

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.005

聚酯/聚硅氧烷复合型自交联水性聚氨酯的制备及性能

代文斗, 范淑红, 王正祥, 宋婕, 李佳新

(湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南株洲 421007)

摘要: 为了制备能够应用在双向拉伸聚丙烯(BOPP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上的水性油墨连接料。以乙二醇和双丙酮丙烯酰胺为原料,合成了 N,N' -二双丙酮丙烯酰胺基乙二胺(DDA)扩链剂,然后以 DDA、双羟甲基硅油(PDMS-OH)、聚碳酸酯二元醇、二羟甲基丙酸等原料,制备了一系列聚酯/聚硅氧烷复合型自交联水性聚氨酯(WPU)分散体,并制备了 WPU 固化膜(WPU-1~WPU-5)。通过傅里叶变换红外光谱、紫外可见分光光度计、差示扫描量热、热重、接触角、固体质量分数、吸水率、表面自由能以及拉伸性能等检测,对 WPU 进行了表征。结果表明,成功制备了 DDA 功能性扩链剂,以及含有聚硅氧烷特征官能团、酮羰基官能团及酮肼交联反应官能团的目标聚合物;聚硅氧烷链段的嵌入,以及酮羰基官能团质量分数的增加明显提高了 WPU 固化膜的相分离程度和交联度,相反固化膜的透明性逐渐变差。交联度的增加改善了固化膜的拉伸强度,降低了断裂伸长率,并且柔性聚硅氧烷的引入增大了固化膜的断裂伸长率;随着交联度的增加固化膜的玻璃化转变温度也随之增加,WPU 固化膜均表现出较好的热稳定性;同时,固化膜的耐水性能增加,且含聚硅氧烷链段的 WPU 耐水性能更好;除 WPU-1 外,其余分散体均在 BOPP 和 PET 薄膜上表现出良好的黏附性能。当 PDMS-OH 质量分数为 5%,DDA 质量分数为 9% 时,WPU-4 展现出最优异的综合性能:可见光透过率在 70% 以上;水接触角为 68.32° ,吸水率降低到 5.62%;初始分解温度和失重为 5% 时分解温度分别达到 131.2,220.7 $^\circ\text{C}$;拉伸强度达到 21.27 MPa;WPU-4 对 BOPP 和 PET 薄膜有较低的界面张力、较大的黏附能以及铺展系数,表现出优异的黏附性能,有望作为 BOPP 和 PET 薄膜印刷用 WPU 油墨的连接料。

关键词: 扩链剂;双羟甲基硅油;自交联;改性;水性聚氨酯

中图分类号: TQ322.4+4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2024)11-0035-10

Preparation and performance of polyester/polysiloxane composite self-crosslinking waterborne polyurethane

DAI Wendou, FAN Shuhong, WANG Zhengxiang, SONG Jie, LI Jiaxin

(School of Packaging & Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 421007, China)

Abstract : To prepare aqueous ink linkers suitable for application on BOPP(biaxially oriented polypropylene) films and PET (Polyethylene terephthalate) films. N,N' -dibis (acetone acrylamido)ethylenediamine (DDA) chain extender was synthesized using ethylenediamine and dibasic acetone acrylamide as raw materials. Subsequently, a series of polyester/polysiloxane composite self-crosslinking waterborne polyurethane (WPU) dispersions were prepared using DDA, bis (hydroxymethyl)silicone oil (PDMS-OH), polycarbonate diol, and dihydroxymethylpropionic acid as raw materials. The cured films of WPU(WPU-1~WPU-5) were also fabricated and characterized by Fourier transform infrared spectrometer, ultraviolet-visible spectrophotometer, differential scanning calorimeter, thermogravimetry, contact angle, solid mass fraction, water absorption, surface free energy, and tensile properties. The results indicate that DDA functional chain extender and target polymers containing polysiloxane functional groups, ketocarbonyl functional groups, and ketohydrazide cross-linking reaction functional groups are successfully synthesized. Furthermore, the incorporation of polysiloxane chain segments and the increase of the content of ketocarbonyl functional groups significantly enhance the phase separation and cross-linking degree of cured WPU films. However, this result in a gradual reduction in the transparency of the cured films. The increase in the degree of cross-linking improve the tensile strength of the cured films while decreasing the elonga-

通信作者: 范淑红, 硕士研究生, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为包装印刷材料制备与表征、印刷技术及工艺

收稿日期: 2024-09-10

引用格式: 代文斗, 范淑红, 王正祥, 等. 聚酯/聚硅氧烷复合型自交联水性聚氨酯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 35-44.

DAI Wendou, FAN Shuhong, WANG Zhengxiang, et al. Preparation and performance of polyester/polysiloxane composite self-crosslinking-waterborne polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 35-44.

tion at break. Conversely, the introduction of flexible polysiloxane enhance the elongation at break of the cured films. Additionally, the glass transition temperature of the cured films increase with the degree of cross-linking, leading to improved thermal stability for all polyurethane cured films. Simultaneously, the water resistance of the cured films is improved, with WPU containing polysiloxane chain segments demonstrating superior water resistance. Excluding WPU-1, the remaining WPUs exhibit better water resistance compared to polyurethanes without polysiloxane segments. However, the cured films are less transparent than WPUs. All dispersions, except for WPU-1, exhibit good adhesion properties on BOPP and PET films. When PDMS-OH mass fraction is 5% and DDA mass fraction is 9%, WPU-4 demonstrate the most comprehensive performance: the visible light transmittance exceeds 70%, water contact angle is 68.32° , and water absorption rate decreases to 5.62%. Initial decomposition temperature and decomposition temperature corresponding to a weight loss of 5% values reach 131.2°C and 220.7°C , respectively, while the tensile strength is 21.27 MPa. Additionally, the adhesion properties of WPU-4 on BOPP and PET films exhibit lower interfacial tension, greater adhesion energy, and higher spreading coefficient, indicating excellent adhesion performance. It is anticipated that WPU-4 will serve as an effective linker for WPU inks for printing on BOPP and PET films.

