

新型无孔透湿 TPU 薄膜的制备及其服用性能研究

汪 胜¹ 孙 俭¹ 刘德尧² 李敏超²

(1.上海大学环境与化学工程学院,上海 200444;

2.石狮华用新材料科技有限公司研发部,石狮 362712)

摘 要 采用熔融共混和吹塑成型工艺制备了无孔型热塑性聚氨酯弹性体(TPU)薄膜。以膜厚度、温度和相对湿度为变量对 TPU 薄膜的透湿和透气性能进行测试分析,并对其表面形貌、成分含量、热稳定性进行了表征。实验结果表明:TPU 薄膜的透湿量随着膜厚度的增加而减小,薄膜透湿量随着湿度的升高而显著增加;按 ASTM E96 BW—2000 标准测试,厚度为 0.012mm 的 TPU 薄膜透湿量达 7093g/(m²·d)。利用扫描电子显微镜观察到 TPU 薄膜表面相对平整,未发现微孔结构。气体渗透率测试分析表明,CH₄ 和 N₂ 基本无法透过 TPU 薄膜,因此 TPU 薄膜可以有效地阻隔细菌与病毒入侵。傅里叶变换红外光谱表征结果显示,1000~1300cm⁻¹ 处出现 Si—O 伸缩振动吸收峰,证明纳米 SiO₂ 成功掺杂到 TPU 中。

关键词 熔融共混,透湿性,无孔,透气性

Preparation and wearability of non-porous moisture permeable TPU film

Wang Sheng¹ Sun Jian¹ Liu Deyao² Li Minchao²

(1.Institute of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444;

2.R&D Department, Shishi Huayong New Materials Technology Co., Ltd., Shishi 362712)

Abstract A series of TPU films were prepared with SiO₂ by the melt blending technique via blow molding. The moisture and air permeability of film were analyzed by various thicknesses, temperatures and relative humidity. The surface morphology, composition and thermal stability were also characterized. The results showed that the moisture permeability decreased with the increasing of film thickness. The highest value of moisture permeability was measured as 7093g/(m²·d) when the film thickness of 0.012mm by ASTM E96 BW-2000 standard method. The moisture permeability increased with the increasing of temperature and humidity. SEM images of films illustrated that the surface was non-porous structure. Furthermore, the results of permeability test indicated that the films were impermeable with CH₄ and N₂, and could form a biological defence against bacteria and viruses. The results of FT-IR infrared spectroscopy showed that an apparent Si—O stretching vibration absorption at 1000 ~ 1300cm⁻¹ peak, which indicated the nanostructural SiO₂ was doped in TPU.

Key words melt blending, moisture permeability, non-porous structure, air permeability

防水透湿层压织物是指应用层压生产工艺将织物与具有防水透湿功能的薄膜进行复合,进而使复合织物具有防水透湿效果^[1]。目前,市场上主要有聚四氟乙烯(PTFE)和热塑性聚氨酯弹性体(TPU)薄膜贴合的防水透湿织物。PTFE 薄膜贴合的防水透湿织物不仅价格昂贵,而且薄膜是微孔的,孔径大于细菌和病毒的分子直径,不能阻挡细菌与病毒的入侵^[2]。虽然 TPU 薄膜贴合的防水透湿织物产品具有良好的防水性能,但其透湿性能差,运动过程中人体产生的汗液无法排出,使人感到闷热、潮湿粘身^[3]。另外,如果冷风吹进带孔型织物,会随即排出

靠近人体皮肤表面的热空气,导致热量流失、体温下降。本研究以多含亲水性基团的聚醚 TPU 为原料,纳米 SiO₂ 为添加剂,采用熔融共混^[4-5]和吹塑成型工艺制备出无孔、厚度均匀的 TPU 薄膜,研究了 TPU 薄膜贴合的防水透湿织物的服用性能,旨在提高材料透湿性能和服装保暖性能,有效地阻挡人体辐射热的扩散。

1 实验部分

1.1 原料

聚醚型 TPU, 牌号 GT-11, 硬度 83A, 密度

1.20g/cm³,江苏弘悦科技有限公司;纳米级 SiO₂ (粒径 20nm、纯度≥99.5%),购自南京天行新材料有限公司;涤纶面料(100%涤纶),纱支 75D×75D,幅宽 158cm,5 级防水,购自石狮宜纺科技有限公司;湿固化聚氨酯热熔胶(PUR),牌号 5404D,购自富乐(中国)胶粘剂有限公司;用 3 种厚度(0.015mm)及克重(17.9g/m²)相同的高透湿 TPU 薄膜作为参照产品,参照产品分别由东莞雄林新材料科技股份有限公司、中国台湾鼎基化学工业股份有限公司、嘉兴翎创高分子材料有限公司提供。

