

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.005

热塑性聚氨酯 / 聚乙烯醇的性能研究^{*}

高秀梅, 盛德鲲, 刘向东, 杨宇明
(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 采用溶液共混法制备了热塑性聚氨酯(PUR-T) / 聚乙烯醇(PVAL) 共混材料。利用 FTIR, DSC, TGA 及气体渗透仪研究了共混材料的氢键作用、结晶性、热稳定性和气体阻隔性。结果表明: PUR-T 与 PVAL 分子间存在一定程度的氢键作用; 随着 PVAL 含量的增加, PUR-T 的结晶峰逐渐减小, 共混材料的阻隔性能明显提高; 当 PVAL 的质量分数大于 60% 时, PUR-T 的结晶峰消失; PVAL 的结晶温度、结晶度及熔点则随着 PUR-T 含量的增加明显降低。

关键词: 热塑性聚氨酯; 聚乙烯醇; 共混; 氢键; 阻隔性

中图分类号: O63

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0019-04

Properties of PUR-T / PVAL Blends

Gao Xiumei, Sheng Dekun, Liu Xiangdong, Yang Yuming

(Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China)

Abstract : Thermoplastic polyurethane (PUR-T) / poly (vinyl alcohol) (PVAL) blends with different ratio were prepared using solution co-mixing method. FTIR, DSC, TGA, gas permeation apparatus were used to study the hydrogen bond interaction, crystallinity, thermal performance and gas barrier property of the blends. The results showed that there was intermolecular hydrogen bonding between PUR-T and PVAL. As the content of PVAL increased, there was an decrease in the area of crystallization peak, and the barrier property of the PUR-T was also improved. The crystallization peak of the PUR-T disappeared when the content of PVAL was more than 60%. The crystallization temperature, crystallinity and melting point of the PVAL decreased significantly with the increasing of the content of PUR-T.

Keywords : thermoplastic polyurethane ; poly (vinyl alcohol) ; blend ; hydrogen bonding ; barrier performance

热塑性聚氨酯(PUR-T)属于一类在分子链中含有较多氨基甲酸酯基团的弹性聚合物材料^[1-2]。PUR-T 大分子主链是由玻璃化转变温度低于室温的柔性链段和玻璃化转变温度高于室温的刚性链段嵌段组成,是典型的多嵌段共聚物。特殊的链段结构赋予 PUR-T 优异的耐候性、柔韧性、热封性等性能,在机械、包装、医疗卫生、航空航天等行业有着广泛的应用。但是,由于 PUR-T 薄膜的气体阻隔性较差,在诸多领域其应用受到限制。目前,关于 PUR-T 阻隔改性的研究已有报道,如通过控制 PUR-T 的分子结构获得气体阻隔性较好的 PUR-T^[3];与蒙脱土等纳米材料及阻隔性材料[如乙烯-乙醇醇塑料(EVOH)]共混获得阻隔性较好的 PUR-T^[4-5];在 PUR-T 薄膜表面涂覆无机氧化物、铝箔等提高 PUR-T 的气体阻隔性能^[6]。而目前关于 PUR-T/ 聚乙烯醇(PVAL)共混材料的报道较少。

PVAL 是一种具有优异透明性及弹性、较好强度、良好降解性和气体阻隔性能的材料^[7],且其价格

低廉,在国内具有较大的原料生产规模。因此,笔者选择 PVAL 作为 PUR-T 的阻隔改性材料,通过溶液共混的方法制备了 PUR-T/PVAL 共混材料,研究了不同配比共混材料的氢键作用、结晶性、热稳定性及阻隔性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PUR-T : Estane 58315, 美国诺誉化工公司;

PVAL : 聚合度 1700, 水解度 99%, 上海晶纯试剂有限公司;

二甲基亚砩(DMSO) : 分析纯, 北京化工厂。

1.2 主要仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Bruker Vertex70 型, 德国 Bruker 公司;

^{*} 国家自然科学基金青年基金项目(51203148)

