

用可再生原料合成聚氨酯脲水分散液 ——成膜后的结构与性能研究*

胡永生 陶勇 胡春圃**

(华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237)

摘 要 以不同组成的蓖麻油和二官能度聚醚多元醇(GE-210)等原料合成了聚氨酯脲(PUU)水分散液,研究了蓖麻油/GE-210的组成对PUU膜结构与性能的影响.结果表明,由GE-210合成的PUU虽软硬段间存在一定的相容性,但其中脲基的氢键化程度高,硬段形成较好的有序结构,导致PUU膜具有较高的拉伸强度及断裂伸长率,但弹性模量和硬度下降.在蓖麻油合成的PUU中脲基的氢键化程度及硬段有序结构均受到化学交联结构的抑制,故PUU膜的拉伸强度和断裂伸长率降低,但弹性模量及硬度较高.由蓖麻油与GE-210在一定的组成范围内合成的PUU膜,具有优良的综合平衡的力学性能,后者与材料的结构形态相符.

关键词 蓖麻油, 聚醚多元醇, 聚氨酯脲, 水分散液, 形态, 力学性能

随着人们环保意识的增强,水性聚氨酯(WBPU)以其挥发性有机物含量(VOC)低、性能优异而在涂料、粘合剂等领域得到广泛应用.制备WBPU采用的多元醇以聚醚和聚酯型为主,人们对这类WBPU的结构性能已进行了研究^[1-3].将可再生原料植物油基多元醇用于WBPU的合成可进一步体现环境保护的意识,但目前这方面的开发与研究工作尚未广泛开展.本文以蓖麻油、聚醚多元醇为原料合成了聚氨酯脲(PUU)水分散液,并考察了以不同比例蓖麻油/聚醚多元醇合成的PUU膜的结构形态与材料力学性能间的关系.

1 实验部分

1.1 主要原料

蓖麻油(羟值:163 mgKOH/g),工业一级,江苏昆山油脂化工厂生产.二官能度聚醚多元醇(GE-210,分子量1000,羟值:99 mgKOH/g),工业品,上海高桥石化三厂生产.异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,德国Huls公司生产.二羟甲基丙酸(DMPA),工业品,瑞士Perstop公司生产.其它原料均为化学纯试剂.

1.2 PUU水分散液的合成及膜的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气导管的250 mL四口烧瓶中按一定比例加入蓖麻油和/或GE-210、DMPA及IPDI,升温至 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 反应3~4 h,分析预聚体的NCO含量与理论值接近时,降温至 60°C .然后加入叔胺以及一定量的丙

酮,搅拌20 min后分散于水中,再加入胺扩链剂并在 60°C 反应1 h,最后真空脱除丙酮得到PUU水分散液.按多元醇中蓖麻油与聚醚多元醇的质量比为1/0、3/1、1/1、1/3和0/1,将样品分别编号为CP-10、CP-31、CP-11、CP-13和CP-01.

将合成的PUU水分散液浇在四氟乙烯板上室温干燥2天,然后在 80°C 后处理3 h,自然冷却至室温得到PUU膜.所有PUU中的硬段含量均为51.7%.

1.3 PUU膜的表征及力学性能测试

PUU膜的示差扫描量热(DSC)图谱在氮气保护下用TA Instruments Modulated DSC 2910型分析仪测定,升温速率为20 K/min.试样在液氮温度下的脆断面形态用扫描电镜(Stereoscan, 250 MK3, Cambridge)观察,试样表面先经喷金处理.试样的红外光谱用NICOLET 5DXC Fourier变换红外光谱仪(FITR)在298 K时测定,采用PUU水分散液在KBr片上直接成膜.广角X-射线衍射(WAXD)图谱用Rigaku D/Max- γ B型X-射线衍射仪测定(Cu靶,功率40 kV, 40 mA).PUU膜的拉伸性能用Instron 4465型拉力机测定,拉伸速率为50 mm/min,样条按GB1040-79制备.PUU膜的摆杆硬度按GB/G1730-93测定.

