

聚顺丁二烯改性聚醚型聚氨酯的制备与性能

陈洁^{1,2}, 肖力^{2,3}, 章婧^{1,2}, 倪丽杰^{1,4}

(1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430073;

2. 湖北省高分子纺织化学品企校联合创新中心, 湖北 荆州 434000;

3. 湖北达雅生物科技股份有限公司, 湖北 荆州 434000;

4. 武汉市生态染整及功能纺织品工程技术研究中心, 湖北 武汉 430073)

摘要:为探讨端羟基聚顺丁二烯(HTPB)链节对聚醚型水性聚氨酯应用性能的影响,研究了不同用量的HTPB对水性聚氨酯乳液黏度、粒径及胶膜力学性能和耐水性的影响。结果表明:随着HTPB含量的增加,试样胶膜的拉伸强度和耐水性呈先增加后降低的趋势;当HTPB接入量在7%时,改性水性聚氨酯胶膜的综合性能最佳,拉伸强度为5.0 MPa,断裂伸长率为608%;试样胶膜在水中浸泡72 h后的吸水率为13%;HTPB的用量明显地影响软段相区和软、硬相区的共混性。软段相区的均匀共混能改善胶膜的拉伸强度和耐水性能,而软、硬相区的共混则有助于提高胶膜的耐水性能,但却会降低胶膜的断裂伸长率。

关键词:端羟基聚顺丁二烯;聚醚型水性聚氨酯;改性;性能

中图分类号:TS 190.2

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2022)11-0042-05

Preparation and Performance of Polyether Polyurethane Modified Hydroxyl-terminated Polybutadiene

Chen Jie^{1,2}, Xiao Li^{2,3}, Zhang Jing^{1,2}, Ni Lijie^{1,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430073, China;

2. Hubei Macromolecule Textile Chemicals Enterprise-school Joint Innovation Center, Jingzhou, Hubei 434000, China;

3. Hubei Daya Biotechnology Co., Ltd., Jingzhou, Hubei 434000, China;

4. Wuhan Ecological Dyeing and Finishing and Functional Textile Engineering Technology Research Center, Wuhan, Hubei 430073, China)

Abstract:In order to know the influence of hydroxy-terminated polybutadiene(HTPB) on the application properties of hydrophilic polyether polyurethane, the effects of HTPB content on the emulsion viscosity, emulsion particle size, water resistance and mechanical properties of the samples' membrane were studied. The study shows that the tensile strength of the samples' membrane tends to be improved and then damaged with the increase of HTPB content in receipts. The combination properties of modified polyurethane will be optimized (tensile strength is 5.0 MPa, the breaking elongation is 608% and the water absorbing after immersing water for 72 h is 13%) when the HTPB content is 7%. Furthermore, the compatibility of soft domain and hard domain including different soft domains are distinctly influenced. The water resistance of samples membrane will also be enhanced due to better compatibility of different soft domains. Though the better water resistance of membrane also depends on better compatibility of soft and hard domains, the contrary effect on the breaking elongation is also severe.

Key words:Hydroxyl-terminated Polybutadiene; Polyether Waterborne Polyurethane; Modification; Performance

水性聚氨酯(WPU)因其优良 涂料印花和涂料染色等^[1]。然而,传 易疲劳和不耐水浸等问题,限制了 的环保性、成膜性和耐磨性常被用 统水性聚氨酯高分子材料中大量 其广泛应用。由于聚烯烃结构具有 于各类基材的涂饰、黏合及纺织品 的亲水性结构会导致胶膜弹性差、 优异的柔性和耐水性,常用于对水

基金项目:湖北省技术创新专项(2019AEE008);湖北省重点研发计划项目(2021BAA209)。

专利名称:一种具有弹性交联的耐水浸聚氨酯改性聚丙烯酸酯乳液的制备方法及其产品(ZL 201810236828.5)。

作者简介:陈洁(1997—),女,硕士研究生。主要从事水性高分子开发。

通讯作者:倪丽杰(1985—),男,高级实验师。E-mail:vistanlj@wtu.edu.cn。

性聚氨酯进行改性^[2-3]。

端羟基聚顺丁二烯(HTPB)是 20 世纪 60 年代发展起来的分子链末端为羟基的液态遥爪形聚合物,具有良好的耐水性、耐酸碱、耐候性和耐磨性^[4]。以端羟基聚顺丁二烯为部分软单体制得水性聚氨酯,在聚氨酯骨架中嵌入拒水且柔韧的聚烯烃链节,可明显改善离子型水性聚氨酯胶膜耐水性较差的问题^[5]。然而,将其用于具有分子内交联结构的聚醚型水性聚氨酯改性的相关报道却并不多见。

