

水性聚氨酯及其接枝共聚物分散液颗粒的形态研究*

任祥忠 刘剑洪** 张黔玲

(深圳大学师范学院化学及生物学系 深圳 518060)

摘 要 通过自乳化法合成了水性聚氨酯,并用甲基丙烯酸甲酯对其进行了接枝共聚.用动态光散射对其胶束粒径进行了测量,并用透射电镜对胶束的粒子形态进行了观察,研究表明,胶束粒子的粒径与聚氨酯结构中的二元醇组成有密切的关系,亲水性二元醇合成的聚氨酯胶束粒径比疏水性二元醇合成的要大;随聚丙二醇含量增多,接枝共聚反应更易进行,且接枝后的胶束粒径比接枝前增大,但随丙二醇含量增加,接枝共聚反应难以进行,且胶束粒径接枝前后变化不大,并有减小的趋势;随聚氨酯分子侧链的柔顺性增加,主链的刚性增强,胶束粒子易发生微相分离,形成壳-核结构.

关键词 水性聚氨酯,胶束,粒子形态,水分散液

水性聚氨酯分散液是以水作为分散介质,具有不燃、无毒、不污染环境、易加工等优点,已获得了广泛的应用,由于对环境保护的呼声越来越高,水性聚氨酯的研究和开发将愈来愈受到人们的重视.水性聚氨酯的合成方法有封端法、外乳化法、溶液法、固体自发分散法等^[1],但自乳化法^[2]是比较常用的一种方法,它是指在聚氨酯树脂结构中引入部分亲水性基团,如:—OH、—O—、—CONH—、—SO₃⁻—、—COOH、—NR₂·HX等,这些基团都能与水作用,形成氢键,或直接生成水合离子溶于水中,从而形成水溶液或水乳液.但与溶剂型聚氨酯相比,它的贮存稳定性和膜的耐水性等还存在一定的差距.为了提高其膜的耐水耐溶剂性能,可采用共聚、共混、接枝和形成互穿网络等方法进行结构性改^[3].而且,水性聚氨酯分散液胶束粒径和形态对它的成膜性能和物理机械性能等有很大的影响^[4],所以研究水性聚氨酯及其接枝共聚分散液胶束粒径和形态将对该类产品的研究和开发具有十分重要的意义.

1 实验部分

1.1 原料

顺丁烯二酸酐、乙二醇胺、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、1,2-丙二醇(PG)、三乙胺、甲基丙烯酸甲酯(MMA)均为分析纯,其中丙酮和DMF用3A分子筛干燥48 h后经蒸馏使用,MMA用5%的

NaOH溶液洗涤两次,以除去单体中的少量阻聚剂,然后用去离子水洗涤至中性后使用;甲苯二异氰酸酯(80/20)、聚乙二醇600(PEG,数均分子量为600)、聚丙二醇1000(PPG,数均分子量为1000)均为日本进口分装,3种药品都要经过减压蒸馏后使用.

1.2 扩链剂的合成

以顺丁烯二酸酐和二乙醇胺^[1]为原料,用丙酮和DMF作溶剂,按文献[5]中的方法合成含有C=C双键的不饱和型扩链剂.

1.3 水性聚氨酯分散液的合成

以甲苯二异氰酸酯(TDI)、二元醇和扩链剂(Ext)为原料,按一定的配方,参照文献[6]中的方法合成水性聚氨酯分散液.

准确称取一定量的TDI放入三口圆底烧瓶,再按不同的配方加入二元醇,搅拌,在(55±3)℃下反应1 h,得到以异氰酸酯基为端基的预聚体,向该预聚体中加入扩链剂后,再加入丙酮和DMF的混合溶剂(体积比为3:1)来调节体系粘度,在(55±3)℃下回流反应3 h.再将反应体系冷却至室温,在水浴冷却下向该体系中缓慢加入与扩链剂等物质的量的三乙胺进行中和,反应10 min后,在剧烈搅拌下加入一定量的去离子水,得到固含量为20%左右(质量分数,下同)的聚氨酯分散液(该分散液为黄色透明至乳白色).