Keywords : chain extender ; bis(hydroxymethyl)silicone oil ; self-crosslinking ; modification ; waterborne polyurethane

聚氨酯(PUR)是由低聚物多元醇组成的软链段、异氰酸酯及小分子扩链剂构成的硬链段所形成的嵌段共聚物^[1-2]。软链段和硬链段之间的热力学不相容性构成了一种特殊的分子结构——微相分离结构,这种结构赋予了PUR优异的力学性能、加工性能、弹性、耐磨性、热性能、耐候性以及较低的吸水率和良好的透气性^[3-7]。然而PUR的高挥发性有机化合物(VOC)排放会造成严重的环境污染,不符合世界卫生组织制定的低VOC排放标准,不利于推动PUR产品环保绿色发展。水性PUR(WPU)继承了PUR的优点,并且以水作为溶剂,不会对环境造成污染,具有优异环保安全性,已逐渐取代传统PUR成为涂料、油墨和胶黏剂等领域深受青睐的原料^[8-9]。然而,WPU分子是具有亲水基团的直链结构,这导致传统WPU的耐水性、耐热性以及力学性能都无法满足水性印刷油墨对它的要求。同时,传统WPU的表面张力超过55 mN/m,导致其对表面能较低的双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜的附着性较差^[10]。

酮肟交联改性是一种常用于改善WPU耐水性、热稳定性及力学性能的方法。并且,酮肟交联反应仅发生在WPU分散体的固化阶段,使WPU分散体具有良好的存储稳定性。Zhu等^[11]采用乙二醇胺和双丙酮丙烯酰胺(DAAM)合成了N-[(1,1-二甲基-2-乙酰基)乙基]- β -二羟乙氨基丙酰胺(DDP),并将DDP作为扩链剂,制备了酮肟交联WPU分散体。研究表明,酮肟交联结构有效改善了WPU薄膜的耐水性、拉伸强度以及热稳定性。聚硅氧烷具有的高键能和低表面能的硅氧键(Si—O—Si),使其在改善WPU的耐水性和耐热性的同时,还能降低WPU

的表面能^[12-13]。Tian等^[14]将双羟甲基硅油(PDMS-OH)引入到PUR中,制备了一系列具有抗空化、防污和防腐功能的疏水性PUR涂料(SiPU-X)。研究发现PDMS-OH的引入量对PUR的微相分离程度、疏水性、耐水解性以及拉伸强度都有显著影响。Lei等^[15]使用[3-(2-氨基乙基)氨基丙基]三甲氧基硅烷(AEAPTMS)作为扩链剂,合成了侧链含烷氧基硅烷基团的WPU。研究表明,引入AEAPTMS降低了WPU分散体的表面张力,增强了WPU分散体与BOPP的润湿性和附着性能。结合研究者们研究进展,将酮肟交联改性和有机硅改性相结合,有望制备出综合性能优异的WPU材料。

笔者针对BOPP和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜印刷用WPU油墨存在的多个问题,特别是耐水性、耐热性、力学性能和附着牢度问题,采用双端羟丙基硅油(PDMS-OH)和聚碳酸酯二元醇(PCDL)作为WPU的软段,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、亲水扩链剂双羟甲基丙酸(DMPA)、N,N'-二双丙酮丙基酰胺基乙二胺(DDA)和1,4-丁二醇(BDO)为硬段,制备了一系列双羟甲基硅油(PDMS-OH)改性自交联WPU分散体,并进一步研究了WPU固化膜的耐水性、耐热性、力学性能和附着性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

DAAM:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

乙二胺(EDA),IPDI,DMPA,三乙胺(TEA)、己二酸二酰肼(ADH)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

PDMS-OH,聚合度2 000:工业级,安徽明怡硅业有限公司;

PCDL:聚合度2 000;工业级,徐州熠辉扬新材料有限公司;

BDO、异丙醇、乙二醇(EG):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

乙酸乙酯(EA):化学纯,湖南汇虹试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR II, 德国布鲁克仪器公司;

紫外可见(UV-Vis)分光光度计: Evolution One, 美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20, 美国TA仪器公司;

同步热分析仪: Q50, 美国TA仪器公司;

静态接触角测量仪: JC2000C1 Powereach, 上海中晨数字技术设备有限公司;

表面张力仪: BZY-3B, 上海平轩科学仪器有限公司;

拉力试验机: Series IX, 美国Instron公司。

1.3 DDA的制备

借鉴了陈德海等^[6]制备酮羰基扩链剂的方法, 采用EDA和DAAM作为原料, 通过迈克加成反应制备了DDA, 其反应机理如图1所示。具体步骤为: 在配备搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的四口瓶中, 加入计量的EDA和DAAM, 并加入微量的碱作为催化剂, 加入EA作为溶剂, 在氮气保护下, 在75 °C下反应12 h。反应完成后, 除去溶剂, 并通过柱色谱进行提纯, 得到DDA。

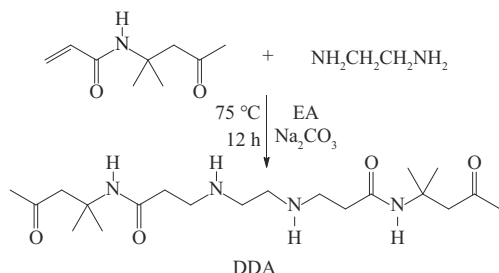


图1 DDA合成原理

Fig. 1 Synthesis principle of DDA

1.4 基于羟基硅油改性自交联WPU分散体的制备

按表1所示比例, 称取配比量的PCDL和PDMS-OH于装有搅拌器、回流冷凝管和氮气导入管的四口烧瓶中, 加入EA溶解, 在不断搅拌和氮气保护下, 于常温, 通过恒压漏斗滴加配比量的IPDP和催化剂(DBTDL)的混合溶液, 滴加完全后, 升温

至70 °C反应2 h; 称取配比量的DMPA加入反应瓶中, 并补加EA调节反应物黏度, 70 °C反应2 h; 加入配比量的BDO进行扩链, 70 °C反应1.5 h; 降温至50 °C, 再加入配比量的DDA进行扩链, 反应0.5 h; 然后加入异丙醇封端; 减压蒸除去EA, 加入TEA和去离子水, 反应30 min; 调节pH值至7.5~8; 最后加入配比量的ADH均匀混合。WPU的制备路线如图2所示。

表1 WPU分散体的配方

Tab. 1 Formulation of WPU dispersions

Material	WPU-1	WPU-2	WPU-3	WPU-4	WPU-5
PCDL	100	90	90	90	90
PDMS-OH	0	10	10	10	10
IPDI	61.266	59.010	56.756	54.502	52.247
DMPA	14.544	14.544	14.544	14.544	14.544
DDA	6.000	9.999	14.001	18.000	21.999
BDO	6.942	5.207	3.471	1.736	0
TEA	10.973	10.973	10.973	10.973	10.973
ADH	2.623	4.371	6.120	7.868	9.616

Notes: Mole ratio of soft and hard segments is 1:1; R (mole ratio of isocyanate and hydroxyl groups, i.e. NCO:OH)=1.12; DMPA mass fraction is 7.3%; PDMS-OH mass fraction is 0% and 5%; DDA mass fraction is 3%, 5%, 7%, 9% and 11%, respectively.

