

## 酰胺基扩链剂改性水性聚氨酯的制备及其性能

陈鑫, 杨建军<sup>1\*</sup>, 吴庆云, 吴明元, 张建安

(安徽大学 化学化工学院 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 以二乙醇胺 (DEA) 和乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 为原料, 合成了 *N*-(2-吡咯烷酮乙基)二乙醇胺 (DVP) 扩链剂, 再以 DVP、聚醚二元醇 (N220)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、2, 2-二羟甲基丙酸 (DMPA)、一缩二乙二醇 (DEG) 为主要原料, 合成了不同 DVP 质量分数的水性聚氨酯。采用 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 表征了 DVP 的结构, 通过 FTIR、TGA 分析了改性水性聚氨酯的结构, 并测定了其乳液的粒径和胶膜的力学性能、吸水率。结果表明: 当  $w(\text{DVP})=0.5\%$  时, 乳液粒径为 44 nm 时, 合成的聚氨酯胶膜综合性能最佳, 拉伸强度为 21.04 MPa, 断裂伸长率为 854.6%, 失重 5% 和 50% 的温度 ( $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ ) 分别为 269.9 和 343.5 °C, 吸水率为 13.41%。与未改性水性聚氨酯相比, DVP 扩链的水性聚氨酯在力学性能、耐热性和耐水性均有显著提高。

**关键词:** *N*-(2-吡咯烷酮乙基)二乙醇胺; 水性聚氨酯; 氢键; 酰胺基; 改性; 功能材料

中图分类号: TQ323.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1809-08

## Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Modified by Amide Chain Extender

CHEN Xin, YANG Jian-jun<sup>\*</sup>, WU Qing-yun, WU Ming-yuan, ZHANG Jian-an

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Anhui University, Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230601, Anhui, China)

**Abstract:** A small molecule chain extender, 1-(2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)ethyl)pyrrolidin-2-one (DVP) was prepared from diethanolamine (DEA) with vinylpyrrolidone (NVP). Subsequently, a series of waterborne polyurethanes with different content of DVP were synthesized by using DVP, polyether polyol (N220), isophorone diisocyanate (IPDI), 2,2-dimethylol-propionic acid (DMPA) and diethylene glycol (DEG) as raw materials. The structure of DVP was characterized by FTIR and <sup>1</sup>HNMR. The modified waterborne polyurethanes were characterized by FTIR, TGA, and particle size distribution measurement. The mechanical properties and water absorption of the films were tested. The results indicated that the synthesized waterborne polyurethane with mass fraction of 0.5% DVP exhibited an emulsion particle size of 44 nm and the best comprehensive performance with tensile strength of 21.04 MPa and 854.6% elongation at break, with  $T_{5\%}$  of 269.9 °C and  $T_{50\%}$  of 343.5 °C, with 13.41% water absorption. The mechanical properties, heat resistance and water resistance are improved significantly compared with those of unmodified waterborne polyurethane.

**Key words:** *N*-(2-pyrrolidone ethyl)diethanolamine; waterborne polyurethane; hydrogen bond; amide; modification; functional materials

**Foundation items:** Anhui Provincial Science and Technology Plan Project (1704a0902018); Natural Science Research Key Project of Colleges and Universities of Anhui Province (KJ2016A792); Natural Science Foundation of Anhui Province (11040606M59)

水性聚氨酯 (WPU) 分散体是以聚氨酯分子分散在连续水相中的二元胶体体系, 具有无毒、不污

染环境、低 VOC、生物相容性等优点<sup>[1-2]</sup>。目前, 由于环保法规要求提高, 使其已可应用于新的领域,

收稿日期: 2017-12-12; 定用日期: 2018-02-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20171004

基金项目: 安徽省 2017 年度科技计划重点项目 (1704a0902018); 安徽省高校自然科学研究重点项目 (KJ2016A792); 安徽省自然科学基金项目 (11040606M59)

作者简介: 陈鑫 (1992—), 男, 硕士生。联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: andayjj@163.com。

如紫外光固化涂料<sup>[3]</sup>、复合材料<sup>[4]</sup>、生物医学应用<sup>[5]</sup>、抗菌涂料<sup>[6]</sup>、水性油墨<sup>[7]</sup>等。氢键是水性聚氨酯均聚物分子中重要的作用力,会影响其性能。因为水性聚氨酯结构中氨基酯基、脲基和缩二脲基等亚氨基—NH 可以与软段中的醚氧基—COC—、酯羰基—C=O 形成氢键,使软硬段间的相容性增加,形成微相分离<sup>[8-9]</sup>。酰胺基与氨基甲酸酯基结构相似,是可形成氢键的基团。Chan-Chan<sup>[10]</sup>等将酰胺基引入聚己内酯(PCL)多元醇,制备出稳定的水性聚氨酯,发现酰胺基引入聚氨酯后其力学性能和潜在的生物降解有显著变化,使其可用于生物医学。Chaudhari<sup>[11]</sup>等通过一系列反应制备出聚醚酰胺多元醇,与异氰酸酯合成聚氨酯涂料,结果表明,聚氨酯涂料的附着力、柔韧性、热稳定性等性能与石油树脂相比有明显提高。目前,将酰胺基以二元醇小分子扩链剂的形式引入水性聚氨酯结构中,或从氢键作用力方面研究酰胺基的引入对 WPU 的影响鲜见报道。

本文以二乙醇胺(EDA)与乙烯基吡咯烷酮(NVP)发生 Michael 加成反应<sup>[12]</sup>制备出 N-(2-吡咯烷酮乙基)二乙醇胺(DVP),再以其为小分子扩链剂,与聚醚二元醇(N220)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)、一缩二乙二醇(DEG)等合成了一系列水性聚氨酯,探究了 DVP 的引入对水性聚氨酯的合成、氢键作用等的影响,并讨论了不同 DVP 含量的水性聚氨酯胶膜的拉伸强度、耐水性和热性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

