

聚碳酸酯型聚氨酯薄膜的制备及性能研究

李菲, 江贵长, 张凌昊, 陈明芬, 赵忆鑫

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 采用六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、聚碳酸酯二元醇 (PCDL) 和己二醇 (HDO) 合成一种新型聚氨酯, 研究 R 值 (在整个预聚反应中异氰酸酯与羟基的摩尔比) 对聚氨酯薄膜 (PU 膜) 性能的影响。**方法** 采用预聚法将不同 R 值的原料进行化学合成, 然后流延成膜。分析 R 值对 PU 膜力学性能、水接触角、透明度和氧气透过性的影响, 并通过红外光谱、差示量热扫描分析和热重分析对 PU 膜进行测试表征。**结果** 随着 R 值的增加, PU 膜的力学性能和热稳定性变好, 水接触角和微相分离程度增大, 透明度和氧气透过系数降低。**结论** 使用以上 3 种原料合成了一种新型聚氨酯, 且随着 R 值的增加, PU 膜的综合性能得到提升。

关键词: 新型聚氨酯; 聚碳酸酯二元醇; R 值; 性能分析

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)15-0098-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.15.016

Preparation and Properties of Polycarbonate Polyurethane Films

LI Fei, JIANG Gui-chang, ZHANG Ling-hao, CHEN Ming-fen, ZHAO Yi-xin

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

ABSTRACT: The work aims to synthesize a new polyurethane with hexamethylene diisocyanate (HDI), polycarbonate diol (PCDL) and hexanediol (HDO) to study the effects of R value (molar ratio of isocyanate to hydroxyl group in the whole prepolymerization reaction) on the performance of polyurethane film (PU film). Raw materials with different R values were chemically synthesized by prepolymerization and then cast into a film. The effects of R value on mechanical properties, water contact angle, transparency and oxygen permeability of PU film were analyzed. The PU film was tested and characterized by infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. As the R value increased, the mechanical properties and thermal stability of the PU film became better, the water contact angle and microphase separation degree increased, but the transparency and oxygen permeability coefficient decreased. A new type of polyurethane is synthesized with the above-mentioned three raw materials, and the overall performance of the PU film is improved as the R value is increased.

KEY WORDS: new polyurethane; polycarbonate diol; R value; performance analysis

在 高 分 子 材 料 中, 聚 氨 酯 是 唯 一 一 种 能 在 多 个 领 域 (塑 料、泡 沫、橡 胶 等) 都 有 高 应 用 价 值 的 有 机 合 成 材 料^[1-2]。根 据 软 段 组 成 的 不 同, 可 将 聚 氨 酯 分 为 2 大 类。第 1 类 是 由 聚 酯 多 元 醇 制 成 的 聚 氨 酯, 第 2

类 是 由 聚 醚 多 元 醇 制 成 的 聚 氨 酯。前 者 由 于 分 子 链 中 存 在 酯 基, 所 以 其 耐 热 性 和 力 学 性 能 较 好, 耐 水 解 性 较 差。后 者 分 子 链 中 存 在 醚 键, 虽 然 其 柔 韧 性、耐 低 温 和 耐 水 解 性 都 优 于 聚 酯 多 元 醇 所 制 聚 氨 酯, 但 力 学

收稿日期: 2019-04-13

基金项目: 天津市大学生创新创业训练计划 (201910057262)

作者简介: 李菲 (1994—), 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, 天津科技大学教授、硕导, 主要研究方向为包装材料。

性能较差^[3]。相比于其他聚酯型聚氨酯，由聚碳酸酯制备的聚氨酯拥有更好的耐水解性，且拥有比聚酯型聚氨酯更优异的力学性能，此外，聚碳酸酯二元醇本身还具有良好的热稳定性，这使得聚碳酸酯型聚氨酯的综合性能更为优异^[4-6]，因此已被广泛应用于抗静电材料、生物医药材料、可降解材料、弹性材料等诸多特殊功能材料中^[7-8]。

目前，由于鲜有文献报道有关 HDI，PCDL 和 HDO 的合成研究，因此文中拟采用这 3 种原料合成一系列 R 值不同的新型聚氨酯，并探究不同 R 值对其力学、透氧等性能的影响。