1.5 WPU固化膜的制备

取适量WPU分散体于水平放置的聚四氟乙烯板上待其自然流平, 于室温下自然干燥24 h, 待固化膜成型后, 放入真空干燥箱中80 °C恒温干燥24 h至恒重, 待其降至室温后取出放入干燥器中备用, 固化膜厚度在0.250 mm左右。在固化膜干燥过程中会发生酮肟交联反应, WPU分子间形成交联网络, 如图3所示。

1.6 测试与表征

在质量为 M_1 的烧杯中称取质量为 M_2 (1.5 g左右)的WPU分散体, 于干燥箱中110 °C烘干至恒重, 总质量记为 M_3 , 固体质量分数 A 按公式(1)计算:

$$A = \frac{M_3 - M_1}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

将乳液倒入透明玻璃瓶中, 于室温 $[(25 \pm 0.5) ^\circ\text{C}]$ 密封放置6个月, 观察乳液存储稳定性。

按照GB/T 13217.7-2023, 测试WPU的附着力, 分为6个等级(0~5级), 0级附着牢度最佳, 5级附着牢度最差。

采用FTIR仪测定样品的结构, 液体样品采用溴化钾压片并结合表面涂布法。

采用UV-Vis计测定样品的UV-Vis谱图。

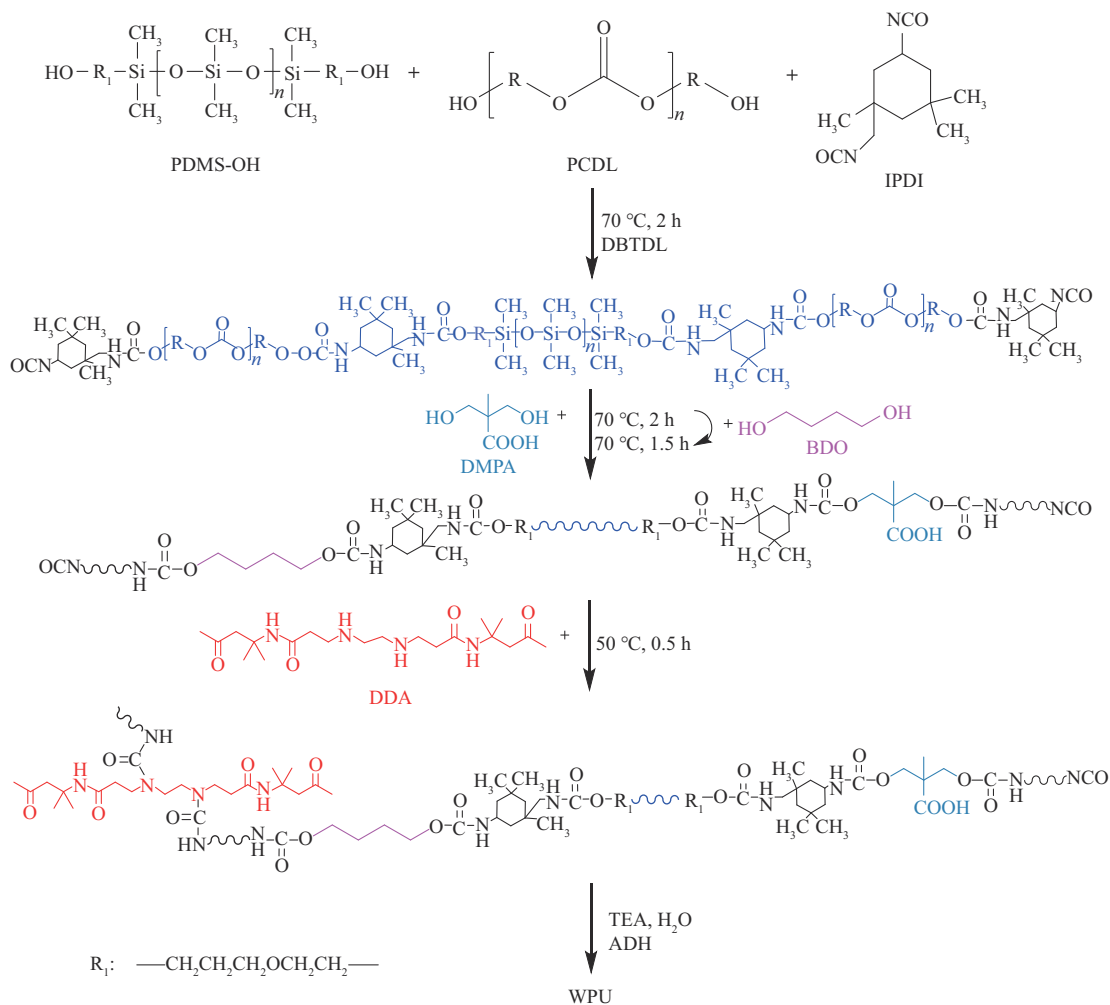


图2 WPU分散体的制备路线

Fig. 2 Preparation route of WPU dispersions

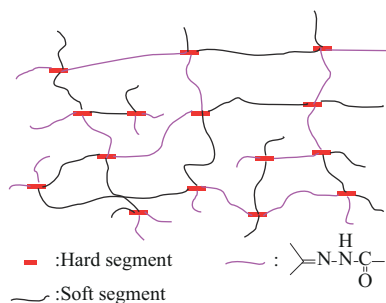


图3 WPU固化膜分子交联网络示意图

Fig. 3 Schematic diagram of molecular cross-linking network of WPU films

采用DSC仪测定固化膜的玻璃化转变温度(T_g),实验条件:称取30~50 mg固化膜于铝盘中密封,以10 °C/min的升温速率由室温加热到200 °C稳定3 min,消除热历史,再以10 °C/min降温到-80 °C,稳定5 min,然后进行第二次升温,升温至200 °C,升温速率为10 °C/min, N₂氛围。