1.2 TPU 薄膜及防水透湿织物的制备

将 TPU 粒子放入吹膜机组(M1700 型,广东金明精机股份有限公司)的烘箱干燥,于 85℃干燥 4h。将 TPU 与 SiO₂ 按质量比 100:12 进行熔融共混,然后吹制成幅宽 154cm,厚度分别为 0.012mm、0.015mm、0.02mm、0.025mm 和 0.03mm 的薄膜。吹膜机组机头三段温度分别设定为 165℃、170℃、165℃。

将涤纶面料、TPU 薄膜(厚度 0.015mm)以及 PUR 通过贴合机(TH-PUR1800 型,无锡市先河自动化设备有限公司)进行贴合,贴合机组中膜温机温度控制在 95℃,加湿器湿度设定为 90%,车速 15m/min。

1.3 TPU 薄膜性能测试

使用织物透湿仪(YG601H 型,宁波纺织仪器有限公司),按 ASTM E96 BW—2000 测试 TPU 薄膜和复合面料的透湿量;使用全自动缩水率试验机(YG089N 型,南通宏达实验仪器有限公司),按 GB/T 8629—2001 对复合后的面料进行洗涤;将 TPU 薄膜表面喷金处理后,采用扫描电子显微镜(SEM,Zeiss SUPRA 55 SAPPHERE 型,德国蔡司公司)进行观察并拍摄,加速电压为 2kV;使用织物静水压测试仪(YG825 型,南通宏达实验仪器有限公司),按 GB/T 4744—2013 测试复合面料耐静水压;使用透气量测试仪(YG461E-I 型,温州百恩仪器有限公司),按 GB/T 5453—1997 对 TPU 薄膜和复合面料进行透气测试;使用压差法气体渗透仪(GPT-301 型,中国济南赛成电子科技有限公司),按 GB/T 1038—2000 对 TPU 薄膜进行气体渗透测试;采用热重分析仪(TG,STA 449 F3 型,德国蔡司公司)测定 TPU 薄膜的热稳定性,并用质谱仪(MS,QMS403D 型,德国蔡司公司)分析其分解产物,在空气气氛、气体流速 20mL/min、升温速率 10℃/min、温度 40~1000℃条件下进行测试;采用

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Thermo NICO-LET 6700 型,美国赛默飞世尔公司)用反射组件漫反射方法测试 TPU 薄膜表面形貌,测定范围 400~4000cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 TPU 薄膜的透湿性

亲水性无孔薄膜水蒸汽透湿量由 Fick 第一扩散定律和 Henry 定律确定,方程表达式为:

$$WVT = \frac{DS\Delta P}{L} \quad (1)$$

式中,WVT 为透湿量,g/(m²·d);D 为扩散常数;S 为溶解度参数;ΔP 为薄膜两侧压差,kPa;L 为薄膜厚度,cm。

TPU 薄膜的透湿性主要取决于影响材料扩散常数的玻璃化转变温度、影响溶解度参数的亲水性基团以及薄膜的厚度^[6-7]。图 1 为温度 23℃、相对湿度 50%条件下,TPU 薄膜透湿量随薄膜厚度变化的情况。从图可以看出,TPU 薄膜透湿量随着膜厚度的增加而下降。这主要是因为环境中温度差和相对湿度不变,TPU 薄膜的透湿量主要靠亲水性基团运输水蒸汽分子。随着输送距离的增大,单位时间内的透湿量减少。另外由图可见,膜厚度从 0.012mm 增加到 0.03mm,TPU 透湿量仅下降了 6%,因此对于含有大量亲水性基团的 TPU 薄膜而言,膜厚度的增加对其透湿量的影响不是很大。

