

水性聚氨酯/甲阶酚醛水分散液 微观形态及杂化膜的性能*

胡治国 袁莽龙 王得宁**

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 以自乳化型聚氨酯和甲阶酚醛制备了聚氨酯/酚醛复合水分散液. pH 值与酚醛溶解度的关系表明甲阶酚醛的溶解是酚羟基电离的结果. 聚氨酯/甲阶酚醛水分散液粒子的形态有核壳结构、不完善的核壳结构及纯聚氨酯颗粒三种, 后者粒径最小. 随着酚醛用量的增大, 粒子平均粒径增大. 酚醛含量增加使体系热稳定性、机械稳定性、冻融稳定性及临界聚沉值下降, pH 值稳定范围变窄. 分散液稳定性和电性能考察证明, 本复合分散液的稳定性主要由分散液的电性能所决定, 属真溶液, 但在一定程度上也具有大分子溶液的特性. 复合液涂膜的性能较纯聚氨酯有所改善, 尤其在添加了硅溶胶之后.

关键词 水性聚氨酯, 酚醛树脂, 水性涂料, 杂化材料

用聚氨酯和酚醛复合制成水性涂料, 可以改善聚氨酯水性涂料的耐高温性、耐溶剂性、耐化学药品性及机械强度等, 而且可以降低聚氨酯涂料的成本, 适用于金属漆. 此研究在日本比较活跃^[1~3]. 关于水性聚氨酯/酚醛复合涂料的乳液形貌, 酚醛对粒径以及乳液的稳定性等基础研究, 有待深入. 本文用与文献[1~3]不同的方法, 通过共混得到水性聚氨酯(PU)/甲阶酚醛水性涂料, 用电镜、光散射仪考察了酚醛对乳液的形貌、粒径、粒径分布, 以及稳定性影响, 并测定了其添加硅溶胶后的成膜性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚己二酸辛戊二醇酯(羟值 97.8mgKOH/g, 分子量 1140), 实验室合成; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业品, 德国 HUELS 公司生产; 二羟甲基丙酸(DMPA), 工业品, 瑞士 PERSTOP 公司生产; 苯酚, 化学纯, 上海菲达有限公司生产; 甲醛, 化学纯, 上海菲达有限公司生产; 氢氧化钠, 分析纯, 上海菲达有限公司生产; 丙酮, 分析纯, 上海菲达有限公司生产. 其它原料均为化学纯.

1.2 聚氨酯/酚醛水分散液的制备

1.2.1 甲阶酚醛的制备 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气导管的 500 mL 四口烧瓶中加入 338.5 g 苯酚, 然后加入 258.2 g 甲醛(甲醛总量的 70%), 使体系升温到 40℃, 此时再加入浓度

为 40% 的氢氧化钠水溶液, 使体系的 pH 值为 9. 继续升温达 85℃, 反应 0.5 h. 然后加入余下的甲醛(苯酚与甲醛的总摩尔比为 1:1.2), 在 85℃ 下反应 2 h, 降温, 出料. 得到甲阶酚醛的水溶液. 将此水溶液用去离子水稀释至质量浓度 30%, 并用盐酸调节其 pH 值至 5, 使甲阶酚醛从水溶液中沉降出来. 然后将此沉降物脱水至固含量 98% 以上.

1.2.2 水性聚氨酯(PU)的制备 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气导管的 500 mL 四口烧瓶中, 加入聚酯二元醇 49.5 g, 110℃ 脱水 1 h. 然后加入 11.6 g DMPA 并降温至 80℃ 继续脱水 1 h. 再降温至 60℃, 加入 IPDI, 升温至 85℃, 反应 4~5 h, 分析预聚物的一NCO 含量, 当其与理论值(3.4%)接近时, 降温至 50℃ 以下, 加入丙酮溶剂至聚氨酯预聚物完全溶解后, 加入 1.64 g 乙二胺扩链, 最后用乙二醇封端.

1.2.3 聚氨酯/酚醛水分散液的制备 把聚氨酯的丙酮溶液和甲阶酚醛混合均匀, 然后加入中和剂三乙胺并把混合液分散到水中, 脱去丙酮, 得聚氨酯/甲阶酚醛的复合水分散液, 体系的 pH 值 8.5~9.

1.2.4 聚氨酯/酚醛/纳米 SiO₂ 水分散液的制备 将固含量 10% 的硅溶胶在搅拌的条件下加入到聚氨酯/酚醛水分散液中, 用量为后者的 10%.

