

水性聚氨酯硬段含量对其氢键相互作用及性能的影响

徐恒志 王 焕 鲍俊杰 黄毅萍 许戈文*

(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 合肥 230039)

摘 要 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)作为硬段,合成了水性聚氨酯。研究了硬段含量(质量分数)对乳液稳定性、膜耐热和力学性能等的影响。当硬段质量分数低于 26% 时,乳液贮存稳定性较差。随着硬段含量增加,聚氨酯膜拉伸强度迅速增加,断裂伸长率略有降低;红外光谱显示,自由的 N—H 伸缩振动峰强度减弱,氢键化 N—H 的振动峰强度增加;同时 C=O 伸缩振动峰整体向低波数方向移动, C=O 伸缩振动峰峰形有明显的变化;DSC 测试在 50 ~ 125 ℃ 出现明显的氢键解离现象,吸热峰增强,证实了氢键作用力随着硬段含量的增加逐渐增强。TG 测试表明,水性聚氨酯硬段和软段分步解离,随着硬段含量的增加,硬段分解温度降低,水性聚氨酯耐热性能下降。

关键词 水性聚氨酯,硬段,氢键作用,热性能

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)07-0770-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00492

随着环境法规的不断完善和全球变暖的严峻考验,溶剂型聚氨酯产品较高的挥发性有机化合物(VOC)含量成为制约聚氨酯材料发展的瓶颈。水性聚氨酯(WPU)以其绿色环保的特点在近几十年得到了迅速的发展,目前已经广泛应用于汽车、建筑、纺织和家具等行业^[1-2]。由于水性聚氨酯乳液的成膜物质是具有双电层结构的粒子,这与聚氨酯分子链分散在溶剂中的情况有所不同,并且水性聚氨酯硬段部分增加了亲水基团^[3],因此其结构、性能均有别于溶剂型聚氨酯。

聚氨酯树脂由软硬段交替构成,软段主要是指含有活性氢的大分子多元醇或胺及其衍生物,硬段包括异氰酸酯组分以及小分子扩链剂。软硬段结构可以使得聚氨酯树脂产生微相分离,对聚氨酯材料的力学、热性能有重要的影响^[4]。近些年来,对水性聚氨酯软段改性的研究较多,主要集中在聚多元醇的选择和改性方面^[5-6];对于硬段,除了用不同的异氰酸酯和亲水基团等作为改变硬段的重要手段之外^[7-8],硬段在水性聚氨酯中的含量对树脂性能影响的研究也引起了科研工作者的关注。有文献报道,硬段含量的增加能导致乳液粒径分布变宽、膜拉伸强度增大和断裂伸长率降低^[9]。但是硬段含量的改变对水性聚氨酯性能影响的研究相对比较少^[10-11]。关于定量的研究硬段含量的改变对水性聚氨酯体系中氢键作用力的研究还未见报道。本文采用聚酯二元醇为软段,异佛尔酮二异氰酸酯和二羟甲基丙酸为硬段,合成了一系列聚氨酯乳液,探讨了硬段含量的变化对水性聚氨酯树脂热性能、力学性能的影响,通过对红外光谱中羰基和氨基伸缩振动峰的位置以及峰形的分析,着重研究了硬段含量对氢键作用力的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,德国拜耳)和聚酯多元醇(POL-1234, $M_n = 2\,000$, 青岛宇田)均为工业级,其中 POL-1234 使用前在 120 ℃ 真空条件下脱水 2 h;二羟甲基丙酸(DMPA)、一缩二乙二醇(DEG)、丙酮、辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡、三乙胺(TEA),除聚酯多元醇外,其它药品在使用前均未再作处理。以上均为分析纯试剂。

Nexus870 型红外光谱仪(FTIR, 美国 Nicolet 公司),测试范围 500 ~ 4 000 cm^{-1} ,扫描次数 32,分辨

率 4 cm^{-1} 。样品成膜后于无水乙醇中浸泡 24 h,以去除未反应的小分子单体后,溶液铸膜法制备 FTIR 测试样品;TA-50 示差扫描量热仪(DSC,日本岛津公司)。将样品以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,4 min 后以 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率淬火至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$,2 min 后再以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行扫描并记录曲线;Pyris-1 型热重分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司), N_2 气气氛,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围 $20\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。XLW-500 型智能电子拉力试验机。