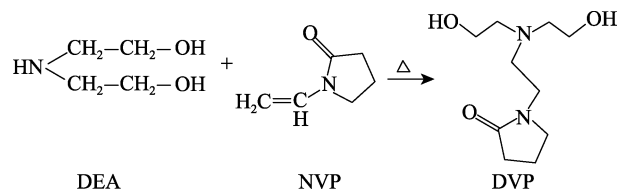
异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,山东万华化学集团股份有限公司;聚醚二元醇(N220,  $M_n=2000$ ),工业级,南京金陵石化二厂;一缩二乙二醇(DEG),工业级,上海试剂三厂;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,Perstop 公司;三乙胺(TEA)、

乙二胺(EDA)、丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二乙醇胺(DEA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;乙烯基吡咯烷酮(NVP),分析纯,北京华威锐科化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(T-12),分析纯,北京化工三厂;去离子水,自制。

### 1.2 步骤

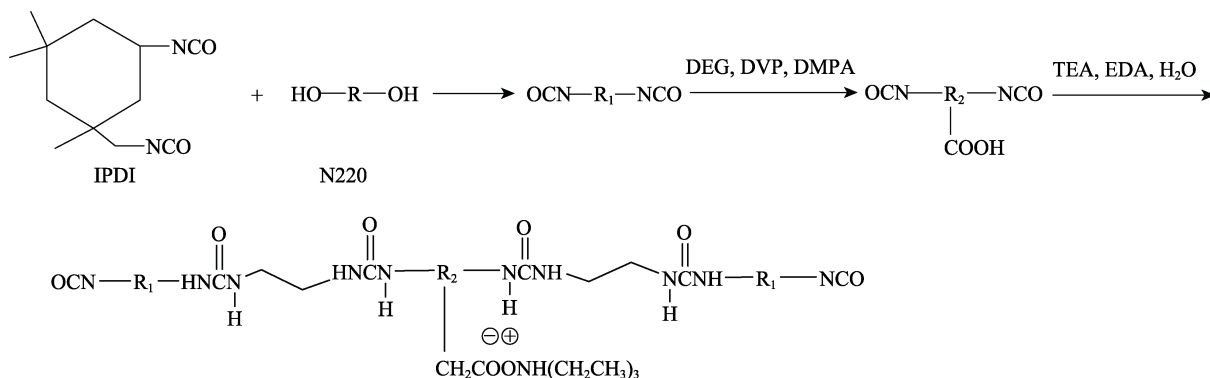
#### 1.2.1 DVP 的合成

采用 Michael 加成法<sup>[12]</sup>制备 DVP:将 31.5 g (0.3 mol) DEA 加入到装有温度计、搅拌器、氮气导入装置的 250 mL 四口烧瓶中,通入氮气,缓慢滴入 33.3 g (0.3 mol) NVP 进行反应,同时采用冰水浴降温,使液相温度维持在室温,10 min 滴加完毕;然后,升温至 65 °C 反应 2 h,反应结束后,减压蒸馏,得到 58.0 g (0.27 mol) 黄色透明液体,即 DVP,收率为 90%。反应式如下所示:



#### 1.2.2 DVP 改性水性聚氨酯的合成

在干燥的氮气(N<sub>2</sub>)保护下,将 110 °C 下真空脱水 2 h 后的 N220 与 IPDI 按计量加到装有氮气导入装置、温度计、搅拌器、回流冷凝装置的 250 mL 四口烧瓶中,分散均匀后升温至 85~90 °C 反应 2 h;降温至 50 °C,加入计量的扩链剂(DVP、DMPA 和 DEG)和催化剂 T-12,升温至 70~75 °C 反应 4 h,反应过程中若体系黏度过大,可加入适量丙酮进行调节。采用二正丁胺-盐酸滴定法<sup>[4]</sup>确定残留的 NCO 含量达到理论值即为反应终点,加入适量丙酮降温至 45 °C 以下出料,滴加 TEA 中和,在高速搅拌下加水乳化 10 min,再滴加计量的 EDA 后扩链,得到固体质量分数约为 30% 的 DVP 改性水性聚氨酯乳液<sup>[13]</sup>。各水性聚氨酯配方如表 1 所示,反应路线如下所示:



