# DETA 交联水性聚氨酯的制备与性能

姚 周,范宏蕾,田 振,鲍俊杰,黄毅萍,许戈文
(安徽大学化学化工学院,安徽 合肥 230601)

**摘 要**:以聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA)为软段,用二乙烯三胺(DETA)后扩链制备了具有交联结构的不同异氰酸酯型 WPU。通过傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射、拉伸试验、耐水性试验等测试对 WPU 胶膜的结晶行为、耐水性和力学性能进行测试表征。结果表明:DETA 交联降低了微相分离和氢键对 WPU 结晶性的影响,交联提升了 WPU 胶膜的拉伸强度和耐水性。HDI-WPU 和 HMDI-WPU 具有相对较高的拉伸强度和耐水性,MDI-WPU 的拉伸强度较高但耐水性相对较低,IPDI-WPU 的断裂伸长率相对较高,但耐水性相对较差。HDI-WPU 的综合性能最佳,其拉伸强度达到 37 MPa,水接触角为 88°,24 h 吸水率为 3.2%。

**关 键 词**:水性聚氨酯;交联;耐水性;二异氰酸酯;多元胺
**中图分类号** TS 56 **文献标识码** A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-003-005

# Preparation and properties of DETA cross-linked waterborne polyurethane

*YAO Zhou, FAN Honglei, TIAN Zhen, BAO Junjie, HUANG Yiping, XU Gewen*
(**School of Chemistry and Chemical Engineering**
**Anhui University, Hefei** 230601, **China**)

**Abstract**: With poly-1,4-butanediol adipate diol (PBA) as the soft segment, and post-chain extension with diethylene triamine (DETA), different isocyanate-type WPUs with crosslinked structures were prepared. The crystallization behavior, water resistance and mechanical properties of WPU film were tested and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, electron stretching, water resistance test and contact angle test. The results show that DETA crosslinking reduces the effect of microphase separation and hydrogen bond on WPU crystallinity, and crosslinking improves the tensile strength and water resistance of WPU film. HDI-WPU and HMDI-WPU have relatively high tensile strength and water resistance, MDI-WPU has high tensile strength but relatively low water resistance, and IPDI-WPU has relatively high elongation at break and relatively poor water resistance. HDI-WPU has the best overall performance, with its tensile strength reaching 37 MPa, water contact angle of 88°, and 24 h water absorption rate of 3.2%.

**Key words**: waterborne polyurethane; crosslinking; water resistance; diisocyanate; polyamine

## 前 言

聚氨酯具有氨基甲酸酯键,是一种由二异氰酸酯及扩链剂构成硬段和多元醇构成软段的聚合物,硬段和软段种类与含量的不同导致聚氨酯在性能上有较大差异[1]。水性聚氨酯(WPU)是以水为分散介质的环保型聚氨酯体系,被广泛用于环保型涂料和胶粘剂

收稿日期:2020-07-13;修订日期:2020-12-17
第一作者简介:姚 周(1994-),男,硕士研究生,1404720990@qq.com

中,因为水性聚氨酯无毒,不易燃且无空气污染[2]。但是由于引入了亲水性基团,水性聚氨酯膜耐水性和硬度不如溶剂型聚氨酯[3]。

水性聚氨酯合成过程中使用的物理交联或化学交联与其性能密切相关。当合成中加入 3 或 3 以上官能度的交联剂或固化时对水性聚氨酯进行交联改性可以获得内交联型或外交联型的水性聚氨酯[4]。内交联改性剂常见的多官能团单体有三羟甲基丙烷、三乙醇胺、多元胺等,加入内交联剂合成的具有交联结构的水性聚氨酯有更好的热稳定性、力学性能及耐水耐溶剂性[5]。邓威等人[6]以三羟甲基丙烷(TMP)为内交联剂,PBA 为软段合成了水性聚氨酯,结果表明 TMP 的增加提升了聚氨酯胶膜的耐水性和拉伸强度。近年来关于内交联改性聚氨酯的报道众多,但异氰酸酯种类对内交联改性聚氨酯力学性能及耐水性的研究相对较少。

本文通过二乙烯三胺(DETA)交联制备了具有交联结构的不同异氰酸酯型水性聚氨酯,通过 X 射线衍射(XRD)、应力-应变分析、吸水率测试/接触角测试等研究了二乙烯三胺交联的不同异氰酸酯型水性聚氨酯的性能。

