

# 异氰酸酯指数对水性聚氨酯弹性膜性能的影响

刘凯,姚明\*,魏欣,张均,陈建君,姜志国  
(北京化工大学材料科学与工程学院,北京100029)

**摘要:**以二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)为硬段、聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG3000)为软段、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂,采用预聚体法合成了水性聚氨酯(WPU)。通过FT-IR分析、拉伸试验和吸水率测定等研究了异氰酸酯指数( $R$ 值)对WPU弹性膜氢键化程度、力学性能和耐水性性能的影响。结果表明,随着 $R$ 值增加,WPU弹性膜的力学性能和耐水性性能提高,当 $R$ 值为1.15时,WPU弹性膜具有低模量、较高的力学性能和耐水性性能。

**关键词:**异氰酸酯指数;水性聚氨酯;弹性膜;氢键化程度

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0177-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.037

## Effect of isocyanate index on properties of waterborne polyurethane elastic film

LIU Kai, YAO Ming\*, WEI Xin, ZHANG Jun, CHEN Jian-jun, JIANG Zhi-guo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Waterborne polyurethane (WPU) is prepared through pre-polymerization method by using methylene-bis(4-cyclohexylisocyanate) (HMDI) as the hard segment, polytetramethylene ether glycol (PTMEG3000) as the soft segment, and 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid as the hydrophilic chain extender. The effects of isocyanate index ( $R$  value) on the hydrogen bonding degree, mechanical properties and water resistance of WPU elastic films are studied by FT-IR analysis, tensile test and water absorption rate. The results show that both mechanical properties and water resistance of WPU elastic films increase with the increase of  $R$  value. WPU elastic film shows a low modulus, and suitable mechanical properties and water resistance when  $R$  value equals to 1.15.

**Key words:** isocyanate index; waterborne polyurethane; elastic film; degree of hydrogen bonding

聚氨酯(PU)全称为聚氨基甲酸酯(polyurethane),分子链中含有氨基基(—NHCOO—)等特性基团<sup>[1]</sup>。目前聚氨酯产品中溶剂型产品占较大比例,但是溶剂型产品含有的挥发性有机化合物会导致环境污染。随着人们环保意识的加强,环境友好、安全无毒的水性聚氨酯(WPU)获得快速发展<sup>[2]</sup>。水性聚氨酯是指以水作为分散介质,具有耐磨损、耐低温、可复配等优良性能的聚氨酯材料。目前水性聚氨酯多应用于涂料<sup>[3]</sup>、皮革加工<sup>[4]</sup>、胶黏剂<sup>[5]</sup>等行业,而手套、避孕套、医用导管等膜制品应用的研究报道较少,且目前上述膜制品大多采用PVC糊树脂、天然乳胶和丁腈胶乳等,存在各种问题。PVC糊树脂含有大量增塑剂;天然胶乳含有蛋白质,易引发过敏症;丁腈胶乳需高温硫化,硫化剂污染环境且易燃。而WPU树脂安全环保、表面爽滑、透气性好<sup>[6]</sup>,是一种理想的基体材料。

笔者以二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)为硬段、聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG3000)为软段、二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂,采用预聚体法合成了水性聚氨酯,研究了异氰酸酯指数

( $R$ 值)对水性聚氨酯性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI),工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司生产;聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG,  $M_n = 3000$ ),工业级,德国巴斯夫公司生产;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,柏斯托(上海)化工产品贸易有限公司生产;1,4-丁二醇(BDO),化学纯,四川天华股份有限公司生产;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;三乙胺(TEA),化学纯,南京化学试剂股份有限公司生产;丙酮,分析纯,常州市启迪化工有限公司生产。

### 1.2 WPU乳液的制备

将50 g PTMEG加入四口烧瓶中,在120℃下抽真空2 h左右,当水分小于0.1%时,通 $N_2$ 降温至40℃,加入HMDI及预聚体质量分数1%的DBTDL,升温并保持于80℃下反应1 h;然后降温至50℃,加入DMPA,升温并保持于80℃下反应1 h;然后降温

收稿日期:2020-02-25;修回日期:2020-10-07

作者简介:刘凯(1996-),男,硕士研究生,研究方向为水性聚氨酯,925564656@qq.com;姚明(1966-),女,博士,副教授,研究方向为高聚物的合成及化学改性,通讯联系人,yaoming@mail.buct.edu.cn。

至 50℃,加入 BDO,升温并保持于 75℃ 下反应至体系的 NCO 含量达到理论值。冷却至 40℃ 后加入丙酮,加速搅拌使其溶解;降温至 15℃,加入 TEA,中和度为 95%,搅拌中和 15 min;加入冰水混合物,1 300 r/min 高速搅拌 1 h,减压蒸馏脱除丙酮,得到 WPU 乳液。