本研究以聚四氢呋喃二醇和聚醚多元醇为软段,甲苯二异氰酸酯为桥联,二羟甲基丁酸、辛戊二醇为扩链剂,并以 HTPB 为改性单体,制备了一组具有分子内交联结构的聚醚型阴离子型水性聚氨酯。探究了 HTPB 用量对改性聚氨酯乳液性能的影响,以及其对胶膜力学性能和耐水性性能的影响,以期对相关产品的结构设计 with 开发提供思路。

1 试验部分

1.1 试验材料与仪器

材料:聚四氢呋喃二醇(PTMG,工业级,上海甲美精细化工有限公司),聚醚二醇 N220 和聚醚三醇 ZC330(工业级,广州江盐化工有限公司),端羟基聚顺丁二烯(HTPB,工业级,山东淄博齐龙化工有限公司),甲苯二异氰酸酯(TDI,工业级,武汉市中天化工有限责任公司),二羟甲基丁酸(DMBA)、辛戊二醇(NPG)、辛酸亚锡、甲醇、三乙胺(TEA),以上 5 种试剂均为分析纯,从阿拉丁试剂(上海)有限公司购入。

仪器:Nicolet iS5 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司),NDJ-79 旋转黏度计(上海平轩科学仪器有限公司),Nanotracer

激光粒度分析仪(美国 Microtrac 公司),TGA-DSC 热重分析仪(梅特勒-托利多有限公司),INSTRON 5967 电子拉力机(美国 Instron 公司)。

1.2 改性水性聚氨酯制备方法

按比例将 PTMG、N220、ZC330 和 HTPB 加入三口烧瓶中,N220 与 HTPB 总用量不变,调控 HTPB 质量为软单体总质量的 2%~12%,即 HTPB 接入量为 $\omega(\text{HTPB})$,真空脱水 90 min;向三口瓶中加入计量的 TDI,75 °C 搅拌并保温反应 30 min;向体系中加入适量辛酸亚锡,控制温度为 85 °C,搅拌并保温反应 100 min,制得聚氨酯预聚体^[6]。之后,加入计量的扩链剂 DMBA 及 NPG,维持 85 °C 反应 60 min;将体系降温至 60 °C 后加入甲醇搅拌反应 30 min,反应过程如图 1 所示;加入 TEA 中和后,在高速搅拌下加入去离子水乳化,制得改性水性聚氨酯乳液。

1.3 测试方法

1.3.1 傅立叶红外光谱(FT-IR)测试

用 Nicolet iS5 傅立叶变换红外光谱仪对水性聚氨酯胶膜进行红外光谱分析,测试温度为 25 °C,扫描范围为 400.00~4 000.00 cm^{-1} 。

1.3.2 乳液黏度测试

采用 NDJ-79 旋转黏度计,2 号转子、60 r/min,测试温度 (20 ± 5) °C。

1.3.3 乳液粒径

室温下,采用激光粒度分析仪

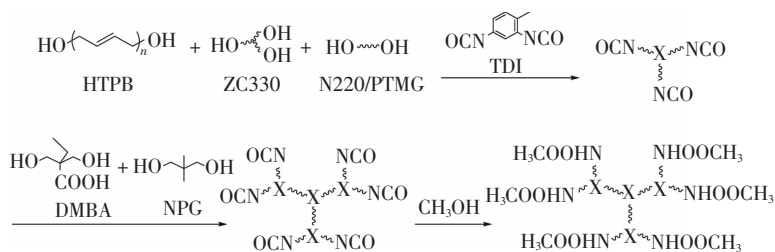


图 1 改性水性聚氨酯反应过程示意图

测试固含量为 10% 的水性聚氨酯乳液粒径。

1.3.4 热重分析

用 TGA-DSC 热重分析仪对水性聚氨酯胶膜进行热重分析,测试温度范围为 50~800 °C,升温速率 5 °C/min,氮气流速 50 mL/min,参比坩埚为氧化铝坩埚。

1.3.5 胶膜力学性能测试

将胶膜制成哑铃型试样按 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分:薄膜和薄片的试验条件》方法使用电子万能拉力机以 50 mm/min 的速度拉伸,测定聚氨酯胶膜的拉伸强度及断裂伸长率。