## 1　试验部分

### 1.1　试验试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,4-甲苯二异氰酸(TDI)、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、4,4′-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI),工业级,德国拜耳公司;

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),分析纯,国药试剂有限公司;

聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA2000,Mn=2 000),分析纯,上海高桥石化有限公司;

二乙烯三胺(DETA),分析纯,上海麦克林公司;

二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,瑞士 Perstop 公司;

丙酮,工业级,上海申博化工有限公司;

辛酸亚锡(T-9)、二月桂酸二丁基锡(T-12),工业级,北京化工三厂;

1,4 丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA),分析纯,上海宁新化工试剂厂。

IRPrecstige-21 傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;

JC2000G 接触角测量仪,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;

DX-27043X 射线衍射仪,辽宁丹东浩元仪器有限责任公司;

WDW-5 微机控制电子万能试验机,济南天辰试验机制造有限公司。

### 1.2　WPU 的合成

将 0.015 mol PBA 加入装有机械搅拌,冷凝管,温度计的三口烧瓶中,100 ℃下真空脱水 1 h。在 $N_2$ 氛围下,降温至 50 ℃,分别加入 0.06 mol 不同类型的异氰酸酯,升温至 90 ℃,预聚反应 3 h。在 $N_2$ 氛围下,降温至 50 ℃加入 0.012 mol DMPA,0.02 mol BDO,加入适量丙酮,升温至 80 ℃,进行扩链反应 1 h。降温至 50 ℃,缓慢加 T9 催化剂 2 滴和 T12 催化剂 3 滴,升温至 70 ℃,反应 4 h 后降温至 50 ℃,加入 1.65 mL TEA 中和并加水乳化,之后缓慢加入 0.003 mol DETA 进行扩链,控制扩链温度,反应 25 min,最后脱去丙酮,得到 WPU 乳液。

### 1.3　测试及表征

#### 1.3.1　红外光谱测试

将胶膜真空烘干,用 IRPrecstige-21 傅里叶变换红外光谱仪,扫描次数 32,分辨率为 2 $cm^{-1}$,测试范围为 400~4 000 $cm^{-1}$。

#### 1.3.2　XRD 测试

将真空干燥后的胶膜裁剪,室温下进行 XRD 测试,扫描范围为 10°~60°,扫描速度为 3 (°)/min。

#### 1.3.3　力学性能测试

将真空干燥后的胶膜裁成 4 mm × 25 mm 的哑铃形状,运用 WDW-5 微机控制电子万能试验机进行测试,拉伸速率为 200 mm/min,测量胶膜的应力和应变,每个样品测 3 次并取平均值。

#### 1.3.4　耐水性耐溶剂性测试

将真空干燥后的胶膜裁剪成 2 cm × 2 cm 的形状,称重(记为 $m_1$)后放入蒸馏水中浸泡 24 h 后取出,吸干表面水分并称量胶膜质量(记为 $m_2$),按式(1)计

算胶膜的吸水率：

$$吸水率(\%)=(m_2-m_1)/m_1\times100\% \quad (1)$$

### 1.3.5　接触角测试

将真空干燥后的胶膜裁成 10 mm×10 mm 的正方形，室温下用 JC2000G 接触角测量仪测试胶膜的接触角，每个样品测 3 次并取平均值。

## 2　结果分析与讨论

### 2.1　胶膜的红外光谱分析

图 1 是不同异氰酸酯型交联 WPU 的红外光谱图。如图所示，所有 WPU 的红外图中 2 200～2 300 $cm^{-1}$无—NCO 的吸收峰，表明了异氰酸酯反应完全。3 100～3 500 $cm^{-1}$为氨基甲酸酯和脲基甲酸酯的 N—H 伸缩振动吸收峰，2 800～3 000 $cm^{-1}$分别对应—$CH_3$ 和—$CH_2$ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰，1 720 $cm^{-1}$处为氨基甲酸酯中—C═O，1 130 $cm^{-1}$和 1 250 $cm^{-1}$为 C—O—C 的伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰，MDI-WPU 和 TDI-WPU 在 1 598 $cm^{-1}$处显示了苯环的 C═C 骨架的伸缩振动。