1.2 水性聚氨酯的合成

在干燥 N_2 气下,将真空脱水后的聚酯二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯,按照计量加入三口瓶中,混合均匀后将温度升至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,反应 2 h;冷却至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加入占聚合物体系总质量比为 3.0% 的二羟甲基丙酸,反应 1~2 h,滴加占聚合物体系总质量比为 0.2% 的催化剂辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡,继续反应 1 h,在该反应过程中,每隔 20 min 取样检测残留异氰酸根含量,最后加入扩链剂一缩二乙二醇和适量的丙酮作为溶剂,反应至异氰酸根含量不再变化,降温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出料。在预聚体中加入适量的三乙胺并加水后于 $1\,200\text{ r}/\text{m}$ 高速剪切乳化 10 min,得到固含量为 30% 的水性聚氨酯乳液,减压蒸馏脱除丙酮后既得到产品。

1.3 样品测试

1.3.1 水性聚氨酯膜的制备 将制备好的水性聚氨酯乳液浇在聚四氟乙烯模板上,室温下自然干燥 4 d,得厚度约为 1 mm 的水性聚氨酯膜,将该膜置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱烘至重量不再发生明显变化,待用。

1.3.2 预聚体残余 NCO 基团含量的测定 按照 GB3186-1988 标准,取样后用二正丁胺-盐酸滴定法测定反应过程中 NCO 的含量。

1.3.3 乳液稳定性 采用中佳 KDC-I6H 高速离心机(科大创新股份有限公司中佳分公司),在室温、转速 $3\,000\text{ r}/\text{min}$ 条件下,离心 15 min 后得到的沉淀量判断乳液稳定性。

1.3.4 乳液平均粒径测试 Coulter LS230 型纳米粒度仪测定乳液的大小及分布。测试前乳液被稀释至质量分数为 0.5%,在室温条件下测试。

1.3.5 样品力学性能测试 XLW-500 型智能电子拉力试验机,拉伸速率 $50\text{ mm}/\text{min}$, $30\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 哑铃状样品,每个样品取 3 次测试平均值,拉伸力 $5\,000\text{ N}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硬段含量对水性聚氨酯乳液外观和贮存稳定性的影响

硬段含量对乳液外观和稳定性的影响见表 1。从表 1 可见,在保持 DMPA 含量固定的情况下,随着硬段含量的增加,乳液粒径先变小后增大。当预聚体中硬段含量较低时,由于聚酯二元醇在树脂中的含量较高,长链的聚酯疏水性比氨基甲酸酯基强,过高的聚酯二元醇含量导致预聚体在乳化时分散困难,得到的粒径也较大。颗粒在相互碰撞中凝结成更大的粒子而形成沉淀,表现为乳液贮存稳定性下降。随—NCO 含量的增大,聚氨酯分子中疏水链长度相对降低,亲水性较强的氨基甲酸酯含量增大,粒子亲水性增强,粒径变小。当硬段质量分数大于 30.8% 时,残余的—NCO 基团含量增大,由于预聚体分散时与水反应生成极性强的脲基^[12],使颗粒黏性增加,碰撞时易发生粘连,不易被剪切分散,从而使粒径增大;另外,包裹在颗粒中的剩余—NCO 与水需更长时间才能完全反应,即乳化后还可能引起粒径增大。由于 WPU-1 乳液稳定性不好,本工作后面的分析不再考虑该样品。

表 1 硬段含量对乳液外观和稳定性的影响

Table 1 Effects of the hard segment mass fraction on the appearance and stability of the emulsions

