

活化温度对单组分水性聚氨酯膜结构和性能的影响*

朱 宏 颜志鸿 徐 强** 胡春圃

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 用 FTIR, DSC, SEM 等方法研究了不同热活化温度对水性聚氨酯 (APU) 结构和性能的影响. 结果表明, 较高温度的热处理有利于 APU 膜分子中的氢键重新排列, 导致 APU 膜中无序化氢键有较大幅度地增加和有序化氢键小幅增加, 从而形成大量非完善的远程有序结构和少量完善的远程有序结构. 这种有序结构在 APU 中成为有效的物理交联点, 使 APU 膜表现出较好的力学性能.

关键词 聚氨酯, 水分散液, 有序结构, 力学性能

水性聚氨酯 (APU) 是一种含软链段和硬链段的嵌段共聚物. 软段由多元醇组成, 硬段由多异氰酸酯、离子化试剂和扩链剂组成. 异氰酸酯基和羟基的比值 (NCO/OH)、离子含量以及软段对 APU 的玻璃化转变、微相分离程度以及机械性能等有显著的影响, 国内外有关这方面的研究已有报道^[1~3].

水性聚氨酯常常作为粘合剂或涂料应用, 特别是在作为粘合剂使用时, 为获得较好的粘结效果, 需对水性聚氨酯粘合剂进行热活化处理. Yen^[4] 等的研究表明, $-\text{NH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 区域的红外吸收图形与样品的热历史密切相关. Saiani^[5] 等研究了退火对高硬段含量聚氨酯体系的影响, 发现在 120℃ 退火时其相分离的速率与硬段含量有关, 高硬段含量的样品在相分离的过程中有一个延迟时间.

但对于 APU 作为粘合剂使用时活化处理温度对 APU 结构与性能的影响很少有文献报道, 本文研究了不同热活化处理温度对 APU 膜的微观结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业级, Bayer 公司; 二羟甲基丙酸 (DMPA), 工业级, Perstorp 公司; 聚己二酸丁二酯 (PBA2000)、聚己二酸乙二酯 (PEA2000)、聚己二酸丁二乙二酯 (PBEA2000), 相对分子量均为 2000, 官能度 2, 工业级, 上海汇得

树脂有限公司; *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 化学纯, 五联化工厂, 0.4 μm 分子筛浸泡一周后使用; 二月桂酸二异丁基锡 (T-12), 化学纯, 上海化学试剂一厂; 三乙胺 (TEA), 分析纯, 上海菲达工贸有限公司; 无水乙二胺, 分析纯, 丙酮, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司, 0.4 μm 分子筛浸泡一周后使用.

1.2 APU 的制备

在装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中加入计量好的聚酯, 在 105℃ 下真空脱水 90 min 后冷却至 75℃, 加入计量好的 DMPA, 真空下脱水 60 min. 通入氮气, 加入适量的 NMP、IPDI ($[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1.7$) 和催化剂, 缓慢升温到 85℃ 反应 2~3 h, 待体系 NCO 含量达到理论值后得到端 NCO 基团预聚体, 降温至 60℃, 加入适量丙酮和三乙胺进行中和反应 45 min.

在高速搅拌的条件下将上述制得的预聚体倒入计量好的水中, 分散 30 min 后, 滴加计量好的乙二胺水溶液在室温下进行扩链反应 45 min, 最后在真空条件下脱除丙酮, 得到固含量 50% 左右的 APU.

1.3 APU 膜的制备

取一定量的 APU 倒入聚四氟乙烯板膜具中, 在室温下干燥成膜后, 在一定的温度下 (40℃、60℃ 或 80℃) 真空干燥 8 h 至恒重后得到 APU 膜.

1.4 分析与测试

1.4.1 力学性能测试 将样品膜裁剪成标准的哑铃形后, 用 Instron4465 型试验机按 GB 528-82

* 2006-12-26 收稿, 2007-03-12 修稿; ** 通讯联系人: xuqiang928@yahoo.com.cn

进行.

1.4.2 FTIR 测试 将待测乳液均匀涂于耐水盐片表面,按照 1.3 节描述的干燥过程进行,成膜后,在干燥器中放置 3 天后,用 Nicolet 5700 型傅里叶转换红外光谱仪测试.

1.4.3 DSC 测试 用 NETZSCH DSC 200 PC 测试,升温速率 10 K/min,N₂ 气氛,测试范围 - 100 ~ 300℃.

1.4.4 SEM 观测 先将 APU 膜在拉力机上拉断,断面在 25℃ 的 DMF 蒸汽中刻蚀 24 h 后表面喷金,用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察,操作电压为 15 kV.

