

热塑性聚氨酯/低熔点聚酯共混改性及其薄膜的制备与性能研究

罗 欣¹ 王新锋² 汪晓东^{2*}

(1. 中国纺织科学研究院研究开发中心, 北京 100025;

2. 北京化工大学新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 通过熔融共混的方法制备 Estane 热塑性聚氨酯(TPU)和低熔点聚酯的共混物,并吹制成膜。分别对共混体系进行 DSC, FTIR, SEM 和流变性能以及对薄膜进行剥离强度、透湿量和耐静水压的分析测试。结果表明: TPU 与低熔点聚酯具有一定的相容性; TPU 中低熔点聚酯质量分数 30 % 时, 低熔点聚酯能够以细小且规则球形颗粒分布在 TPU 基体中; 低熔点聚酯的加入能够大大提高 TPU 薄膜的热熔粘合性能, 并能显著降低粘合温度, 但是会对薄膜的透湿性和耐水压性产生不利影响。试验表明低熔点聚酯质量分数为 20 % 时的 TPU 薄膜能够满足使用要求。

关键词: 热塑性聚氨酯; 低熔点聚酯; 共混; 防水透湿薄膜

中图分类号: TQ323.8

引 言

近年来,热塑性聚氨酯(TPU)越来越多地应用在服装行业中,特别是由透湿性能优异的 TPU 制成的薄膜贴附在织物上,能够提供更好的防护性、舒适感和美感^[1-2]。这种 TPU 制成的薄膜,不仅具有耐磨、柔韧性好以及高弹特性,而且透湿和防水性能特别优异。复合这种薄膜的织物既能抵御雨水和寒风的入侵,保护肌体;同时又能让人体的汗液、汗气及时排出,从而使人体保持干爽和温暖,目前在市场上发展很迅速。但是实际生产中发现,采用对环境无污染的热熔法将这种 TPU 薄膜贴附在织物上的粘合强度较差,因此本文通过在 TPU 中加入具有良好热熔粘合性能的低熔点聚酯,来达到改善其热熔粘合性能的目的,对 TPU/低熔点聚酯共混体系进行相容性、亚微相态、流变性能测试,并对制得的薄膜进行各种性能测试,分析和讨论了 TPU/低熔点聚酯的共混性能以及低熔点聚酯的加入对薄膜性能的影响。

1 试验部分

1.1 原材料

TPU 牌号 Estane 58245,是一种带有亲水基团的聚醚型热塑性聚氨酯化合物,应用于吹塑薄膜和挤出透气薄膜,硬度 82 shore A(按 DIN 53505 测试),密度 1.21 g/cm³(按 DIN 53479 测试),由诺誉(Noveon)化工生产;低熔点聚酯 主要由质量分数为 40 % 对苯二甲酸,20 % 乙二醇和 40 % 己二酸单体直接酯化-缩聚法生成的共聚酯,熔点为 110 ~ 120 °C,特性黏度为 0.317 dL/g,中国纺织科学研究院自制。

1.2 共混及试样准备

将 TPU 与低熔点聚酯按质量比(*M*)为 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 0/100 配制,混合均匀后用双螺杆挤出机挤出造粒。放入 101-2 型电热鼓风干燥箱中干燥,干燥箱温度控制在 80 °C。使用吹膜机组(中国纺织科学研究院制备)吹制成膜。取部分薄膜裁成宽 25 mm,长 200 mm 的长条,用 FDM-2800 型热用缝口密封机在涂有聚氨酯涂层的涤纶面料一面进行热压粘合。热封机的热风出口温度分别设定在 350 和 440 °C。

1.3 性能测试

采用美国 Perkin Elmer 公司 Pyris-1 型 DSC,整个测试过程均在氮气保护下进行,氮气流量 20 mL/

收稿日期: 2005-03-11

基金项目: 北京市自然科学基金项目(2042022)