联系人: 杨宇明, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为高分子复合材料的表面与界面

收稿日期: 2012-08-18

差示扫描量热(DSC)仪: STARe System 型,瑞士 mettler toledo 公司;

热重分析(TGA)仪: TGA7 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

气体渗透仪: VAC-V2 型,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 共混材料的制备

采用溶液共混的方法制备不同配比的 PUR-T/PVAL 共混材料。将称量好的 PUR-T 和 PVAL 加入到一定量的 DMSO 溶剂中,在磁力搅拌器上 90℃ 加热搅拌至完全溶解,倒入四氟培养皿中,在鼓风烘箱中去除溶剂,在 90℃ 真空烘箱中干燥 2 d,得到 PUR-T/PVAL 共混材料薄膜。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 扫描次数为 64,分辨率为 2 cm^{-1} 。

DSC 分析: 试样采取二次升温的方式消除热历史,升、降温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

TGA: 氮气气氛,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ 。

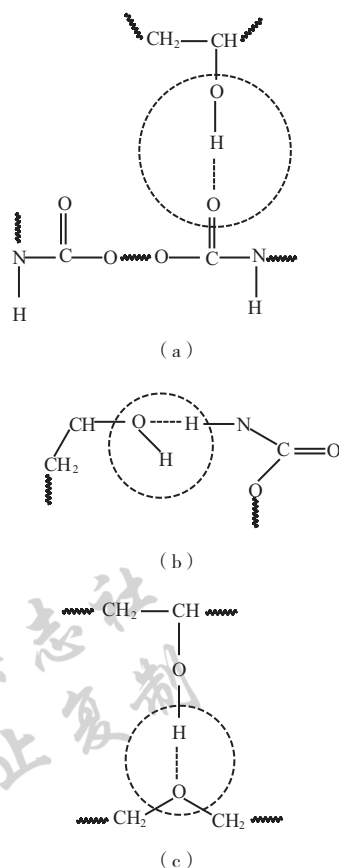
阻隔性能测试: 利用气体渗透仪测定气体渗透系数,测试气体采用高纯氮气,恒温 23°C ,湿度为 0,按 GB 1038-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

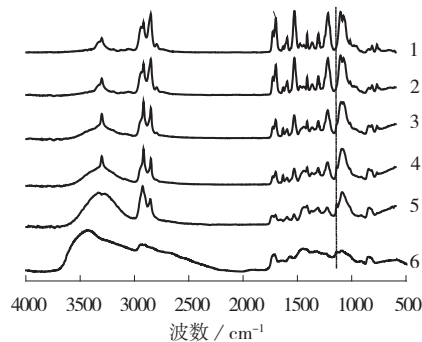
由于 PVAL 分子链中含有大量的羟基, PUR-T 分子链中含有自由的氨基、羰基及醚键。因此, PVAL 与 PUR-T 共混后, PVAL 与 PUR-T 的软硬段间皆可发生氢键作用。PUR-T, PVAL 分子间可能发生的氢键作用见图 1。

图 2 为 PUR-T, PVAL 及其共混材料在室温下的 FTIR 谱图。由图 2 可以看出,对于纯 PUR-T^[8], 3333 cm^{-1} 为自由 N—H 伸缩振动峰; 3302 cm^{-1} 为氢键 N—H 伸缩振动吸收峰; 2938 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动吸收峰; 1731 cm^{-1} 和 1703 cm^{-1} 分别为自由羰基和氢键羰基的伸缩振动吸收峰; 1530 cm^{-1} 和 1221 cm^{-1} 分别为酰胺 II (C—N 伸缩振动和 N—H 变角振动) 和酰胺 III (C—N 伸缩振动和 N—H 变角振动) 的特征吸收峰; 1106 cm^{-1} 为醚键 C—O—C 的不对称伸缩振动峰。对于纯 PVAL, 3429 cm^{-1} 为氢键—OH 的伸缩振动峰; 2943 cm^{-1} 为 —CH 的伸缩振动峰; 1735 cm^{-1} 为羰基的伸缩振动峰, 1145 cm^{-1} 为 PVAL 的结晶峰^[9]。