2 结果与讨论

2.1 APU 膜的力学性能

表 1 列出羧基含量和硬段含量相同的条件下,由聚己二酸乙二酯(PEA2000)制得的 APU 膜(样品 APUE)和由聚己二酸丁二酯(PBA2000)制得的 APU 膜(样品 APU103)在不同热活化处理温度下,拉伸强度的变化.可以看出,两种样品涂膜的拉伸强度随着处理温度的升高均有一定程度的提高.与 40℃ 处理相比,60℃ 处理后,APU103 和 APUE 膜的拉伸强度分别增加 27% 和 11%,而 80℃ 处理后,拉伸强度增加更加明显,增长率分别高达 100% 和 40%.

上述测试结果表明,同一种样品的 APU 膜在不同温度的热处理后,导致其拉伸强度出现显著的变化.为弄清楚热活化处理温度对胶膜性能的影响,研究了活化处理温度对 APU 胶膜结构与形态的影响.

Table 1 Influence of treating temperature on mechanical properties of APU films

Sample	Type of polyester	HSC* (%)	NCO/OH (in pre-polymer) (%)	W _{COOH} (%)	Max stress at different treating temperature (MPa)		
					40℃	60℃	80℃
APUE	PEA2000	29.4	1.7	1.06	28.8	32.1	40.2
APU103	PBA2000	29.4	1.7	1.06	24.8	31.4	49.6

* Hard segment content

2.2 APU 胶膜的结构

2.2.1 FTIR 分析 APU 大分子链中的氨酯羰基是以游离和氢键化两种形式存在的. APU 膜中的氢键化程度直接影响到 APU 中硬段的有序结构以及体系的相态结构,为此用 FTIR 考察了不同处理温度下的 APU 的氢键化程度.由于 FTIR 谱

图的 NH 区谱带呈现出十分复杂的光谱特征,难以进行深入的分析,故一般通过羰基区(1800 ~ 1600 cm⁻¹)来分析 APU 中的氢键化作用^[6].表 2 列出了该羰基区游离态的羰基吸收峰、部分氢键化吸收峰和完全氢键化的羰基吸收峰的一般归属.

Table 2 Assignment of absorption band in carbonyl region of FTIR spectra for APU films

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
1747 ~ 1728	Free carbonyl stretching
1727 ~ 1709	Disordered hydrogen-bonded
1708 ~ 1695	Ordered hydrogen-bonded

通过高斯-洛伦兹分峰技术^[7~9],可对红外吸收峰进行分峰拟合,并计算氢键化程度,其中氨酯键羰基较完善的氢键化程度 $X_{o,u}$ 、较不完善氢键化程度 $X_{d,u}$ 和总的氢键化程度 $X_{b,u}$ 的计算公式如下:

$$X_{o,u} = \frac{\sum \text{Area}(\text{ordered})}{\sum [\text{Area}(\text{free}) + \text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})]} \quad (1)$$

$$X_{d,u} = \frac{\sum \text{Area}(\text{disordered})}{\sum [\text{Area}(\text{free}) + \text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})]} \quad (2)$$

$$X_{b,u} = \frac{\sum [\text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})]}{\sum [\text{Area}(\text{free}) + \text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})]} \quad (3)$$

图 1 举例说明 APU103 和 APUE 膜羰基区域通过高斯-洛伦兹分峰和拟合后的图形.可以看出,游离态羰基区域的峰面积随着处理温度的升高有减小的趋势,同时氢键化羰基区域的峰面积随着处理温度的升高有增加的趋势,将氢键化程度计算的结果列入表 3.