* 2002-10-10 收稿,2003-01-06 修稿;国家自然科学基金(基金号29974018)和高等学校骨干教师资助计划(教技司[2000]65号)资助项目;

** 通讯联系人

1.4 水性聚氨酯的接枝共聚反应

取 100 mL 水性聚氨酯分散液放入三口圆底烧瓶,再加入 CuCl_2 溶液,使体系中的 Cu^{2+} 浓度为 25×10^{-6} ,搅拌,加热到 75°C ,在此温度下向体系中放入 10 mL MMA,反应 5 h,然后用水泵进行减压蒸馏,把未反应的 MMA 除去,再加入适量的去离子水来调整体系的粘度(该分散液为乳白色)。

1.5 胶束粒径测试

将合成的水性聚氨酯分散液稀释至固含量为 0.2%,在 Zetaplus Particle Sizing Software Ver 2.14 型光散射仪(Brookhaven 公司)上测试其胶束粒径。

1.6 透射电镜观察

将水性聚氨酯分散液稀释至固含量为 0.1%,用 300 目的铜网来捞取胶束粒子,把铜网在真空烘箱中于室温下干燥 48 h,再用 OsO_4 染色,在 Philips EM400 型透射电镜下观察胶束粒子的形态。

2 结果与讨论

2.1 亲水性和疏水性二元醇变化对聚氨酯及其接枝共聚分散液胶束粒径的影响

我们合成了 $\text{TDI}/(\text{PPG} + \text{PEG})/\text{Ext}$ (物质的量的比为 1/0.3/0.7)的水性聚氨酯,并研究了 PPG 在混合大分子二元醇 PPG + PEG 中摩尔分数的变化对水性聚氨酯胶束粒径的影响(图 1 中的曲线 a)以及对聚氨酯接枝共聚分散液胶束粒径的影响(图 1 中的曲线 b)。

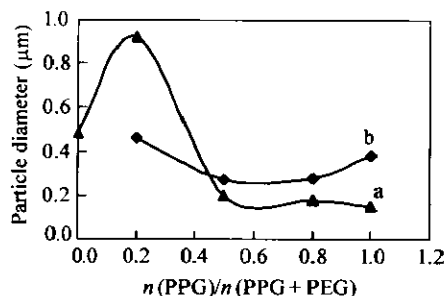


Fig. 1 Effect of $n(\text{PPG})/n(\text{PPG} + \text{PEG})$ ratio on the diameter of WPU (a) and its copolymer (b)

从曲线 a 中可以看出,当 PPG 的摩尔分数超过 0.2 后,水性聚氨酯胶束的粒径逐渐变小,主要是因为 PPG 是一种疏水性聚醚二醇,分子链非常柔顺,随着其含量的增加,疏水链段簇集成疏水微区的动力增大,胶束粒子有收缩的趋势^[7]。当 PPG

含量减少时,亲水性链段 PEG 占主导地位,其水溶性增强,分子链有舒展的趋势,直至完全溶剂化,因而胶束粒径会减小,直到转为光散射仪很难测定的溶液状态。从曲线 b 可以看出,用 MMA 接枝共聚后的聚氨酯分散液胶束的粒径比接枝共聚前的粒径普遍增大,且随着 PPG 摩尔分数的增加,接枝共聚前后的聚氨酯胶束粒径的差距增大。主要是因为 MMA 的接枝共聚反应是在 Cu^{2+} 存在下的无引发剂引发体系中进行的,在该体系中,聚氨酯主链上的两个氨基甲酸酯基上的羰基、MMA 上的羰基和水分子中的氧与 Cu^{2+} 生成配合物,水分子中的氢原子发生链转移,使 MMA 生成自由基,从而引发自由基聚合,该聚合反应主要是在疏水微区中进行^[8]。当 PPG 含量增多时,其疏水微区增大,进入该微区参与共聚反应的 MMA 增多,接枝到聚氨酯分子主链上的 MMA 增多,使胶束粒径增大。当水性聚氨酯主链上的二元醇全部为 PEG 时,再用 MMA 来进行接枝共聚时,在反应过程中会有大量的白色固体颗粒析出,这是因为胶束中无疏水微区, MMA 以自聚为主所致,正与 Imoto 等的理论^[9]相符。

2.2 小分子二元醇和疏水性大分子二元醇变化对水性聚氨酯及其接枝共聚分散液胶束粒径的影响

我们合成了 $\text{TDI}/(\text{PG} + \text{PPG})/\text{Ext}$ (物质的量的比为 1/0.3/0.7)的聚氨酯分散液,并研究了 PG 在混合二元醇中摩尔分数的变化对水性聚氨酯胶束粒径的影响(图 2 中的曲线 a)以及对聚氨酯接枝共聚分散液胶束粒径的影响(图 2 中的曲线 b)。