Number	$n(\text{NCO})/n(\text{OH})$	$w(\text{Hard segment})/\%$	$w(\text{DMPA})/\%$	Particle size/nm	Stability(Six-months)
WPU-1	2	20.4	3.0	143	Little sediment
WPU-2	3	26.2	3.0	130	Microscale sediment
WPU-3	4	30.8	3.0	81	No sediment
WPU-4	5	34.5	3.0	89	No sediment
WPU-5	6	37.7	3.0	102	No sediment

2.2 乳胶膜的红外光谱分析

WPU 样品的红外谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, $3\ 200 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处为氨基甲酸酯结构中 N—H 的伸缩振动吸收峰; $2\ 750 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 —CH_3 的伸缩振动峰; $1\ 700 \sim 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C=O 的伸缩振动峰。从图 1 可以得知, 体系中的异氰酸根已经完全参与反应。从 WPU2 至 WPU5, 氨基伸缩振动峰位置和形状以及羰基的振动峰形有较为明显的变化, 氨基峰向低波数移动, 同时羰基峰也向低波数区域移动。

水性聚氨酯体系有大量的极性键, 可以产生分子间和分子内的氢键, 同时因为研究体系中水性聚氨酯的软链段是聚酯, 存在氨基与酰胺键的羰基、氨基与聚酯二元醇中的羰基以及氨基与二羟甲基丙酸中羰基的氢键相互作用, 是一个复杂的氢键作用体系。聚氨酯分子链中包括小分子扩链剂在内的硬链段含量的上升使得体系内的氢键作用力加强, 在红外谱图上表现为基团振动峰的位置和振动峰的形状有明显变化。由于 C=O 为氢键作用力的电子供体, 所以氢键作用力的变化对 C=O 的伸缩振动峰也会有一定的影响。为了定量说明水性聚氨酯体系中硬链段的增加所产生的氢键加强对氨基伸缩振动峰的影响, 采用 Origin 7.0 软件对氨基峰进行了分峰处理。样品的氨基振动峰拟合结果如图 2 所示。