* 2002-04-14 收稿, 2002-06-20 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50073005); ** 通讯联系人

1.3 酚醛在水中的 pH~溶解度曲线测定

降低碱性酚醛水溶液的 pH 值,会有酚醛沉降出来,在不同的 pH 值下测量上层清液(即酚醛在水中的饱和溶液)的固含量,可知各 pH 值下的酚醛溶解度。

1.4 聚氨酯/酚醛水分散体微观形态的考察

光散射仪测量分散液粒径是用英国 Malvern 公司生产的 Autosizer II c 型粒度测量仪。电镜观察粒子形态是将分散液稀释到质量浓度为 0.8%,滴到载膜铜网上,经四氧化钨蒸汽染色 0.5 h 后,用透射电镜 TEM(H-800 型分析电镜)分别观察染色样品和未染色样品。

1.5 聚氨酯/酚醛水分散体稳定性考察

1.5.1 临界聚沉浓度(C.C.C)测定 在 10 支小试管中加入一定量的水分散液样品,然后分别加入等体积的 KCl 或 FeCl₃ 水溶液,浓度分别为 1.0、0.9、0.8、…0.1 mol/L,充分摇动,待混合均匀后,静置 20 min,然后在无聚沉和刚出现聚沉的浓度范围内,再分隔测定 10 只试样,得到临界聚沉浓度。

1.5.2 分散液热稳定性测定 将 50 mL 的试样装入瓶中,在 60℃ 保持 40 h,观察有无沉淀或聚

结。

1.5.3 分散液冻融稳定性测定 将 50 mL 样品装入瓶中,放入冰柜(-20℃)冷冻 18 h,然后在室温下融化 6 h,反复操作 5 次,观察有无凝胶或絮凝出现。

1.5.4 分散液的机械稳定性测定 样品装入离心试管中,在高速离心机中以 4000 r/min 的转速旋转 20 min,观察是否出现沉淀或絮凝。

1.5.5 分散液 pH 值稳定性测定 用盐酸调节分散液 pH 值,静置 10 min,用 Powereach™ JS94F 型微电泳仪观察粒子状态。

1.5.6 ζ 电位测定 PHS 3C 型酸度计测量 pH 值,POWEEACH™ JS94F 型微电泳仪测量分散液的 ζ 电位。

2 结果与讨论

2.1 酚醛的 pH-溶解度曲线

表 1 是在 10℃ 加盐酸调节酚醛水溶液至不同 pH 值时得到的溶解度数据。图 1 是按表 1 中数据作出的曲线。

图 1 中, pH 值为 9.02 的点是加酸之前的固

Table 1 The solid content in the liquid of the upper layer of the phenolic dispersion at different pH values

	Before adjusting					After adjusting				
pH value	9.02	8.67	7.98	7.55	6.72	6.00	5.76	4.41	3.73	1.37
Solid content(%)	52.2	12.7	10.0	8.4	9.2	10.2	8.7	8.0	7.5	7.3

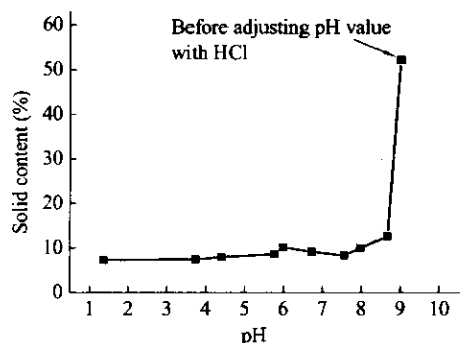
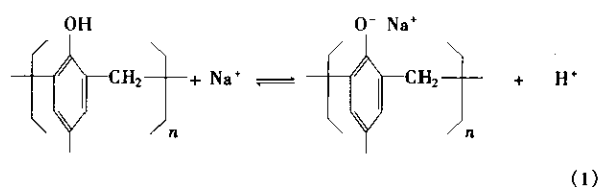


Fig. 1 The relationship between the solid content in the upper layer of the phenolic dispersion and the pH value

含量,为均一的酚醛水溶液。若向此体系上加酸后,则体系分为两层,上层是酚醛水溶液,下层是沉降的酚醛。

在碱催化条件下,随着酚醛缩合反应的进行,生成物的缩合度有一分布,缩合程度大者,憎水性苯环的相对量就越多,亲水—OH 基团相对越少,

其溶解性能也越差。



反应式(1)左边代表缩合程度较高,分子较大的酚醛。当溶液的 pH 值较高时,酚羟基上的 H 离子被 Na⁺ 所取代,在分子周围形成很强的电离层,从而使缩合度较大的分子亦能溶于水。加酸使 pH 值降低,这部分酚醛就会沉降出来。