1 试验

1.1 原料

试验中使用的主要药品见表 1。

表 1 试验材料
Tab.1 Experimental materials

材料	规格	生产厂家
六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)	分析纯	烟台万华聚氨酯有限公司
聚碳酸酯二元醇 (PCDL, Mn=2000)	分析纯	日本宇部兴产株式会社
己二醇 (HDO)	分析纯	德国巴斯夫有限公司
N, N 二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	天津市景泓鑫商贸有限公司
二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)	分析纯	天津市元立化工有限公司
二甲基硅油	分析纯	天津市元立化工有限公司

1.2 聚氨酯薄膜的制备

1.2.1 原料预处理

在试验开始前，所有玻璃仪器应放置在 80 °C 的烘箱中干燥 4 h，反应阶段的原料 PCDL 和 HDO 均需放在 80 °C 烘箱中干燥 12 h。HDI 需放置在 0 °C 的冰箱中，低温密封储存。

1.2.2 预聚阶段

将油浴锅加热至 60 °C 左右，并将干燥后的 PCDL 加入到配有机械搅拌器、氮气进出口和冷凝管的三口烧瓶中。待其温度上升到 80 °C 左右时，加入 HDI，并在此温度下反应 2 h，并在反应 1.5 h 时加入少量的催化剂 DBTDL。

1.2.3 扩链阶段

待其反应 2 h 后，然后在此温度下加入 HDO，进行扩链反应，若反应过程中的粘度较大，需加入少量的 DMF 降低粘度，此反应进行 5 h，即可制得聚碳酸酯型聚氨酯。反应方程式见图 1。

1.2.4 成膜阶段

称取定量的聚氨酯产物并溶解在 DMF 中，随后倒在聚四氟乙烯板上。在 60 °C 下蒸发溶剂并在真空干燥箱中干燥至恒质量以获得 PU 膜。

2 测试与表征

2.1 傅里叶红外光谱表征 (FT-IR)

在室温下，对合成的样品使用 Vector 22 傅里叶变换红外光谱进行测试，波数范围设定为 4000~500 cm⁻¹。扫描速率为 4 cm⁻¹，扫描次数为 16。

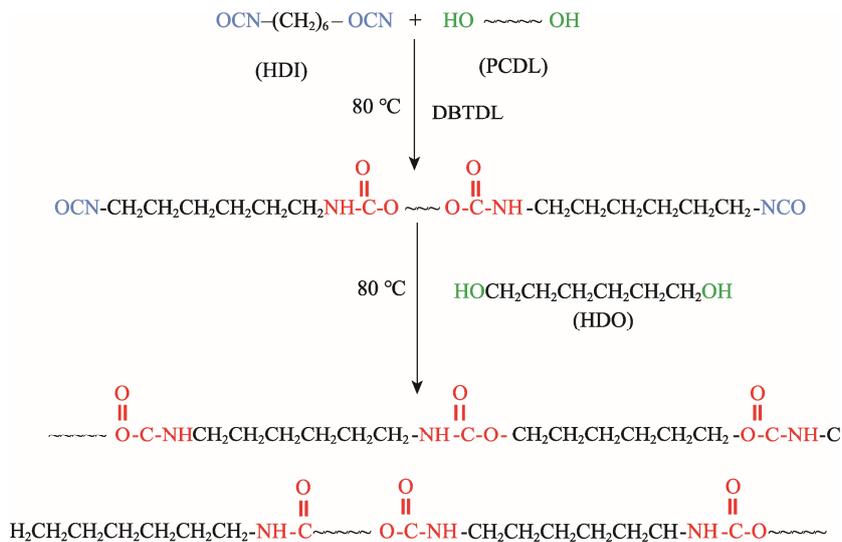


图 1 反应方程式
Fig.1 Reaction equation

2.2 力学性能测试

根据 GB/T1040—2006 制备样品, 并使用 Instron 3369 万能试验机在室温下以 100 mm/min 的上升速度测试薄膜的力学性能。每个样品进行 5 次测量, 最后结果取平均值。

2.3 水接触测试

使用 VCA optima 测角仪测定薄膜的水接触角。取大小适宜的薄膜, 将直径为 1~2 mm 液滴滴在其表面, 采用座滴法测量薄膜的水接触角。每个样品进行 5 次测量, 最后结果取平均值。