2 结果与讨论

2.1 PUU的结构与形态

从所周知,蓖麻油系脂肪酸的三甘油酯,其中

主要由蓖麻酸三甘油酸组成,因此大多数蓖麻油的大分子中含有三个羟基,用于合成 PUU 时可视为三官能度的多元醇(实测的羟基平均官能度为 2.7).图 1 分别列出了由蓖麻油、聚醚多元醇以及不同质量比的蓖麻油/聚醚多元醇合成的 PUU 水分散液成膜后的 DSC 扫描曲线,其扫描结果如表 1 所示.

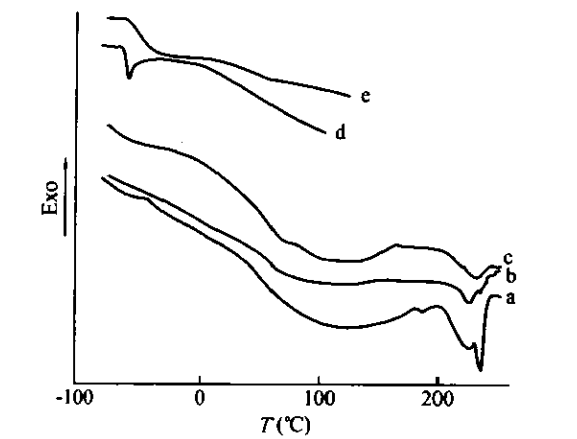


Fig. 1 The DSC scan plots for GE-210, castor oil and different PUUs
a) CP-01; b) CP-11; c) CP-10; d) GE-210; e) Castor oil

Table 1 DSC scan results for GE-210, castor oil and different PUUs

Samples	T_g (K)	T_{g2} (K)	T_m (K)	ΔH_m (J/g)	T_{d2} (K)	ΔH_{d2} (J/g)
Castor oil	229	-	-	-	-	-
GE-210	205	-	-	-	-	-
CP-01	239	330	402	11.4	510	17.8
CP-11	-	327	386	4.6	498	9.8
CP-10	-	334	403	7.5	505	4.6

图 1 和表 1 显示出,用聚醚多元醇合成的 CP-01 有两个玻璃化转变温度,其中 T_g 可归属为 PUU 中聚醚软段的 T_g ,与纯聚醚多元醇的 T_g (205 K)相比向高温方向有较大程度的位移,而 T_{g2} 对应于在无序的硬段中混入一定量软段后所形成的次级转变,说明在这类 PUU 中软、硬段间存在一定的相容性.此外,CP-01 在 402 K 和 510 K 分别出现了两个吸热峰,分别相应为硬段短程有序结构及长程有序结构的解离^[4].这两个峰的热焓均较大,与脲硬段形成有序结构的能力较强有关.由蓖麻油合成的 CP-10 仅出现了一个 T_g ,而硬段短程和长程有序结构解离峰的热焓相对于 CP-01 明显减小,说明由三官能度的蓖麻油导致的化学交联强烈地抑制了硬段有序结构的形成,使交联网络中的部分硬段与软段相容,形成了一

个较宽的玻璃化转变区.蓖麻油/聚醚多元醇质量比 1/1 合成的 CP-11 也只有一个 T_g ,其硬段长程有序结构解离峰的 ΔH_m 介于 CP-01 与 CP-10 之间,而短程有序结构解离峰的 ΔH_m 很小,说明由于蓖麻油引入的化学交联同时抑制了硬段短程与长程有序结构的形成,增加了硬段与软段间的相容性.