缩合度低的酚醛亲水性的羟基相对较多,而溶于水。从图 1 可以看出, pH 值由 9.02 降到 8.67,上层水溶液中的固含量急剧减少,当 pH 值继续降低时,曲线变得平缓。这说明较小分子酚醛的溶解不靠酚羟基的电离,而是靠分子链上的羟基的亲水性,所以对 pH 的变化不敏感。

提取 pH 为 5 时此酚醛沉降物,用中性去离子

水浸泡,24 h 不溶;用 pH 值大于 9 的碱液浸泡,则很快溶解;用丙酮或乙醇浸泡,也可溶。以上溶解现象证明此酚醛沉降物确为甲阶酚醛。本文的聚氨酯/酚醛复合体系就是用这种甲阶酚醛配制的。

2.2 水分散体的微观形态考察

2.2.1 水性聚氨酯/甲阶酚醛水分散液的粒子形态 在分散液粒子中,含有两种组分,一种是甲阶酚醛,另一种是带亲水基团的聚氨酯。

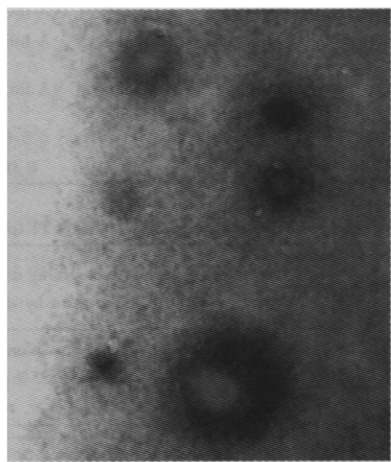


Fig. 2 The TEM photo of the waterborne PU/phenolic resin dispersion (× 50 k)

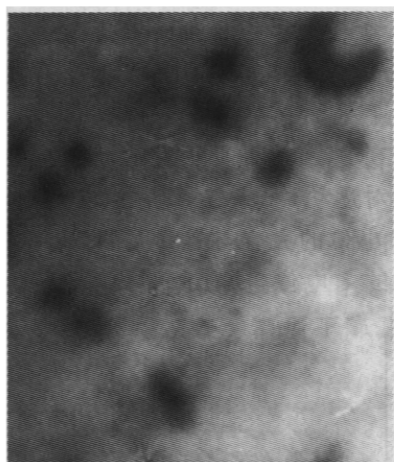


Fig. 3 The TEM photo of the waterborne PU/phenolic resin dispersion (× 30 k)

图 2 和图 3 是平均粒径为 106.6 nm 的复合分散液中粒子的染色电镜照片。其中黑色部分为聚氨酯。由图中可以看出,水分散液中存在两种形态的粒子。一种是以聚氨酯为壳、甲阶酚醛为核的接近球形的粒子,如图 2 的下部和图 3 的右上角。这种粒子的粒径较大。出现这种现象的原因是,非水溶性的甲阶酚醛进入到类似于大分子乳化剂的带—COOH 基团的聚氨酯水分散液中时,包覆在酚

醛的外部,亲水性聚氨酯对疏水性甲阶酚醛起外乳化作用。另一种形态的粒子是全部被染色的纯聚氨酯。因为在该复合液中,酚醛只占了 25%,75% 为聚氨酯,所以仍有自乳化聚氨酯独立形成稳定的粒子分散于水中,而且粒径较小。

如果仔细观察,图 3 右上角的核壳结构并不完善,此处的酚醛并未被完全包裹,这是因为这部分酚醛的缩合程度略低,有一定的亲水性。

2.2.2 酚醛的引入对复合水分散液粒径的影响

图 4~图 6 是水分散液的粒径测试结果。图 4 中标出了 3 种样品的数均粒径、粒径分布。由图 4 可以看出,未加酚醛的自乳化聚氨酯水分散体的粒径很小,平均为 10.9 nm,且粒径分布很窄。加入甲阶酚醛后,体系的平均粒径增大,当酚醛的重量分数为 20% 时,平均粒径为 18.7 nm(图 5);当酚醛的重量分数为 25% 时,乳液的平均粒径剧增到 106.6 nm(图 6),随着酚醛量的增加,粒径分布变宽。继续增加酚醛的量,乳液失去稳定性,有明显的大粒子沉淀。