### 1.3 WPU 弹性膜的制备

将 WPU 乳液倒入聚四氟乙烯模具中流延成膜,常温下干燥 3 d,然后在 80℃ 下干燥 5 h,得到 WPU 弹性膜,自然冷却后干燥备用。

### 1.4 测试与表征

异氰酸酯质量分数依照 HG/T 2409—92 进行测定,采用二正丁胺-盐酸滴定法测定反应体系中剩余异氰酸酯质量分数。

利用 Thermo Scientific 公司生产的 Nicolet iS5 型红外光谱仪 (FT-IR) 对 WPU 弹性膜进行分析。测定波数范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,扫描 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

乳液固含量依照 GB 1725—79 中所述的方法进行测定;黏度依照 GB/T 2794—1995 中所述的方法进行测定。

WPU 膜拉伸强度、断裂伸长率和永久变形依照 GB/T 528—2009 中所述的方法进行测定,拉伸速度为 500 mm/min,实验温度为 25℃;撕裂强度依照 GB/T 529—2008 中所述的方法进行测定,拉伸速度为 500 mm/min,实验温度为 25℃。

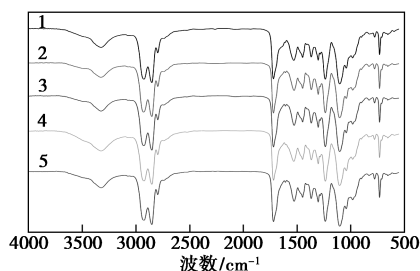
利用上海方瑞仪器有限公司生产的 JCY-2 型水滴角仪测定水接触角。

室温下将 WPU 样片 (20 mm×20 mm) 称重后放入水中浸泡 24 h,取出后擦干表面水分,根据浸泡前后样品质量计算吸水率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

不同  $R$  值 WPU 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。



1— $R=1.25$ ; 2— $R=1.2$ ; 3— $R=1.15$ ; 4— $R=1.1$ ; 5— $R=1.05$

图 1 不同  $R$  值 WPU 的 FT-IR 谱图

由图 1 中可以看出,2 270 cm<sup>-1</sup>附近没有异氰酸酯基团 (—NCO) 的特征吸收峰,表明异氰酸酯基团已经完全反应;在 3 540 cm<sup>-1</sup>附近没有出现羟基基团的吸收峰,表明 PTMEG 中的羟基已经完全反应;3 325 cm<sup>-1</sup>附近为亚氨基的伸缩振动峰,1 719 cm<sup>-1</sup>附近为羰基的伸缩振动峰,1 534 cm<sup>-1</sup>附近为酰胺 II 带 N—H 变形吸收峰,1 104 cm<sup>-1</sup>附近为 C—O—C 醚键的伸缩振动吸收峰,2 800~3 000 cm<sup>-1</sup>处为 —CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>3</sub> 的伸缩振动吸收峰。因此,成功制备了水性聚氨酯。

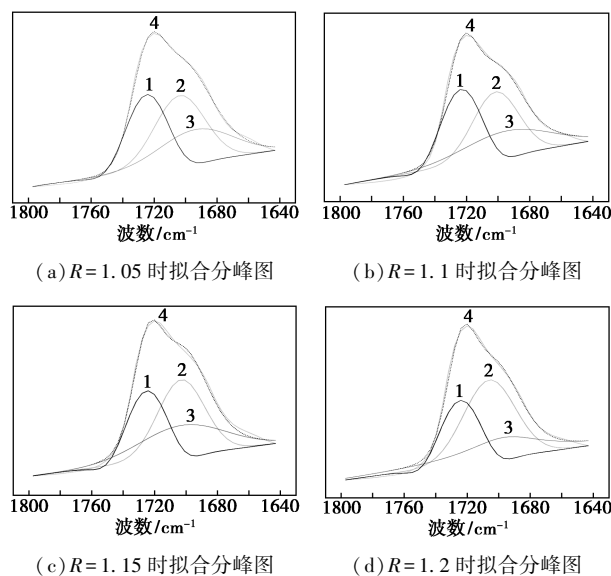
$R$  值的变化影响 WPU 的氢键化程度,1 719 cm<sup>-1</sup>附近处的羰基吸收峰经高斯函数分峰拟合得到 3 个吸收峰,如图 2 所示,分别对应于游离、无序、有序的羰基吸收峰<sup>[7]</sup>,通过式 (1) 和式 (2) 可以计算出羰基的氢键化程度 ( $X$ )、有序氢键化程度 ( $X_0$ ) 和无序氢键化程度 ( $X_D$ ):