已知 PUU 中硬段的有序结构可以和氢键化作用相联系,为此测定了不同 PUU 的 FTIR 图谱,如图 2 所示.由于 N—H 区(3500 ~ 3100 cm^{-1})谱带的复杂性,故普遍采用羰基区(1800 ~ 1600 cm^{-1})来分析 PU 和 PUU 中的氢键化作用^[5].图 3 列出 PUU 在羰基区域的红外光谱,利用二阶导数谱能清楚分辨出其中氢键化作用不同的羰基峰,如图 4 所示.按文献报道^[6,7],将图 4 中各吸收峰的归属列于表 2.考虑到蓖麻油中的羰基对氨基羰基吸收峰的影响,我们仅考察脲羰基的氢键化作用.应该指出,PUU 大分子链中 DMPA 链节的羧基中和成盐后其羰基的吸收峰位于 1550 cm^{-1} 处^[8],并不影响脲羰基氢键化作用的研究.表 3 是利用最小二乘法对羰基区域进行曲线拟合得到的

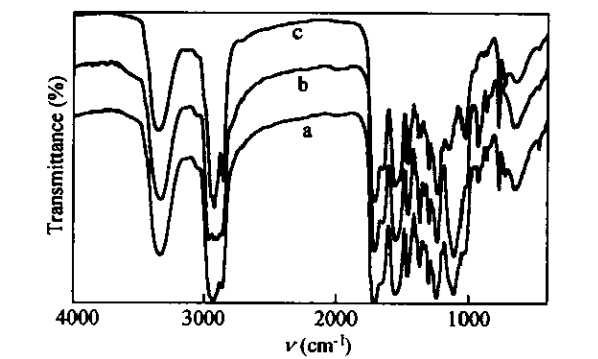


Fig. 2 FTIR spectra of different PUUs
a) CP-01; b) CP-11; c) CP-10

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

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Assignment
1747 ~ 1728	Free carbonyl stretching of urethane linkages and castor oil based soft segment
1717	Disordered hydrogen-bonded carbonyl of urethane linkages and castor oil based soft segment
1708 ~ 1700	Ordered hydrogen-bonded urethane carbonyl
1690	Free urea carbonyl
1678 ~ 1650	Disordered hydrogen-bonded urea carbonyl
1640 ~ 1632	Ordered hydrogen-bonded urea carbonyl

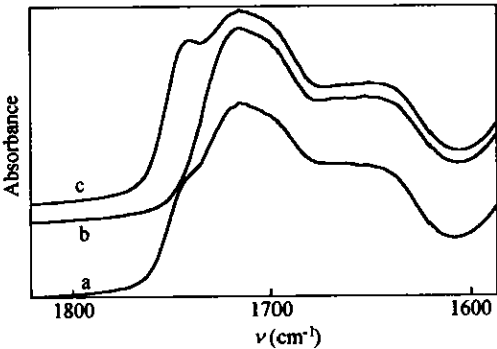


Fig. 3 FTIR spectra of different PUUs in the carbonyl region
a) CP-01; b) CP-11; c) CP-10

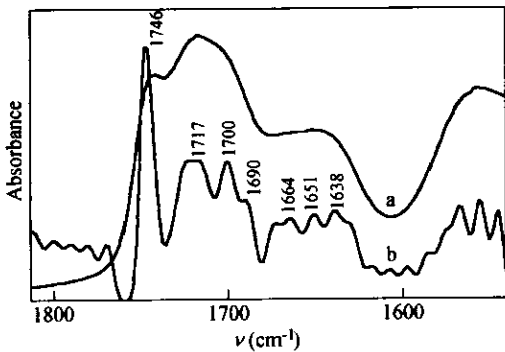


Fig. 4 FTIR spectrum of CP-10 in the carbonyl region at 298 K
(a) and the second order derivative spectrum of CP-10 (b)

分峰面积,其中脲羰基的氢键化程度($X_{b,UA}$)及有序氢键经(双啮合)脲羰基的比例($X_{o,UA}$)按下式定义:

$$X_{b,UA} = \frac{\sum \text{Area}(\text{bonded})}{\text{Area}(1690\text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})}$$
$$X_{o,UA} = \frac{\sum \text{Area}(1640 - 1632\text{ cm}^{-1})}{\text{Area}(1690\text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})}$$

