

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.09.002

不同溶剂对聚氨酯膜微观结构和性能的影响

王云¹, 何洪林², 张春华¹, 李晨¹, 吕佩¹, 刘欣³

(1.武汉纺织大学技术研究院, 湖北 武汉 430200; 2.中国人民解放军武汉总医院, 湖北 武汉 430200)

(3.武汉纺织大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 采用3种不同的二元溶剂体系 N,N-二甲基甲酰胺-二甲苯(DMF-DMB)、N,N-二甲基乙酰胺-二甲苯(DMAc-DMF)、二甲亚砜-二甲苯(DMSO-DMF),通过溶剂蒸发法制备了聚氨酯膜。研究了不同溶剂体系和含量对聚氨酯膜的微观结构和性能的影响。结果表明,二元溶剂体系为 DMSO : DMB = 70 : 30 时,即高沸点溶剂 DMSO 含量较高时,所制备的干法膜结构较为规整致密,且力学性能最好。

关键词: 聚氨酯; 溶剂; 膜; 拉伸试验; 溶剂蒸发法; 微观结构

中图分类号: TQ342.76

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)09-0005-03

Effect of binary solvent on the microstructure and properties of polyurethane films

WANG Yun¹, HE Honglin², ZHANG Chunhua¹, LI Chen¹, LYU Pei¹, LIU Xin³

(1.Institute of Technology, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

(2.The Wuhan General Hospital of the People's Liberation Army, Wuhan 430200, China)

(3.School of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: Polyurethane films are prepared by solvent evaporation using different binary solvents, including N,N-dimethylformamide-xylene, N,N-dimethylacetamide-xylene, and dimethylsulfoxide-xylene respectively. The influence of different binary solvents on microstructure and properties of polyurethane films is investigated. Results show that the polyurethane film exhibits both compact structure and good mechanical properties by incorporating 70wt% dimethylsulfoxide in dimethylsulfoxide-xylene binary solvent. That is, when the DMSO content of the high boiling point good solvent is high, the prepared dry film structure is relatively regular and compact with the best mechanical properties.

Key words: polyurethane; solvent; film; tensile test; solvent evaporation; microstructure

聚氨酯是一种软硬段相间的嵌段聚合物,其力学性能主要与软硬段的相对含量以及微观结构有关,作为一种性能优异的高分子材料,已经广泛应用于纺织、医疗、工业等领域^[1-2]。

聚氨酯膜的制备方法主要有挤出、压延、吹塑3种^[3]。聚氨酯主链上含有较多氨基甲酸酯基,极性很强,因此易溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜(DMSO)等极性溶剂中。Frisch HL^[4]研究表明,在膜的成型过程中溶剂小分子扩散缓慢,通过小分子对链段的溶胀作用,提高了高分子链的运动能力,从而改变膜的力学性能。因此,本文通过改变3种挥发速率不同的强极性溶剂(DMF、DMAc、DMSO)与小分子二甲苯的配比,研究二元溶剂的组成及对比对聚氨酯膜微观结构和性能的影响。

1 试验部分

1.1 试剂及原料

收稿日期: 2018-05-13

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队(T201707)

作者简介: 王云(1995—),女,湖北省人,硕士研究生,主要从事材料科学与工程的研究。

通信作者: 刘欣。E-mail: 94026047@qq.com。

热塑性聚氨酯(PU),PU1185A,挤出级,德国巴斯夫公司制;二甲苯(DMB),分析纯,国药集团化学试剂有限公司制;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司制;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,国药集团化学试剂有限公司制;二甲亚砜(DMSO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司制。

1.2 仪器与设备

PTT-A500型电子天平,美国康州HZ电子有限公司产;FA2004型电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产;OS20-Pro型顶置式电子搅拌器,美国SCIOLOGEX公司产;DHG-9246A型电热鼓风烘箱,上海精宏实验设备有限公司产;XMTD-8222型真空烘箱,上海精宏实验设备有限公司产;INSTRON 5967型电子拉力机,英斯特朗产;JSM-6500型扫描电子显微镜,日本株式会社产。