a, b—聚氨酯硬段与 PVAL 羟基间的氢键;
c—聚氨酯软段与 PVAL 间的氢键

图 1 PUR-T/PVAL 共混材料内可能出现的氢键



1—PUR-T; 2—PUR-T/PVAL (80/20);
3—PUR-T/PVAL (60/40); 4—PUR-T/PVAL (40/60);
5—PUR-T/PVAL (20/80); 6—PVAL

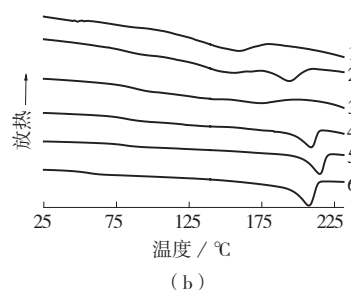
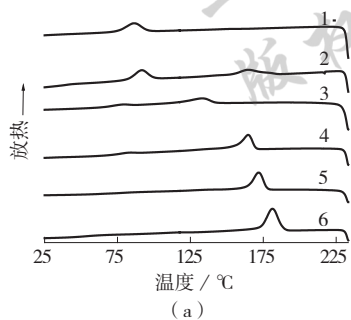
图 2 PUR-T, PVAL 及其共混材料的 FTIR 谱图

由图 2 可以看出,对于 PUR-T,随着 PVAL 含量的增加(质量分数小于 80%), 3302 cm^{-1} 的峰强度逐渐增加,但当 PVAL 质量分数为 80% 时, 3302 cm^{-1} 处的峰消失,在 3280 cm^{-1} 处出现一个峰。而 3333 cm^{-1} 处自由 N—H 伸缩振动峰逐渐减弱,当 PVAL 质量分数大于 20% 时,自由 N—H 的伸缩振动峰消失。说明共混后聚氨酯中自由的 N—

H 与 PVAL 分子间形成了氢键作用。共混后,氢键及自由羰基的伸缩振动峰的位移并没有发生明显的变化,而酰胺Ⅱ和酰胺Ⅲ的吸收峰向高波数方向移动了 3 cm^{-1} ,醚键 C—O—C 的不对称伸缩振动峰向低波数方向移动了 13 cm^{-1} 。这是由于氢键的存在使官能团吸收峰产生了位移。氢键作用越强,伸缩振动峰向低波数方向的位移越大,而变角振动峰向高波数方向的位移越大^[10-11]。对于 PVAL,共混后,羟基的伸缩振动峰向低波数方向移动,当 PUR-T 质量分数为 20% 时,羟基峰移动到 3333 cm^{-1} 处,说明 PVAL 的羟基与 PUR-T 分子间形成了一定的氢键作用。随着 PUR-T 含量的增加,PVAL 的 1145 cm^{-1} 处的结晶峰逐渐消失。祝二斌等^[12]研究壳聚糖/聚乙烯醇的氢键作用时发现,由于壳聚糖与 PVAL 分子间的氢键作用,致使 1145 cm^{-1} 处的结晶峰消失。上述结果表明,PUR-T 与 PVAL 分子间存在一定的氢键作用。

2.2 DSC 分析

图 3 给出了 PUR-T, PVAL 及其共混材料的 DSC 降温曲线和升温曲线。PUR-T, PVAL 及其共混材料的各项热力学参数列于表 1。



1—PUR-T; 2—PUR-T/PVAL (80/20);
3—PUR-T/PVAL (60/40); 4—PUR-T/PVAL (40/60);
5—PUR-T/PVAL (20/80); 6—PVAL
a—降温曲线; b—二次升温曲线

图 3 PUR-T, PVAL 及其共混材料的 DSC 曲线

表 1 中 PVAL 结晶度的计算公式为:

$$X_c = \Delta H_{m, \text{PVAL}} / (\Delta H_{m, \text{PVAL}}^0 W)$$

式中: $\Delta H_{m, \text{PVAL}}$ 为 PVAL 的熔融焓; $\Delta H_{m, \text{PVAL}}^0$ 为 100% 结晶的 PVAL 的熔融焓, 152 J/g ^[13]; W 为共混材料中 PVAL 的质量分数。