表 3 的数据表明,试样 APU103 和 APUE 随着处理温度的升高,氢键化程度增加.由表 3 中数据可看出,与 40℃ 热处理的数据相比,80℃ 下热处理后 APU103 和 APUE 总的氢键化程度($X_{b,u}$)分别增加了 13.4% 和 7.8%,导致分子间作用力增大,链段规整度增加,从而使得在 80℃ 热处理后

的 APU 试样拉伸强度显著高于 40℃ 热处理后的 APU 试样(见表 1).表 3 中的数据还表明,随着热处理温度的提高,APU 试样的无序化氢键程度的增加尤为明显,APU103 和 APUE 无序化氢键程度($X_{d,U}$)分别增加了 11.8%和 6.3%,而有序化的氢键程度($X_{o,U}$)只分别增加了 1.6%和 1.5%,这个结果说明,热处理温度的提高主要使 APU 样品中

游离的氨酯氢键转化为无序化氢键,从而使 APU 样品中总的氨酯氢键化程度得到提高.由于 APU 样品的氢键化程度与 APU 中硬段的远程有序结构有关,也就是说 APU 样品的氢键化程度越高,其硬段的远程有序结构越好.因此用 DSC 进一步考察了热处理温度对 APU 中硬段和软段有序结构的影响.

Table 3 Fitting curve data from FTIR spectra in carbonyl region of APU at different treating temperature

Sample	Treating temperature (℃)	Peak area			$X_{o,U}$ (%)	$X_{d,U}$ (%)	$X_{b,U}$ (%)	R^2
		1747 ~ 1728 cm^{-1}	1727 ~ 1709 cm^{-1}	1708 ~ 1695 cm^{-1}				
APU103	40	21.9	2.72	2.06	7.7	10.2	17.9	0.9994
	80	25.86	8.28	3.44	9.3	22.0	31.3	0.9995
APUE	40	24.88	5.39	3.26	9.7	16.1	25.8	0.9998
	80	24.18	8.16	4.07	11.2	22.4	33.6	0.9998

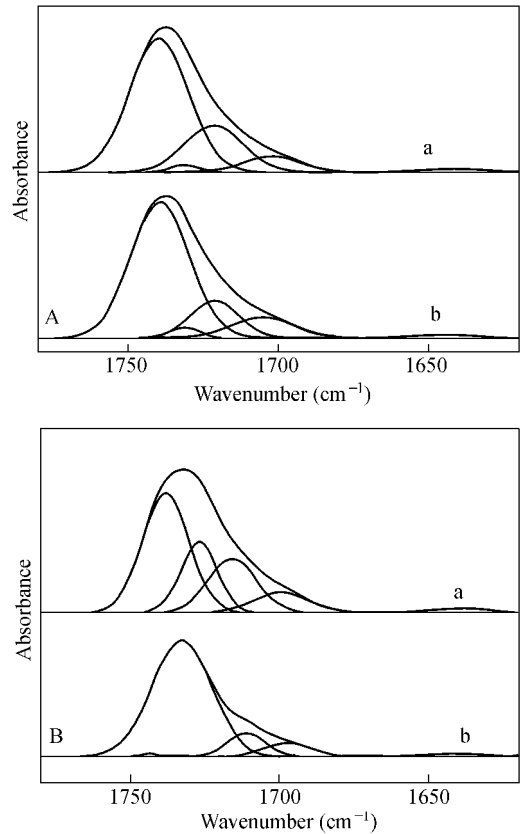


Fig. 1 Carbonyl region FTIR fitting spectra of APU 103 (A) and APUE (B) films at different treating temperature a) 80℃ ;b) 40℃

2.2.2 DSC 分析 图 2 和图 3 分别是 APUE 和 APU103 在 40℃ 和 80℃ 处理后及相应聚酯 PEA2000、PBA2000 的 DSC 谱图,DSC 扫描结果列于表 4.

从图 2 和表 4 可以看到,与 40℃ 热处理的

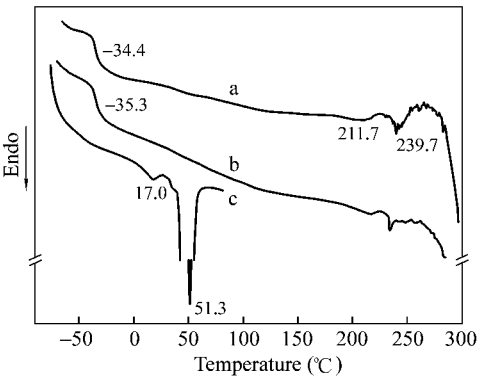


Fig. 2 DSC plots for APUE film at different treating temperature and polyester PBA2000 a) APUE after 80℃ treated ; b) APUE after 40℃ treated ; c) PEA2000