1.3.6 胶膜耐水性测试

将 10 g 固含量为 30% 乳液注入聚四氟乙烯模具(10 cm×10 cm),室温自然风干后在 50 °C 下干燥 24 h。取 2 cm×2 cm 大小的胶膜,称其质量 m_1 ,单位为 g,然后将胶膜放在 (20 ± 1) °C 的水中浸泡 72 h,滤纸吸干表面水分后称其质量为 m_2 ,单位为 g^[7]。吸水率计算见式(1)。

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 红外分析

红外分析如图 2 所示。

由图 2 可知,3 512.23 cm^{-1} 和 1 539.13 cm^{-1} 分别归属于氨基甲酸酯中 N—H 伸缩振动和弯曲振动的吸收峰^[8],1 722.36 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯和 DMBA 中 C=O 的特征吸收峰^[9]。1 105.17 cm^{-1} 处为聚醚 ZC330 和 N220 中的 C—O—C

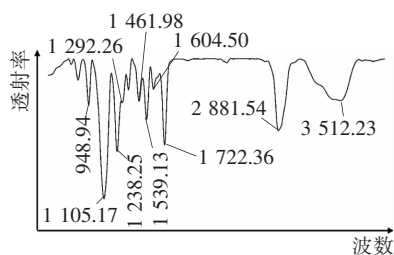


图 2 水性聚氨酯红外图谱的伸缩振动吸收峰, 2 881.54 cm^{-1} 处为烷基上 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1 604.50 cm^{-1} 为 HTPB 双键上 C=C 的伸缩振动吸收峰, 944.00 cm^{-1} 为 HTPB 双键上 C—H 的弯曲振动吸收峰, 2 260.00~2 280.00 cm^{-1} 处无吸收峰, 说明产物中已无游离的—NCO 基的存在^[10]。

2.2 乳液黏度分析

乳液黏度分析如图 3 所示。

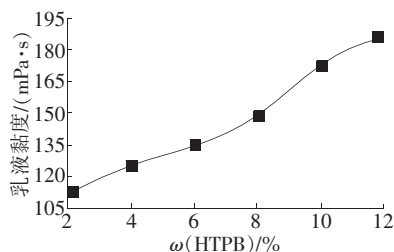


图 3 HTPB 接入量对水性聚氨酯乳液黏度的影响

由图 3 可以看出, 随着水性聚氨酯中 HTPB 接入量的增加, 水性聚氨酯乳液的黏度逐渐增大。这是因为: 一方面, 随着 HTPB 接入量的增加, 水性聚氨酯分子链中的疏水长链占比提升, 即具有较长链节的 HTPB 在聚氨酯高分子乳化时产生一定的疏水缔合作用, 导致产物高分子不能有效剪切分散; 同时, 产物高分子主链中的强亲水聚醚链节及阴离子羧基产生的水合作用和三官能团聚醚 ZC330 的交联作用, 使产物为复杂的大网状结构。这种化学与物理交联结构导致乳液黏度随 HTPB 接入量的增加而增加, 并可能导致聚氨酯乳液粒径分布较宽、粒径较大, 样品乳液

储存稳定性降低并出现沉降析水问题^[11]。另一方面, HTPB 的柔顺性使水性聚氨酯大分子的柔顺性增加, 疏水链节可能将部分亲水性链节锁定在分子网络结构中, 类似疏水缔合增稠剂的增稠机理^[12]。即与亲水基团结合的水被包裹在疏水网络中形成缔合水, 导致水性聚氨酯乳液的黏度增大。