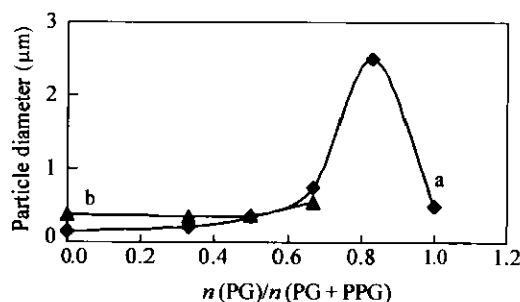


Fig. 2 Effect of $n(\text{PG})/n(\text{PG} + \text{PPG})$ ratio on the diameter of WPU (a) and its copolymer (b)

由曲线 a 可以看出,随着 PG 的增加,聚氨酯的主链的刚性增加,致使胶束的粒径变大。但当用 PG 完全取代具有良好柔顺性链段的 PPG 时,因聚氨酯分子主链的刚性增加,柔顺的疏水链段减少,

而使胶束的粒径锐减.由曲线 b 可知,随着 PG 含量的增加,接枝共聚后的聚氨酯分散液胶束粒径先减小后增大,在其摩尔分数小于 0.5 时,接枝共聚后的胶束粒径比接枝共聚前的胶束粒径大,但随 PG 增多,两者间的差距减小,当 PG 摩尔分数超过 0.7 后,接枝后的胶束粒径反而比接枝前的粒径要小,并且当 PG 含量达到一定值时,接枝后的分散液中存在大量白色固体颗粒.这表明随 PG 含量的增加,聚氨酯分子主链上的刚性链段增加,柔顺的疏水微区减少,尽管 PG 在聚氨酯分子主链上为疏水性的,但以刚性为主,使 MMA 很难进入疏水微区,接枝到主链的数量减少,使胶束粒径比接枝共聚前变小.

2.3 小分子二元醇与亲水性和疏水性大分子二元醇变化对聚氨酯分散液胶束粒径的影响

我们合成了 TDI/(PG + PEG)/Ext(物质的量的比为 1/0.3/0.7)的聚氨酯,研究了随 PG 摩尔分数的变化其胶束粒径的变化(图 3 中的曲线 a),从中可知,PG 在聚氨酯主链上形成的刚性链段能使胶束粒子增大,PEG 形成的亲水性链段在开始溶剂化时也有溶胀的趋势,使胶束粒径变大,当完全被溶剂化时,又使胶束舒展成线型,使胶束粒径变小.

与上面合成出的 TDI/(PG + PPG)/Ext 型聚氨酯的胶束粒径变化(图 3 中的 b 曲线)进行了比较,发现两种类型的聚氨酯的胶束粒径变化趋势相似,但在 PG 的摩尔分数小于 0.7 时,以 PEG 为长链二元醇的聚氨酯胶束粒径比 PPG 合成出的聚氨酯胶束粒径大,主要是 PEG 为亲水性的,比疏水性的 PPG 更容易被水溶胀所致.当 PG 含量大于 0.7 时,前者的粒径比后者小,主要是 PEG 含

量减少,溶剂化作用降低,而 PPG 长链的柔顺性更利于胶束的形成.

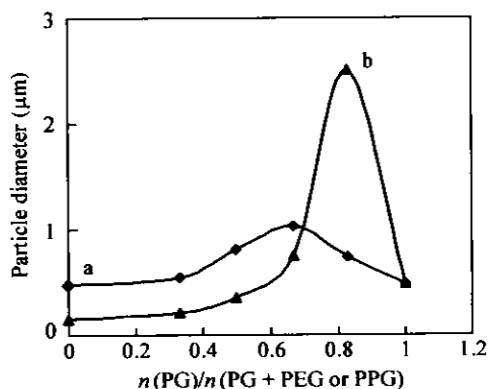


Fig. 3 Effect of $n(\text{PG})/n(\text{PG} + \text{PPG or PEG})$ ratio on the diameter of WPU

a) $n(\text{PG})/n(\text{PG} + \text{PEG})$; b) $n(\text{PG})/n(\text{PG} + \text{PPG})$

2.4 聚氨酯链结构的变化对其胶束粒子形态的影响

从图 1 中可以看出,水性聚氨酯在接枝共聚前后的胶束粒径变化较大,因此取 PPG 摩尔分数为 0.8 的水性聚氨酯及其接枝共聚分散液,对其胶束粒子的形态进行了透射电镜分析(分别为图 4a 和图 4b), OsO_4 可与 $\text{C}=\text{C}$ 双键反应进行染色,在照片上显示为黑色,因此扩链剂中的顺丁烯结构部分可以被染色而在照片上显示为黑色.从电镜照片上可以看出,图 4(a)表明聚氨酯胶束粒子内部呈均匀的结构,而图 4(b)中,则因接枝聚合上去的 PMMA 位于粒子的内部,扩链剂的顺丁烯部分从聚氨酯中分离出来,处于粒子的外围,使粒子呈壳-核结构.