2.4 差示量热扫描分析 (DSC)

使用 DSC 204F1 差示量热扫描仪测量 PU 膜的玻璃化转变温度, 首先在 N₂ 保护条件下以 10 °C/min 的加热速度从 -80 °C 加热至 200 °C, 消除热历史; 然后再以 10 °C/min 的速度将温度冷却至 -80 °C; 最后再以 10 °C/min 的速度升温至 200 °C。

2.5 热重分析 (TGA)

使用 TGA Q500 热重分析仪测量 PU 膜的热稳定性, 在 N₂ 保护条件下以 10 °C/min 的加热速度从 25 °C 加热至 600 °C。

2.6 光学性能测试

使用 UV-2700 光谱仪测量 PU 膜的光谱透过率以表征 PU 膜的透明度, 设定光谱范围为 200 nm 至 800 nm。

2.7 透氧性能测试

根据 GB/T 1038—2000 制备样品, 并使用 GDP-C 的渗透性测试仪测量薄膜的氧气透过性。测试时每种样品选取 3 个平行试样。薄膜的透过系数 P_g 计算公式:

$$P_g = 1.157 \times Q_g \times D$$

式中: D 为试样的厚度 (cm); Q_g 为薄膜的气体透过量 ($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$); P_g 为薄膜的气体透过率 ($10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)

3 结果与讨论

3.1 聚氨酯结构的表征

$R=1.8$ 及不同 R 值的 N—H 键的红外光谱见图 2, 红外光谱分析结果表明合成了 PCDL-HDI-HDO 聚氨酯。由图 2a 可知, —NCO 基团在 2270 cm^{-1} 处的特征峰消失, 表明—NCO 完全参与反应; 在 3460 cm^{-1} 附近未观察到游离的 N—H 伸缩振动峰, 3322 cm^{-1} 是氢键结合的 N—H 振动峰, 表明几乎所有的硬段 N—H 都参与了氢键的形成; 2855 cm^{-1} 和 2924 cm^{-1} 分别是—CH₂ 的对称和反对称伸缩振动峰; 1736 cm^{-1} 处强峰是氨基酯键羰基的伸缩振动峰; 1541 cm^{-1} 是 N—H 的面内对称弯曲振动吸收峰; 1462 cm^{-1} 处为—CH₂ 面内弯曲振动峰; 1061 cm^{-1} 处为硬段的 CO—O—C 中 C—O—C 的对称伸缩振动峰; 955 cm^{-1} 和 1237 cm^{-1} 分别是软段聚碳酸酯中 O—C—O 和 C—O—C 的对称和反对称伸缩振动峰; 790 cm^{-1} 处为氨基酯键 (O—CO—NH—) 的变形振动峰, 这些特征峰的出现表明合成了聚碳酸酯型聚氨酯^[9]。

不同 R 值的 N—H 键的红外光谱见图 2b。由图 2b 可知, 氨基酯键中 N—H 键的吸收强度随着 R 值的增加而增加, 说明体系中生成了更多氨基甲酸酯基团。聚氨酯薄膜中振动峰的位移见表 2, 可知 N—H 键的吸收峰随着 R 值的增加向低频移动, 这说明体系中与氨基酯羰基氢键化的 N—H 基团增多^[10]。

3.2 R 值对 PU 膜力学性能的影响

R 值对 PU 膜力学性能的影响见图 3。由图 3 可知, R 值增加, PU 膜的拉伸强度上升, 断裂伸长率下降。这是因为 R 值增加, 分子链中的—NHCOO—、