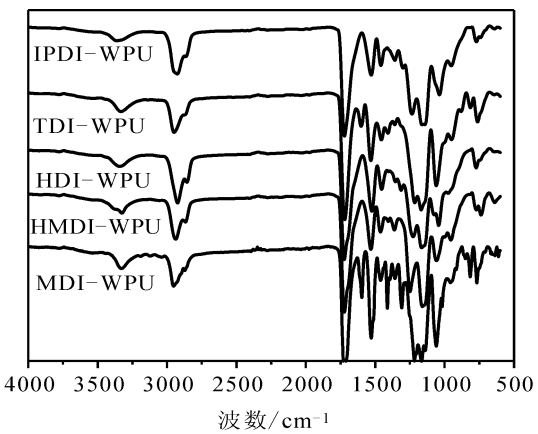


图 1　不同异氰酸酯型交联 WPU 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR of different isocyanate type crosslinked WPUs

### 2.2　胶膜的 XRD 分析

如图 2 所示，所有 WPU 都显示出较宽的衍射峰，可能是由于 DETA 的交联结构削弱了微相分离和氢键对 WPU 结晶的影响，限制了分子链的运动性，降低了 WPU 的结晶性[7]。WPU 在 22.3°附近出现了 PBA 的典型衍射峰，PBA 是具有多种晶体形态的高分子混合物，因此多处也出现较明显的衍射峰。从图 2(a)中可以看出，HDI-WPU 衍射峰强度最高，可能是由于 HDI 分子链结构高度对称，HDI-WPU 良好的规整性有利于硬段的紧密堆砌，硬段软段相分离增加使软段更易结晶[8]。HMDI 分子结构对称性强于 IPDI，IPDI 由于侧链基团阻碍软段应变诱导结晶，分子链处于无规排列状态，因此 HMDI-WPU 的衍射峰强度高于 IPDI-WPU。从图 2(b)中可以看出，与 MDI-WPU 衍射峰相比，TDI-WPU 衍射峰更宽，这是由于 MDI 分子更规整，降低了硬段对软段结晶行为的阻碍。

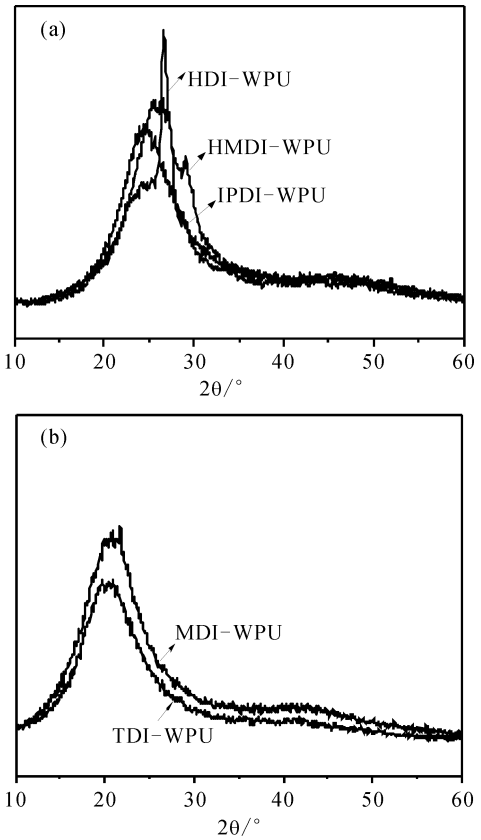


图 2　(a) IPDI-WPU，HDI-WPU 和 HMDI-WPU，(b) TDI-WPU 和 MDI-WPU 的 XRD 图

Fig. 2 XRD curves of (a) IPDI-WPU, HDI-WPU and HMDI-WPU, (b) TDI-WPU and MDI-WPU

### 2.3　胶膜的力学性能分析

PBA 制备的聚酯型聚氨酯表现出高的拉伸强度和模量，但断裂伸长率较低，DETA 的交联使 WPU 形成网状结构，同时脲键的形成使硬段聚集，获得更高的拉伸强度和模量。表 1 是 DETA 交联的不同异氰酸酯型 WPU 胶膜的力学性能。如表 1 所示，所有 WPU 的拉伸强度都较高，HDI-WPU 和 MDI-WPU 的