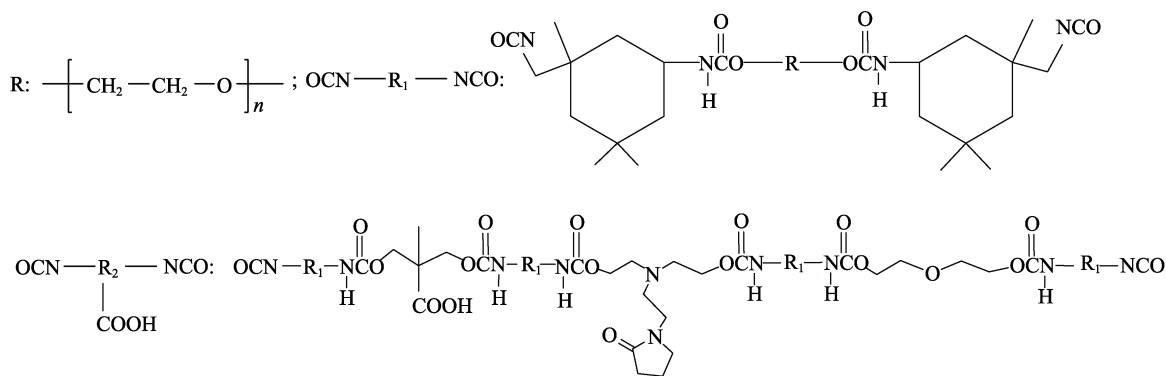


表 1 不同 DVP 含量水性聚氨酯的配方

Table 1 Formulation of WPU synthesized with different DVP contents

样品	IPDI/g	N220/g	DMPA/g	DEG/g	DVP/g	w(DVP)/%	TEA/g	EDA/g
WPU-0	15	30	1.9	2.00	0	0	1.45	0.5
WPU-1	15	30	1.9	1.90	0.25	0.5	1.45	0.5
WPU-2	15	30	1.9	1.80	0.50	1.0	1.45	0.5
WPU-3	15	30	1.9	1.65	0.75	1.5	1.45	0.5
WPU-4	15	30	1.9	1.50	1.00	2.0	1.45	0.5

注: w(DVP)为 DVP 相对于总树脂质量的百分数。

### 1.2.3 胶膜的制备

将制备好的系列改性水性聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯板上, 室温下干燥成膜, 再移至真空干燥箱中, 在 40 °C 下真空干燥至胶膜质量不再改变, 取出自然冷却备用。

## 1.3 表征与测试

### 1.3.1 DVP 的结构表征

(1) 将样品分别涂在 KBr 压片上, 采用美国 Nicolet 公司 Nexus-870 型傅里叶转换红外光谱仪 (ATR) 进行测定, 波数范围为 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描 32 次, 分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ 。

(2) 采用德国 Bruker 公司 Avance III 400 MHz 核磁共振氢谱仪对 DVP 的结构进行表征, 用  $\text{CDCl}_3$  作溶剂。

### 1.3.2 胶膜性能测试

(1) 红外光谱测试: 采用 Nexus-870 型傅里叶转换红外光谱仪 (ATR) 对胶膜进行衰减全反射测试, 波数范围为 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描 32 次, 分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ 。

(2) 粒径测试: 将系列 WPU 乳液用去离子水稀释至固体质量分数为 0.2%, 采用英国 Malvern 公司 Zeta Sizer Nano-ZS90 型激光纳米粒度仪对乳液进行测试, 温度为 25 °C, 角度为 90°。

(3) 热重分析 (TGA): 采用德国耐驰公司 Pyris-1 型热重分析仪对胶膜进行测试, 氮气气氛下, 测试温度为 30~700 °C, 升温速率为 20 °C/min, 待

测胶膜质量为 3~5 mg, 测试胶膜的  $T_5\%$  (热失重 5% 时的温度)、 $T_{50\%}$  (热失重 50% 时的温度)。

(4) 力学性能测试: 将胶膜裁成 25 mm×4 mm 的哑铃状标准样条, 采用深圳新三思公司 XLW-500 型智能电子拉力实验机进行拉伸测试, 拉伸速率为 200 mm/min, 测试温度为室温, 每个样品测试 3 次, 取平均值。

(5) 耐水性测试: 将胶膜裁成 2.5 cm×2.5 cm 的条状, 将裁好的胶膜浸泡在去离子水中, 室温下浸泡 24 h。胶膜的吸水率 (%) 为:

$$W / \% = \frac{m_r - m_b}{m_b} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $m_b$ —测试前胶膜的质量, g;  $m_r$ —胶膜浸泡在水中 24 h 取出后除去表面水分的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DVP 的结构表征

#### 2.1.1 FTIR

NVP(A)、DEA(B)、DVP(C) 的 FTIR 谱图见图 1。

图 1 曲线 A 中, 1630  $\text{cm}^{-1}$  为 C=C 的伸缩振动峰, 1703  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺基中羰基伸缩振动峰; 曲线 B 中, 3400  $\text{cm}^{-1}$  为 —OH 的伸缩振动峰; 曲线 C 中 1630  $\text{cm}^{-1}$  处 C=C 的伸缩振动峰消失, 酰胺基中羰基伸缩振动峰移到 1701  $\text{cm}^{-1}$  处, 说明 Michael 加成几乎完全反应。

#### 2.1.2 $^1\text{H}$ NMR

DVP 的  $^1\text{H}$ NMR 谱见图 2。由图 2 可知,  $\delta$ 7.28

为  $\text{CDCl}_3$  溶剂峰,  $\delta 4.37$  (a) 为  $-\text{OH}$  的化学位移峰,  $\delta 3.69$  (b) 为  $\text{HO}-\text{CH}_2-$  的化学位移峰,  $\delta 3.53$  (d) 为  $\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_2-$  化学位移峰,  $\delta 2.79$  (c) 为  $\text{N}-\text{CH}_2-$  化学位移峰,  $\delta 2.49$  (f) 为  $\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$  化学位移峰,  $\delta 2.12$  (e) 为  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  化学位移峰。结果表明, 所合成的 DVP 分子结构与预期相符。

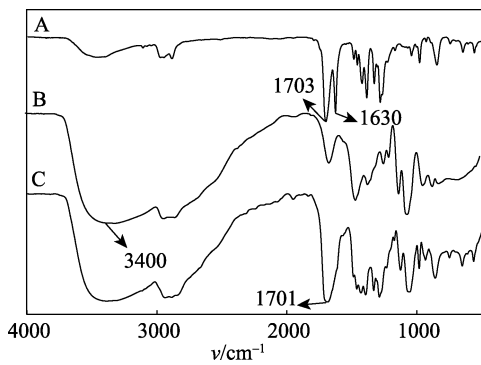


图 1 NVP(A)、DEA(B)、DVP(C)的红外光谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of NVP (A), DEA (B) and DVP (C)