采用同步热分析仪进行固化膜的热重(TG)测

试。称取3~5 mg干燥的固化膜在同步热分析仪上进行测试,用N₂气保护,温度范围为30~600 °C,升温速率为10 °C/min。

称取质量为 M_a 的固化膜,用去离子水于25 °C左右浸泡24 h后取出,用滤纸揩去表面水,称质量为 M_b ,吸水率(N)可由公式(2)计算得到:

$$N = \frac{M_b - M_a}{M_a} \times 100\% \quad (2)$$

采用静态接触角测量仪通过静滴法测定乳液在BOPP和PET薄膜表面上的静态接触角。

采用表面张力仪测量乳液的表面张力。

将乳液均匀涂布在载玻片上,干燥后,采用静态接触角测量仪测量去离子水和乙二醇在固化膜表面的静态接触角,再通过以下公式计算固化膜的表面自由能^[17]。

$$(1 + \cos\theta_1)\gamma_1 = 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_a^d}{\gamma_1^d + \gamma_a^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_a^p}{\gamma_1^p + \gamma_a^p} \right) \quad (3)$$

$$(1 + \cos\theta_2)\gamma_2 = 4\left(\frac{\gamma_2^d\gamma_a^d}{\gamma_2^d + \gamma_a^d} + \frac{\gamma_2^p\gamma_a^p}{\gamma_2^p + \gamma_a^p}\right) \quad (4)$$

$$\gamma_a = \gamma_a^d + \gamma_a^p \quad (5)$$

式中: θ_1 和 θ_2 分别是去离子水和乙二醇在WPU固化膜表面上的接触角; γ_a 、 γ_a^p 和 γ_a^d 分别为WPU固化膜的表面能、 γ_a 极性分量和 γ_a 的色散分量。 γ_1 、 γ_1^p 和 γ_1^d 分别为水的表面张力、 γ_1 的极性分量和色散分量($\gamma_1^p = 51.0$ mN/m, $\gamma_1^d = 21.8$ mN/m); γ_2 、 γ_2^p 和 γ_2^d 分别为乙二醇的表面张力、 γ_2 的极性分量和色散分量($\gamma_2^p = 19.0$ mN/m, $\gamma_2^d = 29.8$ mN/m)。

采用拉力试验机测试固化膜的力学性能。拉伸速率为10 mm/min,哑铃状样条尺寸为75 mm×25 mm×0.3 mm。

2 结果与讨论

2.1 WPU分散体性能

表2中数据为WPU分散体的外观、储存性能和固体质量分数。由表2可知,WPU-1~WPU-5分散体外观均为蓝色透明状;常温储存6个月不分层,无沉淀,具有良好储存稳定性,固体质量分数在30%左右。

表2 WPU分散体性能

Item	WPU-1	WPU-2	WPU-3	WPU-4	WPU-5
Emulsion appearance	Blue, clear	Blue, clear	Blue, clear	Blue, clear	Blue, clear
Storage stability of emulsion	No delamination or precipitation seen in six months	No delamination or precipitation seen in six months	No delamination or precipitation seen in six months	No delamination or precipitation seen in six months	No delamination or precipitation seen in six months
Mass fraction of solids/%	30.3	29.7	31.0	30.6	29.8

2.2 FTIR分析

图4为DDA和DAAM,WPU分散体和WPU固化膜的FTIR谱图。从图4a可以看出,在DAAM的FTIR谱图中3 450,2 887 cm^{-1} 处分别是仲胺基($-\text{NH}$)、甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2$)的吸收峰。由于DAAM存在碳碳双键,导致酮羰基吸收峰吸收强度下降,并向低波数位移至1 630 cm^{-1} 处。在DDA的红外光谱图中,1 551 cm^{-1} 处酰胺Ⅱ带的吸收峰明显增强;酮羰基的吸收峰在1 659 cm^{-1} 处,对比DAAM中酮羰基的吸收峰发生了明显的高波数偏移,说明碳碳双键对酮羰基的抑制作用减弱,其他吸收峰与

DAAM的一致,这说明DDA制备成功。

从图4b可以看出,在WPU乳液FTIR谱图中,3 450,1 740,1 541 cm^{-1} 分别是 $-\text{NH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CNH}$ 的伸缩振动峰,这些峰都是氨基甲酸酯的特征振动峰,说明生成了PUR。1 251 cm^{-1} 处为PCDL主链的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、PDMS-OH主链的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动吸收叠加峰;561 cm^{-1} 附近为酮基中 $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$ 的弯曲振动吸收峰;805 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰。说明PDMS-OH和DDA都成功引入到WPU中。WPU固化膜的FTIR谱图显示,2 943,2 864 cm^{-1} 处为WPU中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 吸收峰;在1 740,1 704 cm^{-1} 处出现的吸收峰为WPU中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;在3 306 cm^{-1} 和1 401 cm^{-1} 处都出现了吸收峰,这是酰胺基团的特征峰;此外,1 660 cm^{-1} 处出现了新吸收峰,这可能是交联反应后生成的 $\text{C}=\text{N}$ 的特征振动峰,表明酮羰基和二酰肼发生了反应。

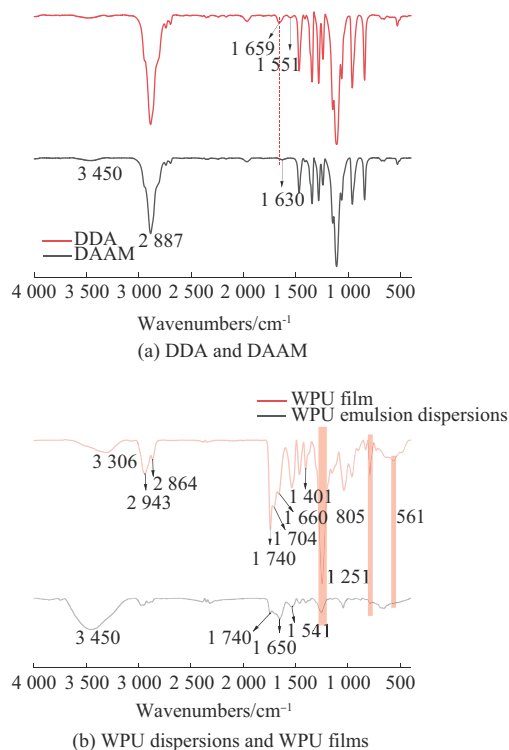


图4 DDA和DAAM,WPU分散体和WPU固化膜的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of DDA and DAAM, WPU dispersions and WPU films

2.3 固化膜的透明性

用于涂料或油墨中的WPU成膜物,应该为无色或浅色,以避免油墨或树脂的色相和色饱和度。从图5固化膜样品的UV-vis谱图可得,PDMS-OH的加入使固化膜在400~700 nm可见光范围内的透过率明显降低;并且,随着DDA质量分数的增加,固

化膜可见光透过率也呈现下降趋势。这是由于,聚硅氧烷链段的嵌入增强了软链段和硬链段的不相容性,同时,随着DDA质量分数的增加,WPU分子交联密度增大,软段和硬段相分离程度也随之增大。微相分离程度增大会导致大颗粒微相分离结构形成,从而导致WPU固化膜透光率降低,透明度变差。所有WPU固化膜在可见光范围内透光率均在69%以上,这表明WPU固化膜均具有良好透明性。在UVA (315~400 nm)区间经PDMS-OH改性的WPU固化膜紫外透过率均在70%以下;在UVB (280~315 nm)区间,所有固化膜紫外透过率均在30%以下;在波长为290 nm左右时,透过率几乎为0。说明WPU薄膜具有一定的紫外屏蔽性。