拉伸强度最高,可能是由于 HDI 的分子链良好的规整性使其具有相对高的微相分离,MDI 得益于其苯环结构及分子链对称性获得较高的拉伸强度。IPDI-WPU 拉伸强度低而断裂伸长率较高,可能是由于其较低的反应活性和分子链不规整,结晶性较低。

**表 1　不同异氰酸酯型交联 WPU 的力学性能**

Table 1　Mechanical properties of different isocyanate type crosslinked WPUs

| | IPDI-WPU | TDI-WPU | HDI-WPU | HMDI-WPU | MDI-WPU |
|---|---|---|---|---|---|
| 拉伸强度/MPa | 32 | 34.4 | 37 | 34.3 | 36.8 |
| 断裂伸长率/% | 747 | 603 | 613 | 591 | 584 |

## 2.4　胶膜的耐水性能分析

交联可以使 WPU 分子链呈网状结构,相邻的交联点之间平均分子链长度变短,水分子难以渗透到其中,从而提高胶膜的耐水性能[9]。图 3 是 DETA 交联的不同异氰酸酯型 WPU 胶膜的耐水性能。如图所示,TDI-WPU 和 MDI-WPU 的吸水率较高,可能是由于 TDI 和 MDI 的苯环结构在能级方面高于 IPDI 和 HMDI 带有的六元环结构,导致其疏水性能弱于其他脂肪族的 WPU。MDI 由于分子更规整,使 MDI-WPU 具有更高的微相分离,分子间的距离小并且由于硬段的尺寸更大,表现出更好的耐水性[10]。同时 HDI 分子链结构高度对称,分子链的空间结构排列相对更规整,使 HDI-WPU 耐水性较好,同时 HMDI-WPU 分子更规整,更高的微相分离使其吸水率低于 IPDI-WPU。

## 2.5　胶膜的接触角分析

接触角可以反应胶膜的疏水性能,PBA 由于酯键的存在使 PBA 型 WPU 易水解,DETA 交联可以使 WPU 疏水性提升。如表 2 所示,芳香族 TDI-WPU 和 MDI-WPU 的接触角较低,脂肪族 IPDI-WPU、HMDI-WPU 和 HDI-WPU 的接触角较高,接触角显示出与胶膜耐水性类似的趋势。这是因为聚氨酯材料软硬段之间的微相分离,产生了致密的交联结构,更大的微相分离使其具有更高的疏水性。

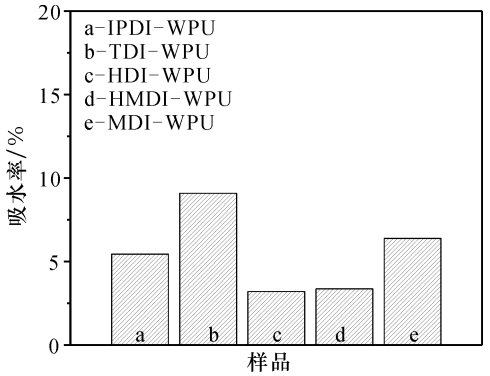


图 3　不同异氰酸酯型交联 WPU 的耐水性能图

Fig. 3 Water resistance curves of different isocyanate type crosslinked WPUs

**表 2　不同异氰酸酯型交联 WPU 的接触角**

Table 2　Water contact angle of different isocyanate type crosslinked WPUs

| | IPDI-WPU | TDI-WPU | HDI-WPU | HMDI-WPU | MDI-WPU |
|---|---|---|---|---|---|
| 接触角/° | 73 | 64 | 88 | 82 | 69 |

## 3　结 论

本文以 DETA 为交联剂制备了具有交联结构的不同异氰酸酯型水性聚氨酯,探究了水性聚氨酯的性能。XRD 表明 DETA 交联削弱了微相分离和氢键对 WPU 结晶的影响,所有的 WPU 显示出较宽的衍射峰。力学测试表明 HDI-WPU 和 MDI-WPU 表现出较高的拉伸强度,IPDI-WPU 具有较高的断裂伸长率。吸水率和接触角测试表明 DETA 交联增强了 WPU 的耐水性,TDI-WPU 和 MDI-WPU 的耐水性较低,HDI-WPU 耐水性较好。

## 参 考 文 献

[1]　Amjed N, Bhattiia, Zia K M, et al. Synthesis and characterization of stable and biological active chitin-based polyurethane elastomers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 154:1 149-1 157.