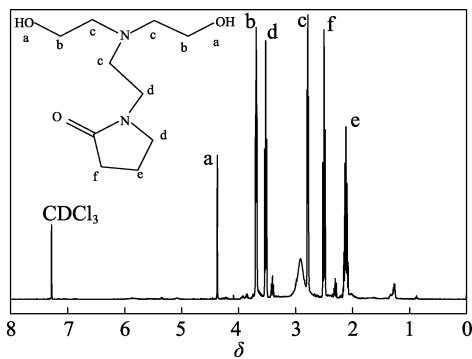


图 2 DVP 的  $^1\text{H}$ NMR 谱  
Fig. 2  $^1\text{H}$ NMR spectrum of DVP

### 2.2 WPU 胶膜红外分析

不同 DVP 组分的水性聚氨酯胶膜的红外光谱图见图 3。

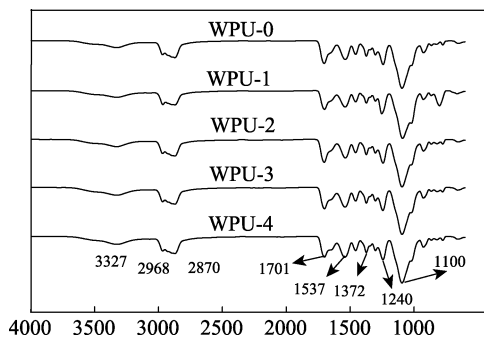


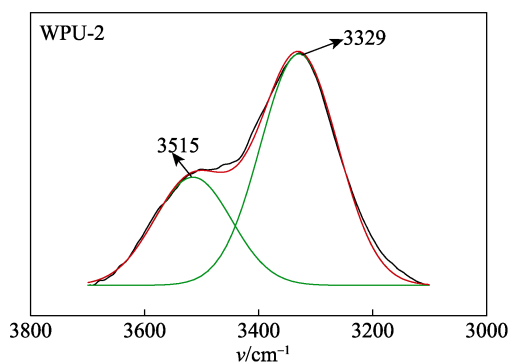
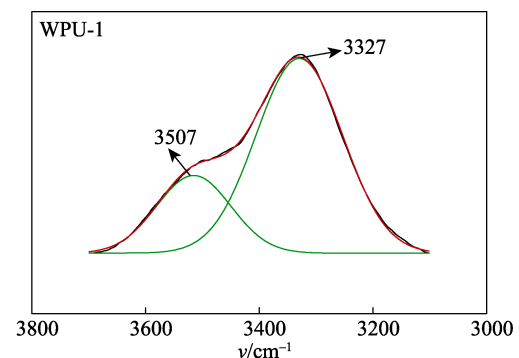
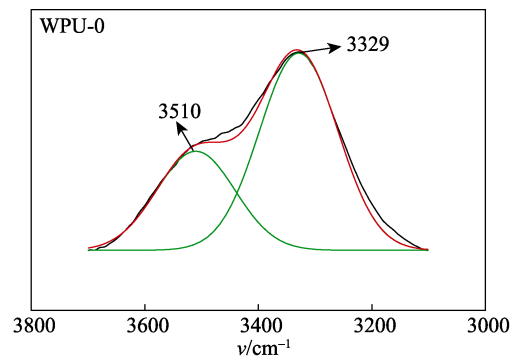
图 3 不同 DVP 组分的水性聚氨酯胶膜的红外光谱图  
Fig. 3 FTIR spectra of WPU films synthesized with different DVP contents

由图 3 可知, 各样品出峰位置基本相同。3327  $\text{cm}^{-1}$

处为氨基  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动峰, 2968、2870  $\text{cm}^{-1}$  分别对应甲基、亚甲基的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰, 1701  $\text{cm}^{-1}$  处为羰基的伸缩振动峰, 1537  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{N}-\text{H}$  的弯曲振动峰, 1372  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动峰, 1240  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯基团的不对称伸缩振动峰, 1100  $\text{cm}^{-1}$  处为醚基的伸缩振动峰。2270  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{NCO}$  的特征吸收峰未出现, 说明  $\text{NCO}$  基团已反应完全。

由于 DVP 的加入量较小, 在红外谱图中没有看出明显特征峰的变化, 但其改变了体系的氢键作用。由文献可知<sup>[14-15]</sup>: 3480~3520  $\text{cm}^{-1}$  为自由的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动峰; 3100~3400  $\text{cm}^{-1}$  为氢键化的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动峰。1730~1740  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯自由的  $\text{C}=\text{O}$  峰, 1710~1715  $\text{cm}^{-1}$  处为脲基自由的  $\text{C}=\text{O}$  峰; 1690~1710  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯氢键化的  $\text{C}=\text{O}$  峰, 1650  $\text{cm}^{-1}$  左右为脲基的氢键化  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰。

为了考察 DVP 的加入量对水性聚氨酯氢键化作用程度的影响, 对样品红外谱图中  $-\text{NH}$  和  $-\text{C}=\text{O}$  吸收峰进行了分峰处理, 如图 4、5 所示, 并将分峰结果分别汇于表 2、3。