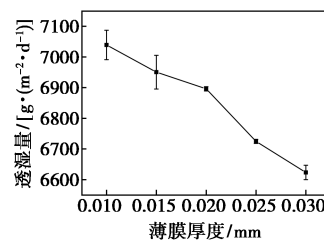


图1 厚度不同的 TPU 薄膜透湿量

图 2 为 TPU 薄膜厚度 0.012mm、相对湿度 50%条件下,TPU 薄膜透湿量随温度变化的情况。由图可知,随着温度的升高,TPU 薄膜透湿量呈持续上升趋势。这是由于随着温度的升高,软链段中极性基团活动频繁,加强了极性基团与水蒸汽分子之间的氢键作用,提高了扩散常数和溶解度参数,使软链段中极性基团单位时间内运输的水蒸汽分子的量增加,从而导致 TPU 薄膜透湿量随温度的上升而增加。另外,从图中观察到 TPU 薄膜在 30~40℃时,透湿量增加的幅度较大。可能是由于温度的升高导致 TPU 薄膜结构发生了微相分离变化,

热分子运动加剧,加快了水蒸汽分子扩散。

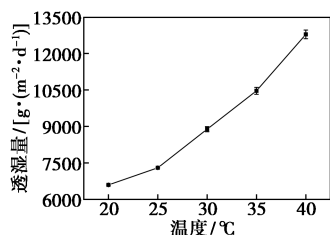


图 2 不同温度条件下 TPU 薄膜的透湿量

图 3 为薄膜厚度 0.012mm、温度 30℃ 条件下, TPU 薄膜透湿量随相对湿度差变化的情况。从图可以看出: TPU 薄膜透湿量随相对湿度差的增加呈上升趋势;相对湿度差在 60%~80% 时,透湿量明显提高。原因可能是大量水蒸汽扩散进入薄膜中,相当于在薄膜中加入了一定量的增塑剂,不仅会使 TPU 薄膜自由体积增加,也使薄膜中亲水性基团重排运动易于进行,使得水蒸汽扩散通过 TPU 薄膜瞬时缝隙的机会增多,进而导致水蒸汽渗透系数增大。

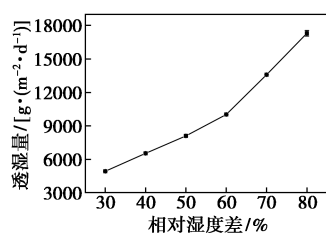


图 3 相对湿度差不同条件下 TPU 薄膜的透湿量

图 4 为自制 TPU 薄膜样品与市售 TPU 薄膜产品透湿性、透气性和耐静水压性能对比。从图可以看出,在薄膜厚度相同的条件下,自制 TPU 薄膜透湿量比中国台湾鼎基公司生产的 TPU 薄膜高

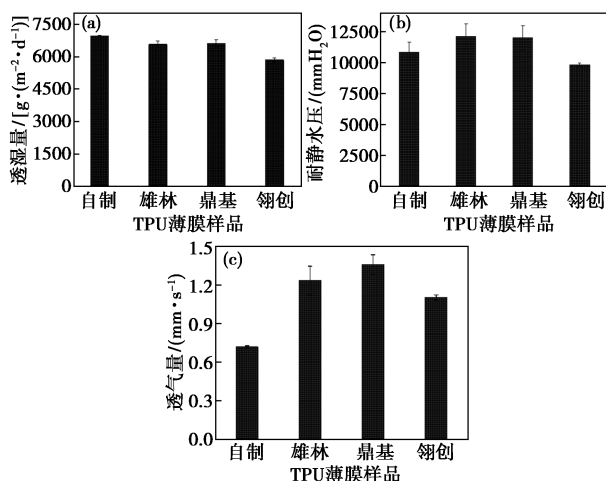


图 4 TPU 薄膜样品性能对比

[(a)透湿量;(b)耐静水压;(c)透气量]

5%,耐静水压值比东莞雄林公司生产的 TPU 薄膜和中国台湾鼎基公司生产的 TPU 薄膜略低。原因可能是制备的 TPU 薄膜含有的亲水性基团较多。综合分析表明,制备的 TPU 薄膜在透湿和透气性能方面优于市售 TPU 薄膜产品。

2.2 洗涤对防水透湿层压复合织物性能的影响

洗涤对防水透湿层压复合织物性能(透湿量、耐静水压、透气量随洗涤次数的变化)的影响见图 5。按 GB/T 8629—2001《纺织品试验用家庭洗涤和干燥程序》规定(5A 程序:标准洗涤剂 20g,水温 40℃,一次洗涤时间约为 50min,洗涤次数为 3 次,然后于 60℃烘干 1h)进行测试,考虑到防水透湿织物的特殊性,增加了对比实验,即在悬挂晾干的情况下考察防水透湿织物性能的变化,并测试了多次洗涤对防水透湿织物性能的影响。由图 5 可知:防水透湿织物经过 15 次水洗,常温晾干和 60℃烘干后其透湿量由 5416g/(m²·d)分别增加到 5675g/(m²·d)(增加 4.8%)和 5768g/(m²·d)(增加 6.5%);相同条件下防水透湿织物耐静水压由 13666mmH₂O 分别降低到 11438mmH₂O(降低 16%)和 11038mmH₂O(降低 19%);相同条件下防水透湿织物透气量由 0.332mm/s 分别增加到 0.685mm/s 和 0.688mm/s。