1.3 样品的制备

1.3.1 聚氨酯溶液的配制

制备PU膜所用溶液的配制比例见表1。表1中,PU固含量固定为15%,将配制好的聚氨酯溶液在500 r/min的转速下搅拌约180 min,脱泡30 min,直至脱泡完全。

表1 聚氨酯溶液的配制比例

DMB 质量/g	DMF/DMAc/ DMSO 质量/g	PU 质量/g	DMB 的质量分数/%
17	153	30	10
34	136	30	20
51	119	30	30
68	102	30	40
85	85	30	50

1.3.2 PU 干法膜的制备

将脱泡完全的聚氨酯溶液倒入深度为 1 mm, 尺寸为 100 mm×100 mm 玻璃模板上, 用洁净的玻璃棒平推成膜, 立即置于温度 80℃、相对湿度 10% 的烘箱中, 通过溶剂蒸发法制备聚氨酯膜, 并将制备的 PU 膜置于干燥器中待用。

1.4 分析测试

用螺旋测微器测量 PU 膜的厚度, 每个样品测 5 次取平均值。

参照标准 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分 断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》测试 PU 膜的拉伸性能。测试隔距为 20 mm, 拉伸速率为 100 mm/min。参照标准 FZ/T 01034—2008《纺织品 机织物拉伸弹性试验方法》测试 PU 膜的回弹性。选择定伸长为 15%, 循环反复拉伸 7 次。测试隔距为 20 mm, 拉伸速率为 100 mm/min。以上测试均在温度为 20℃、相对湿度 65% 的环境下进行。试样规格为 50 mm×10 mm; 每个试样测试 5 次, 结果取平均值。

对样品的截面进行喷金处理后, 利用日本株式会社 JSM-6500 型扫描电镜对膜的截面形态结构进行观察, 测试电压为 15 kV。

采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定, Cu 靶, K α 射线, $\lambda = 0.154$ nm, 扫描范围为 5°~70°。

2 结果与讨论

2.1 二元溶剂体系的组成与比例对 PU 膜厚度的影响

图 1 为不同比例的 DMF-DMB、DMAc-DMB、DMSO-DMB 二元溶剂体系所制备的 PU 膜厚度与 DMB 质量分数的关系。可以看出, 3 种不同比例的二元溶剂体系所制备的 PU 膜的厚度均呈现较差的线性相关关系。这说明二元溶剂体系中 DMB 的含量与 PU 膜的厚度无线性关系。

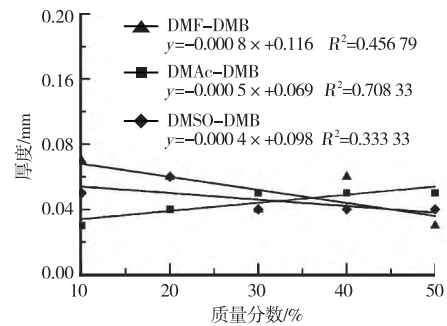


图1 PU膜厚度与DMB质量分数的关系

2.2 PU膜的力学性能及滞回性能

图 2 为 DMSO : DMB = 70 : 30 溶剂体系所制备的 PU 膜的应力应变曲线。由于不同的二元溶剂体系所制备的干法膜的应力-应变曲线形状相似, 本文以该溶剂体系的干法膜的应力-应变曲线为例进行说明。