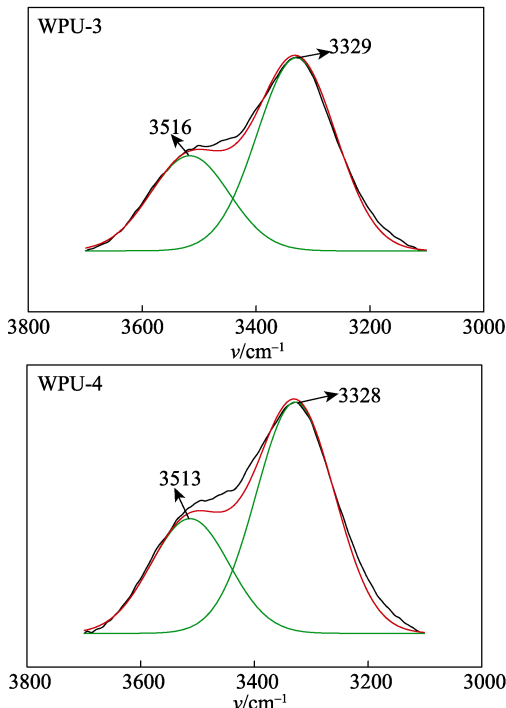


图 4 不同 DVP 组分水性聚氨酯胶膜红外光谱 N—H 分峰图  
Fig. 4 FTIR spectra of N—H stretching vibrations of WPU films synthesized with different DVP contents

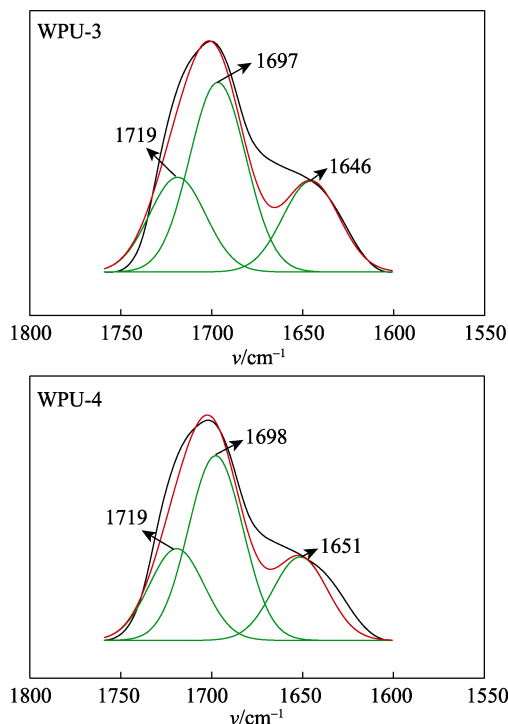
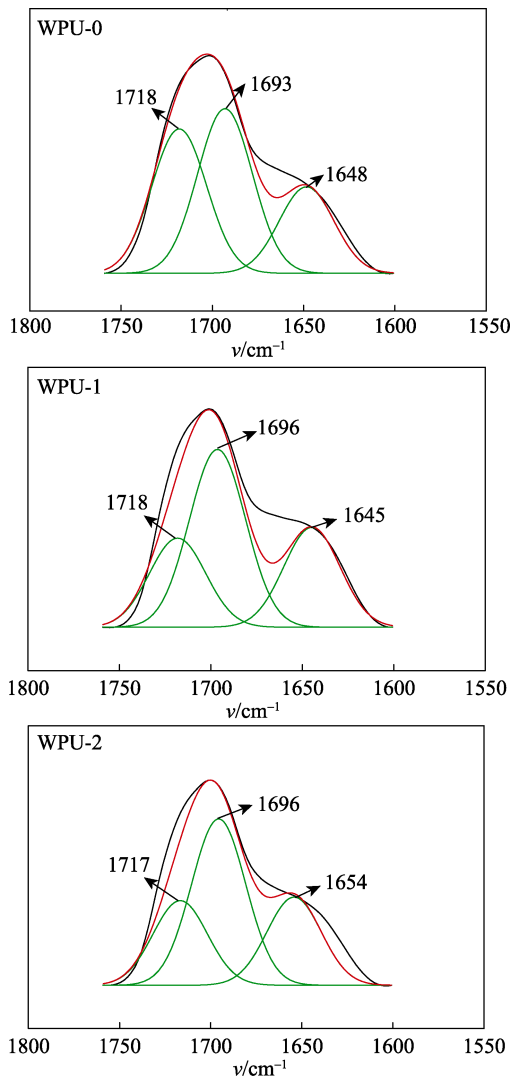


图 5 不同 DVP 组分水性聚氨酯胶膜红外光谱 C=O 分峰图  
Fig. 5 FTIR spectra of C=O stretching vibrations of WPU films synthesized with different DVP contents



由图 4 和图 5 结合表 2 和表 3 可知, 随着 DVP 含量的增加, 链段中氢键化 N—H 峰位变化不明显, 且峰面积先增后减; 样品的 C=O 吸收峰的位置有轻微上下波动变化和其峰面积变化与链段中氢键化 N—H 峰变化趋势相似。因为 DVP 是以含酰胺键的侧链形式存在于聚氨酯的硬段, 破坏了分子链的规整性, 但酰胺键的极性高于氨基甲酸酯键, 故随着体系中 DVP 量的增加, 体系的氢键化作用程度呈现先增后减。

### 2.3 WPU 乳液粒径分析

不同 DVP 含量的水性聚氨酯乳液粒径分布图见图 6。由图 6 可知, 随着 DVP 的含量增加, 乳液粒径分布变宽且逐渐变大, 当  $w(\text{DVP})$  分别为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 时, 平均粒径为 40、44、51、83、109 nm。因为 DVP 加入量增加, 体系中亚甲基和酰胺键量增大, 亚甲基是疏水性基团, 酰胺键是极性的刚性基团, 亚甲基和酰胺键引入聚氨酯侧链中, 使得物理交联密度增加, 同时聚氨酯内的氢键化提高, 分子链的柔顺性变差, 使乳液粒子聚集, 从而引起粒径增大。