第一作者: 女, 1964 年生, 博士, 高级工程师

*通讯联系人

E-mail: wangxdf@fox@sina.com

min, 测试温度范围从室温到 230 , 升温速率 10 /min; 采用美国 Nicolet 公司 Nicolet-205 型傅立叶红外光谱仪, 将制得的薄膜进行 FTIR 测试; 将共混挤出留置的样条置于液氮中掰断, 用加热沸腾的甲苯刻蚀断裂面 3 min, 待溶剂充分挥发, 经表面喷金处理后, 使用日本电子公司的 JSM-6360 型电子扫描电镜对其进行观察并拍照; 使用日本精机制作所 CAPIROGRAPH 型毛细管流变仪测量共混物流变性能, 测试温度选用 190 ; 使用 TSY-T1 型透湿性测试仪, 按 GB/T 1037-1988 标准测薄膜的透湿量; 使用 LFY-217A 型织物静水压试验仪, 按 GB/T 4744-1997 标准测薄膜的耐静水压值; 使用英国 INSTRON 公司的 Instron-1122 型万能材料试验机, 按 GB/T 2791-1995 标准测薄膜与涤纶面料间的剥离强度值, 测试温度为 23 , 夹头间距 30 mm, 上下夹头以 100 mm/min 速率分离。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

从图 1 可以看出, 纯低熔点聚酯的熔融吸热峰最高, 具有较高的结晶度; 纯 TPU 在整个温度范围

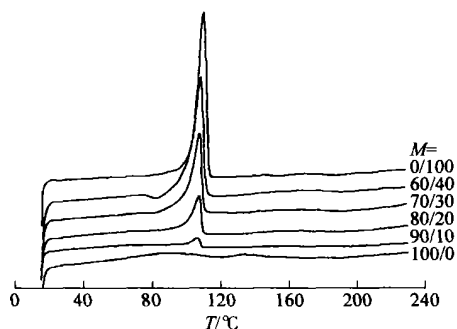


图 1 TPU/低熔点聚酯体系的 DSC 曲线

内都没有出现比较明显的熔融吸热峰, 这表明该

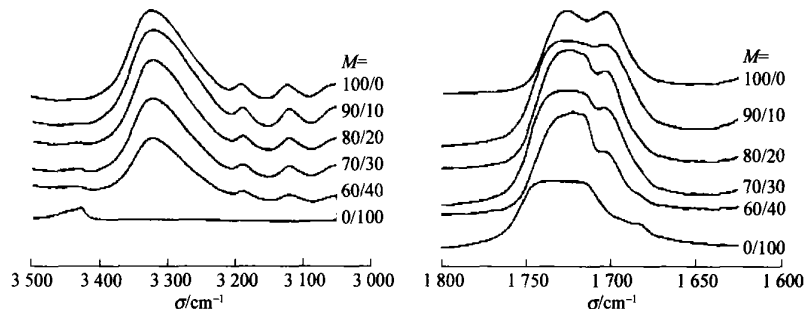


图 2 TPU/低熔点聚酯体系的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of TPU/low melt point polyester blends

TPU 为非晶态聚合物^[3]。由于低熔点聚酯能够在 100~110 之间熔融, 这样能够大大降低 TPU 的起封温度, 有利于进一步的加工以及相应性能的提高。

从表 1 可以看出, 当低熔点聚酯与 TPU 共混后, 其熔点 (T_m) 和熔融焓 (H_m) 都发生下降, 随着共混体系中低熔点聚酯含量的减少, T_m 和 H_m 都进一步降低。纯低熔点聚酯的 T_m 为 109.9 , H_m 为 80.48 J/g; 而 $M=90/10$ 的共混物的 T_m 为 105.7 , H_m 则降到 69.26 J/g, 下降十分明显。熔点和熔融焓的降低表明共混物中结晶体的结构发生变化, 共混物的结晶度发生了降低。这可能是因为 TPU 与低熔点聚酯的两相界面处, TPU 中的 N—H 基与低熔点聚酯中的 C=O 基之间产生相互作用力, 即氢键作用^[4-5], 而且低熔点聚酯分子链在结晶过程中受到 TPU 分子链的干扰, 使得低熔点聚酯的结晶性能降低。正是由于 TPU 与低熔点聚酯之间可能形成氢键, 这样能够提高两相间的粘合力以及两聚合物间的相容性。

表 1 TPU/低熔点聚酯体系的熔点及其熔融焓

Table 1 Thermal properties of blends of TPU and low melt point polyester

| M | T_m / | H_m^* / (J/g) | M | T_m / | H_m^* / (J/g) |
|-------|------------|--------------------|-------|------------|--------------------|
| 100/0 | — | — | 70/30 | 107.0 | 75.49 |
| 90/10 | 105.7 | 69.26 | 60/40 | 107.8 | 76.53 |
| 80/20 | 106.5 | 75.02 | 0/100 | 109.9 | 80.48 |