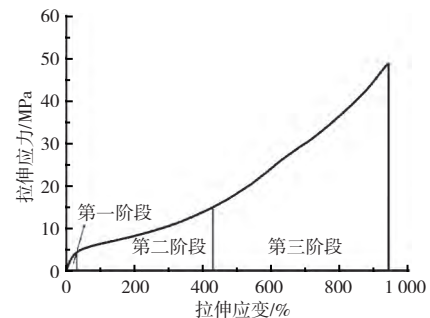


图2 PU膜的应力应变曲线

由图 2 可知, 该曲线可分为 3 个阶段。在第一阶段, 较小的应力就可以产生较大的形变(应变为 25% 左右), 原因是虽然大分子键角和键长在外力作用下发生变化, 但由于极性基团的存在, 导致聚氨酯的初始模量较高^[5], 此时链段还未发生运动。随着拉伸的进行(第二阶段), 应力随应变的增加而缓慢增加, 曲线无明显的屈服点。在这一阶段由于应力的增加, 大分子已具有足够的能量, 主要是软段分子链伸展。在拉伸的第三阶段, 主要是聚氨酯硬段分子链发生形变, 应力增加较第二阶段迅速, 表现出一定的刚性, 产生应力硬化现象。

表 2 为 3 种二元溶剂体系(DMF-DMB, DMAc-DMB, DMSO-DMB)所制备的 PU 膜的力学性能。可以看出, 在 DMF-DMB、DMSO-DMB 两种溶剂体系下, PU 膜的力学性能均呈现先提高再降低的趋势。在 DMF-DMB 溶剂体系下, 当 DMB 质量分数为 40% 时, PU 膜的拉伸强度与断裂伸长率最大, 分别为 38.36 MPa 和 941%。在 DMAc-DMB 溶剂体系下, DMB 质量分数为 50% 时, PU 膜的力学性能最好。在

DMSO-DMB 溶剂体系下,DMB 质量分数为 30%时,PU 膜的拉伸强度为 45.33 MPa,断裂伸长率为 944%,力学性能最好。

表 2 不同溶剂体系所制备的 PU 膜的力学性能

DMB 含量/%	拉伸强度/MPa			断裂伸长率/%		
	DMF	DMAc	DMSO	DMF	DMAc	DMSO
10	34.18	40.91	41.83	815	772	925
20	34.64	42.71	44.63	841	886	926
30	36.45	40.77	45.33	862	867	944
40	38.36	38.93	43.99	941	891	918
50	31.55	44.85	39.25	695	933	867

通过对比不同二元溶剂体系下 PU 膜的力学性能可知,DMSO-DMB 体系所制备的 PU 膜的力学性能最佳。聚氨酯干法涂层的使用环境存在多次拉伸形变过程,为了进一步研究 PU 膜的回弹性,本文对 DMSO : DMB=70 : 30 这一溶剂体系所制备的 PU 膜的滞回性能进行了研究。图 3、4 为该溶剂体系制备的 PU 膜定伸长为 15%的 7 次拉伸循环的滞回曲线以及应力应变曲线。

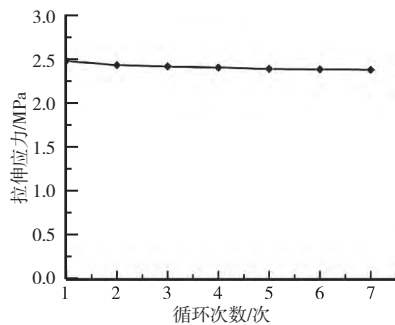


图 3 PU 膜的滞回性能

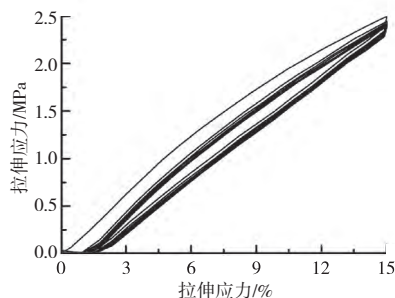
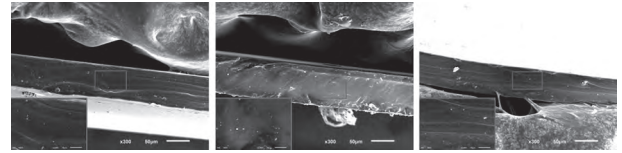