[2]　Han Y T, Jiang Y Z, Hu J L. Collagen incorporation into waterborne polyurethane improves breathability, mechanical property, and self-healing ability[J]. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2020, 133:9.

[3]　Fu C Q, Hu X Z, Yang Z, et al. Preparation and properties of

waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 84:18-27.

[4] 吴梦婷,徐成书,邢建伟,等.水性聚氨酯改性的研究进展[J].印染,2019,45(12):51-55.
Wu M T,Xu C S,Xing J W,et al.Research progress of waterborne polyurethane modification[J]. Dyeing & Finishing, 2019,45(12):51-55.

[5] 翟现明.交联法提高水性聚氨酯耐水性的研究进展[J].山西建筑,2017,43(33):118-119.
Zhai X M. Research progress of improving water resistance of waterborne polyurethane by crosslinking method[J].Shanxi Architecture,2017,43(33):118-119.

[6] 邓威,傅和青,黄洪.内交联水性聚氨酯涂膜性能的影响因素[J].高分子材料科学与工程,2012,28(9):91-94,99.
Deng W, Fu H Q, Huang H. Influencing factors of the properties of internally crosslinked waterborne polyurethane coatings [J].Polymer Materials Science and Engineering,2012,28(9):91-94,99.

[7] 曹高华. 高固含量水性聚氨酯的合成与结晶行为研究[D].广州:华南理工大学,2014.
Cao G H. Study on synthesis and crystallization behavior of high solid content waterborne polyurethane[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2014.

[8] Wang L, Shen Y D, Lai X J, et al. Synthesis and properties of crosslinked waterborne polyurethane [J]. J Polym Res, 2011, 18(3): 469-476.

[9] 刘凉冰,温卫东,刘红梅,等.PTMG/MDI 体系聚氨酯弹性体的力学性能研究[J].聚氨酯工业,2009,24(2):13-16.
Liu L B, Wen W D, Liu H M, et al.Study on the mechanical properties of PTMG/MDI polyurethane elastomer[J].Polyurethane Industry,2009,24(2):13-16.

[10] 陶灿. 聚氨酯的微相分离结构调控、性能和应用[D].合肥:安徽大学,2018.
Tao C. Micro-phase separation structure control, performance and application of polyurethane[D]. Hefei: Anhui University,2018.

(上接第 30 页)

[17] Yu Y, Wang Y N, Ding W, et al. Preparation of highly-oxidized starch using hydrogen peroxide and its application as a novel ligand for zirconium tanning of leather[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 823-829.

[18] 余跃, 王亚楠, 丁伟, 等. 催化剂对双氧水氧化淀粉-锆配合物结构及鞣制性能的影响[J]. 精细化工, 2017, 35(11): 1 865-1 874.
Yu Y, Wang Y N, Ding W, et al. Effect of catalyst on structure of hydrogen peroxide oxidized starch and its performance as a ligand in zirconium tanning of leather [J]. Fine Chemicals, 2017, 35(11): 1 865-1 874.

[19] Huang W L, Song Y, Yu Y, et al. Interaction between retanning agents and wet white tanned by a novel bimetal complex tanning agent[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2020, 2: 8.

[20] He X, Wang Y N, Zhou J F, et al. Suitability of pore measurement methods for characterizing the hierarchical pore structure of leather[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2019, 114(2): 41-47.

[21] HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
HJ 828-2017 Water quality-Determination of the chemical oxygen demand-Dichromate method[S].

[22] HJ 505—2009 水质 五日生化需氧量($BOD_5$)的测定 稀释与接种法[S].
HJ 505-2009 Water quality-Determination of biochemical oxygen demand after 5 days ($BOD_5$) for dilution and seeding method[S].

[23] Shi B, Li J, Wang Y N, et al. A novel wet white technology based on an amphoteric organic tanning agent[C]. In: 9th AICLST Congress, Taipei, 2012.

[24] 王美玉, 郭锦棠, 曹磊, 等. 预防术后粘连的方法及生物可降解材料的应用[J]. 化工新型材料, 2018, 46(9): 228-232.
Wang M Y, Guo J T, Cao L, et al. Method and biodegradable material for prevention of postoperative adhesion[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(9): 228-232.