注: * 为共混物中实际所测值与低熔点聚酯质量分数的比值。

2.2 FTIR 分析

TPU 弹性体大分子硬段中的 N—H 能够与硬段中的 C=O 基以及软段中的醚氧基 —O— 或者 C=O 基形成分子间氢键。TPU 的 N—H 基伸缩振动吸收峰在 3 500~3 100 cm^{-1} , C=O 基伸缩振动

吸收峰在 $1800 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 。由图2可以看出,室温下纯 TPU 在 $3320, 3190$ 和 3120 cm^{-1} 处由于 N—H 基的伸缩振动而出现吸收峰。其中 3320 cm^{-1} 处出现一个强吸收峰,这是 N—H 基与硬段中的 C=O 基以及软段中的 —O— 基形成氢键的吸收峰,而 3190 和 3120 cm^{-1} 处的两个肩峰则是 —NH—CO— 结构中形成氢键的 N—H 基顺反异构所造成的^[6-7]。TPU 在 3420 cm^{-1} 处还应该出现“自由”即未形成氢键的 N—H 基吸收峰,但是 TPU 中 N—H 基大部分都形成了氢键,“自由”的 N—H 基含量很少,在聚醚型 TPU 中更难直接观察到,而且由于加入的低熔点聚酯在此位置处发生波数重叠,因此难以通过“自由”的 N—H 基的变化来判断共混后氢键的变化情况。 3320 cm^{-1} 处氢键键合的 N—H 基吸收峰随着低熔点聚酯的加入,峰的位置并没有发生移动。由以上分析可知,不能通过 N—H 基的变化来判断 TPU/低熔点聚酯之间是否有氢键的形成。

纯 TPU 在 1727 cm^{-1} 和 1704 cm^{-1} 处出现 C=O 基伸缩振动吸收峰,其中 1704 cm^{-1} 附近的吸收峰是由形成氢键的 C=O 基伸缩振动造成, 1727 cm^{-1} 附近的吸收峰则是“自由”未形成氢键的 C=O 基吸收峰^[7]。随着低熔点聚酯的加入,低熔点聚酯

中的 C=O 基吸收峰与硬段中的 C=O 基吸收峰发生重叠,造成 1727 cm^{-1} 处的吸收峰变大变宽,并且随着低熔点聚酯的不断加入,这种变化更加的明显。但是从图2还可以看出,随着低熔点聚酯的加入, 1704 cm^{-1} 处氢键键合的 C=O 基伸缩振动吸收峰没有发生位置变化,而 1727 cm^{-1} 处的吸收峰则向低波数方向发生移动,这表明低熔点聚酯中的 C=O 基与 TPU 中“自由”N—H 基之间形成了氢键,这也证实了 DSC 分析的猜测。

2.3 SEM 分析

图3为共混样条的断裂面经刻蚀掉低熔点聚酯后的 SEM 照片。从图中可以看出,当共混体系中低熔点聚酯质量分数 30% 时,低熔点聚酯分散相能够以规则的球形颗粒状分布在 TPU 基体中。从 $M=90/10$ 的照片可以看出,低熔点聚酯在 TPU 中以细小且规则球形颗粒分布,这些颗粒的直径为 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 。随着低熔点聚酯含量的增加,见 $M=80/20$ 和 $70/30$ 的照片,低熔点聚酯颗粒的直径在逐渐变大,但是仍然很好的分布在 TPU 中。当 TPU 中低熔点聚酯含量达到 40% 时,低熔点聚酯开始出现不规则形状,这是由于低熔点聚酯的持续增加,使得低熔点聚酯在熔融共混时较容易聚集在一起而形成的。

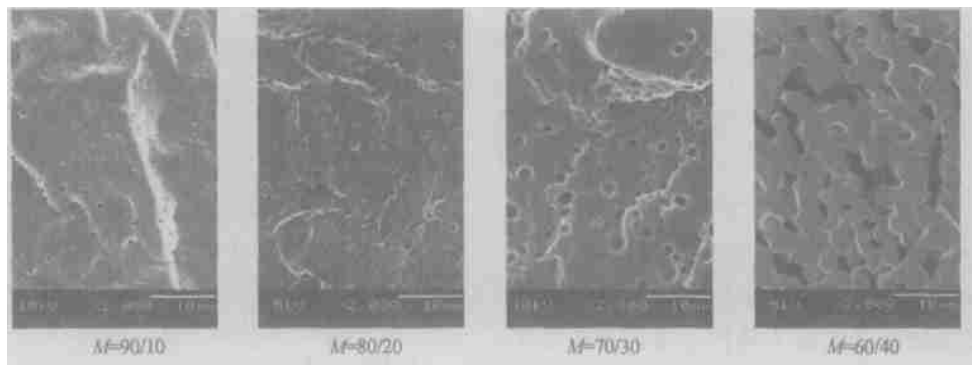


图3 TPU/低熔点聚酯体系的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of TPU/low melt point polyester blends