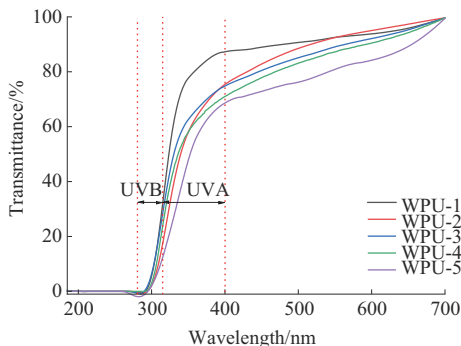


图5 WPU固化膜的UV-Vis谱图

Fig. 5 UV-Vis spectra of WPU films

2.4 DSC 分析

WPU通常有2个 T_g ,低温区为软链段的 $T_g(T_{gs})$,高温区为硬链段的 $T_g(T_{gh})$ ^[5]。 T_{gs} 与 T_{gh} 的差值 ΔT_g 可以表示硬链段与软链段之间的微相分离程度,其差值越大,微相分离度越高,力学性能越好。

图6为WPU的DSC曲线图,表3为WPU固化膜的 T_g 。由图6、表3可知,PDMS-OH的引入降低了WPU的 T_{gs} ;随着DDA质量分数的增加,WPU的 T_{gs} 从 -38.6°C 增加到了 -38.1°C ; T_{gh} 从 103.2°C 增加到 115.0°C ; ΔT_g 随着DDA质量分数的增加而增加,且从 144.0°C 增加到了 153.1°C ,这表明WPU的相分离度增大,力学性能变好。这是由于,非极性的PDMS-OH和极性WPU链段之间存在极性差异,PDMS-OH的引入会增强软链段与硬链段的不相容性,导致WPU相分离程度增大;在WPU固化膜固化阶段WPU分子链间形成了紧密的交联网络;随着DDA质量分数的增加,交联密度增大,交联网络更加紧密,PDMS-OH软连段的运动受到约束。

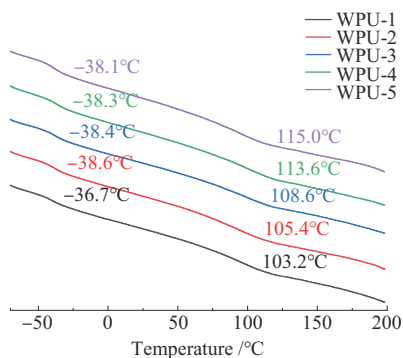


图6 WPU固化膜的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of WPU films

表3 WPU固化膜的 T_g
Tab. 3 T_g of WPU films

Item	WPU-1	WPU-2	WPU-3	WPU-4	WPU-5
$T_{gs}/^{\circ}\text{C}$	-36.7	-38.6	-38.4	-38.3	-38.1
$T_{gh}/^{\circ}\text{C}$	103.2	105.4	108.6	113.6	115.0
$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	139.9	144.0	147.0	151.9	153.1

2.5 TG 分析

图7为WPU固化膜的TG曲线,表4显示了不同热失重所对应的分解温度。对于WPU的热稳定性,可通过对比WPU固化膜失重为5%时对应的分解温度($T_{5\%}$)得到。由图7a可得,随着DDA质量分数的增加,WPU固化膜的热分解曲线向着高温方向移动。由图7b WPU固化膜的DTG曲线可直观地看出,WPU分解呈现出3个大阶段,第一阶段是氨

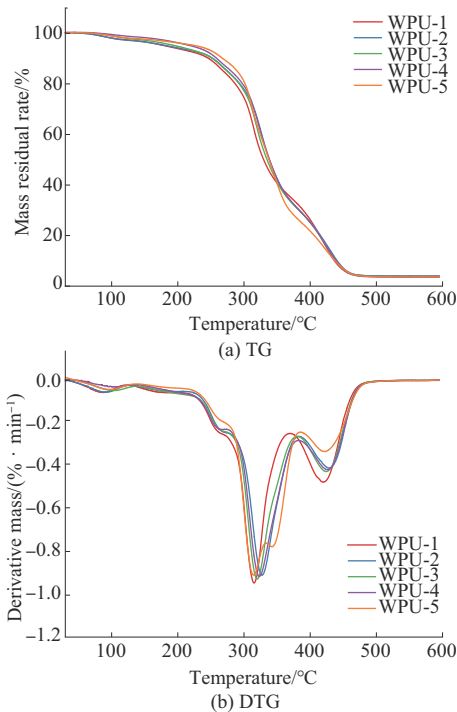


图7 WPU固化膜的TG和DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves for WPU films

基甲酸乙酯分解;第二阶段是氨基甲酸酯的分解;第三阶段则是大分子二元醇组成的软链段分解。

表4 WPU固化膜主要的热分解温度

WPU Type	WPU-1	WPU-2	WPU-3	WPU-4	WPU-5
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	182.0	185.3	197.6	220.7	228.8
$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	247.0	253.2	252.6	259.1	268.1
$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	94.9	97.7	106.1	131.2	108.2
$T_{\text{inflection}}/^{\circ}\text{C}$	369.1	381.7	381.0	382.5	385.2
$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$	448.4	456.1	456.2	454.5	463.2

Notes: T_{onset}° , $T_{\text{inflection}}^{\circ}$, T_{end}° is initial decomposition temperature, turning point temperature, final decomposition temperature; $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ is decomposition temperature corresponding to a weight loss of 5%, 10% respectively.