[25] Yu Y, Zeng Y H, Wang Y N, et al. Inverse chrome tanning technology: A practical approach to minimizing Cr(Ⅲ) discharge[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2020, 115(5): 176-183.

waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 84:18-27.

[4] 吴梦婷,徐成书,邢建伟,等.水性聚氨酯改性的研究进展[J].印染,2019,45(12):51-55.
Wu M T,Xu C S,Xing J W,et al.Research progress of waterborne polyurethane modification[J]. Dyeing & Finishing, 2019,45(12):51-55.

[5] 翟现明.交联法提高水性聚氨酯耐水性的研究进展[J].山西建筑,2017,43(33):118-119.
Zhai X M. Research progress of improving water resistance of waterborne polyurethane by crosslinking method[J].Shanxi Architecture,2017,43(33):118-119.

[6] 邓威,傅和青,黄洪.内交联水性聚氨酯涂膜性能的影响因素[J].高分子材料科学与工程,2012,28(9):91-94,99.
Deng W, Fu H Q, Huang H. Influencing factors of the properties of internally crosslinked waterborne polyurethane coatings [J].Polymer Materials Science and Engineering,2012,28(9):91-94,99.

[7] 曹高华. 高固含量水性聚氨酯的合成与结晶行为研究[D].广州:华南理工大学,2014.
Cao G H. Study on synthesis and crystallization behavior of high solid content waterborne polyurethane[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2014.

[8] Wang L, Shen Y D, Lai X J, et al. Synthesis and properties of crosslinked waterborne polyurethane [J]. J Polym Res, 2011, 18(3): 469-476.

[9] 刘凉冰,温卫东,刘红梅,等.PTMG/MDI 体系聚氨酯弹性体的力学性能研究[J].聚氨酯工业,2009,24(2):13-16.
Liu L B, Wen W D, Liu H M, et al.Study on the mechanical properties of PTMG/MDI polyurethane elastomer[J].Polyurethane Industry,2009,24(2):13-16.

[10] 陶灿. 聚氨酯的微相分离结构调控、性能和应用[D].合肥:安徽大学,2018.
Tao C. Micro-phase separation structure control, performance and application of polyurethane[D]. Hefei: Anhui University,2018.

(上接第 30 页)

[17] Yu Y, Wang Y N, Ding W, et al. Preparation of highly-oxidized starch using hydrogen peroxide and its application as a novel ligand for zirconium tanning of leather[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 823-829.

[18] 余跃, 王亚楠, 丁伟, 等. 催化剂对双氧水氧化淀粉-锆配合物结构及鞣制性能的影响[J]. 精细化工, 2017, 35(11): 1 865-1 874.
Yu Y, Wang Y N, Ding W, et al. Effect of catalyst on structure of hydrogen peroxide oxidized starch and its performance as a ligand in zirconium tanning of leather [J]. Fine Chemicals, 2017, 35(11): 1 865-1 874.

[19] Huang W L, Song Y, Yu Y, et al. Interaction between retanning agents and wet white tanned by a novel bimetal complex tanning agent[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2020, 2: 8.

[20] He X, Wang Y N, Zhou J F, et al. Suitability of pore measurement methods for characterizing the hierarchical pore structure of leather[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2019, 114(2): 41-47.

[21] HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
HJ 828-2017 Water quality-Determination of the chemical oxygen demand-Dichromate method[S].

[22] HJ 505—2009 水质 五日生化需氧量($BOD_5$)的测定 稀释与接种法[S].
HJ 505-2009 Water quality-Determination of biochemical oxygen demand after 5 days ($BOD_5$) for dilution and seeding method[S].

[23] Shi B, Li J, Wang Y N, et al. A novel wet white technology based on an amphoteric organic tanning agent[C]. In: 9th AICLST Congress, Taipei, 2012.

[24] 王美玉, 郭锦棠, 曹磊, 等. 预防术后粘连的方法及生物可降解材料的应用[J]. 化工新型材料, 2018, 46(9): 228-232.
Wang M Y, Guo J T, Cao L, et al. Method and biodegradable material for prevention of postoperative adhesion[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(9): 228-232.

[25] Yu Y, Zeng Y H, Wang Y N, et al. Inverse chrome tanning technology: A practical approach to minimizing Cr(Ⅲ) discharge[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2020, 115(5): 176-183.