2.4 流变分析

图4为190℃时 TPU/低熔点聚酯体系的表现黏度-剪切速率曲线。从图中可以看出 TPU、低熔点聚酯以及两者共混物具有剪切速率依赖性,为非牛顿流体,纯 TPU 比低熔点聚酯及其共混物具有更高的黏度。随着低熔点聚酯的增加,共混体系的黏度在不断降低,这是因为尽管 TPU 大分子中的硬段与低熔点聚酯有一定的相容性,但是软段与低熔点聚酯分子链并不相容,在一定的剪切速率下使

得 TPU 大分子和低熔点聚酯分子链之间因相互排斥,造成分子链间的解缠结作用大大高于其缠结作用,从而导致表现黏度的下降^[8-9]。随着低熔点聚酯的持续加入,这种不相容性不断的加大,共混体系的表现黏度也在不断的降低。

2.5 薄膜性能分析

由表2可以看出,纯 TPU 薄膜的剥离强度比较低,在 350 和 440℃ 下分别只有 1.95 和 2.35 N/cm 。随着低熔点聚酯的不断加入,TPU 薄膜的剥离强度

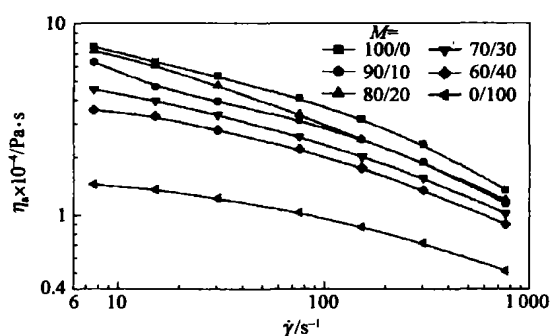


图4 TPU/低熔点聚酯体系在190 °C下的
表观黏度-剪切速率曲线

Fig. 4 Plots of apparent viscosities vs. non-Newtonian
shear rates for TPU/low melt point polyester
blends at 190

在不断的增加,这是因为低熔点聚酯比TPU具有更低的熔融黏度,非常有利于流动并能充分的润湿织物,从而提高粘合强度,可见低熔点聚酯的加入实际上起到了热熔粘合剂的作用。

表2 TPU/低熔点聚酯体系薄膜的各种性能

Table 2 Properties of TPU/low melt point
polyester blend films

| <i>M</i> | 24 h 透湿量 /(g/m²) | 静水压 /kPa | 剥离强度/(N/cm) | |
|----------|---------------------|-------------|-------------|------|
| | | | 350 | 440 |
| 100/0 | 4300 | 234.2 | 1.95 | 2.35 |
| 90/10 | 3500 | 238.1 | 2.37 | 3.56 |
| 80/20 | 2900 | 222.1 | 2.70 | 4.07 |
| 70/30 | 2200 | 213.2 | 3.16 | 4.19 |
| 60/40 | 2000 | 147.2 | 3.54 | 4.35 |

透湿量和耐静水压值是评价织物用薄膜的两个重要指标。由表2可以看出随着低熔点聚酯的加入,薄膜的透湿量有呈明显下降的趋势。这是因为水蒸汽分子的渗透主要是通过TPU中的软段而不是硬段来实现的,结晶度高的聚合物的透湿性能相对较差^[2]。由DSC分析可知,随着低熔点聚酯的加入,共混物的结晶程度不断变大,不利于水蒸汽分子的渗透,并且TPU在共混物中的含量也在相应减少,最终造成薄膜的透湿量随着TPU中低熔点聚酯含量的增加而下降。另一方面,虽然共混物中TPU与低熔点聚酯具有一定的相容性,两相间存在氢键作用,但是两聚合物的相容性有限,形成氢键的数目较少,随着低熔点聚酯的不断加入,两相间的排斥力远远大于氢键作用力,导致界面粘接力逐渐降

低,从而使得薄膜的耐静水压值随着低熔点聚酯的增加而逐渐降低。

3 结论

(1) TPU与低熔点聚酯之间具有一定的相容性,TPU分子链中的硬段能够与低熔点聚酯相容。

(2) 在TPU/低熔点聚酯共混物中,当低熔点聚酯质量分数30%时,低熔点聚酯能够以规则的球形颗粒分布在TPU中,当质量分数达到40%时,由于低熔点聚酯大量聚集而出现不规则形状。