### 2.4 WPU 胶膜热重分析

不同 DVP 组分 WPU 胶膜的  $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$  见表 4,  $T_{5\%}$  是胶膜热损失 5% 时的温度,  $T_{50\%}$  是胶膜热损失 50% 时的温度, 不同 DVP 组分 WPU 胶膜的 TG、DTG 曲线见图 7、8, 聚氨酯降解主要包括硬段降解 (即氨基甲酸酯键) 的第一阶段及软段降解 (即聚酯或聚醚) 的第二阶段<sup>[8]</sup>。

表 2 不同 DVP 组分水性聚氨酯的 N—H 伸缩振动区分峰结果

Table 2 Peak fitting results of the N—H stretching vibration region of WPU films synthesized with different DVP contents

样品	出峰位置/cm <sup>-1</sup>		峰面积/%	
	Free N—H	Hydrogen bonded N—H	Free N—H	Hydrogen bonded N—H
WPU-0	3510	3329	33.37	66.63
WPU-1	3507	3327	29.22	70.78
WPU-2	3515	3329	31.77	68.23
WPU-3	3516	3329	32.91	67.09
WPU-4	3513	3328	33.08	66.92

表 3 不同 DVP 组分水性聚氨酯的 C=O 伸缩振动区分峰结果

Table 3 Peak fitting results of the C=O stretching vibration region of WPU films synthesized with different DVP contents

样品	出峰位置/cm <sup>-1</sup>			峰面积/%		
	Free C=O	Hydrogen bonded C=O of carbamate	Hydrogen bonded C=O of urea	Free C=O	Hydrogen bonded C=O of carbamate	Hydrogen bonded C=O of urea
WPU-0	1718	1693	1648	36.44	41.69	21.87
WPU-1	1718	1696	1644	24.23	48.55	27.22
WPU-2	1717	1696	1654	24.91	49.09	26.00
WPU-3	1719	1697	1646	25.16	50.62	24.22
WPU-4	1719	1698	1651	25.42	51.38	23.20

由表 4 和图 7 可知, 不同组分 WPU 胶膜的热重曲线都表现出近似相同的降解趋势, 表明 DVP 的加入并没有改变胶膜的热降解机理。由表 4 可知, 随着 DVP 含量的增加, 不同组分 WPU 胶膜的  $T_{5\%}$  和  $T_{50\%}$  均先增后降。当  $w(\text{DVP}) = 0.5\%$  时,  $T_{5\%}$  和  $T_{50\%}$  分别为 269.9 和 343.5 °C。

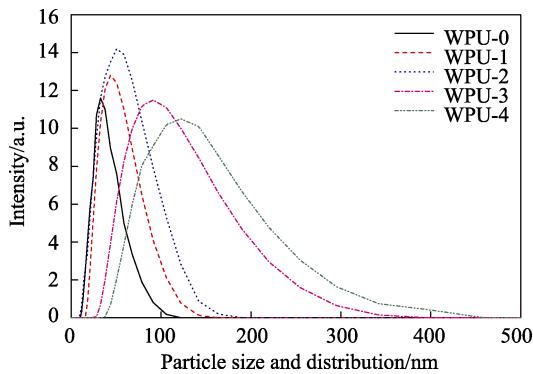


图 6 不同 DVP 组分水性聚氨酯乳液粒径分布图

Fig. 6 Particle size and particle size distribution of WPU emulsions synthesized with different DVP contents

表 4 不同 DVP 组分水性聚氨酯胶膜的特征失重温度

Table 4 Characteristics weight loss temperature of the films synthesized with different DVP contents

	w(DVP)/%				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	267.0	269.9	271.8	264.8	262.6
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	336.2	343.5	346.1	335.4	333.5

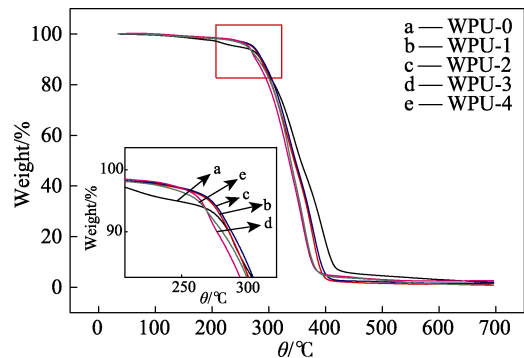


图 7 不同 DVP 组分水性聚氨酯胶膜 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of WPU films with different DVP contents

由图 8 可知, 胶膜热分解主要分 230~340 °C 及 340~410 °C 两个阶段, 主要是以氨基甲酸酯结构为主的裂解, 且 325 °C 处为氨基甲酸酯键的降解; 在 340~410 °C 内, 主要是以 WPU 胶膜软段的热解离。

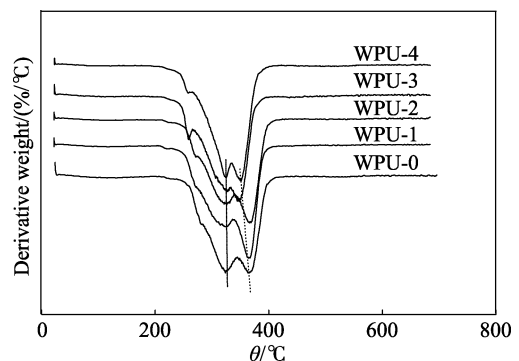


图 8 不同 DVP 组分水性聚氨酯胶膜 DTG 曲线

Fig. 8 DTG curves of WPU films with different DVP contents

WPU-4~0 胶膜软段的初始降解温度分别为 366、375、381、361、360 °C, 整体呈先增加后降低趋势。其原因是 DVP 以侧链形式存在于聚氨酯的硬段, 硬段不断嵌入软段中, 使得连续相的软段被破坏, 破坏了聚氨酯分子链的规整性。随着 DVP 质量分数的增加, 组成硬段的 DVP 中酰胺键、含氮五元环量增加, 使聚氨酯物理交联密度增加。因此, WPU-4~0 胶膜的热稳定性和软段的耐热降解性都是先增后降。