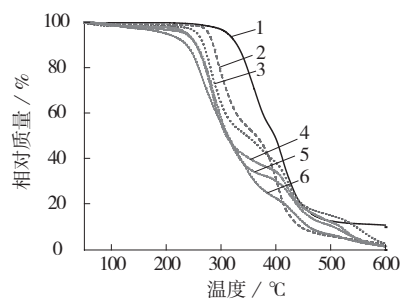
对于共混材料中含有结晶组分的体系,共混材料的熔点、结晶温度和结晶度的变化通常是由组分间的氢键作用导致的^[14]。由图 3、表 1 可见, PUR-T 与 PVAL 共混后,随着 PVAL 含量的增加, PUR-T 的结晶峰逐渐减小,结晶温度略有下降,当 PVAL 的质量分数大于 60% 时, PUR-T 的结晶峰消失; PVAL 与 PUR-T 共混后,随着 PUR-T 含量的增加, PVAL 的结晶温度和结晶度都明显降低,结晶峰也逐渐变弱。共混后, PUR-T 的熔点略有降低,当 PVAL 的质量分数大于 40% 时, PUR-T 的熔融峰消失;而 PVAL 的熔点则明显降低。PUR-T 与 PVAL 共混后,两种组分的熔点、结晶温度和结晶度的变化表明了 PUR-T 与 PVAL 分子间存在氢键作用,且氢键作用限制了 PUR-T 及 PVAL 的结晶行为。

表 1 PUR-T, PVAL 及其共混材料的各项热力学参数

PUR-T/ PVAL	PUR-T		PVAL			
	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
100/0	159.89	86.76				
80/20	150.92	92.24	197.07	165.92	21.23	13.96
60/40	143.22	79.08	177.53	133.97	9.37	6.16
40/60		83.04	212.03	165.98	10.17	6.69
20/80			218.10	173.26	23.63	15.55
0/100			210.39	182.85	60.04	39.50

2.3 TGA

图 4、表 2 分别示出 PUR-T, PVAL 及其共混材料的 TGA 曲线和热分解参数。



1—PUR-T; 2—PUR-T/PVAL (80/20);
3—PUR-T/PVAL (60/40); 4—PUR-T/PVAL (40/60);
5—PUR-T/PVAL (20/80); 6—PVAL

图 4 PUR-T, PVAL 及其共混材料的 TGA 曲线

表 2 PUR-T, PVAL 及其共混材料的热分解参数

项目	PUR-T	PUR-T/PVAL				PVAL
		80/20	60/40	40/60	20/80	
$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	322.23	276.26	260.43	254.36	254.56	230.30
$T_{\text{max1}} / ^\circ\text{C}$	359.58	292.28	281.29	282.70	287.53	264.35
$T_{\text{max2}} / ^\circ\text{C}$	411.10	401.38	422.49	420.98	407.12	439.82

纯 PUR-T 的热分解分为两个阶段:第一段为 322~390℃,是 PUR-T 硬段的脱去,第二段为 390~500℃,是 PUR-T 软段的降解,最后为残余的炭渣。纯 PVAL 的热分解分为三个阶段^[15]:第一阶段为少量的游离水和未完全脱除的乙酸的脱去,第二阶段是 130~230℃,为 PVAL 的侧基缩合反应,第三阶段是 230℃以上,为主链的降解。从图 4 也可以看出, PUR-T、PVAL 共混后,并没有出现两种组分单独的降解趋势。共混材料的起始降解温度较纯 PVAL 的高,且随着 PUR-T 含量的增加而增高。表明 PVAL 与 PUR-T 共混后, PVAL 的热稳定性得到了一定程度的提高。