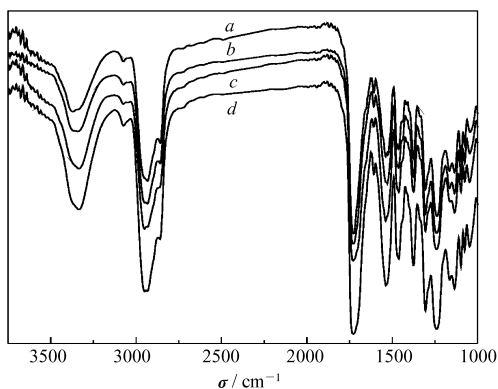


图 1 WPU 样品的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of the WPUs

a. WPU2; b. WPU3; c. WPU4; d. WPU5

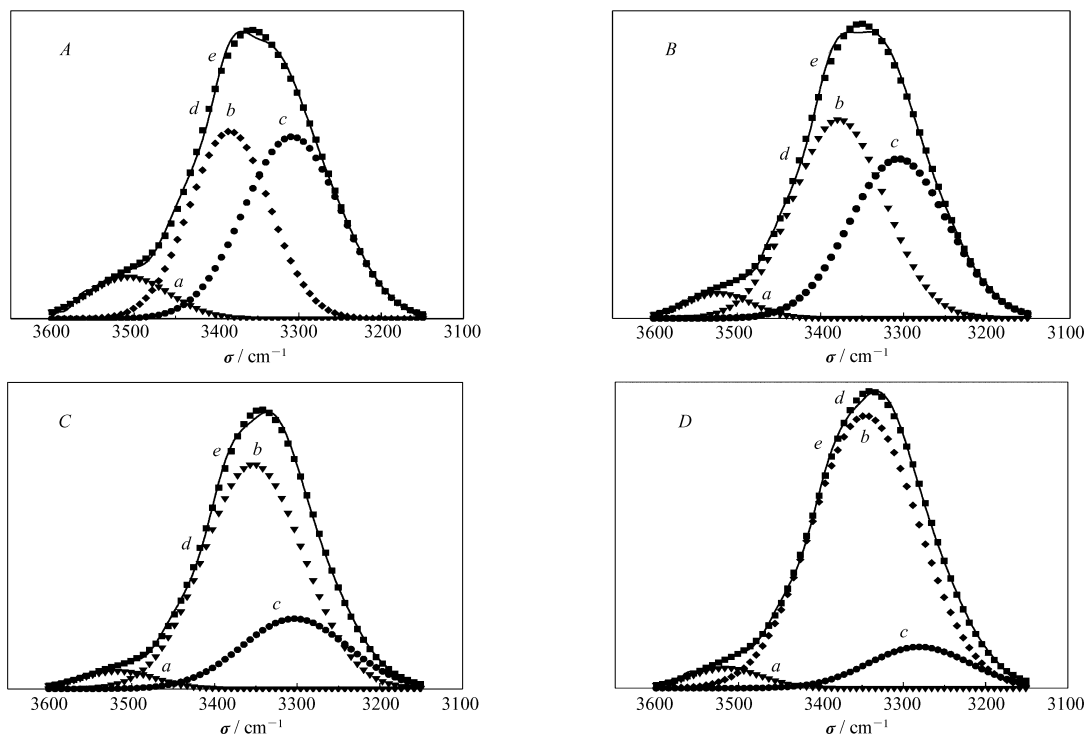


图 2 WPU 中 N—H 伸缩振动吸收谱带的测试和拟合曲线

Fig. 2 FTIR spectra and curve fittings of various WPUs for the N—H stretching vibrations

A. WPU2; B. WPU3; C. WPU4; D. WPU5. a. N—H in amorphous region; b. hydrogen-bonded N—H between hard and hard segments; c. hydrogen-bonded N—H between hard and soft segments; d. experimental curve; e. gaussian fitted curve

整个氨基伸缩振动峰出现在 $3\ 600 \sim 3\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内, $3\ 520\ \text{cm}^{-1}$ 左右为自由的 N—H 伸缩振动峰; 氢键化的 N—H 基团吸收峰出现在 $3\ 200 \sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 其中 $3\ 340 \sim 3\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 为硬段之间氢键化的 N—H 伸缩振动峰, $3\ 310 \sim 3\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 为 N—H 与软段中聚多元醇的氧原子形成的氢键化作用下

N—H 伸缩振动峰^[13-14]。对氨基进行分峰后的结果如表 2 所示。

表 2 WPU 样品的 N—H 伸缩振动区的分峰结果
Table 2 Curve fitting results of various WPUs in the N—H stretching vibrational region

sample	Peak position/cm ⁻¹			Peak area/% ^a		
	a	b	c	a	b	c
WPU2	3 506	3 384	3 308	9.3	41.7	49.0
WPU3	3 522	3 378	3 306	4.8	51.2	44.0
WPU4	3 516	3 353	3 303	4.3	71.7	23.9
WPU5	3 515	3 346	3 280	4.1	83.7	12.2

a. The peak areas are based on total N—H stretching band area.

从表 2 可知,随着硬段含量逐渐增加,自由的 N—H 伸缩振动峰的变化不明显,而受到氢键化作用的 N—H 伸缩振动峰在强度和峰的位置均发生了较为明显的变化。由于硬段含量的增大,可以形成氢键的 N—H 结构增多,体系的氢键含量增加。当硬段含量达到一定程度时,硬段之间的氢键作用力高于软硬段之间的氢键作用力^[15]。自由的 N—H 伸缩振动峰的位置保持不变,但是相对含量降低;氨基甲酸酯结构含量的上升,使得硬段之间的氢键作用力上升,所以该吸收峰的强度逐渐增大,且向低波数移动;硬段结构的增多以及氢键作用力的上升使得软段与硬段之间的氢键作用力增强,但是相对含量降低,所以该吸收峰的强度下降,但是向低波数移动,其移动幅度小于硬段间氢键化的 N—H 伸缩振动峰。