引入了PDMS-OH的WPU-2与WPU-1相比, WPU-2的初始分解温度(T_{onset}°), $T_{5\%}$ 和软链段分解温度都更高,说明其热稳定性更好。由表4可看出,随着DDA用量增加, T_{onset}° 从94.9 $^{\circ}\text{C}$ 增加到131.2 $^{\circ}\text{C}$,再降低到108.2 $^{\circ}\text{C}$; $T_{5\%}$ 整体呈上升趋势,从182.0 $^{\circ}\text{C}$ 增加到228.8 $^{\circ}\text{C}$,说明WPU固化膜的热稳定性得到提高。这是由于,随着DDA质量分数的增加,WPU分子之间形成了紧密的交联网络,WPU分子链间的作用力大大增强,其热稳定性得到显著改善。

2.6 WPU固化膜耐水性以及表面性能分析

图8为WPU固化膜的水接触角和乙二醇接触角。图9为WPU固化膜吸水率。如图8和图9所示,PDMS-OH的引入使WPU固化膜的水接触角从54.97 $^{\circ}$ 增加到67.52 $^{\circ}$,吸水率从15.46%下降至8.27%。这是由于,有研究表明WPU软链段的迁移位于固化膜表面,而硬链段向着固化膜内部和承印物表面迁移^[18]。PDMS-OH中非极性的Si—O—Si链会向固化膜表面迁移形成疏水层,从而阻止水分子向固化膜内的渗透和扩散。随着DDA质量分数的增加,固化膜的水接触角先增大到79.96 $^{\circ}$,再下降到66.98 $^{\circ}$;吸水率从8.27%下降至2.45%。这些变化说明高DDA含量会导致交联密度增加,形成更紧密的交联网络,阻碍了水分子的渗透,从而提高固化膜的耐水性。然而DDA质量分数的增加提高了WPU分子中酰胺、羰基等极性基团质量分数,使WPU分子链亲水增强;过度交联会导致链段迁移受阻,从而使Si—O—Si链向固化膜表面的迁移能力变弱;且交联点的增加会导致WPU分子出现团聚现象,WPU软段和硬段的微相分离会随之加重,使固化膜表面变得粗糙,从而导致水接触角降低^[19]。

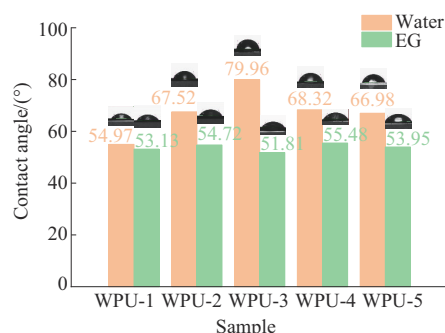


图8 WPU固化膜的水接触角和乙二醇接触角

Fig. 8 Water contact angle and ethylene glycol contact angle of WPU films

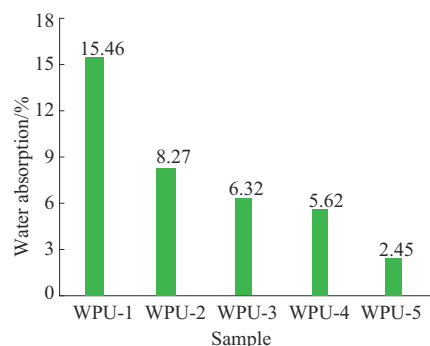


图9 WPU固化膜吸水率

Fig. 9 Water absorption of WPU films

图10为WPU分散体在BOPP和PET薄膜上的接触角。根据图10可得,PDMS-OH的引入以及DDA含量的增加,WPU分散体在BOPP和PET薄膜上的接触角逐渐减小,低的接触角代表着良好的润湿性。

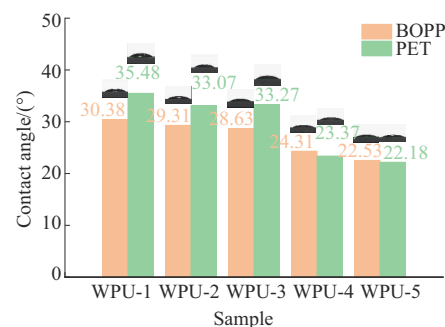


图10 WPU分散体在BOPP和PET薄膜上的接触角

Fig. 10 Contact angle of WPU dispersions on BOPP and PET films

2.7 附着性能分析

WPU分散体与承印物间的界面张力,对其润湿性以及附着性能有着很大的影响。界面张力越小,界面越稳定,WPU附着性能越好。界面张力可由Shell-Nauman经验方程^[20]计算得出,见式(6):

$$\gamma_{\text{SL}} = \frac{(\gamma_{\text{S}}^{0.5} - \gamma_{\text{L}}^{0.5})^2}{1 - 0.0015(\gamma_{\text{S}}\gamma_{\text{L}})^{0.5}} \quad (6)$$

式中: γ_L 是 WPU 的表面张力,如图 11a 所示。 γ_s 和 γ_{SL} 分别是电晕处理后 BOPP 或 PET 薄膜表面能(37.62, 43.19 mN/m)以及 WPU 与塑料薄膜间的界面张力。

图 11b 展示了采用式(6)计算得出的 WPU 与 BOPP, PET 薄膜的界面张力。由图可知, PDMS-OH 的引入显著降低了 WPU 与 BOPP 和 PET 的界面张力;随着 DDA 含量的增加, WPU 与 BOPP 和 PET 的界面张力均呈现下降趋势,表明 WPU 与薄膜间的界面越发稳定,有利于形成附着良好的界面。

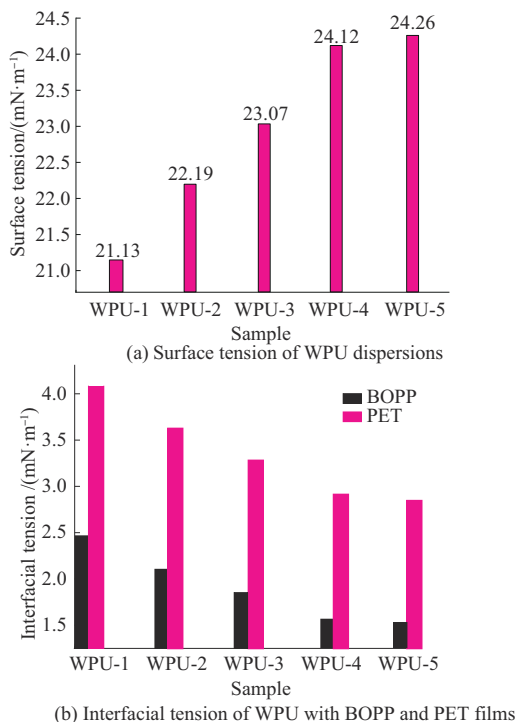


图 11 WPU 与 BOPP 和 PET 的界面张力

Fig. 11 Interfacial tension of WPU with BOPP and PET films

黏附能是说明胶黏剂与基材附着性能的重要指标。黏附能越高,胶黏剂越难与基材分离,附着

性能越好。黏附能可由式(7)计算得出^[21]。

$$W_{as} = \gamma_a + \gamma_s - \gamma_{as} \approx 2 \left(\sqrt{\gamma_a^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_a^p \gamma_s^p} \right) \quad (7)$$