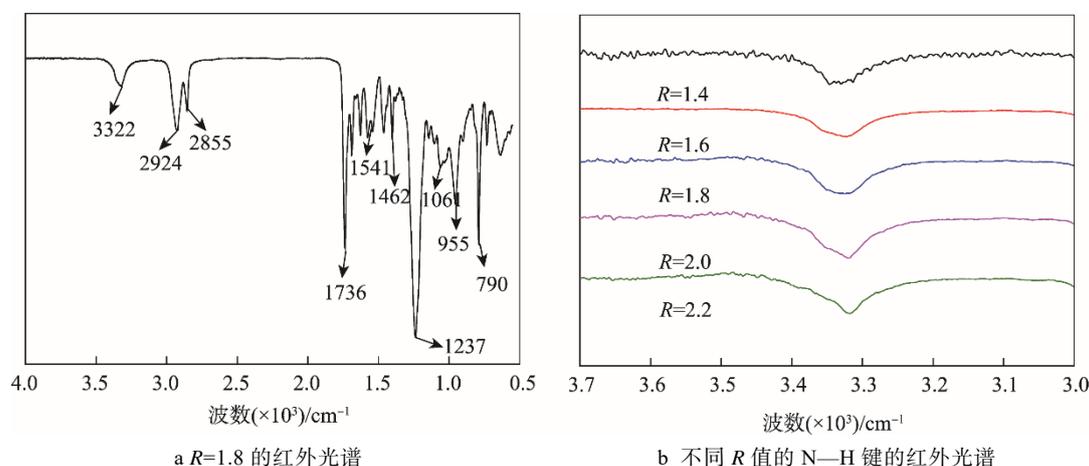


图 2 红外光谱
Fig.2 Infrared spectrum

表 2 聚氨酯薄膜中振动峰的位移
Tab.2 Displacement of vibration peaks in polyurethane film

振动组	N—H/cm ⁻¹
R=1.4	3328
R=1.6	3324
R=1.8	3322
R=2.0	3319
R=2.2	3317

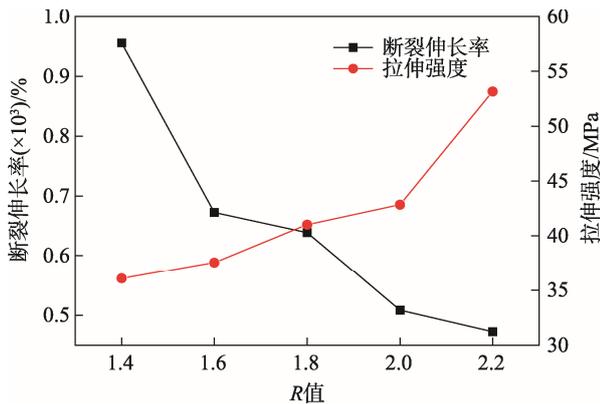


图 3 R 值对 PU 膜力学性能的影响

Fig.3 Effect of R value on mechanical properties of PU film

脬等强极性基团的数量增加, 导致分子间氢键化程度和物理交联点的密度增加, 进而使 PU 膜的拉伸强度增加^[1]。然后, 这些效果也会限制分子链的扩散能力, 使分子链无法自由移动, 在有外力的作用下改变构象较为困难, 因此 PU 膜的断裂伸长率降低^[12]。

3.3 R 值对 PU 膜水接触角的影响

接触角的大小可以间接表示薄膜的耐水性, 即水接触角越大, 耐水性越好。

不同 R 值的 PU 膜的水接触角见图 4, 可知, 水接触角的大小顺序为 1.4-PU 膜<1.6-PU 膜<1.8-PU 膜<2.0-PU 膜<2.2-PU 膜。由此可以得出, R 值越大, PU 膜的水接触角越大, 说明 PU 膜疏水性越强, 耐