2.3 乳液粒径分析

乳液粒径分析如图 4 所示。

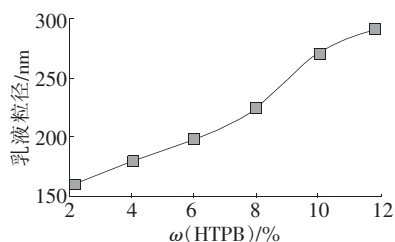


图 4 HTPB 接入量对水性聚氨酯乳液粒径的影响

由图 4 可知, 随着水性聚氨酯高分子中 HTPB 嵌入量的逐渐增加, 水性聚氨酯乳液的平均粒径逐渐增大。可能是因为: 聚醚是强亲水结构, 而聚顺丁二烯是疏水性单体, 加之两者的柔顺性也存在很大的差异, 导致两者与异氰酸酯的反应性呈现显著不同^[13]。因此, 两者共聚性较差, 导致产物结构不均匀, 即 HTPB 在整个分子主链上的分布并不均匀, 这种亲水链节与疏水链节在分子骨架上的不均匀分布会使聚合物大分子在乳化剪切过程中出现水合凝胶、分子纠缠, 甚至是水分被锁定在由 HTPB 构成的疏水网络中的情况, 进而导致乳液粒径分布较宽、乳胶粒粗大^[14-15]; 另一方面, 正如 2.2 所述, 由于 HTPB 含量较高的产物在乳化初期乳液黏滞力较大, 而在高速搅拌乳化时剪切效率变弱, 聚氨酯乳液乳化的趋势会更加明显。此外, 粒径粗大的乳胶粒在脱水成膜的过程中,

乳胶粒不能均匀一致地并聚并坍塌成膜, 造成胶膜薄厚不均, 存在结构缺陷, 这可能导致胶膜吸水率增大, 拉伸强度变低^[16]。

2.4 热重分析

热重分析如图 5 所示。

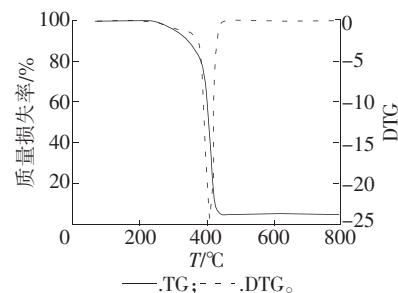


图 5 水性聚氨酯 (2.0% HTPB) 热重分析图

由图 5 可知, 水性聚氨酯的降解分为 3 个阶段: 110~200 $^{\circ}\text{C}$ 的失重主要是胶膜中水分的挥发及副产物和寡聚物的降解^[17]; 250~350 $^{\circ}\text{C}$ 的失重对应于硬段中氨基甲酸酯基的降解, 聚氨酯降解为多元醇和异氰酸酯; 350~430 $^{\circ}\text{C}$ 的失重对应于软段的降解, 此阶段最大降解速率对应的温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 。此外, 聚丙二醇的热分解温度由 300 $^{\circ}\text{C}$ 向 HTPB 的热分解温度 (355~440 $^{\circ}\text{C}$ 和 440~515 $^{\circ}\text{C}$) 进行了偏移, 由此可以证实软段中的 HTPB 与 PPG 进行了有效共混^[18]。

2.5 胶膜力学性能分析

胶膜力学性能分析如图 6 所示。

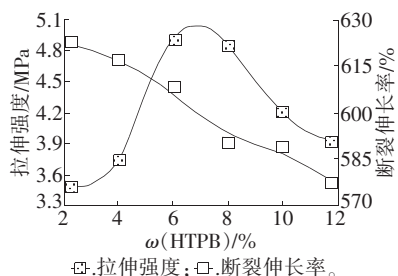


图 6 HTPB 接入量对水性聚氨酯胶膜力学性能的影响

由图 6 可以看出, HTPB 改性水性聚氨酯胶膜的拉伸强力随

HTPB 接入量的增加呈现先增高后下降的趋势。

通常高分子材料的强力主要受分子链的强力、分子间作用和超分子结构的影响^[19-20]。

当 HTPB 嵌入量低于 6%~7% 时,材料胶膜中的微相分离并不充分,软段相区(聚醚相区与聚烯烃相区)相对均匀地共混在一起,软段相的玻璃化温度较低,在确定温度下承受外力时分子位置容易顺着外力方向进行调整、取向并共同承受外力;同时,不同软段结构之间的共混性较好时,材料胶膜的软段相区结构缺陷也较少,应力集中作用弱,这一点不仅对其机械强力具有积极贡献,其对材料的断裂延伸性也具有一定的积极意义。需要特别说明的是:此时,由于 HTPB 的接入量较少,HTPB 对聚醚极性的降低作用较弱,因此极性较强的硬段相区便能够实现与软段相区部分共混,对强力的提升也具有积极意义,但会导致其延伸性降低。因此,可以看出(图 6):当 HTPB 接入量较低时,材料中相对均匀共混的软段相区对材料的拉伸强力和断裂延伸性均具有积极作用,但此时软、硬相区的共混对材料断裂延伸性带来的负面作用更明显一些,这可能是由于聚烯烃拉低了软段相区的极性,进而导致软、硬相区之间和软段相区内部带来的微相分离,使材料结构均匀性下降的原因。