表3显示出,CP-01中的脲羰基已全部氢键化,其中有序氢键化脲羰基的比例 $X_{o,UA}$ 为28.3%,说明有相当数量的单啮合脲羰基以及和氨基键中的N—H形成的规整性不高的氢键化脲羰基存在,与DSC曲线中观察到具有较高的硬段

短程有序解离峰的 ΔH_m 值吻合. CP-11和CP-10的数据表明,随蓖麻油比例的增加, $X_{o,UA}$ 与 $X_{b,UA}$ 的值均降低. CP-11的 $X_{o,UA}$ 值介于CP-10与CP-01之间,与DSC的测定结果一致. 然而,CP-11的 $X_{b,UA}$ 值大于CP-10,与DSC的测定结果不符,这一现象较难解释,可能与这类多嵌段共聚物无定形区较为复杂等因素有关^[9],有待进一步研究.

Table 3 Least-square curve fitting FTIR spectra in urea carbonyl region for different PUUs

Samples	Peak area(%)				$X_{b,UA}$ (%)	$X_{o,UA}$ (%)
	1690 (cm^{-1})	1666 (cm^{-1})	1651 (cm^{-1})	1636 (cm^{-1})		
CP-10	32.4	31.0	18.5	18.1	67.6	18.1
CP-11	13.6	33.4	28.2	24.8	86.4	24.8
CP-01	0	22.0	49.7	28.3	100	28.3

图5列出不同PUU的广角X射线衍射谱,所有样品在 2θ 为 9.4° 和 21.6° 处均出现了两个尖锐的衍射峰.由Bragg公式计算出相应的晶面间距分别为0.926 nm和0.413 nm,后者归属为脲羰基与相邻脲键上的两个NH基团形成的平面状双分叉(双啮合)的氢键化结构^[10-12],对应于红外光谱中有序氢键化脲羰基在 $1640 \sim 1632\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰(见图4),而0.926 nm处的衍射峰的归属目前尚无定论.罗宁等^[10]和Ishihara^[11]等以4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)合成的聚醚型PUU中未出现这个峰,而将0.652 nm处的衍射峰归属为二苯基甲烷单元的平面衍射.王庚超等^[3]将聚醚多元醇/MDI/乙二醇聚氨酯体系中0.933 nm和0.322 nm处的衍射峰归属为聚醚软段的结晶.考虑到PUU中聚醚软段的—O—键及蓖麻油软段的羰基均能与氨基基和脲键中的一NH形成氢键化作用,故图5中0.926 nm处的衍射峰可能与软段的有序结构有关.图5中在0.519 nm处还有不太明显的衍射峰,是由于结晶不完善的硬段形成的^[13].利用与红外光谱分峰相同的软件对WAXD图进行曲线拟合得到的结果列于表4,其中结晶度 X_c 定义如下:

$$X_c = \frac{\text{Area}(0.926) + \text{Area}(0.519) + \text{Area}(0.413)}{\text{Area}(0.926) + \text{Area}(0.519) + \text{Area}(0.413) + \text{Area}(\text{amorphous})}$$

从图5和表4可见,不同PUU的结晶衍射峰强度和总结晶度随体系中蓖麻油比例的增加而明显减小,与上述FTIR观察到的结果相符.

进一步用扫描电镜(SEM)直接观察了PUU断

面的形态,如图6所示.图6(a)是CP-01的SEM照片,显示出清晰的PUU硬段形成的球晶分散在聚醚软段中的形态以及球晶表面绒毛状的微纤(Fibrils)结构.这样完善的球晶在一般的PUU中