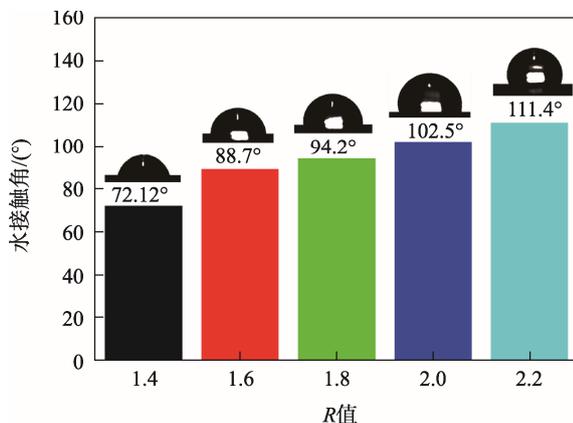


图 4 R 值对 PU 膜水接触角的影响

Fig.4 Effect of R value on water contact angle of PU film

水性越好。水接触角的增加是由于 PU 膜表面与水分子产生氢键的能力较弱, 因此水分子很难在 PU 膜表面快速铺展。

3.4 DSC 分析

硬段与软段的微相分离程度可以通过 DSC 曲线中软段的 t_g 来表征。不同 R 值 PU 膜的 DSC 曲线见图 5, 不同 PU 膜的 t_g 见表 3。由图 5 及表 3 可知, R 值大的 PU 膜的 t_g 低。这是因为随着 R 值的增大, 硬段的平均长度增加, 硬段分子间的聚集作用增强, 有序程度也进一步提高^[13], 因此导致软硬段间的相容性变差, 微相分离程度增大。此外, 图 5 中曲线在 -80 °C 至 200 °C 之间存在一些不太明显的吸热熔融峰, 由此说明 PU 膜内部存在一些少量的结晶。

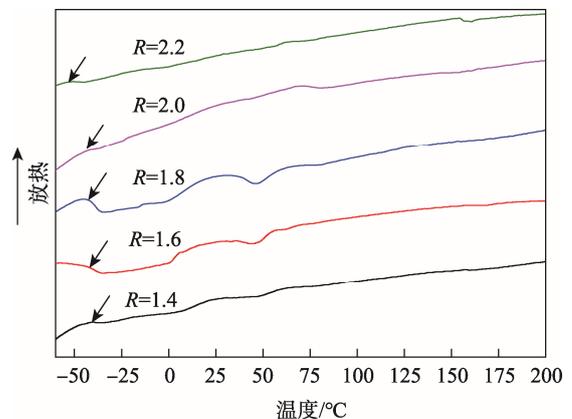


图 5 不同 R 值 PU 膜的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of PU films with different R values

表 3 不同 PU 膜的 t_g

Tab.3 t_g of different PU films

R 值	t_g /°C
1.4	-41
1.6	-42.1
1.8	-42.5
2	-43.9
2.2	-52.5

3.5 R 值对 PU 膜透明度的影响

为了进一步研究 PU 膜的微相分离程度, 对其透明度进行了测试。R 值对 PU 膜透明度的影响见图 6, 可知 R 值越大, PU 膜的透明度越低, 这进一步验证了 DSC 分析结果, 即 R 值越大, 微相分离程度越大, 分子链的规整性和结晶性越强, 透明度越低。

3.6 R 值对 PU 膜透氧性能的影响

R 值对 PU 膜透氧性能的影响见图 7, 可知, 随着 R 值的增加, PU 膜的透氧系数降低。当 R=2.2 时, PU 膜的透氧系数降低到 $8.08 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