洗涤实验结果表明,制备的防水透湿织物耐水洗性能良好,满足多次洗涤要求。主要原因是 TPU 薄膜为无孔型,使得盐、表面活性剂等无法进入,但由于防水透湿织物中间层的 PUR 经多次洗涤,可能会部分水解,导致其耐静水压性能下降,同时也会使透湿和透气量略增加。实验结果表明,TPU 薄膜贴合的防水透湿织物,洗涤之后的干燥方式无论选

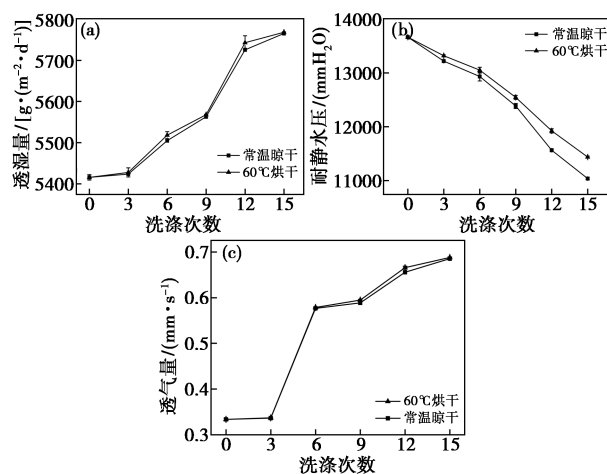


图 5 洗涤对防水透湿织物性能的影响

[(a)对透湿量的影响;(b)对耐静水压的影响;

(c)对透气量的影响]

取悬挂晾干还是 60℃ 烘干,对防水透湿织物性能的影响差别较小。所以,由该防水透湿织物制成的服装,无论是悬挂晾干还是烘干对服装的服用性能影响不大。

2.3 SEM 分析

图 6 为厚度 0.012mm 的 TPU 薄膜 SEM 图。由图 6(a)可知,制备的 TPU 薄膜表面相对平整。从图观察到 TPU 薄膜表面有明暗不同的区段,由此可以推断 TPU 薄膜呈微相分离结构,该结构主要由硬链段和软链段组成,亮色区域为硬段聚集微区,软段游离在硬段周围^[8]。TPU 表面出现的少量晶点,是由于纳米 SiO₂ 没有完全分散在 TPU 中。放大到 30000 倍[见图 6(b)]时,TPU 薄膜外貌仍旧平整,没有微孔结构。

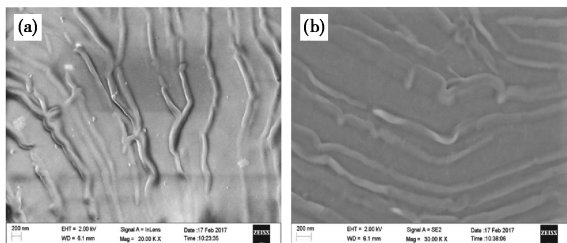


图 6 厚度 0.012mm 的 TPU 薄膜 SEM 图
[(a)×20000;(b)×30000]

2.4 TPU 薄膜渗透性分析

表 1 为厚度 0.012mm 的 TPU 薄膜渗透率测试结果。从表可以看出,甲烷(CH₄)和 N₂ 基本无法透过 TPU 薄膜。CH₄ 分子直径为 0.38nm, N₂ 分子直径为 0.364nm, 2 种气体分子直径都小于病毒(20~200nm)和细菌(1~10μm)直径,因此 TPU 薄膜可以有效阻隔细菌和病毒。此外,在测试中 CO₂ 可以透过 TPU 薄膜,表明了极性膜的特点,同