图 4 PU 膜的应力应变曲线

从图 3、4 可以看出,定伸长为 15%时,滞回圈面积较小,且每次循环所能达到的最大拉伸应力相差不大,这说明定伸长为 15%时试样处于弹性阶段,为胡克区,若发生急弹性形变,在除去外力后形变可完全恢复。即 DMSO : DMB=70 : 30 溶剂体系所制备的 PU 膜在小应变下具有良好的弹性。

2.3 PU 膜的微观结构

图 5 为 3 种不同溶剂体系 (DMF : DMB=60 : 40, DMAc : DMB=50 : 50, DMSO : DMB=70 : 30) 下 PU 膜的横截面形态图,放大倍数为 300 倍和 2 000 倍。



(a) DMF : DMB=60 : 40 (b) DMAc : DMB=50 : 50 (c) DMSO : DMB=70 : 30

图 5 PU 膜的截面形态

从图 5 可以看出,DMSO : DMB=70 : 30 时 PU 膜的厚度较小,但 3 种膜的横截面均为光滑致密结构,即溶剂体系不同并未对膜结构产生很明显的影 响。溶剂的蒸发速度即溶剂与非溶剂的交换速度对膜结构有影响,在成型过程中,铸膜液被置于 80℃ 环境下,溶剂大量挥发,而空气中水分子较少(相对湿度为 10%),膜表面的水蒸气向内传质的速度远小于溶剂向外传质的速度,故在液体膜的表面迅速形成一层致密的膜,这层致密的膜导致亚层溶剂挥发变慢,同时阻碍了空气中少量水分子进入膜内部,从而形成了内外层结构较为致密的聚氨酯膜。

由于溶剂的沸点(DMB 为 144℃,DMF 为 152.8℃,DMAc 为 166℃,DMSO 为 189℃)不同,低沸点的溶剂容易挥发,在表面形成一层致密膜,高沸点溶剂 DMSO 含量较高时,膜内部的成型速度较慢,使得分子链有足够的时间进行重排,从而形成更加致密的膜,且膜的结构比较完整。

2.4 PU 膜的 XRD 分析

聚氨酯具有特殊的相分离结构,软硬段可能形成各自的结晶微区。图 6 为 3 种不同溶剂体系 (DMF : DMB=60 : 40, DMAc : DMB=50 : 50, DMSO : DMB=70 : 30) 制备的 PU 干法膜的 X 射线衍射图谱。

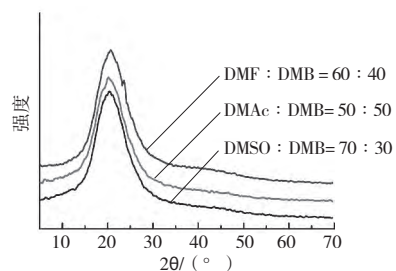


图 6 PU 膜的 X 射线衍射图谱

从图 6 可以看出,3 种试样的主体峰位都在 21°左右,没有发生明显的偏移,表明这 3 种比例的有机溶剂

☞(下转第 13 页)

棉含量对透湿的影响更大。其中S捻纱线织造的针织物又比Z捻织物的透湿性要差一点,可能是因为S捻纱在织造过程中有退捻的过程,织物更加蓬松,织物的厚度增加,对水气的透过起到了阻碍作用。

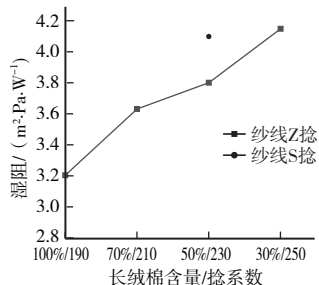


图14 5种面料的湿阻

3 结语

本文对14.58 tex赛络纺低捻纯棉纱的工艺流程进行研究,通过改变单纱配棉、粗纱和细纱捻系数来探究低捻纱的可纺性和相应的性能变化,并在此基础上对开发的5块低捻全棉双罗纹织物的服用性能进行探究,得到以下结论:

(1)长绒棉含量越高,捻系数可以更低,所以若要纺出捻系数更低且满足织造要求的纱线,只需提高纱线中长绒棉含量即可。纱线中长绒棉含量减小,导致毛羽数量增加,而毛羽的增多会阻碍水汽和气体分子的传递,致使透气率减小,湿阻增大。透气透湿性的提高有利于提高织物的舒适性,使织物更加蓬松。因此纱线中长绒棉含量的增加可以使织物柔软、蓬松且透气、透湿。

(2)在细纱捻系数为230,长绒棉含量为50%的条

件下,当粗纱捻系数从120增加到180时,断裂强力提高了3.5%~8.5%,所以如果后道的细纱捻系数较低,可以通过增加一定粗纱捻系数来保证其强力。织物中纱线的捻度越低,织物的厚度越大,硬挺度越小,这样产品就更蓬松柔软,可满足贴身婴幼儿服装的要求。

(3)细纱捻向的变化不影响纱线的各项性能,但织造过程中S捻纱的退捻使相应的织物厚度有一定增加,织物柔软性提高,而透气透湿性能有一定程度的下降。



参考文献:

- [1] 夏兆鹏.无捻纱工艺优化及其织物性能的研究[D].天津:天津工业大学,2005.
- [2] WELLS R D,TEK-JA.A new approach to twistless yarns[J].Textile Res.J,1955,25(5):481-486.
- [3] 刘恒琦.纱线质量检测与控制[M].北京:中国纺织出版社,2008.
- [4] 董泽文,杨建平,郁崇文,等.芳纶纤维长度对成纱质量的影响[J].棉纺织技术,2010,3(3):14-17.
- [5] 孙颖,姜海艳,陈忠涛,等.粗纱捻系数对赛络纺亚麻/涤纶混纺纱性能的影响[J].毛纺科技,2014,3(3):13-15.
- [6] 张喜昌,张海霞.FA502型细纱机减少成纱毛羽的工艺措施[J].上海纺织科技,2004,6(3):17-18.
- [7] 闫家政.细纱工序毛羽的有效控制[J].棉纺织技术,2007,6(6):9-11.
- [8] 赵海军.细纱工艺与专纺器材选用对细纱毛羽影响的实验分析[J].现代纺织技术,2007,5(5):13-15.
- [9] 刘妍.细纱捻系数与纱线强力的相关性分析[J].棉纺织技术,2008,8(8):15-17.
- [10] 王任.假捻法低捻纱针织物的性能研究及产品开发[D].上海:东华大学,2012.
- [11] 于伟东.纺织材料学[M].北京:中国纺织出版社,2006.

(上接第7页)

没有改变PU膜的微晶结构。

3 结语

二元溶剂体系中DMB的含量与PU膜的厚度非线性关系。当溶剂体系为DMSO:DMB=70:30时,PU膜的力学性能最好,且在小应变下PU膜的弹性很好。不同溶剂体系所制备的PU膜应力-应变曲线形状相似,均无明显屈服点,是一种“软而韧”的材料。所制备的PU膜均为致密结构,且溶剂体系沸点越高,形成的膜结构更加完整致密。溶剂体系对膜的结晶性能影响较小。



参考文献:

- [1] 吴磊,权衡,蔡璋喆,等.丁酮对聚氨酯微孔膜性能的影响[J].化纤与纺织技术,2006(1):15-17.
- [2] 谢富春,张华.影响聚氨酯薄膜透湿性能的因素[J].聚氨酯工业,2008(1):90-93.
- [3] 唐运容.磷酸二氢铵溶液为凝固浴增强聚氨酯/丝素复合材料的研究[D].武汉:武汉纺织大学,2016.
- [4] FRISCH H L.Sorption and transport in glassy polymers—a review[J].Polymer Engineering & Science,1980,20(1):2-13.
- [5] 易玉华,陈晓东,洪河谋,等.聚氨酯弹性体与橡胶材料应力应变的比较分析:中国聚氨酯工业协会第十二次年会论文集[C].2004.