当 HTPB 嵌入量高于 6%~7% 时:材料胶膜中软段相区内部的微相分离较为充分,软段相区的结构不均匀性变得较为突出,应力集中作用强,对材料机械强力和断裂延伸性起负面作用。同时,此时软、硬相区微相分离也更加明显,同样强化了应力集中作用,对胶膜的拉伸

强力起负面效果,但此时其断裂延伸性应该得到改善。然而,应力集中对断裂延伸性的负面影响要强于微相分离的积极作用^[21]。

综上所述,胶膜的力学性能最终表现为:拉伸强力随着 HTPB 接入量的增加,先升高后降低,而断裂延伸性则加速恶化。

2.6 胶膜耐水性分析

胶膜耐水性分析如图 7 所示。

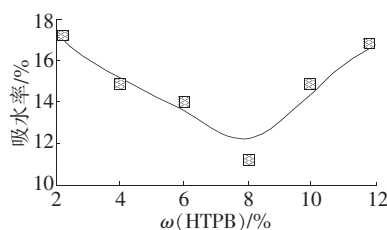


图 7 HTPB 接入量对水性聚氨酯胶膜耐水性的影响

由图 7 可以看出,当 HTPB 嵌入量低于 7% 时,正如本文前面所分析的,由于材料胶膜各相区的共混性较好,材料的结构缺陷较少且此时亲水性的软段相区极性较弱,因此表现出随着 HTPB 含量的增大,水性聚氨酯的吸水率减小。当 HTPB 含量高于 7% 时,产物胶膜的吸水率随 HTPB 含量的提高而急剧增加。这恰好证实了本文前面所做的微相结构分析:随着 HTPB 嵌入量的增多,材料胶膜各相区的微相分离更加明显,材料的结构缺陷增多,且软段相区中聚醚段和聚烯烃段的微相分离更加充分,水分子扩散进入胶膜的通道相对通畅,亲水的聚醚段更容易与水分子结合,进而导致胶膜的物理结构被破坏,使水分的扩散越发容易。因此,水性聚氨酯胶膜的吸水率快速增大。

3 结论

3.1 HTPB 占单体总质量比 7% 以下时,随着 HTPB 用量的增高,材料胶膜的拉伸强度和耐水性显著

升高;HTPB 占单体总质量比在 7% 以上时,随着 HTPB 用量的增高,材料胶膜的拉伸强度和耐水性明显下降;HTPB 占单体总质量比在 6%~7% 时,材料胶膜的综合性能达到最佳,拉伸强度为 5.0 MPa 左右,断裂伸长率为 608% 左右,材料胶膜在 (20±1) °C 水中浸泡 72 h 后吸水率为 13% 左右。

3.2 HTPB 用量较低时,相对均匀共混的软段相区对材料胶膜的拉伸强力和断裂延伸性均具有积极作用,而软、硬相区的共混对材料断裂延伸性带来的负面作用相对更加明显。

3.3 HTPB 用量较高时,软、硬相区明显的微相分离对材料胶膜机械性能的负面影响较大,导致拉伸强力和断裂伸长率下降。

3.4 材料胶膜的耐水性既取决于它的亲水结构又取决于它的微相分离程度,较少的亲水结构以及较低的微相分离程度有利于提升材料胶膜的耐水性。

参考文献

- [1] DAI M, WANG J, ZHANG Y. Improving hydrophilic resistance of hydrophilic polyurethane coating with high transparency and good mechanical properties[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 601: 124994.
- [2] 党海春, 伍伟玲, 吕嘉敏, 等. 高强度星型水性聚氨酯胶膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(1): 108-112.
- [3] 付国庆, 苏琳, 李晓林, 等. 聚烯烃型聚氨酯力学性能影响因素综述[J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(2): 5-8.
- [4] 王丽娟, 李继龙, 陈红祥, 等. 端羟基聚顺丁二烯型水性聚氨酯的制备、性能及交联改性[J]. 涂料工业, 2017, 47(1): 16-21.
- [5] 刘挺, 刘迪雅, 周文师, 等. 多官能有

机硅低聚物改性阳离子水性聚氨酯的制备[J].有机硅材料,2018,32(S1):10-14.

[6]张梦月,刘俊琦,刘玉峰,等.季铵化阳离子水性聚氨酯制备及其对活性染料的固色性能[J].武汉纺织大学学报,2014,27(6):24-27.

[7]刘迪雅,陈洁,刘小川,等.拒水链对阳离子聚氨酯乳液及胶膜性能的影响[J].针织工业,2019(12):62-64.