### 2.5 WPU 胶膜力学性能分析

不同 DVP 组分 WPU 胶膜的力学性能曲线见图 9。由图 9 可知, 随着 DVP 质量分数的增加, 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈先增加后降低的趋势。当  $w(\text{DVP})=0.5\%$  (WPU-1) 时, 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值, 分别为 21.04 MPa 和 854.6%。与 WPU-0 相比, 拉伸强度增加了 87%, 断裂伸长率增加了 38.6%。这是因为 DVP 是以侧链形式存在于聚氨酯的硬段, DVP 分子中 N 原子存在于聚氨酯主链结构上, 破坏了分子链的规整性, 增加了胶膜的柔顺性, 随着酰胺键、含氮五元环的嵌入, 使得链段的氢键化作用程度增强, 形成的氢键起到交联点的作用, 增加了分子链间的相互缠绕, 增加了胶膜的回弹性。同时, DVP 含量的增加使得聚氨酯链段的刚性提高, 胶膜的内聚能增大。但当  $w(\text{DVP}) > 0.5\%$  后, 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率均降低, 这是因为酰胺键增多, 交联点增多, 硬段不断嵌入软段中, 使得连续相的软段进一步被破坏, 反而降低了拉伸强度和断裂伸长率。

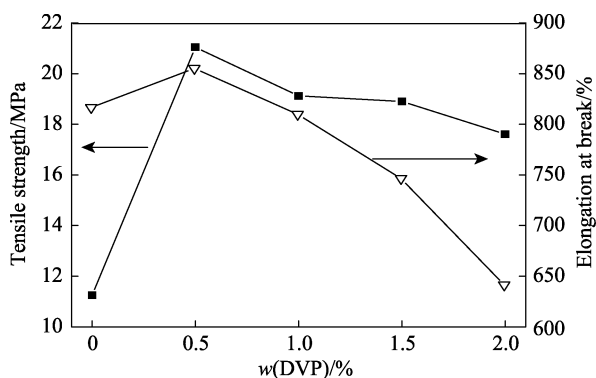


图 9 不同 DVP 组分水性聚氨酯胶膜的拉伸强度与断裂伸长率

Fig. 9 Tensile strength and elongation at break of WPU films with different DVP contents

### 2.6 WPU 胶膜耐水性分析

不同 DVP 组分 WPU 胶膜的吸水率曲线见图 10。由图 10 可知, 随着 DVP 含量的增加, 胶膜的吸水率逐渐降低。当  $w(\text{DVP})=0.5\%$  时, 胶膜 24 h 吸水率为 13.41%,  $w(\text{DVP})=2\%$  时, 胶膜 24 h 吸水率最低, 为 8.26%。因为亚甲基和含氮五元环是疏

水性的刚性基团, 同时酰胺键的引入提高了链段的氢键化作用程度, 限制了水分子向分子链中渗透。

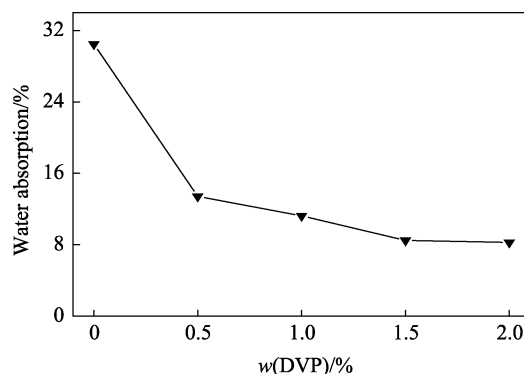


图 10 不同 DVP 组分水性聚氨酯胶膜的耐水性  
Fig. 10 Water resistance property of WPU films with different DVP contents

## 3 结论

(1) 以 DEA 和 NVP 为原料通过 Michael 加成反应合成了带酰胺键侧基团的二元醇小分子扩链剂 DVP。通过红外和核磁共振氢谱的表征, 证实了 Michael 加成反应的发生。

(2) 以 N220、IPDI、DMPA、DEG 为主要原料, 采用带酰胺键侧基团的 DVP 作为扩链剂, 合成了不同 DVP 含量的水性聚氨酯。红外光谱分析了水性聚氨酯的结构, 对—N—H 和—C=O 分峰拟合分析结果表明, 随 DVP 含量的增加, 水性聚氨酯的氢键化作用程度先增后减。

(3) 随着 DVP 含量的增加, 含 DVP 的水性聚氨酯乳液平均粒径增大且分布变宽。当  $w(\text{DVP})$  分别为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 时, 平均粒径分别为 40、44、51、83、109 nm。

(4) 随着 DVP 含量的增加, 胶膜的拉伸强度、断裂伸长率和耐热性均呈现先增后减的趋势。当  $w(\text{DVP})=0.5\%$  时, 合成的聚氨酯胶膜综合性能最佳, 其拉伸强度为 21.04 MPa, 断裂伸长率为 854.6%;  $T_{5\%}$  和  $T_{50\%}$  分别为 269.9 和 343.5 °C; 吸水率为 13.41%。与未改性的水性聚氨酯相比, DVP 扩链的水性聚氨酯在力学性能、耐热性和耐水性均有显著提高。

### 参考文献:

- [1] Cao X, Ge X, Chen H, *et al.* Effects of trimethylol propane and AAS salt on properties of waterborne polyurethane with low gloss[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 107: 5-13.
- [2] Zhang Y, Zhou H, Wang L, *et al.* Preparation and characterization of castor oil-based waterborne polyurethane crosslinked with 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017: 45532.