表 1 TPU 薄膜的气体渗透率

自制 TPU 薄膜	第 1 次 测试	第 2 次 测试	第 3 次 测试	平均值
N ₂ 渗透率/[mol· (m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)]	—	—	—	—
CH ₄ 渗透率/[mol· (m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)]	—	—	—	—
H ₂ 渗透率/[mol· (m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)]	3.79× 10 ⁻⁸	3.68× 10 ⁻⁸	3.68× 10 ⁻⁸	3.72× 10 ⁻⁸
CO ₂ 渗透率/[mol· (m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)]	2.585× 10 ⁻⁷	2.548× 10 ⁻⁷	2.548× 10 ⁻⁷	2.560× 10 ⁻⁷
CO ₂ /H ₂ 分离系数	6.811	6.928	6.928	6.889

注:—表明无气体渗透。

时也证实 TPU 薄膜达到无孔级别,用其制备的薄膜织物在医疗防护上有潜在的应用前景。

图 7 为 TPU 薄膜透气量随薄膜厚度变化的情况。由图可以看出,TPU 薄膜透气量随着厚度的增加而逐渐减小。由于制备的 TPU 薄膜无孔,所以其透气量很小,厚度为 0.012mm 时,透气量为 0.757mm/s,达到了市售服装低透气量要求。由此可见,用 TPU 薄膜贴合的防水透湿服装完全可以防止寒风侵入。

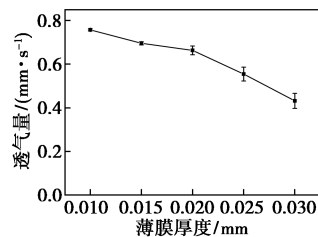


图 7 厚度不同的 TPU 薄膜透气量

2.5 TPU 薄膜的 TG 和 MS 分析

图 8 为厚度 0.012mm 的 TPU 薄膜的 TG 和 MS 曲线图。由图可以看出,TPU 薄膜在 600℃ 左右基本上已彻底分解,失重接近 100%。TPU 薄膜在 250~350℃、380~420℃ 和 520~580℃ 区域出现 3 个失重峰,MS 结果显示 3 个失重峰同时归结于燃烧产生的 H₂O、CO₂ 和 NO₂。可能材料中硫含量比较少,MS 未检测到 SO₂。由此可知,TPU 薄膜中主要含有 C、H、N 三种可燃元素。综合分析可知,制备的 TPU 薄膜几乎不含杂质,而且最高使用温度为 100℃。

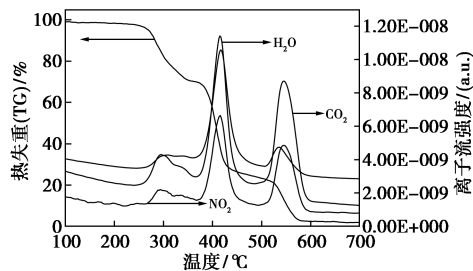


图 8 TPU 薄膜的 TG 和 MS 曲线图

2.6 FT-IR 分析

图 9 为厚度 0.012mm 的 TPU 薄膜 FT-IR 谱图。由图可以看出,3000~3500cm⁻¹ 处因 N—H 基伸缩振动而出现 3 个吸收峰,其中 3320cm⁻¹ 处出现 1 个强吸收峰,这是由于 N—H 基与硬段中的 C=O 基以及软段中的—O—基形成氢键造成的,而 3120, 3190cm⁻¹ 处的 2 个肩峰则是由—N—H—CO—结构中形成氢键的 N—H 基顺反异构造成的;2800~

3000 cm^{-1} 区域的 C—H 基伸缩振动共出现 3 处吸收峰;1700 cm^{-1} 处的 C=O 双键伸缩振动吸收峰明显分裂为 2 个吸收峰;1100 cm^{-1} 处的醚氧键—O—伸缩振动吸收峰最强,这些特征吸收峰都和纯聚醚 TPU 的吸收峰一致^[9-10];1000~1300 cm^{-1} 处由于 Si—O 伸缩振动出现吸收峰,从而证实纳米 SiO_2 掺杂到 TPU 中^[11-12]。

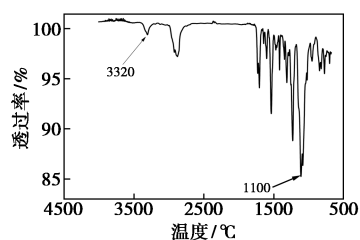


图 9 厚度 0.012mm 的 TPU 薄膜 FT-IR 谱图

3 结论

(1)采用熔融共混和吹塑成型工艺制备出 TPU 薄膜,TPU 薄膜透湿量随着薄膜厚度的增加而逐渐减小,随着环境温湿度的升高而显著增加。用 TPU 薄膜贴合制备的防水透湿织物耐水洗性能良好,完全满足市场上用作户外防水透湿面料的要求。