式中: W_{as} 为黏附能; γ_a , γ_a^p 和 γ_a^d 分别为胶黏剂的表面能、 γ_a 的极性分量和 γ_a 的色散分量; γ_s , γ_s^p 和 γ_s^d 分别为基材的表面张力、 γ_s 的极性分量和 γ_s 的色散分量; γ_{as} 为胶黏剂与基材之间的界面张力。

内聚能胶黏剂的内聚能可通过方程(8)计算得出^[22]:

$$W_c = 2\gamma_a \quad (8)$$

胶黏剂的铺展系数说明了胶黏剂对基材的润湿性。 S 大于 0 时,说明胶黏剂在基材上具有良好的润湿性。铺展系数 S 可根据方程(9)计算得出^[22]:

$$S = W_{as} - W_c = \gamma_s - \gamma_a - \gamma_{as} \quad (9)$$

表 5 为 WPU 的黏附性能。由表 5 可知, WPU 分散体在 BOPP 和 PET 薄膜上的接触角逐渐减小,除了 WPU-1 对 BOPP 和 PET 薄膜的 S 小于 0 外,其余 WPU 分散体的 S 均大于 0。并且 WPU-1 对 BOPP 和 PET 薄膜的附着力等级分别为 3 和 2,其余乳液附着力等级都为 0 级。这表明, PDMS-OH 的引入明显改善 WPU 分散体对 BOPP 和 PET 薄膜的附着性能;随着 DDA 含量的增加, WPU 分散体在这些薄膜上的润湿性提高,润湿性的提高有利于良好附着界面的形成,从而改善了附着性能。其中 WPU-3 对 BOPP 薄膜表现出最高的 S , 最好的润湿性, 0 级的附着力; WPU-4 对 PET 薄膜表现出最高的 S , 最好的润湿性, 0 级的附着力。表面能的变化也反映了这一点, WPU 固化膜的表面能由高到低的顺序为: WPU-1 > WPU-5 > WPU-2 ≈ WPU-4 > WPU-3, 较低的表面能通常对应较好的抗水抗油性能。

表 5 WPU 的黏附性能

Tab. 5 Adhesion properties of WPU

Item		WPU-1	WPU-2	WPU-3	WPU-4	WPU-5	BOPP	PET
Adhesion level	BOPP	3	0	0	0	0	—	—
	PET	2	0	0	0	0	—	—
$\gamma_a / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$		52.27	34.95	32.83	34.26	35.38	37.62	43.19
$\gamma_a^d / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$		2.05	8.30	7.14	8.36	8.46	14.21	17.43
$\gamma_a^p / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$		50.22	26.65	25.69	25.90	26.92	23.41	25.76
$W_{as} / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	BOPP	87.424	70.47	68.60	70.31	71.47	—	—
	PET	91.373	74.51	72.74	74.55	75.72	—	—
$S / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	BOPP	-17.12	0.57	2.94	1.79	0.71	—	—
	PET	-13.17	4.61	8.85	8.89	4.96	—	—

Notes: S is spread coefficient; W_{as} is adhesive energy.

2.8 力学性能

表6为WPU固化膜的力学性能。图12为WPU固化膜的拉伸应力-应变曲线。结合表6和图12分析可得,PDMS-OH的引入,使WPU固化膜的断裂伸长率增加。这是由于PDMS-OH中存在的Si—O—Si化学键具有较长的键长,增加了WPU软链段的柔顺性。当DDA质量分数增加到11%时,拉伸弹性模量从235.74 MPa增加到了369.52 MPa;拉伸强度从15.648 MPa增加到了21.944 MPa;断裂伸长率从81.936%下降到43.820%,表明固化膜逐渐变硬变脆。这是由于DDA用量的增加,增加了WPU固化膜的交联度,交联网络结构变得更加紧密牢固;交联结构还阻碍了分子链在拉伸变形过程中的移动;同时,PDMS-OH中的Si—O—Si链还能在WPU分子间形成分子间氢键,这进一步增强了WPU固化膜的强度。这些因素,导致了WPU固化膜的拉伸弹性模量和拉伸强度增大,断裂伸长率降低。

表6 WPU固化膜的力学性能

Tab. 6 Mechanical properties of WPU cured films					
Item	WPU-1	WPU-2	WPU-3	WPU-4	WPU-5
Tensile elastic modulus/MPa	235.74	345.21	355.83	360.08	369.52
Tensile strength/MPa	15.648	18.329	19.693	20.824	21.944
Elongation at Break/%	64.062	81.936	72.500	56.008	43.820

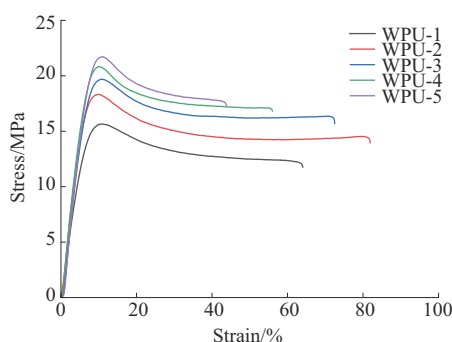


图12 WPU固化膜的拉伸应力-应变曲线

Fig. 12 Tensile stress-strain curves of WPU films

3 结论

采用DEA和DAAM成功制备了DDA。并以DDA为扩链剂,结合PDMS-OH,PCDL等原料,制备了有机硅改性自交联WPU分散体,并制备了具有交联结构的WPU固化膜。

通过引入DDA成功将酮羰基引入到了WPU分子上,使WPU分散体在固化成膜时能够形成部分交联网络。所制备的WPU分散体均呈现蓝色

透明状,且储存6个月无凝胶无沉淀,表现出良好的储存稳定性;除WPU-1外,其余分散体均在BOPP和PET薄膜上表现出良好的黏附性能;聚硅氧烷链段的嵌入,以及酮羰基官能团质量分数的增加明显改善了WPU固化膜的交联度、耐水性、热稳定性、拉伸强度,相反固化膜的透明性会逐渐变差。当PDMS-OH质量分数为5%,DDA质量分数为9%时,WPU-4展现出最优异的综合性能:可见光透过率在70%以上;WPU-4对BOPP和PET薄膜有较低的界面张力、较高的附着力等级、较大的黏附能以及铺展系数,表现出优异的黏附性能; T_{onset} 和 $T_{5\%}$ 分别达到131.2, 220.7 °C;水接触角为68.32°,吸水率降低到5.62%;拉伸强度达到20.824 MPa。有望作为BOPP和PET薄膜印刷用WPU油墨的连接料。