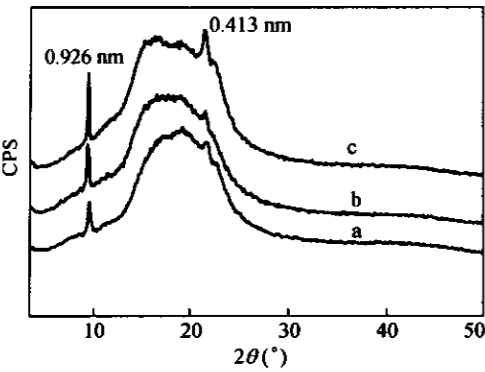


Fig. 5 WAXD spectra of different PUUs
a) CP-01; b) CP-1; c) CP-10

Table 4 Curve-fitting results of WAXD spectra for different PUUs

Samples	Peak areas(%)				X_c (%)
	0.926 nm	0.519 nm	0.413 nm	Amorphous	
CP-01	3.9	20.6	21.9	53.8	46.2
CP-11	3.4	14.7	14.3	67.6	32.4
CP-10	3.2	5.8	6.6	84.4	15.6

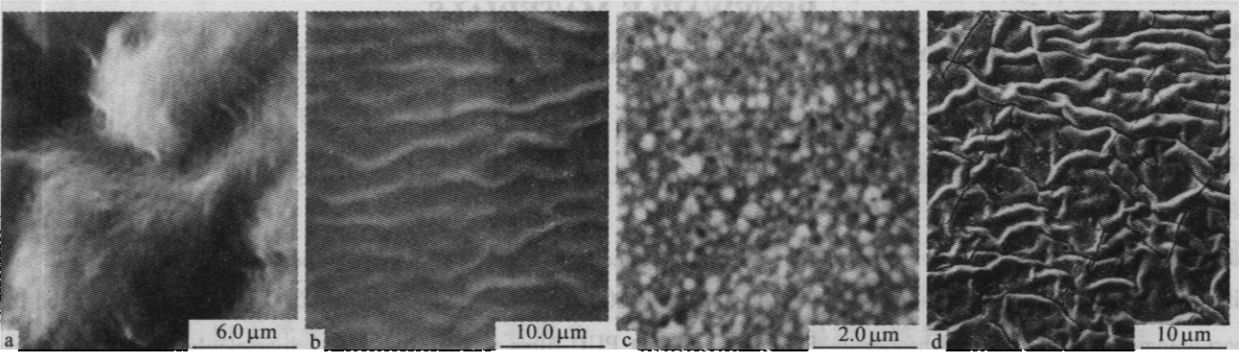


Fig. 6 SEM photographs of different PUU
a) CP-01; b) CP-11; c) CP-10; d) SCP-10

Table 5 Mechanical properties of different PUUs

Samples	Castor oil/GE-210 (wt/wt)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic module (MPa)	Hardness*
CP-10	100/0	11.5	51.9	217.4	0.67
CP-31	75/25	17.9	106.0	177.3	0.63
CP-11	50/50	25.7	231.4	194.5	0.60
CP-13	25/75	28.1	281.1	151.6	0.57
CP-01	0/100	34.2	452.7	110.1	0.52
SCP-10	100/0	28.9	89.5	671.7	0.85

* Relative hardness based on the value of hardness for glass as 1.00

联作用,故导致 PUU 膜具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,但材料的弹性模量和硬度下降.由蓖麻油合成的 CP-10 中脲基的氢键化程度及硬段的有序结构较差;此外,在成膜之前形成了化学交联结构,影响了分散粒子在成膜过程中的融合,所以 PUU 膜的拉伸强度和断裂伸长率较低,但膜的弹性模量和硬度增高.然而,由溶液铸膜法合成的

尚不多见,表明水性 PUU 的脲硬段结晶性很强,而大分子链中的羧基中和后的库仑力作用可能对此亦有帮助^[14].图 6(c)显示出 CP-10 存在明显的颗粒堆砌的形态.由于蓖麻油的分子量较小,所得水分散液中 PUU 粒子的交联密度较高,故在成膜过程中粒子间难于完全融合,导致了这种特殊的粒子堆砌的形态.为了证实这一实验现象,我们用溶液铸膜法制备了组成和 CP-10 相同的样品 SCP-10,其交联结构是在成膜过程中形成的,因此 SCP-10 的电镜照片(图 6d)中不存在粒子堆砌的形态,而能观察到完善的硬段微区.图 6(b)表明,CP-11 中存在清晰的硬段纤维状有序排列形态,但软硬段间的界面较模糊,具有一定的相容性.