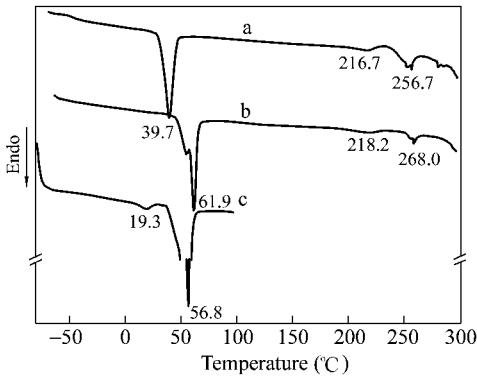


Fig. 3 DSC plots for APU103 film and polyester PBA2000 a) APU103 after 80℃ treated ; b) APU103 after 40℃ treated ; c) PBA2000

APUE 样品相比,80℃热处理后的 APUE 样品分别在 212℃ 和 240℃ 左右出现两个吸热峰 (T_m 和

T_{m3}),其焓变分别为 0.96 J/g 和 2 J/g, T_{m2} 和 T_{m3} 两个峰都与 APUE 中硬段的远程有序结构的解离有关^[10],因此这个结果表明,在较高的温度(80℃)下进行热处理有利于 APUE 样品中硬段形成远程有序结构,这与 APUE 样品在 80℃ 热处理后具有较高的氢键化程度有关(见表 3).从图 2 中可看出, T_{m3} 处吸热峰不是尖锐的单峰,而是几个峰的复合, T_{m2} 是一个较小的吸热峰,说明在 80℃ 热处理后 APUE 样品中硬段形成的是复杂而非完善的远程有序结构,这与以 IPDI 形成的硬段难以形成完善的结晶结构有关.表 4 表明,与 40℃ 热处理的数据相比,80℃ 热处理后 APUE 样品的玻璃化转变温度向高温移动,说明较高温度的处理有利于 APUE 中软硬段间的相混合.另外,从图 2 可看出,PEA2000 在 51.3℃ 处出现结晶熔融峰,而由其制得的 APUE 膜则没有出现软段的结晶熔融峰.这说明生成 APU 膜后,APU 中的 PEA2000 链段的结晶结构完全遭到破坏.

Table 4 DSC scanning results for APU at different treating temperature

Samples	T_t^a (℃)	T_g (℃)	T_{m1} (℃)	ΔH_1 (J/g)	T_{m2} (℃)	ΔH_2 (J/g)	T_{m3} (℃)	ΔH_3 (J/g)
PBA2000		—	56.8	56.84				
PEA2000		—	51.3	59.31				
APU103	40	—	61.9	26.19	218.2	1.65	259.0	1.88
	80	-47.2	39.7	18.29	216.7	1.84	256.7	4.40
APUE	40	-35.3						
	80	-34.3			211.7	0.96	239.7	2.00

^a T_t : Treating temperature ; — No data

从图 3 和表 4 可以看出,APU103 样品也有类似的现象.与 40℃ 热处理的数据相比,80℃ 热处理后的 APU103 样品在 T_{m2} 和 T_{m3} 处的焓变明显增大,表明在较高温度的热处理有利于 APU103 样品中硬段非完善的远程有序结构增加.

另外,图 3 表明,PBA2000 聚酯的 DSC 曲线在大约 57℃ 处有一吸热峰,因此 APU103 样品在 40~62℃ 范围的吸热峰应归属于 APU 中 PBA2000 软段的结晶熔融.表 4 的数据表明,在 80℃ 热处理后 APU103 样品中软段的结晶熔融温度(39.7℃)显著低于 40℃ 热处理的 APU103 样品(61.9℃),这个结果说明在较高的温度热处理时会破坏 APU103 样品中软段的结晶.由前所述,较高的温度热处理会使 APU103 样品中硬段形成了更好的非完善的远程有序结构,而硬段的远程有序结构可能会破坏 APU103 样品中软段的结晶^[10].

2.2.3 SEM 分析 为了进一步观察温度对 APU 膜结构形态的影响,将在 40℃ 和 80℃ 热处理后的 APUE 样品拍摄了拉伸断面的扫描电镜(SEM)照片,如图 4 所示.由于试样经二甲基甲酰胺刻蚀掉试样表面的软段,因此图 4 中的白色部分为 APU 中的硬段相,黑色部分为 APU 中的软段相.