(2)SEM 分析结果表明,TPU 薄膜表面平整、无微孔结构;气体渗透率测试结果表明细菌和病毒无法穿透 TPU 薄膜。

(3)TG-MS 测试结果表明,TPU 薄膜材料在 600℃左右才能够完全分解,分解的产物为 H_2O 、 CO_2 和 NO_2 ,不含其他杂质。

(4)综合分析表明,制备的新型 TPU 薄膜为无孔、高透湿薄膜,在户外服饰尤其在医疗防护服装领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 张龙威.疏水性聚氨酯纤维膜的防水透湿及耐洗性研究[D].上海:东华大学,2015:7.
- [2] 路林凤.改性 PTFE 膜及其层压织物的研制[D].无锡:江南大学,2016:1-5.
- [3] Das D A,Chaudhuri M M,Ghosh S.Development of moisture vapour permeable waterproof cotton fabric by coating with blend of natural rubber latex and polyvinyl alcohol[J].The Textile Institute,2017,108(8):1285-1290.
- [4] 蒋伟.无机纳米粒子改性聚氨酯弹性体[D].天津:天津大学,2011:1-11.
- [5] Zhang Min, Sheng Junlu, Xia Yin, et al. Polyvinyl butyral modified polyvinylidene fluoride breathable waterproof nanofibrous membranes with enhanced mechanical performance[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2017, 302(16):1-9.
- [6] 邢利兵,李显波,张连坤,等.高分子功能膜 TPU 与 PTFE 服用性能研究[J].青岛大学学报,2016,31(3):123-126.
- [7] Brewer S A.Recent advances in breathable barrier membranes for individual protective equipment[J].Recent Patents on Materials Science,2011,4(1):1-14.
- [8] 高立俊.单组份湿固化聚氨酯胶黏剂的合成、改性及性能研究[D].广州:广东工业大学,2013:1-12.
- [9] 王新峰.防水透湿型热塑性聚氨酯共混改性及其清洁层压复合薄膜的制备与性能的研究[D].北京:北京化工大学,2005:25-30.
- [10] 刘若望,代道胜,袁继新,等.聚酯/聚醚混合型薄膜透湿性研究[J].中国皮革,2009,13(38):12-15.
- [11] 刘益军.聚氨酯树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011:29-51.
- [12] 王燕敏,朱海霞,李玖明,等.PTFE 平板微孔膜的超疏水改性研究[J].功能材料,2015,6(46):71-75.

收稿日期:2017-09-20

修稿日期:2018-09-30

(上接第 219 页)

材料”评价,正是在引导企业通过源头管控,重视绿色制造,提升我国汽车产品竞争水平。

参考文献

- [1] 刘诗敏,高良敏.环境中多环芳烃的污染现状以及来源简析[J].广东化工,2017,44(3):79-88.
- [2] 高剑琴,董,栋.多环芳烃含量限制法规及测试方法比较[J].橡胶科技,2015(7):43-51.
- [3] ISO 21461—2012,Rubber-determination of the aromaticity of oil in vulcanized rubber compounds[S].英国:英国标准学会,2012.
- [4] 王佳慧.纺织品中 16 种多环芳烃及 16 种含氯苯酚类物质的检测方法研究[D].长春:吉林大学,2016.

- [5] 牛增元,罗忻,叶曦雯,等.高效液相色谱-质谱法测定电子电气产品塑料部件中偶氮染料释放的致癌芳香胺[J].色谱,2014,32(1):34-39.
- [6] 张薇.纺织品禁用偶氮染料检测方法国标与欧标的比较及检测方法的优化[D].上海:东华大学,2014.
- [7] 美国限制邻苯二甲酸盐的儿童产品的生产、销售和进口[J].玩具世界,2014,341(5):54.
- [8] 成业菊.纺织及鞋类产品中邻苯二甲酸盐的法规要求[J].中国纤检,2013,396(24):44-45.
- [9] 晓田.欧盟邻苯二甲酸盐新规明年实施[J].中外玩具制造,2006,33(9):34.
- [10] 姚强,庞永艳.国内外有关阻燃剂的法律法规及阻燃剂的发展方向[J].塑料助剂,2014,103(4):1-10.
- [11] 宋先志,雷双双,杨昕,等.汽车材料中石棉定性检测方法的探究[J].汽车工艺与材料,2015,313(1):50-54.

收稿日期:2017-09-30