2.2 PUU 膜的力学性能

表 5 列出不同 PUU 的力学性能,其中在聚醚多元醇合成的 CP-10 中,有序性较好的硬段微区分散在聚醚软段的连续相中起到了有效的物理交

SCP-10 的力学性能有大幅度提高,证实 PUU 膜的力学性能确与材料的成膜过程有关.表 5 中的数据进一步表明,在一定的组成范围内由蓖麻油与聚醚多元醇合成的 PUU 具有较好的综合平衡的力学性能,与这些材料的形态结构相符.
致谢 本文中的扫描电镜照片和 X 射线衍射图谱与张志平教授进行了详细的讨论.特此表示衷心感谢.

REFERENCES

- 1 Xiao H, Xiao H X, Frisch K C, Malwitz N. *J Macromol Sci-Pure Appl Chem*, 1995, A32(2): 169 ~ 177
- 2 Kim B K, Lee J C. *Polymer*, 1996, 37(3): 469 ~ 475
- 3 Bao H, Zhang Z P, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37(13): 2751 ~ 2754
- 4 Seymour R W, Cooper S L. *Macromolecules*, 1973, 6: 48 ~ 53
- 5 Tanaka T, Yokoyama T, Yamaguchi Y. *J Polym Sci: Part A-1*, 1968, 6: 2137 ~ 2152
- 6 Luo N, Wang D N, Ying S K. *Macromolecules*, 1997, 30: 4405 ~ 4409
- 7 Wang G Y, Zhu M Q, Hu C P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 136 ~ 144
- 8 Xue Qi (薛奇). *The Application of Spectrum Methods in the Studies of Polymer Structures (高分子结构研究中的光谱研究方法)*. Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1995. 49 ~ 54
- 9 Ning C F (宁超峰), He C Q (何春清), Zhang M (张明), Hu C P (胡春圃), Wang B (王波), Wang S J (王少阶). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (3): 299 ~ 305
- 10 Luo N, Wang D N, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37(16): 3577 ~ 3583
- 11 Ishihara H, Kimura I, Yoshihara N. *J Macromol Sci-Phys*, 1983-84, B22(5&6): 713 ~ 733
- 12 Born L, Hespe H. *Coll Polym Sci*, 1985, 263: 335 ~ 341
- 13 Wang G C, Fang B, Zhang Z P. *Polymer*, 1994, 35(15): 3178 ~ 3183
- 14 Yang C Z, Grasel T G, Bell J L, Register R A, Cooper S L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1991, 29: 581 ~ 588

**POLYURETHANEUREA AQUEOUS DISPERSIONS BASED ON
RENEWABLE MATERIALS
—THE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES FO THE FILMS**

HU Yongsheng, TAO Yong, HU Chunpu

(*Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract A series of polyurethaneurea (PUU) aqueous dispersions were synthesized from castor oil and difunctional poly(oxypropylene) polyol (GE-210, $M_n = 1000$), and the effect of castor oil/GE-210 composition on the morphologies and mechanical properties for these different PUU films was studied. The experimental results show that there was some compatibility between the hard segments and soft segments for the PUU based on GE-210, and the high degree of hydrogen-bonded urea carbonyl groups and the perfect ordered structure of hard segments observed for this kind of PUU resulted in higher tensile strength and elongation at break but lower elastic module and hardness of the film. For the PUU synthesized from castor oil, the degree of hydrogen-bonded urea carbonyl groups and the ordered structure of hard segments were suppressed by chemical crosslinking existing in the system, giving lower tensile strength and elongation at break but higher elastic module and hardness of the film. Furthermore, it is of interest to find that there were excellent comprehensive mechanical properties for the PUU films prepared with mixed polyols of castor oil and GE-210 in the composition range of around 50/50 (wt/wt), which can be correlated with their structures and morphologies.

Key words Castor oil, Polyether polyol, Polyurethaneurea, Aqueous dispersion, Morphology, Mechanical property