$$X_0 = A_3 / (A_1 + A_2 + A_3) \quad (1)$$

$$X_D = A_2 / (A_1 + A_2 + A_3) \quad (2)$$

$$X = X_0 + X_D \quad (3)$$

式中:  $A_1$  为 1 725 cm<sup>-1</sup>附近处曲线 1 下包围的面积,



(e)  $R=1.25$  时拟合分峰图

1—游离羰基峰曲线; 2—无序羰基峰曲线;  
3—有序羰基峰曲线; 4—拟合曲线

图 2 WPU 红外羰基区拟合分峰图

代表游离羰基峰的面积; $A_2$ 为 $1703\text{ cm}^{-1}$ 附近处曲线2下包围的面积,代表无序羰基峰的面积; $A_3$ 为 $1693\text{ cm}^{-1}$ 附近处曲线3下包围的面积,代表有序羰基峰的面积。

WPU 红外羰基区分峰结果如表 1 所示。

表 1 WPU 红外羰基区分峰结果

R 值	$X_0/\%$	$X_D/\%$	$X/\%$
1.05	0.28	0.38	0.66
1.10	0.30	0.37	0.67
1.15	0.31	0.39	0.70
1.20	0.33	0.40	0.73
1.25	0.34	0.40	0.74

由表 1 可以看出,当  $R$  值从 1.05 增大到 1.25 时,WPU 的总氢键化程度从 66% 提高到 74%,有序氢键化程度从 28% 提高到 34%,而无序氢键化程度基本不变。表明  $R$  值的增加有利于形成有序氢键结构,而无序氢键结构没有明显改变。这是因为随着  $R$  值增加,氨基甲酸酯键增多,同时—NCO 基团与水反应生成更多的脲键,脲键极性较大,更容易与—NH 键发生作用,因此硬段微区的有序氢键结构增多,WPU 的总氢键化程度升高。

## 2.2 乳液性能分析

$R$  值对 WPU 乳液性能的影响如表 2 所示。

表 2  $R$  值对 WPU 乳液性能的影响

R 值	外观	固含量/%	黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	稳定性
1.05	半透泛蓝光	26.2	127	>6 个月
1.10	微透泛蓝光	25.8	122	>6 个月
1.15	微透泛蓝光	25.9	113	>6 个月
1.20	乳白色	26.1	101	>6 个月
1.25	乳白色	25.5	94	>6 个月

由表 2 中可以看出,黏度最大值为  $127\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,最小值为  $94\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。随着  $R$  值增大,WPU 乳液的黏度逐渐降低,乳液由半透泛蓝光逐渐变为乳白色。这是因为  $R$  值增加,—NCO 基团与水反应生成的脲键增多,硬段质量分数增加,氢键化程度增大,因此分子链间交联点增加,乳化时分散困难,水溶性大分子以球型卷曲状态存在,彼此之间距离较大,碰撞机会和分子间缠绕减小;同时分子卷曲导致粒径变大,双电层厚度减小,而双电层厚度能够影响水化层导致水化层变薄,水分子与水溶性大分子间的相互作用力减弱,因此黏度降低。

## 2.3 力学性能分析

$R$  值对 WPU 弹性膜力学性能的影响如表 3 所示。

表 3  $R$  值对 WPU 弹性膜力学性能的影响

R 值	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25
撕裂强度/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	24.53	26.27	27.64	31.49	32.60
模量/MPa	1.02	1.24	1.57	2.38	3.43
永久变形/%	20.7	18.2	17.4	15.3	14.9
拉伸强度/MPa	7.59	10.73	12.05	16.48	18.61
断裂伸长率/%	1216	1104	1043	957	732

由表 3 中可以看出,随着  $R$  值增加,弹性膜的撕裂强度、拉伸强度和模量逐渐增大,永久变形和断裂伸长率逐渐减小。这是因为  $R$  值增加,更多的—NCO 基团在乳化过程中与水反应生成脲键,脲键极性大,而且硬段质量分数增加,氢键作用增强,分子链间交联点增加,小变形即需要较大的能量,所以撕裂强度、拉伸强度和模量增大。试样被拉伸时,由于交联点的限制,分子链较难滑动,因此永久变形和断裂伸长率逐渐减小。当  $R$  值为 1.15 时,弹性膜具有低模量以及较高的撕裂强度和拉伸强度,其中低模量提供类肤质感,高强度防止使用时发生破损。

## 2.4 耐水性能分析

WPU 弹性膜水中浸泡 1 h 后拉伸强度变化如表 4 所示。 $R$  值对 WPU 弹性膜耐水性能的影响如表 5 所示。

表 4 WPU 弹性膜水中浸泡 1 h 后拉伸强度变化

R 值	浸泡前拉伸强度/MPa	浸泡 1 h 后拉伸强度/MPa
1.05	7.59	6.42
1.10	10.73	9.16
1.15	12.05	10.69
1.20	16.48	14.72
1.25	18.61	16.82