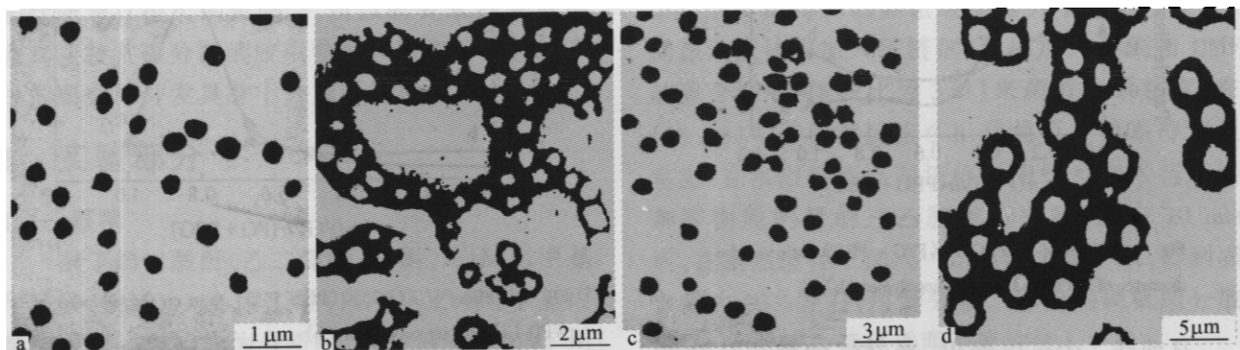


Fig. 4 TEM photographs of WPU and its copolymer

从图 2(a)中可以看出,当 PG 的摩尔分数超过 0.67 时,胶束的粒径急剧增大,因此,取 PG 摩

尔分数为 0.67 和 0.83 的水性聚氨酯进行了透射电镜分析(分别为图 4c 和图 4d),从照片可知,图

4(c)显示聚氨酯胶束内部为均匀的结构,图 4(d)则呈现为壳-核结构,这是由于作为水性聚氨酯分子侧链的顺丁烯结构比较柔顺,随 PG 增加,聚氨

酯主链的刚性增强,出现了相分离,从而使扩链剂对聚氨酯在水中的分散作用下降,胶束粒径增大。

REFERENCES

- 1 Cao Kun(曹坤),Wu Jianfen(吴建芬),Sun Jianzhong(孙建中),Gu Peiyun(顾培韵).Polymer Bulletin(高分子通报),1994,(3):156 ~ 161
- 2 Schneider W J,Gast L E.J Coat Technol,1978,50:76
- 3 Kim B K.Colloid Polymer Science,1996,274:599 ~ 611
- 4 Shxi Institute of Chemical Engineering(山西化工研究所)Edit.Polyurethane elastomer Handbook(聚氨酯弹性体手册).Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2001.564 ~ 587
- 5 Liu Jianhong(刘剑洪),Ren Xiangzhong(任祥忠),Liu Dong(刘冬),Tian Deyu(田德余),Tong Yi(佟毅),Li Wei(李惟).Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报),2000,21(5):797 ~ 800
- 6 Liu Jianhong(刘剑洪),Liu Dong(刘冬),Ren Xiangzhong(任祥忠),Tian Deyu(田德余).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(1):127 ~ 129
- 7 Ramesh S,Radhakrishnan G.J Polym Sci,Polym Chem,1996,34:1713 ~ 1721
- 8 Minoru Imoto,Tatsuro Ouchi.JMS-Rev Macromol Chem Phys,1983,C23(2):247 ~ 316
- 9 Imoto M,Kondo M,Takemoto K.Makromol Chem,1982,107:187 ~ 189

STUDIES ON THE MORPHOLOGY OF THE WATERBORNE POLYURETHANE DISPERSION AND ITS COPOLYMER

REN Xiangzhong, LIU Jianhong, ZHANG Qianling

(Department of Chemistry and Biology, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

Abstract Waterborne polyurethanes (WPU) were synthesized by self-emulsification. The WPU was copolymerized with methyl methacrylate (MMA) by emulsion polymerization. The micelle diameters of WPUs and the copolymers were measured by dynamic light scattering method, and the particle morphology was determined by TEM. The results showed that the micelle diameter greatly depended on the component of diol in the WPU's main-chain, and the micelle diameter composing hydrophilic diol was bigger than that composing hydrophobic diol. With the increase of the flexibility of the side-chain and the rigidity of the main-chain in WPUs, the WPU particles exhibited a shell-core structure.

Key words Waterborne polyurethane, Micelle, Particle morphology, Aqueous dispersion