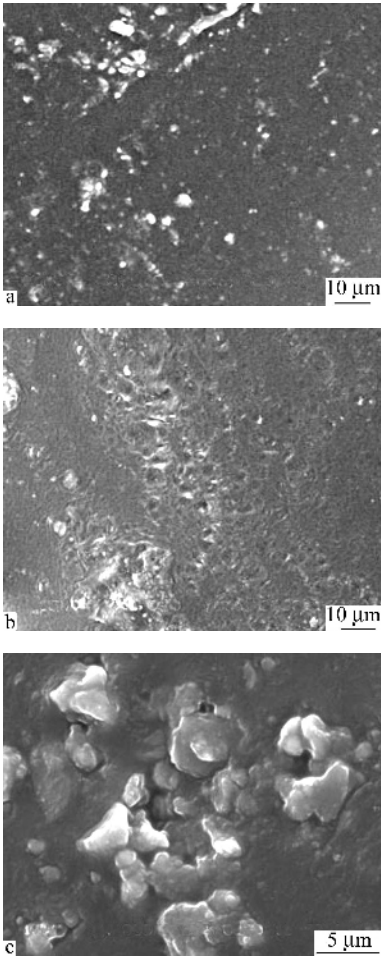


Fig. 4 SEM photos for APUE films at different treating temperature
a) 80℃ ; b) 40℃ ; c) 80℃

对比 80℃ 处理后的照片(a)和 40℃ 处理后的照片(b),发现(a)图中的白色部分较多而且尺寸较大,(b)图中的白色部分较少且尺寸较小.从放大倍数更大的(c)图能更加清楚地看出这种白色部分.这说明经过 80℃ 热处理后,PU 样品中的硬段有一定程度的聚集,增加了硬段的远程有序结构,但大部分是掺混在软段中的硬段结构的聚集,是非完善的远程有序结构.

综上所述,与 40℃ 活化处理温度相比,经 80℃ 处理的 APU 膜分子链段更易发生热运动,进行重新排列,导致无序化氢键程度有较大幅度地增加和有序化氢键小幅增加,从而形成非完善的

远程有序结构和少量完善的远程有序结构. 这种 APU 膜表现出较好的力学性能. 有序结构在 APU 中成为有效的物理交联点, 使

REFERENCES

1 Lu M G, Lee J Y, Shim M J, Kim S W. *J Appl Polym Sci*, 2002, (86) 3461 ~ 3465
2 Lee Y M, Lee J C, Kim B K. *Polymer*, 1994, 35 (5) 1095 ~ 1099
3 Lu Xiushan (鹿秀山), Hao Guangjie (郝广杰), Guo Tianying (郭天瑛). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (6) 821 ~ 825
4 Yen F S, Hong J L. *Macromolecules*, 1997, (30) 7927 ~ 7938
5 Saiani A, Rochas C, Eeckhaut G, Daunch W A, Leenslag J W, Higgins J S. *Macromolecules*, 2004, (37) 1411 ~ 1421
6 Hu Y S, Tao Y, Hu C P. *Biomacromolecules*, 2001, 2 (1) 80 ~ 84
7 Wen T C, Wang Y J, Cheng T T, Yang C H. *Polymer*, 1999, (40) 3979 ~ 3988
8 Wen T C, Wu M S. *Macromolecules*, 1999, 32 2712 ~ 2716
9 Marcos-Fernandez A, Lozano A E, Gonzalez L, Rodriguez A. *Macromolecules*, 1997, 30 3584 ~ 3594
10 McKiernan R L, Heintz A M, Hsu S L, Edward D T, Atkins J P, Samuel P G. *Macromolecules*, 2002, (35) 6970 ~ 6974

EFFECTS OF ACTIVATION TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ONE-COMPONENT AQUEOUS POLYURETHANE FILMS

ZHU Hong, YAN Zhihong, XU Qiang, HU Chunpu

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The influences of activation temperature on the structure and properties of aqueous polyurethane (APU) films were studied by means of FTIR, DSC and SEM. The testing results showed that when the film of APU is treated at a higher temperature, the chain segment motion can take place easily which leads to the rearrangement of the molecular chains. Furthermore, disordered hydrogen-bond intensity of APU films increased obviously and ordered hydrogen-bond intensity increased lightly during this process, which leads to non-perfect long-range ordered structure and a little perfection. The ordered structure in APU films formed effective physical cross-link point, which is conducive to better physical properties of APU films.

Key words Polyurethane, Aqueous dispersions, Long-range ordered structure, Mechanical property