表 5  $R$  值对 WPU 弹性膜耐水性能的影响

R 值	接触角/( $^\circ$ )	吸水率/%	浸泡 1 h 拉伸强度保持率/%
1.05	68.5	23.5	84.6
1.10	69.8	21.7	85.4
1.15	71.9	20.9	88.7
1.20	75.1	18.4	89.3
1.25	76.7	17.3	90.4

从表 4 和表 5 中可以看出,随着  $R$  值增加,弹性膜的接触角和拉伸强度保持率逐渐增大,吸水率逐渐减小。这是因为  $R$  值增加,—NCO 基团与水反应生成更多的脲键,硬段质量分数增加,氢键化程度增大,氢键作用增强,因此分子链间作用力增强,抑制水分子向膜内渗透,限制亲水基团与水接触,所以弹性膜的接触角和拉伸强度保持率增大,吸水率降低,防水性能变好。

### 3 结论

(1) 随着  $R$  值增加,WPU 乳液的黏度降低,由半透泛蓝光逐渐变为乳白色,WPU 弹性膜的拉伸强度、撕裂强度和模量逐渐增大,断裂伸长率和永久变形逐渐减小,接触角和拉伸强度保持率逐渐增大,吸水率逐渐减小。

(2) 当  $R$  值为 1.15 时,WPU 弹性膜具有低模量以及较高的力学性能和防水性能,可以满足膜制品基体材料的要求。

### 参考文献

- [1] 李绍雄,刘益军.聚氨酯胶黏剂[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [2] Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, *et al.* Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2009, 210(15): 1247–1254.
- [3] Akbarian M, Olya M E, Ataefard M, *et al.* The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2 K waterborne polyurethane coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(4): 344–348.
- [4] Wang X, Ren J, Qiang T. Effect on hydrophilic chain extenders to film properties of hyperbranched waterborne polyurethane leather finishing agents[J]. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, 2015, 46(13): 13130–13138.
- [5] He F Q, FU H Q, Zhou W. Waterborne polyurethane adhesive modified by epoxy oil soybean and 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(11): 4599–4606.
- [6] Zhang J L, Wu D M, Yang D Y, *et al.* Environmentally friendly polyurethane composites: Preparation, characterization and mechanical properties[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18(2): 128–134.
- [7] Luo N, Wang D N, Ying S K. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(15): 4405–4409. ■
- [8] Sun Y, Guo S, Zhou H. Exploration of advanced electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 9(23): 1800212–1800230.
- [9] Han M, Gonzalo E, Singh G, *et al.* A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. *Energy and Environmental Science*, 2015, 8: 81–103.
- [10] Liu Q, Hu Z, Chen M, *et al.* Recent progress of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2019, 15(32): 1805381–1805406.
- [11] Ma G, Li S, Zhang W, *et al.* A general and mild approach to controllable preparation of manganese-based micro- and nanostructured bars for high performance lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 3667–3671.
- [12] Bucher N, Hartung S, Nagasubramanian A, *et al.* Layered  $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$  in sodium ion batteries-influence of morphology on cycle performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8059–8065.
- [13] Fang Y, Yu X, Lou X. Practical high-energy cathode for sodium-ion batteries based on uniform P2- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  microspheres[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 801–805.
- [14] Yu T, Hwang J, Aurbach D, *et al.* Microsphere  $\text{Na}_{0.65}[\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$  cathode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(51): 44534–44541.
- [15] Bao S, Luo S, Wang Z, *et al.* Novel P2-type concentration-gradient  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  modified by Mn-rich surface as cathode material for sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 404–411.
- [16] Zheng Z, Guo X, Chou S, *et al.* Uniform Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  porous microspheres: Facile designed synthesis and their improved electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 401–410.
- [17] Zhu Z, Qi L, Zhang D, *et al.* Preparation of spherical hierarchical  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with high electrochemical performances by a novel composite co-precipitation method for 5 V lithium ion secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115: 290–296.
- [18] Li Z, Gao R, Sun L, *et al.* Designing an advanced P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  layered cathode material for Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 16272–16278.
- [19] Zhang Z, Meng Y, Wang Y, *et al.* Obtaining P2- $\text{Na}_{0.56}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$  cathode materials with high performances by a Co-precipitation method for sodium ion batteries[J]. *Chem Electro Chem*, 2018, 7: 883–892.
- [20] Konarov A, Jo J, Choi J, *et al.* Exceptionally highly stable cycling performance and facile oxygen-redox of manganese-based cathode materials for rechargeable sodium batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 197–206. ■

(上接第 176 页)