用量有利于水性聚氨酯的微相分离, 软段玻璃化转变温度 T_g 移向低温区, 硬段玻璃化转变温度 T_{gh} 移向高温区. 对于同一种软段, 分子量较低时, 软硬段均不能形成自己独立的相区, 产物为半相容结构, 只有一个主转变峰, 软段

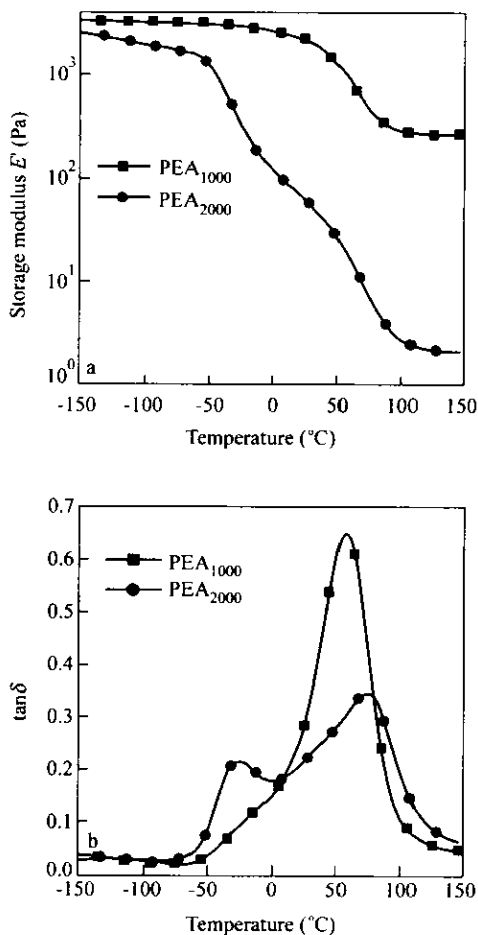


Fig. 5 The effects of soft segment length on dynamic mechanical properties of aliphatic waterborne polyurethane films based on PEA:

a) Storage modulus (E'); b) $\tan\delta$

的玻璃化转变以肩峰的形式出现; 当分子量较高时, 软硬段均能各自成相, 产物的微相分离程度较高, 可以分别观察到软段及硬段的玻璃化转变.

总之, 通过改变软段的种类、组成和分子量以及 DMPA 用量, 可以大幅度地改变水性聚氨酯的形态结构.

REFERENCES

- 1 Ramesh S, Radhakrishnan G. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 2273 ~ 2277
- 2 Mahesh G N, Banu P, Radhakrishnan G. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 2105 ~ 2109
- 3 Kim B K, Kim T K, Jeong H M. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 371 ~ 378
- 4 Xiu Y Y, Zhang Z P, Wang D N, Ying S K, Li J X. Polymer, 1992, 33(6): 1335 ~ 1338
- 5 Wang C B, Cooper S L. Macromolecules 1983, 16: 775 ~ 786
- 6 Ahn T O, Jung S U, Jeong H M, Lee S W. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 43 ~ 49
- 7 Lee S Y, Lee J S, Kim B K. Polymer International, 1997, 42(1): 67 ~ 76

8 Yen, Cheng K L. J Appl Polym Sci, 1994, 52: 1707 ~ 1717

THE INVESTIGATION ON THE DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF WATERBORNE POLYURETHANES

LU Xiushan, HAO Guangjie, GUO Tianying, SONG Moudao, ZHANG Banghua

*(Institute of Polymer Chemistry, State Key Laboratory of Functional Polymer Material
for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071)*

Abstract Several aliphatic waterborne polyurethanes were prepared from isophorone diisocyanate (IPDI), dimethylolpropanic acid (DMPA), poly(ethylene adipate) (PEA) and polypropylene glycol (PPG). Dynamic mechanical analysis(DMA) was adopted to study the relationships between morphology and properties of aliphatic waterborne polyurethanes. The results indicated that the interaction between soft and hard segments depended heavily on the structure of soft segments. The carbonyl of polyester-type diols can form hydrogen bonds with hard segments, which lead to a semi-compatible structure, whereas the hydrogen bonding in the polyether-based polyurethanes is formed mainly between the hard segments, which results in higher level microphase separation. The ionic groups incorporated in the hard segments improve the phase separation. As a result, the increase of DMPA amount is related with a lower glass transition temperature(T_g) and a higher T_{gh} . At the meantime, the level of microphase separation increases with the increasing of soft segments length.

Key words Aliphatic waterborne polyurethane, Dynamic mechanical properties, Phase structure