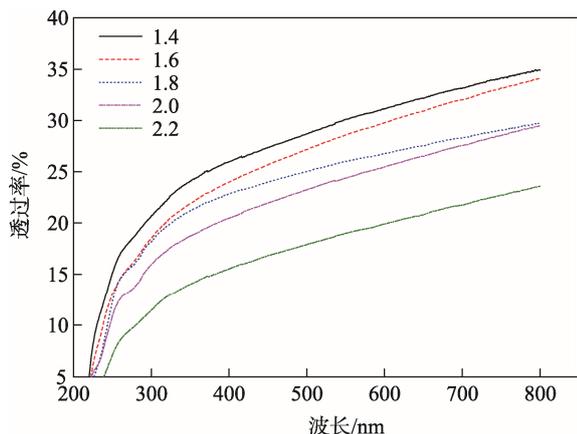


图6 R值对PU膜透明度的影响

Fig.6 Effect of R value on transparency of PU film

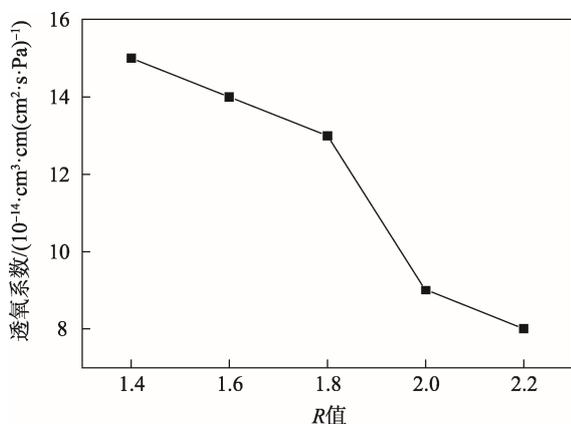


图7 R值对PU膜透氧性能的影响

Fig.7 Effect of R value on oxygen permeability of PU film

聚合物的聚集状态和化学结构是影响气体透过性的主要因素^[14]。根据 DSC 和透明度结果显示, R 值增加, 分子链的结晶度提高, 无定形区域减少, PU 膜内部分子链排列的紧密程度增加, 进而增加了气体通过路径的复杂性^[15], 使氧气不易透过, 因此透氧性能降低, 阻隔性变好。

3.7 TGA 分析

具有 2 种不同 R 值的 PU 膜热分析曲线见图 8。由图 8 可知, 所有样品热重曲线的趋势大致相同, 曲线均有 3 个平台, 说明 PU 膜的热分解分为 2 个阶段^[16]。第 1 阶段是 245 至 350 °C, 在此温度范围内, 主要是聚氨酯分子链中硬段发生热分解; 第 2 阶段是 350 至 460 °C, 在此阶段, 聚氨酯分子链中多元醇的碳链结构发生热分解^[17]。

为了进一步比较样品的热稳定性, 对样品的初始失重温度、最大失重速率温度和最终的重量残留物进行了对比, 详细数据见表 4。由图 8 和表 4 可知, R 值为 2.2 的 PU 膜的热稳定性最好。这是因为 R 值越大, 强极性基团越多, 且这些基团分散在聚氨酯分子链中, 并通过氢键作用增加了更多的物理交联点, 进

而提高了分子间的作用力^[18], 使得聚氨酯体系的内聚力增强, 进而表现为耐热性能的提高。

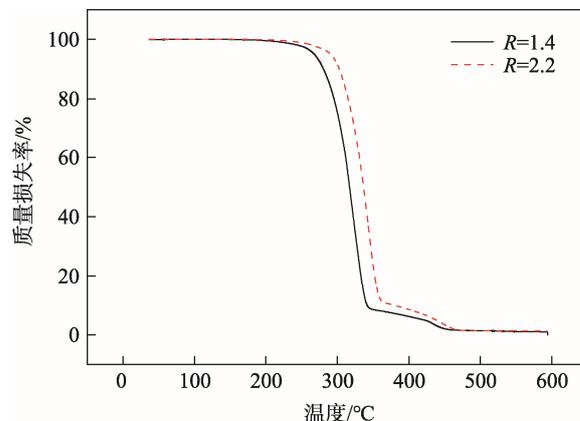


图8 不同R值PU膜的TGA曲线

Fig.8 TGA curves of PU films with different R values

表4 不同R值PU膜的TGA分析
Tab.4 TGA analysis of PU films with different R values

R	初始失重温度/°C	最大失重速率温度/°C	残余量/%
1.4	263	320.65	0.8
2.2	269	325.25	1.5

4 结语

通过红外光谱分析可知, 采用 HDI、PCDL 和 HDO 合成了一种新型聚氨酯薄膜, 且随着 R 值的增加, N—H 键的吸收强度增加, 吸收峰向低频移动。力学测试结果表明, 随着 R 值的增加, PU 膜的拉伸强度得到提升。当 R=2.2 时, PU 膜的拉伸强度可达到 53 MPa。水接触角测试结果表明, 随着 R 值的增加, PU 膜的疏水性得到提升。当 R=2.2 时, PU 膜的水接触角可达到 111.4°。DSC 和 TGA 分析表明, R 值越大, PU 膜的相容性越差, 微相分离程度越大, 热稳定性越好。光学和透氧性能测试表明, R 值越大, PU 膜的结晶度越高, 透明度越低, 氧气透过系数越低, 阻隔性越好。

参考文献:

[1] 赵鑫. 生物基聚氨酯的研究进展[J]. 广州化学, 2016, 44(14): 28—29.
ZHAO Xin. Research Progress of Bio-based Polyurethanes[J]. Guangzhou Chemistry, 2016, 44(14): 28—29.