(3) 低熔点聚酯的加入虽然造成TPU薄膜透湿量和耐静水压值的降低,但是能够降低共混体系的熔融黏度以及显著提高薄膜的热粘合强度,低熔点聚酯质量分数为20%的TPU薄膜能够满足使用要求。

参 考 文 献

- [1] 夏饮冰,常金凤. 热塑性聚氨酯透气膜的生产、特点和应用[J]. 聚酯工业,2001,14(1):15-17
- [2] Larry Johnson, Julie Samms. Thermoplastic polyurethane technologies for the textile industry[J]. Journal of Coated Fabrics, 1997, 27:48-62
- [3] 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,2001,152-154
- [4] 奥拉比瑟 O, 罗伯松 L·M, 肖·M·T. 聚合物-聚合物溶混性[M]. 北京:化学工业出版社,1987,178-180
- [5] Painter Paul C, Shenoy Suresh L, Bhagwagar Dorab E, et al. Effect of hydrogen bonding on the melting point depression in polymer blends where one component crystallizes[J]. Macromolecules, 1991, 24(20):5623-5629
- [6] Coleman Michael M, Skrovanek Daniel J, Hu Jiangbin, et al. Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends[J]. Macromolecules, 1988, 21:59-65
- [7] Srichatrapimuk Veerawat W, Cooper Stuart L. Infrared thermal analysis of polyurethane block polymers[J]. J Macromol Sci Phys, 1978, B15(2):267-311
- [8] Xu Shengqing, Chen Bin, Tang Tao, et al. Syndiotactic polystyrene/thermoplastic polyurethane blends using poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) diblock copolymer as a compatibilizer[J]. Polymer, 1999, 40(12):3399-3406
- [9] Wang Xiaodong, Luo Xin. A polymer network based on thermoplastic polyurethane and EPDM via melt blending: morphology, mechanical properties and rheology[J]. European Polymer Journal, 2004, 40:2391-2399

Preparation , morphology , rheology and properties of thermoplastic polyurethane/ low melt point polyester blends used as moisture vapor permeable films

LUO Xin¹ WANG Xin-feng² WANG Xiao-dong²

(1. Film Division , R & D Center , China Textile Academy , Beijing 100025 ; 2. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract : Blends of Estane thermoplastic polyurethane (TPU) and low melt point polyester were prepared via melt blending and the blend films were prepared via blow molding. The morphology , thermal properties and rheology of the blends , and the properties as moisture vapor permeable films were studied. Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transformed infrared (FTIR) investigation indicated that the hard segments of the TPU was compatible with the low melt point polyester. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs exhibited a particle-dispersed type of the morphology , in which the low melt point polyester was finely dispersed as regular spherical particles in the TPU matrix when the content of the low melt point polyester was below 30 % . Evaluations on the properties of the blend films demonstrated that the incorporation of the low melt point polyester could enhance significantly the adhesive strength of the TPU film , but it deteriorated the moisture vapor permeability and the waterproofness. The blend films will still balance the comfort and the laminating processability as long as the content of the low melt point polyester is controlled to an appropriate level , i. e. below 20 % .

Key words : thermoplastic polyurethane ; low melt point polyester ; blend ; waterproof and moisture vapor permeable films (责任编辑 朱晓群)

(上接第 30 页)

Preparation of nano-catalyst of LaCeCuMn rare earth oxides on γ -Al₂O₃ and its catalytic activity

LI Yu-jing ZHANG Peng-yuan CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract : A series of rare-earth oxides La_xCe_{1-x}CuMn/ γ -Al₂O₃ supported catalysts were prepared by impregnation methods. Taking CO and C₃H₈ oxidation as a probe reaction , the different x values and active component loadings on the catalyst for CO and C₃H₈ oxidation were investigated. The experimental results demonstrate that the catalysts ($x = 0.4$ and amount of active component = 15.04 %) have a lower light-off temperature , and the CO and C₃H₈ conversion is above 99 % . These catalysts were characterized by means of XRD , TEM and BET techniques to verify the species present in the catalysts. The results show that this catalyst has a high surface area , and the size of the active component is much smaller than nanoscale , and is highly dispersed on the nanofibrous γ -Al₂O₃.

Key words : perovskite catalyst ; nanoscale ; oxidation of CO and C₃H₈ (责任编辑 云志学)