硬段质量分数的改变除了影响氨基伸缩振动峰之外,对羰基的伸缩振动峰也有影响,羰基振动峰如图 3 所示。

图 3 为 WPU3 的羰基伸缩振动峰。1 800 ~ 1 650 cm⁻¹区域为整个 C=O 的伸缩振动峰。游离态的 C=O 伸缩振动峰位于高波数区域,低波数区域的峰为氢键化的 C=O 伸缩振动峰^[14]。文献报道了羰基的伸缩振动峰分为自由化、无序化氢键与有序化氢键 3 个振动峰^[16]。从图 3 可知,随着硬段含量的逐渐增大,自由 C=O 伸缩振动峰区域的峰位置未发生明显的变化,但是位于低波数区域的 C=O 伸缩振动峰的强度明显增强,振动峰的形状由单峰加上侧峰逐渐变化为双峰。可知随着硬段的增加,体系中的氢键作用力逐步增强。

通过对比硬段含量的增加对氨基和羰基伸缩振动峰影响得知,在水性聚氨酯体系中,作为硬段之一的氨基甲酸酯结构的增加使得体系中硬段之间的氢键作用力增强,受到硬段之间氢键化作用的氨基伸缩振动峰逐渐增强,氢键化的氨基甲酸酯结构中的羰基随着硬段含量的上升,其伸缩振动峰也呈现逐渐增强的趋势。

2.3 DSC 测试结果

从图 4 中各样品的 DSC 曲线可见,随着硬段质量分数从 20% 逐渐升高至 31%,玻璃化转变温度无明显变化,但是转变温度范围变宽。在分子链段由冻结转变为可以自由活动的过程中,分子链段运动受到的束缚力越小,链运动越容易,温度范围越窄。硬段含量增加所导致的逐渐增强的氢键作用力使得链段分子运动的束缚力增强,分子链的自由运动需要经过较宽的温度范围才能实现。所以在该体系的水性聚氨酯 DSC 曲线上显示随着硬段含量的增大玻璃化转变温度范围变宽^[17]。随着温度的进一步上升,在 30 ~ 125 ℃ 范围内曲线的出峰越来越明显,且吸热能力明显增大。随着硬段含量的逐渐增大,由红外光谱分析得知硬段中的氢键含量随之增加;在升温过程中,高分子链段运动能力逐渐增强,样品必须吸收更多的能量以克服氢键等作用力对分子链的束缚。因此,随着硬段之间分子间作用力的增大,在该温

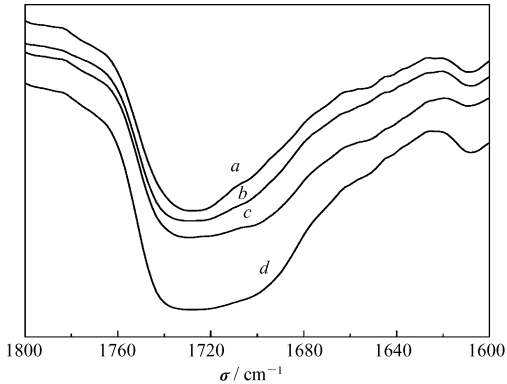


图 3 WPU 中的 C=O 伸缩振动吸收谱带
Fig. 3 FTIR spectra of WPUs for the C=O stretching vibration
a. WPU2; b. WPU3; c. WPU4; d. WPU5