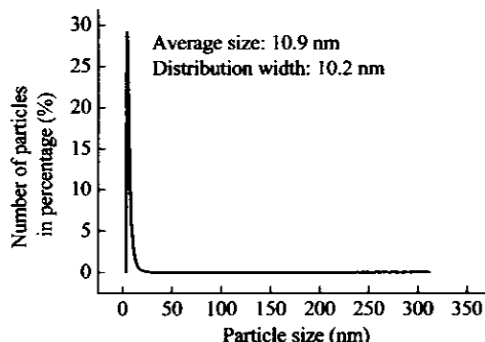


Fig. 4 The diameters of the granules in the water dispersion of pure PU

根据热力学定律^[5],聚合物分散到水中,在温度和压力不变的情况下,过程的自由焓变化为 $\Delta G = \sigma \cdot \Delta A$ 。 ΔG 为负值时,过程才能自发进行; σ 为聚合物和水之间的界面张力。 ΔA 为聚合物分散到水中后两相界面积的变化。分散过程的实现,意味着 $\Delta A > 0$,即 ΔA 为正值。 σ 亦为正值,所以 $\Delta G > 0$,分散过程不能自发进行,须借助外功。当所施加外功相同时(搅拌速度 τ/min),要使 ΔA 增大,即粒子分散度变细,界面张力必须低。对于亲水性好的聚合物,如纯水性聚氨酯, σ 小,相应的 ΔA 可以较大,粒径就小。在本文中,当酚醛这种亲水性差的相的含量增加而亲水性聚氨酯含量相对减少时,界面张力上升,导致分散粒子粒径

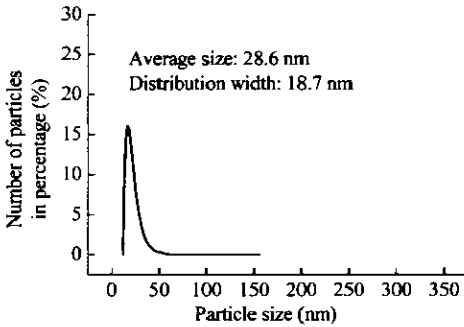


Fig. 5 The diameters of the granules in the water dispersion of the PU/phenolic resin containing 20% phenolic resin by weight

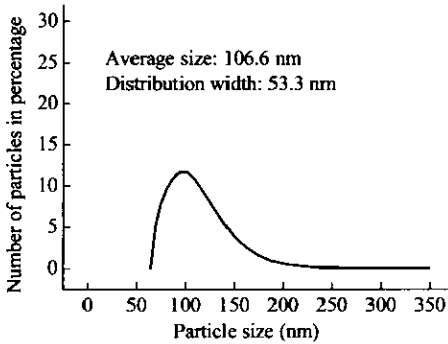


Fig. 6 The diameters of the granules in the water dispersion of PU/phenolic resin containing 25% phenolic resin by weight

变大.

2.3 分散体的稳定性和电性能考察

胶体是热力学不稳定的体系,粒子有自发聚结的趋势,聚结的最终结果是聚沉(Coagulation). 一些外来因素能加速聚沉的过程.

2.3.1 复合水分散液的稳定性 表 2 和表 3 分别是在 20℃测定的各种稳定性,以及在 20℃发生聚结时的 pH 值.从中可以看出,随着水分散体中酚醛含量的增加,稳定性能降低,临界聚沉值下降,pH 值稳定范围变窄.表 2 和表 3 的数据说明分散液的稳定性与溶胶粒子的碰撞机率有关,也与系统的电性质有关.比较 KCl 和 FeCl₃ 的临界聚沉值,可以看出反离子的价数越高,聚沉趋势越大,且一价金属电解质与三价金属电解质聚沉值的比例在 1:(1/3)⁶ 范围之内,符合 Schulze-Hardy 价数规则.因此,可以将该系统看作真溶胶.但是,从电解质 KCl 的临界聚沉值看,其数量级较高,这说明,该系统除了具有真溶胶的特性外,也在一定

程度上也具有大分子溶液的特点.