2.4 阻隔性能测试

图 5 为不同质量比 PUR-T/PVAL 的气体阻隔性能测试结果。由图 5 可以看出,随着 PVAL 含量的增加, PUR-T/PVAL 共混材料的气体相对渗透率明显下降,当 PVAL 的质量分数达到 30% 时,共混材料的气体相对渗透率为 0.156。表明 PVAL 的加入明显改善了 PUR-T 的阻隔性能。

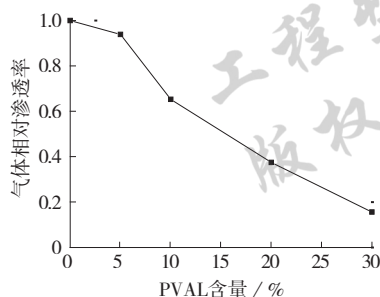


图 5 不同质量比 PUR-T/PVAL 的气体阻隔性能

3 结论

(1) PUR-T 与 PVAL 分子间存在一定的氢键作用。

(2) PUR-T/PVAL 共混后,两种组分的熔点、结晶温度和结晶度的变化表明 PUR-T 与 PVAL 分子间存在氢键作用,且氢键作用限制了 PUR-T 及 PVAL 的结晶行为。

(3) PUR-T 与 PVAL 共混后, PVAL 的热稳定性得到了一定程度的提高。

(4) PVAL 明显改善了 PUR-T 的阻隔性能。

聚氨酯提高环氧粘合剂性能

传统的商业环氧粘合剂易脆断,而拜耳材料科技最新研究表明,加入聚氨酯后,环氧粘合剂变得更坚韧耐用。这种混合物利用了聚氨酯的韧性,形成的复合粘合剂降低了传统单一粘合剂的易脆断性。

通过在环氧粘合剂中加入聚氨酯预聚物,改善了粘合剂

参考文献

- [1] 山西化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 霍尔登 G, 莱格 N R, 夸克 R, 等. 热塑性弹性体[M]. 付志峰, 译. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] Uchida T, Tawa T, Shiraki H. Gas barrier polyurethane resin: US 6569533B1[P]. 2003-5-27.
- [4] Sheng Dekun, Tan Juanjuan, Liu Xiangdong, et al. Effect of organoclay with various organic modifiers on the morphological, mechanical, and gas barrier properties of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(20): 6508-6517.
- [5] 盛德鲲. 聚氨酯弹性体复合材料制备及结构与性能的研究[D]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 2011.
- [6] 荒井崇, 立石康, 广田草人, 等. 气体阻隔性膜: 日本, 200780012847[P]. 2009-04-29.
- [7] Lee H, Mensire R, Robert E C, et al. Strategies for hydrogen bonding based layer-by-layer assembly of poly(vinyl alcohol) with weak poly-acids[J]. Macromolecules, 2012, 45(1): 347-355.
- [8] Coleman M M, Painter P C. Hydrogen bonding in polymers 4. infrared temperature studies of a simple polyurethane[J]. Macromolecules, 1986, 19(8): 2149-2157.
- [9] Huang He, Ozaki Y. Miscibility and hydrogen-bonding interactions in biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and a partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol)[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(41): 19175-19183.
- [10] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 580.
- [11] Kubo S, Kadla J F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin[J]. Biomacromolecules, 2003, 4(3): 561-567.
- [12] 祝二斌, 辛梅华, 李明春, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1082-1087.
- [13] Kroschwitz J I. Encyclopedia of polymer science and engineering[M]. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [14] Shuai Xintao, He Yong, Asakawa N, et al. Miscibility and phase structure of binary blends of poly(l-lactide) and poly(vinyl alcohol)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(3): 762-772.
- [15] 王婧, 苑会林, 霍艳丽. 聚乙烯醇的热老化机理研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(2): 68-71.

的耐温性和粘着性。其他的优势性能还包括: 提高了环氧树脂的反应性、抗撕裂能力和抗冲击性; 实现了玻璃化之前的完全聚合作用。

拜耳材料科技还将提供加入和未加入聚氨酯预聚物的对比试验, 将进一步展示加入聚氨酯后的环氧粘合剂在性能上得到的提高。
(慧聪塑料网)