度区间内吸热峰增强。氢键作为体系中的物理交联点,其作用力的增大使得体系中的物理作用力增强,吸热焓增大。

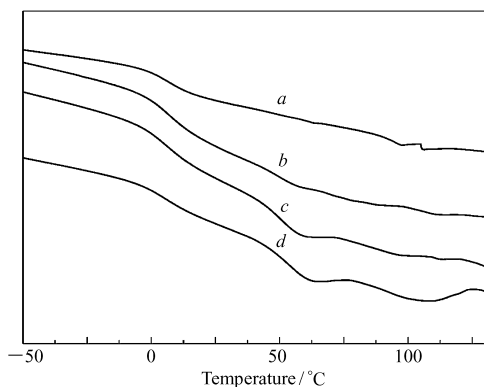


图4 样品的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of the WPUs

a. WPU2; b. WPU3; c. WPU4; d. WPU5

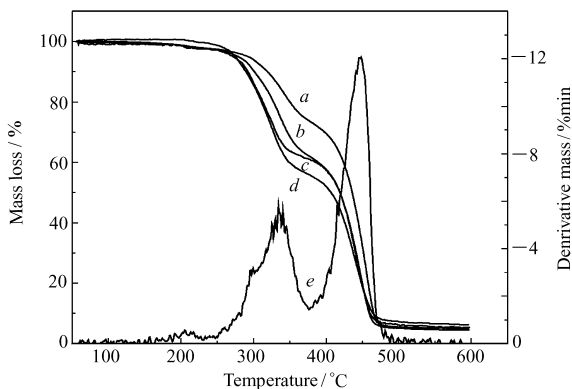


图5 样品的热重分析曲线和WPU4的热重微分曲线

Fig. 5 TG curves of the WPUs and the DTG curve of WPU4

a. WPU2; b. WPU3; c. WPU4; d. WPU5; e. DTG curve of WPU4

2.4 热重分析

图5为随着硬段含量变化水性聚氨酯涂膜的热重分析曲线。图中显示水性聚氨酯的热解主要分250~370℃、370~470℃2个阶段。样品WPU2~WPU5在250~470℃区域内分解温度逐渐降低,当温度高于470℃之后,样品质量基本保持恒定。WPU4的热重微分曲线e显示水性聚氨酯的分解速率在340和450℃附近达到最大。

水性聚氨酯样品在50~250℃的分解可以归结为残留在水性聚氨酯涂膜中的小分子物质,由于硬段含量的增加使得氢键作用力增大,所以在此阶段较高硬段含量可以通过氢键与小分子的作用力降低小分子的挥发性;在250~370℃的裂解主要是以氨基甲酸酯结构为主的裂解^[18],随着硬段含量的逐渐增加,氨基甲酸酯结构也相应增多,以硬段(氨基甲酸酯)为主的第一步解离,由于氨酯键的耐热性能低于脂基的耐热性,所以优先分解,上述一系列的水性聚氨酯样品随着硬段含量的增加,分解温度降低也证实了硬段的解离先是聚多元醇的解离。WPU2的硬段含量最低,在350℃左右仅失重20%,而氨基甲酸酯含量最高的WPU5热失重达到40%。因此,在水性聚氨酯产品中,硬段含量的提高可以增强材料的力学性能,但是对耐热性能的提高却起到相反的作用^[19]。370~470℃为水性聚氨酯软段的热解离^[20-21],软段对水性聚氨酯的耐热性能起着重要的作用,但是在水性聚氨酯的硬段分解后,已经失去了作为材料的价值,所以在水性聚氨酯材料的制备中,应兼顾软硬段的协调。

2.5 硬段含量对水性聚氨酯膜力学性能的影响

由于WPU5的涂膜脆性较大,无法进行拉伸测试,所以图6仅给出WPU2~WPU4涂膜的应力-应变曲线。该系列配方制备的水性聚氨酯,随着硬段含量的上升,水性聚氨酯涂膜由柔软的弹性体转变为具有应力屈服点的柔性塑料,拉伸强度逐步上升,断裂伸长率仅有微小的下降。这是随着硬段含量的增加,在树脂结构中起到的物理交联点增多,分子间以及分子内的氢键作用力也随之增大^[22],氢键作用的增强可以通过图2和图3氨基、羰基伸缩振动峰的低波数移动得到证实。物理交联点的增加会直接提高胶膜的机械强度,同时由于这种增加交联点束缚了分子链段的自由运动,使得胶膜柔性下降,断裂伸长率略有降低。

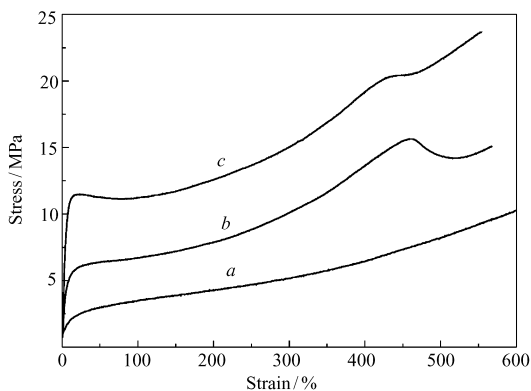


图6 WPU2(a)、WPU3(b)和WPU4(c)的拉伸曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of WPU2(a), WPU3(b) and WPU4(c)