Table 2 The stability of the water dispersions of PU/phenolic resin(pH 8.7)

The water dispersions containing different proportions of phenolic resin by weight				
	Pure PU dispersion	Containing 20% phenolic resin	Containing 25% phenolic resin	
Heat stability	Stable	Stable	A little sediment	
Mechanical stability	Stable	Stable	A little sediment	
Freezing-melting stability	Stable	Stable	A little sediment	
C.C.C	KCl	1.75 mol/L	0.75 mol/L	0.62 mol/L
	FeCl ₃	0.005 mol/L	0.002 mol/L	0.001 mol/L

Table 3 The pH stability of the water dispersions of PU/phenolic resin

The water dispersions containing different proportions of phenolic resin by weight			
	Pure PU dispersion	Containing 20% phenolic resin	Containing 25% phenolic resin
The pH value when the coagulation occurred	4	5	5.5

2.3.2 聚氨酯水分散体与酚醛改性的聚氨酯水分散体的 ζ 电位 根据 Stern 理论的双电层模型^[5],从分散体系中的粒子表面到分散介质可以划分出 3 个平面:粒子表面、Stern 平面、滑移面.滑移面处在 Stern 平面外很近的地方.当粒子与分散介质相对运动时,将在滑移面上产生电位差,即 ζ 电位. ζ 电位的大小与滑移面两侧的电荷有关.不同样品的 ζ 电位与 pH 值的关系,见图 7.

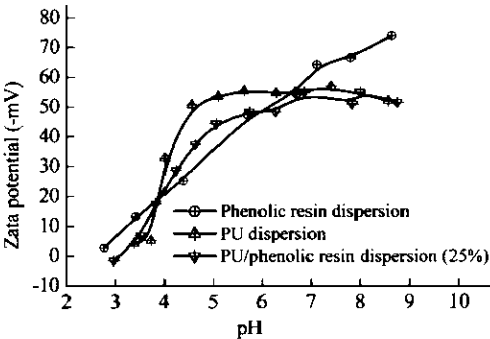


Fig. 7 The relationship between pH and ζ potential

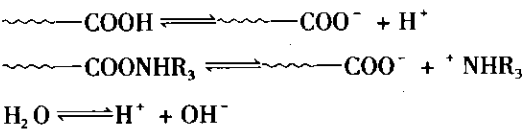
从图 7 可以看出,水性聚氨酯/酚醛复合水分散液的曲线趋势与纯聚氨酯相似,这说明许多酚醛为聚氨酯所包覆,所以两者显示了相似的 pH ~ ζ 电位关系.但由于纯聚氨酯粒子表层的一COOH 密度更大,所以其 ζ 电位值显得更高,稳定性也

高.此外,复合水分散液的等电点与纯聚氨酯接近,也说明了图7的结果与前文关于存在两类形貌的粒子的讨论相吻合.

从图7还可以看出,纯聚氨酯水分散体和聚氨酯/酚醛水分散体的 ζ 电位在一定的pH范围内变化不大,聚氨酯水分散体的这种现象尤其明显.对于复合水分散体,其 ζ 电位的pH值稳定性不如聚氨酯水分散体,在pH值为8.7到5.0之间, ζ 电位的下降趋势较纯聚氨酯略为明显.当pH值小于5时, ζ 电位才开始急剧下降.

出现 ζ 电位变化缓冲区的原因如下.对于聚氨酯水分散体,聚氨酯的大分子链上有较多 $-COOH$,加入三乙胺成盐后生成 $-COO^-$ 分布在粒子的表面上,成盐试剂三乙胺则生成反离子 H^+NR_3 ,且部分紧密吸附在粒子周围,其余的反离

子则松散地束缚于 $-COO^-$ 成为扩散层,于是 $-COO^-$ 与 H^+NR_3 在分散粒子的表面形成双电层^[6,7].粒子表面的各种离子存在如下平衡:



上述电离平衡构成了水合层的缓冲溶液,在一定的酸碱性范围内pH值的变化不会引起粒子表面电荷分布有很大的变化,使得聚氨酯水分散体的 ζ 电位pH值近9~4.8的广范围内变化不大.当pH值继续减小时,溶液的缓冲作用不足,此时随着pH值的降低,水分散液中的 H^+ 的浓度增加,抑制了大分子链中 $-COOH$ 的电离,使得粒子表面上 $-COO^-$ 减少,因此 ζ 电位降低较快.