参考文献

- [1] WANG Z, LI L, YANG K, et al. Polyurethane hard domain composed of mixed hard segments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(16). DOI:10.1002/app.55261.
- [2] RISTIĆ I, CAKIĆ S, VUKIĆ N, et al. The influence of soft segment structure on the properties of polyurethanes[J]. Polymers, 2023, 15(18). DOI:10.3390/polym15183755.
- [3] CUI B, WU Q, GU L, et al. High performance bio-based polyurethane elastomers: Effect of different soft and hard segments[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34:901-909.
- [4] TANTISUWANNO C, JAIN T, TSENG Y M, et al. Pendant amines in the hard or soft segments of pcl-polyurethanes have contrasting effects on the mechanical and surface properties[J]. Macromolecules, 2024, 57(9):4 448-4 459.
- [5] YANG W, ZHANG R, DING N, et al. Simultaneously enhancing mechanical strength, toughness, and fire retardancy of biobased polyurethane by regulating soft/hard segments and crystallization behavior[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(3): 1 973-1 982.
- [6] CHENG B, GAO W, REN X, et al. A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications[J]. Polymer Testing, 2022, 107. DOI:10.1002/app.50273.
- [7] ZHANG Q, LIN X, CHEN W, et al. Applications of characterization methods in polyurethane materials: analysis of microphase-separated structures[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2021, 57: 153-176.
- [8] HA Z, LEI L, ZHOU M, et al. Bio-based waterborne polyurethane coatings with high transparency, antismudge and anticorrosive properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(5): 7 427-7 441.
- [9] 夏雪婷, 杨建军, 吴庆云, 等. 交联型水性聚氨酯织物涂层剂的制备及防水透湿性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 56-62.
- XIA Xueting, YANG Jianjun, WU Qingyun, et al. Preparation of

- crosslinked waterborne polyurethane fabric coating agents and their waterproof and moisture permeability[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(12):56–62.
- [10] ZHANG M, LIAN X, CUI J, et al. Synthesis of waterborne polyurethane ink binder with high T-peel strength and its application in biaxially oriented polypropylene film printing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(17). DOI: 10.1002/app.50273.
- [11] ZHU X, ZHANG Q, LIU L, et al. Synthesis and characterization of a new compound bearing ketone and hydroxyl groups for preparation of ambient temperature self-crosslinking waterborne polyurethanes[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59(4):324–330.
- [12] XU C, OUYANG L, CAI Z, et al. Effects of polyaminosiloxane on the structure and properties of modified waterborne polyurethane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(12). DOI:10.1002/app.47226.
- [13] 梁旭阳, 赵宇, 何雪飞, 等. 不同硅氧烷改性水性聚氨酯胶膜的性能[J]. *精细化工*, 2021, 38(11):2 268–2 276.
- LIANG Xuyang, ZHAO Yu, HE Xuefei, et al. Properties of different siloxane modified waterborne polyurethane latex films[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(11):2 268–2 276.
- [14] TIAN W, XU H, GUO Z, et al. Polyurethane coatings modified by OH-PDMS for anti-cavitation, antifouling and anticorrosion applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107515.
- [15] LEI L, ZHANG Y H, OU C B, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 92(9):85–94.
- [16] 陈德海, 孙东成. 室温自交联功能单体 N, N' -二双丙酮丙酰胺基乙二胺的合成与应用[J]. *化工学报*, 2013, 64(3):1 112–1 117.
- CHENG Dehai, SUN Dongcheng. Synthesis and application of EDA-di(diacetone propionamido) in room temperature self-crosslinking[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(3):1 112–1 117.
- [17] RUDAWSKA A, JACNIACKA E. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009, 29(4): 451–457.
- [18] ZHANG Y, LIN R, LI H, et al. Investigation of the migration ability of silicone and properties of waterborne polyurethanes[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, 102. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2020.102654.
- [19] ZHOU Y Y, LIU Y, XIN B J, et al. Preparation and properties of a novel cross-linked network waterborne polyurethane for wood lacquer[J]. *Polymers*, 2023, 15(9). DOI:10.3390/polym15092193.
- [20] FU H, YAN C, ZHOU W, et al. Nano-SiO₂/fluorinated waterborne polyurethane nanocomposite adhesive for laminated films[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1 623–1 632.
- [21] BENHADI S, RAGOUBI M, JOLY J P, et al. Corona discharge treatment route for the grafting of modified β -cyclodextrin molecules onto cellulose[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2011, 70(1):143–152.
- [22] LEI L, XIA Z, CAO G, et al. Synthesis and adhesion property of waterborne polyurethanes with different ionic group contents[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292:527–532.

(上接第34页)

- [10] JIAO Jian, ZENG Xiangbin, HUANG Xianbo. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(1):19–26.
- [11] 庄颖, 杜玮辰, 王文, 等. 钛系聚酯催化剂的研究进展[J]. *化学反应工程与工艺*, 2021, 37(5):467–473.
- ZHUANG Ying, DU Weichen, WANG Wen, et al. Progress of study on titanium catalyst for polyester synthesis[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2021, 37(5):467–473.
- [12] PADIAS A B, HALL Jr H K. Oligomeric bishydroxybutyl terephthalates from terephthalic acid[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981, 19(4):1 021–1 032.
- [13] BINNS F, HARFFEY P, ROBERTS S M, et al. Studies of lipase-catalyzed polyesterification of an unactivated diacid/diol system [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(12):2 069–2 079.
- [14] 陈建旭, 王喜蒙, 高梦云, 等. 一种 PBAT 树脂的制备方法: CN113667103A[P]. 2021-11-19.
- CHEN Jianxu, WANG Ximeng, GAO Mengyun, et al. PBAT resin preparation method: CN113667103A[P]. 2021-11-19.
- [15] WITT U, YAMAMOTO M. Method for the continuous production of biodegradable polyesters: US8614280[P]. 2013-12-24.
- [16] FORTUNATO B, MUNARI A, MANARESI P, et al. Inhibiting effect of phosphorus compounds on model transesterification and direct esterification reactions catalysed by titanium tetrabutylate [J]. *Polymer*, 1994, 35(18):4 006–4 010.
- [17] KAMATANI H, KONAGAYA S, NAKAMURA Y. Effect of phosphoric acid on the polycondensation of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate catalyzed by Sb (III) compounds[J]. *Polymer Journal*, 1980, 12(2):125–130.
- [18] COLONNA M, BANACH T E, BERTI C, et al. New catalysts for poly (butylene terephthalate) synthesis. Part 3: Effect of phosphate co-catalysts[J]. *Polymer*, 2003, 44(17):4 773–4 779.
- [19] HERRERA R, FRANCO L, RODRÍGUEZ - GALÁN A, et al. Characterization and degradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) s[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(23):4 141–4 157.