3 结 论

综上所述,当实验体系中硬段质量分数低于26%时,乳液颗粒过大,贮存稳定性降低。大于此值时,贮存稳定性较高。随着聚氨酯链中硬段含量的升高,体系中的氢键作用力增强,氨基的伸缩振动峰整体向低波数方向移动,氢键结合的羰基伸缩振动峰逐渐增强,使得整个羰基峰的形状发生变化;在水性聚氨酯体系中,作为硬段之一的氨基甲酸酯结构的增加使得体系中硬段之间的氢键作用力增强。水性聚氨酯树脂的玻璃化转变温度范围变宽,分解温度降低,水性聚氨酯树脂的耐热性能下降。硬段含量的增加使得胶膜的拉伸强度逐渐增大,且逐渐出现了应力屈服点,断裂伸长率有所降低。

参 考 文 献

- [1] Madbouly S A, Otaigbe J U. Kinetic Analysis of Fractal Gel Formation in Waterborne Polyurethane Dispersions Undergoing High Deformation Flows[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(12):4144-4151.
- [2] Hu Y S, Tao Y, Hu C P. Polyurethaneurea/Vinyl Polymer Hybrid Aqueous Dispersions Based on Renewable Material[J]. *Biomacromolecules*, 2001, **2**(1):80-84.
- [3] Chuang F S, Tsen W C, Shu Y C. The Effect of Different Siloxane Chain-extenders on the Thermal Degradation and Stability of Segmented Polyurethanes[J]. *Polym Degrad Stab*, 2004, **84**(1):69-77.
- [4] Prinic E, Vicini S, Castro K, et al. On The Micro-Phase Separation in Waterborne Polyurethane[J]. *Macromol Chem Phys*, 2009, **210**(10):879-889.
- [5] Jiang Xia, Li Jiehua, Ding Mingming, et al. Synthesis and Degradation of Nontoxic Biodegradable Waterborne Polyurethanes Elastomer with Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(ethylene glycol) as Soft Segment[J]. *Eur Polym J*, 2007, **43**(5):1838-1846.
- [6] Cao X D, Chang P R, Huneault M A. Preparation and Properties of Plasticized Starch Modified with Poly(ϵ -caprolactone) Based Waterborne Polyurethane[J]. *Carbohydr Polym*, 2008, **71**(5):119-125.
- [7] Du H, Zhao Y H, Li Q F, et al. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesive from MDI and HDI[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **110**(3):1396-1402.
- [8] Yen M-S, Chen P-Y, Tsai H-C. Synthesis, Properties, and Dyeing Application of Nonionic Waterborne Polyurethanes with Different Chain Length of Ethyldiamines as the Chain Extender[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, **90**(10):2824-2833.
- [9] WANG Ke, PENG Ya, WANG Yan. Effects of Hard Segment Content on the Properties of Aliphatic Anionic Waterborne Polyurethanes[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2010, **29**(1):119-123(in Chinese).
王柯, 彭娅, 王燕. 硬段含量对脂肪族阴离子水性聚氨酯性能的影响[J]. 化工进展, 2010, **29**(1):119-123.
- [10] Vanesa Garcí'a-Pacios, Víctor Costa, Manuel Colera, et al. Affect of Polydispersity on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersions Based on Polycarbonate Polyol[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2010, **30**(6):456-465.
- [11] Yang J H, Chun B C, Chung Y-C, et al. Comparison of Thermal/mechanical Properties and Shape Memory Effect of Polyurethane Block-copolymers with Planar or Bent Shape of Hard Segment[J]. *Polymer*, 2003, **44**(11):3251-3258.
- [12] WANG Chunyan, ZHU Chuanfang, WAN Ting, et al. Synthesis and Properties of a Waterborne Aliphatic Polyurethane Modified by Epoxy Resin[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2006, **23**(4):441-443(in Chinese).
王春艳, 朱传方, 万婷, 等. 环氧改性脂肪族水性聚氨酯的合成与性能[J]. 应用化学, 2006, **23**(4):441-443.
- [13] Wen T-C, Luo S-S, Yang C-H. Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes Derived from Various Diisocyanate-based Waterborne Polyurethanes[J]. *Polymer*, 2000, **41**(18):6755-6764.
- [14] Wen T-C, Wu M-S, Yang C-H. Spectroscopic Investigations of Poly(oxypropylene) glycol-Based Waterborne Polyurethane Doped with Lithium Perchlorate[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(8):2712-2720.
- [15] Wen T-C, Wang Y-J, Cheng T-T, et al. The Effect of DMPA Units on Ionic Conductivity of PEG-DMPA-IPDI Waterborne Polyurethane as Single-ion Electrolytes[J]. *Polymer*, 1999, **40**(14):3979-3988.
- [16] Yen F-S, Hong J-L. Hydrogen-Bond Interactions Between Ester and Urethane Linkages in Small Model Compounds and Polyurethanes[J]. *Macromolecules*, 1997, **30**(25):7927-7938.
- [17] Asif A, Hu L H, Shi W F. Synthesis, Rheological, and Thermal Properties of Waterborne Hyperbranched Polyurethane Acrylate Dispersions for UV Curable Coatings[J]. *Colloid Polym Sci*, 2009, **287**(9):1041-1049.