[8]盛艳,李慧,李珍,等.含氟聚氨酯-丙烯酸酯核壳乳液的制备及性能[J].功能高分子学报,2010,23(2):120-124.

[9]杨明星,吴越,刘小川,等.羊绒有机硅改性水性聚氨酯抗起球泡沫整理[J].针织工业,2020(6):59-63.

[10]刘云.阳离子水性聚氨酯/聚吡咯/天然纤维复合导电材料的制备及性能[D].咸阳:陕西科技大学,2015.

[11]纪学顺,鲍俊杰,李莉,等.水性聚氨酯乳液粘度的影响因素研究[J].中国胶粘剂,2008(9):14-17.

[12]梁娟,樊武厚,韩丽娟,等.疏水缔合乳液聚合印花增稠剂的制备及性能表征[J].印染,2021,47(1):50-53,64.

[13]张聪聪.聚氨酯弹性体的制备及性能研究[D].杭州:浙江大学,2019.

[14]王玉龙,侯立杰,刘志勇,等.水性聚氨酯改性环氧树脂乳液的涂膜性能研究[J].材料导报,2019,33(14):2456-2460.

[15]DING Z, LI J, XIN W, et al. Low gloss hydrophilic polyurethane coatings with anti-dripping and flame retardancy via montmorillonite nanosheets [J].Progress in Organic Coatings,2019,136: 105273-105273.

[16]柴春鹏,马一飞.不同粒径水性聚氨酯乳液的制备与性能研究[J].北京理工大学学报,2018,38(4):417-422.

[17]LI S Y, LIU Z Y, HOU L J, et al. Effect of polyether/polyester polyol ratio on properties of waterborne two-component polyurethane coatings [J].Progress in Organic Coatings,2020,141:105545.

[18]张聪聪,郑梦凯,李伯耿.软段结构

对聚氨酯弹性体性能的影响[J].化工学报,2019,70(10):4043-4051.

[19]DU Y Q, ZHENG J, YU G B, et al. Transverse relaxation characteristic and stress relaxation model considering molecular chains of HTPB coating based on pre-strained thermal aging [J].Defence Technology,2021,17(3):821-828.

[20]DHARA M, GIRI N, DUTTA A,

et al. Enhancing segmental compatibility and tuning the structure-property relationship in ferrocenylsilane tethered polyurethane [J].Polymer,2020,204:122807.

[21]丁冉,孙文,兰芬芬,等.聚酯型聚氨酯乳液的合成及性能[J].涂料工业,2021,51(2):22-29.

收稿日期 2022年1月9日

信息直通车

欢迎订阅《针织工业》

《针织工业》是国家新闻出版广电总局批准的国内外公开发行的针织专业科技期刊,创刊于1973年,由天津市针织技术研究所、中国纺织信息中心联合主办,由全国针织科技信息中心出版发行。

《针织工业》,全国中文核心期刊,曾多次获得部、市级奖励,现已入编《中国学术期刊网络出版总库》、《CNKI系列数据库》(已开通优先数字出版)、《中国核心期刊(遴选)数据库》等,在国内外具有广泛影响。

《针织工业》主要报道针织行业前沿科技成果与加工实践经验,推广针织、染整及成衣方面的新技术、新工艺,在学术性、创新性、前瞻性方面,质量水平极高,具有深远的学术影响力。同时,依托广大院校教授、重点企业资深专家等的支持,每年举办纬编技术、原料创新、针织染整等技术交流会议和高端论坛,有效助力科技成果的转化与应用,推动行业技术的传播与进步,促进针织产业的转型升级,贴近行业,服务行业,具有广泛的行业影响力。

《针织工业》主要栏目为针织技术、针织原料、印染技术、制衣技术、检测与标准、行业新闻等,其技术性强、信息量大、知名度高、发行覆盖面广。

《针织工业》为月刊,大16开,全部进口铜版纸精印,国内外公开发行。国际标准刊号 ISSN 1000-4033,国内统一刊号 CN 12-1119/TS,广告经营许可证号 1201044000113。

邮发代号 6-24,国内定价 15 元/期,全年 12 期,共计 180 元(含邮费)。读者可在当地邮局订阅,亦可向编辑部直接订阅。

E-mail:zzgy1973@163.com(编辑部)

zzgyggb@163.com(市场部)

zzgyxmt@163.com(新媒体部)



《针织工业》微信公众号