Table 4 The properties of the hybrid coating films compared with the film of pure PU

Samples	PU/phenolic resin/ SiO ₂ hybrid membrane (phenolic resin 20%, SiO ₂ 10% by weight)	PU/phenolic resin membrane (phenolic resin 20% by weight)	Pure PU membrane
Hardness /GB1730-93B	0.721	0.648	0.529
Adhesion/GB1720-79	Class 1	Class 1	Class 4
Resistance to the collision/GB1732-93	50 cm	45 cm	30 cm
Endurance in the solvent (1:1 toluene and acetone by weight)/GB1734-93	Stable after 7 days	No changes but dissolved after 4 h, becoming soft after 7 days	
Heat stability/GB1735-79	No changes at 200℃ after 2 h	No changes at 180℃, shrank at 200℃ after 2 h	

对于加入了一定量甲阶酚醛的聚氨酯复合水分散体来说,前者进入聚氨酯相时,PU粒径增大,降低了粒子表面 $-COOH$ 的密度,则降低了粒子表面的水合层缓冲性能.图7表现出复合水分散体 ζ 电位对pH的缓冲能力有所下降,这与表3的结果亦相一致.

3 成膜性能

由表4可见,水性聚氨酯/酚醛复合分散液涂

膜后的诸项性能均较纯聚氨酯有所改善.有机无机杂化材料一直是近年来材料领域的研究热点^[8],使用SiO₂溶胶,为聚合物涂料的高性能化提供了一条崭新的途径^[8].将聚氨酯/酚醛水分散液再与SiO₂溶胶制成有机/无机杂化涂料,涂膜的性能又可进一步改进(表4).

致谢 本文的 ζ 电位测试部分得到了华东师范大学化学系的大力帮助,在此谨致谢意.

REFERENCES

1 Shibahara Naoki, Kawasaki Tetsuo. JP 08027356 A2, 1996-01-30

2 Kawasaki Tetsuo, Azuma Akyoshi, Nakamura Katsuyoshi. JP 07097504 A2, 1995-04-11

3 Hasegawa Takeshi. JP 2000007909 A2, 2000-01-11

4 Hu Ying(胡英), Lu Ruidong(吕瑞东), Liu Guojie(刘国杰), Chen Yaonan(陈耀南). Physical-Chemistry(物理化学). The First Volume(上册), The Third edition(第三版). Beijing(北京): Senior Education Press(高等教育出版社), 1996. 337

5 Wu Shusen(吴树森). Applied physical chemistry(应用物理化学). The First Volume(第一分册), Interfacial and Colloidal Chemistry(界面化学与胶体化学). Beijing(北京): Senior Education Press(高等教育出版社), 1993. 100~102; 118~122

6 Fu Xiancai(傅献彩), Shen Wenxia(沈文霞), Yao Tianyang(姚天杨). Physical Chemistry(物理化学). The Forth Edition(第四版). Beijing(北京): Senior Education Press(高等教育出版社), 1991. 987~102

- 7 Cao Yutong(曹玉同), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). Theory and Application of Polymer Emulsion(聚合物乳液合成原理性能及应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 468 ~ 484
- 8 Zhang Yonghua(章永化), Gong Kecheng(龚克成). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, 13(4): 14 ~ 18

MORPHOLOGY OF WATERBORNE POLYURETHANE/PHENOLIC RESIN DISPERSION AND THE PROPERTIES OF ITS HYBRID FILM WITH SiO_2

HU Zhiguo, YUAN Qiaolong, WANG Dening

(Department of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A waterborne polyurethane/A-stage phenolic resin dispersion was prepared. The relationship between pH value and the solubility of the phenolic resin in water indicated that the dissolution of A-stage phenolic resin resulted from the ionization of the phenolical hydroxyl groups in basic solution. There were three kinds of granules in the waterborne polyurethane/A-stage phenolic resin dispersion: core-shell, incomplete core-shell and pure polyurethane, depending on the condensation degree and the amount of phenolic resin. The average diameter of the particles in the dispersion and the distribution width of particle size became greater and wider, respectively, with increasing the proportion of phenolic resin, while the stability of the dispersion with regard to heat, mechanical effect and freezing-melting process and the C. C. C value decreased. It was proved that the stability of the dispersion was determined mainly by the electrical properties of the dispersion, therefore it should belong to real sol, but, to some extent, the dispersion also had some properties of macromolecular solutions. The properties of the coating film prepared by the polyurethane/phenolic resin dispersion were superior to those made of pure PU film, and could modified further by hybridization with SiO_2 -sol.

Key words Waterborne polyurethane, Phenolic resin, Waterborne coating, Hybrid material