- [18] Cakic S M, Stamenkovic J V, Djordjevic D M, *et al.* Synthesis and Degradation Profile of Cast Films of PPG-DMPA-IPDI Aqueous Polyurethane Dispersions Based on Selective Catalysts[J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, **94**(11):2015-2022.
- [19] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes[J]. *Prog Polym Sci*, 2009, **34**(10):1068-1133.
- [20] Lee M H, Choi H Y, Jeong K Y, *et al.* High Performance UV Cured Polyurethane Dispersion[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, **92**(9):1677-1681.
- [21] Chattopadhyay D K, Mishra A K, Sreedhar B, *et al.* Thermal and Viscoelastic Properties of Polyurethane-imide/Clay Hybrid Catings[J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(8):1837-1849.
- [22] Lu Y S, Larock R C. Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties[J]. *Biomacromolecules*, 2008, **9**(11):3332-3340.

Effect of the Content of Hard Segment on the Hydrogen Bonding Interactions and Properties of Waterborne Polyurethanes

XU Hengzhi, WANG Huan, BAO Junjie, HUANG Yiping, XU Gewen*

(Anhui University, Anhui Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei 230039)

Abstract A series of waterborne polyurethanes (WPU) were prepared from isophorone diisocyanate (IPDI) and dimethylolpropionic acid (DMPA), which acted as the hard segment. Effects of the hard segment content on the emulsion stability, thermostability and mechanical properties of WPU had been studied. When the mass fraction of the hard segment was below 26%, the emulsion stability was poor. With the increase of hard segment content, the tensile strength of the resultant film prepared from WPU increased quickly, and the breaking elongation decreased slightly; FTIR spectra showed that the intensity of free N—H stretching vibration peaks dropped, while the intensity of hydrogen bonded N—H stretching vibration peaks increased. At the same time, the peak shape of C=O stretching vibration changed obviously and shifted to lower wave numbers. It is shown that the hydrogen bonds disaggregated evidently and the intensity of endothermic peak strengthened from 50 °C to 125 °C according to DSC analysis, suggesting that the hydrogen bonding strengthened gradually as the hard segment content increased. The TG curves indicated that the thermal decomposition of WPU was mainly a step-by-step decomposition of the hard and soft segments. The decomposition temperature of the hard segment and the thermostability of WPU decreased with the increase of hard segment content.

Keywords waterborne polyurethane, hard segment, hydrogen-bonding action, thermal properties