[2] FOURATI Y, HASSEN R B, BAYRAMOGLU G, et al. A One Step Route Synthesis of Polyurethane Network from Epoxidized Rapeseed Oil[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 105: 48—55.

- [3] 索习东, 白子文. 影响热塑性聚氨酯弹性体性能的因素浅析[J]. 聚氨酯工业, 2013, 28(6): 38—40.
SUO Xi-dong, BAI Zi-wen. Factors Affecting the Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers[J]. Polyurethane Industry, 2013, 28(6): 38—40.
- [4] 刘保华, 张敏, 陈立班. 脂肪族聚碳酸酯聚氨酯的合成研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(4): 6—9.
LIU Bao-hua, ZHANG Min, CHEN Li-ban. Progress in Synthesis of Aliphatic Polycarbonate Polyurethanes[J]. Polyurethane Industry, 2002, 17(4): 6—9.
- [5] GARCIA-PACIOS V, COLERA M, IWATA Y, et al. Incidence of the Polyol Nature in Waterborne Polyurethane Dispersions on Their Performance as Coatings on Stainless Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(12): 1726—1729.
- [6] 徐恒志, 张威, 王焕, et al. 聚碳酸酯基阳离子水性聚氨酯的合成及表征[J]. 中国皮革, 2011, 40(21): 1—4.
XU Heng-zhi, ZHANG Wei, WANG Huan, et al. Synthesis and Characterization of Polycarbonate-based Cationic Waterborne Polyurethane[J]. China Leather, 2011, 40(21): 1—4.
- [7] TANG Y W, LABOW R S, SANTERRE J P. Enzyme Induced Biodegradation of Polycarbonate-polyurethanes: Dose Dependence Effect of Cholesterol Esterase[J]. Biomaterials, 2003, 24(12): 2003—2011.
- [8] WIGGINS M J, MACEWAN M, ANDERSON J M, et al. Effect of Soft-segment Chemistry on Polyurethane Biostability During in Vitro, Fatigue Loading[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2004, 68(4): 668—683.
- [9] 赵婵. 柔性聚氨酯生物材料的合成[D]. 天津: 天津大学, 2009.
ZHAO Chan. Synthesis of Flexible Polyurethane Biomaterials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [10] 高静, 马兴元, 段月, 等. 硬段含量对合成革用无溶剂聚氨酯性能的影响[J]. 中国皮革, 2018, 47(1): 30—34.
GAO Jing, MA Xing-yuan, DUAN Yue, et al. Effect of Hard Segment Content on the Properties of Solventless Polyurethane for Synthetic Leather[J]. China Leather, 2018, 47(1): 30—34.
- [11] 朱金华, 姚树人. 聚氨酯弹性体结构与动态力学性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5): 106—108.
ZHU Jin-hua, YAO Shu-ren. Study on Structure and Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers[J]. Polymer Science and Engineering, 2000, 16(5): 106—108.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] COCCA M, LORENZO M L D, MALINCONICO M, et al. Influence of Crystal Polymorphism on Mechanical and Barrier Properties of Poly (L-lactic Acid)[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 1073—1080.
- [15] DRIESKENS M, PEETERS R, MULLENS J, et al. Structure Versus Properties Relationship of Poly (Lactic Acid). I. Effect of Crystallinity on Barrier Properties[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2010, 47(22): 2247—2258.
- [16] 郭锦棠, 林芳茜, 刘冰, 等. 聚碳酸酯聚氨酯的结构及性能[J]. 化工学报, 2006(7): 1709—1714.
GUO Jin-tang, LIN Fang-qian, LIU Bing, et al. Structure and Properties of Polycarbonate Polyurethane[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006(7): 1709—1714.
- [17] GAO F, CAO J, WANG Q, et al. Properties of UV-cured Self-healing Coatings Prepared with PCDL-based Polyurethane Containing Multiple H-bonds[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 113: 160—167.
- [18] 郑主宜, 吴晓青, 田龙, 等. 水性聚氨酯粘接性能的影响因素及研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2013, 28(1): 7—9.
ZHENG Zhu-yi, WU Xiao-qing, Tian Long, et al. Influencing Factors and Research Progress of Waterborne Polyurethane Bonding Properties[J]. Polyurethane Industry, 2013, 28(1): 7—9.