- [3] Zhang Xiaohu (张晓辉), Yang Jianjun (杨建军), Wu Qingyun (吴庆云), *et al.* Synthesis and properties of organic fluorine modified hyperbranched waterborne polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2015, 31(10): 17-21.
- [4] Zhang Yu (张玉), Yang Jianjun (杨建军), Wu Qingyun (吴庆云), *et al.* Preparation and performance study of reduced silanized-graphene-oxide/waterborne polyurethane composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(3): 241-246.
- [5] Cheng J, Tang X, Zhao J, *et al.* Multifunctional cationic polyurethanes designed for non-viral cancer gene therapy[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 30: 155-167.
- [6] Garrison T F, Zhang Z, Kim H, *et al.* Thermo-mechanical and antibacterial properties of soybean oil-based cationic polyurethane coatings: Effects of amine ratio and degree of crosslinking[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2014, 299(9): 1042-1051.
- [7] Fang Changqing (方长青), Zhang Maorong (张茂荣), Ren Penggang (任鹏刚), *et al.* Study on the water-based ink prepared from polyurethane[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2009, 30(4): 45-47.
- [8] Zhang C, Hu J, Li X, *et al.* Hydrogen-bonding interactions in hard segments of shape memory polyurethane: Toluene diisocyanates and 1,6-hexamethylene diisocyanate. A theoretical and comparative study[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(51): 12241-12255.
- [9] Zhang C, Hu J, Wu Y. Theoretical studies on hydrogen-bonding interactions in hard segments of shape memory polyurethane-III: isophorone diisocyanate[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1072(S1): 13-19.
- [10] Chan-Chan L H, González-García G, Vargas-Coronado R F, *et al.* Characterization of model compounds and poly(amide-urea) urethanes based on amino acids by FTIR,NMR and other analytical techniques[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 92: 27-39.
- [11] Chaudhari A, Gite V, Rajput S, *et al.* Development of eco-friendly polyurethane coatings based on neem oil polyetheramide[J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 50(10): 550-556.
- [12] Li Q, Guo L, Qiu T, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane containing alkoxy silane side groups and the properties of the hybrid coating films[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 66-74.
- [13] Luo Zhen (罗珍), Tao Can (陶灿), Han Xixi (韩曦曦), *et al.* Effect of water content on the aggregation and adhesion properties of waterborne polyurethane[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2017, 31(3): 641-649.
- [14] Florian P, Jena K K, Allauddin S, *et al.* Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-Urea and their hybrid coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(10): 4517-4527.
- [15] Mishra A K, Narayan R, Aminabhavi T M, *et al.* Hyperbranched polyurethane-urea-imide/o-clay-silica hybrids: Synthesis and characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(S1): E67-E75.
- (上接第 1808 页)
- [13] Zou Q, Abbas M, Zhao L, *et al.* Biological photothermal nanodots based on self-assembly of peptide-porphyrin conjugates for antitumor therapy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(5): 1921-1927.
- [14] Zhou H, Zheng Z, Xu G, *et al.* 1, 3, 5-Triazine-cored derivatives dyes containing triphenylamine based two-photon absorption: synthesis, optical characterization and bioimaging[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 94(3): 570-582.
- [15] Zeng W D, Cao Y M, Bai Y, *et al.* Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(5): 1915-1925.
- [16] Ding L, Dong S C, Jiang Z Q, *et al.* Orthogonal molecular structure for better host material in blue phosphorescence and larger OLED white lighting panel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(4): 645-650.
- [17] Zhu Senqiang (朱森强), Gong Qiqi (巩琪奇), Cai Xiao (蔡啸), *et al.* Synthesis, ion recognition and theoretical calculations of terpyridine derivatives based probes for detection of Hg<sup>2+</sup>[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(9): 965-970.
- [18] Paek S, Cho N, Cho S, *et al.* Planar star-shaped organic semiconductor with fused triphenylamine core for solution-processed small-molecule organic solar cells and field-effect transistors[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(24): 6326-6329.
- [19] Lin Y D, Chow T J. Geometrical effect of stilbene on the performance of organic dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14907-14916.
- [20] Walvoord R R, Kozlowski M C. Minimizing the amount of nitromethane in palladium-catalyzed cross-coupling with aryl halides[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78(17): 8859-8864.
- [21] Henry L. Synthetic formation of nitrated alcohols[J]. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1895, 120: 1265-1268.
- [22] Cai S, Zhao X, Wang X, *et al.* Visible-light-promoted C-C bond cleavage: photocatalytic generation of iminium ions and amino radicals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(32): 8050-8053.
- [23] Knoevenagel E. Condensation von malonsäure mit aromatischen aldehyden durch ammoniak und amine[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1898, 31(3): 2596-2619.
- [24] Alder R W, Allen P R, Williams S J. Stable carbenes as strong bases[J]. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1995, (12): 1267-1268.
- [25] Bordwell F G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1988, 21(12): 456-463.
- [26] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Physical Review A*, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [27] Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98: 5648-5652.
- [28] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [29] Cancès E, Mennucci B, Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(8): 3032-3041.
- [30] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [31] Wang Tianyang (汪天洋). Design, synthesis and properties of 4-styryltriphenylamine-based model compounds as electron transfer[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2014.
- [32] Massink A, Louvel J, Adlere I, *et al.* 5'-Substituted amiloride derivatives as allosteric modulators binding in the sodium ion pocket of the adenosine A2A receptor[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2016, 59(10): 4769-4777.