

阳离子型自乳化端羟基硅油/聚氨酯微乳液的形态及流变性能*

王海花** 沈一丁 费贵强 樊小景

(陕西科技大学化学与化工学院 咸阳 712081)

摘 要 在催化剂和少量助溶剂的作用下,以端羟基硅油(HPMS)/聚(四亚甲基醚)二醇(PTMG)为软段,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段单体,以三羟甲基丙烷TMP为交联剂、*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)为扩链剂合成了一系列自乳化双软段HPMS/PU微乳液.分析了HPMS用量对HPMS/PU微乳液粒径及微观形态的影响.研究了HPMS/PU中HPMS含量、MDEA用量、TMP用量、预聚体分子量对其流变性能的影响.研究结果表明,HPMS的加入使乳液粒径增加,HPMS/PU乳液为非牛顿流体,且具有一定的假塑性和触变性,表观粘度随切变速率的变化规律呈现一定的切力变稀特征,流动指数范围为0.885~0.531之间;其零剪切粘度值为13.59~25.08 mPa·s,随HPMS用量、MDEA用量、预聚体相对分子质量、TMP用量而异.

关键词 聚氨酯,端羟基硅油,流变性,微观形态,微乳液

水性聚氨酯具有很多优良的性能^[1~4],其以水为分散介质,具有节能、不燃、对环境 and 人身危害小等优点,加之其优异独特的性能,其应用范围正日趋扩大^[5~7].但其固含量低,自增稠性差,涂膜耐水、耐溶剂性、胶膜强度等性能较差.为了改善水性聚氨酯的性能,已有一些合成、改性及流变学方面的研究报道^[8,9].关于有机硅改性聚氨酯方面的报道,主要集中于阴离子型羟基硅油改性聚氨酯的合成及溶液性能^[10,11].关于阳离子型自乳化的羟基硅油改性聚氨酯水分散液微观形态及流变性能的研究则鲜报道.

水性羟基硅油改性聚氨酯作为一种新型的水性涂料,人们不仅要求该产品对环境友好,同样希望它具有较好的成膜性能、外观以及良好的施工性.而作为涂料基料的乳液则直接影响涂料的性能^[12].一方面,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^[13].另一方面,乳液的流变性不仅影响施工性能,而且与储存稳定性和成膜后的性能有关.且微乳液乳胶粒的粒径大小亦是影响乳液流变性能的重要因素,两因素相辅相成,因此研究乳液的粒径、形态和流变性能对该类产品的研究和开发具有重要的意义.

本文以脂肪族异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚(四亚甲基醚)二醇(PTMG)、*N*-甲基二乙醇胺、端羟基硅油(HPMS)为主要原料,通过工艺配方设

计,采用自乳化法,即可避免了大量稀释溶剂的加入和减压蒸馏等后处理操作,制得低粘度、高固体分的阳离子型端羟基硅油改性聚氨酯(HPMS/PU)水乳液.并系统地研究了HPMS/PU乳液的组成与乳液微观形态、流变性能之间的影响关系,为HPMS/PU涂料的复配和施工条件提供参考数据.

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业品);聚(四亚甲基醚)二醇(PTMG, $\bar{M}_n = 1000$,工业品);端羟基硅油(HPMS,日本进口, $\bar{M}_n = 14220$,化学纯);*N*-甲基二乙醇胺(MDEA,进口,化学纯);*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,化学纯);二月桂酸二丁基锡(化学纯);三羟甲基丙烷(TMP,化学纯);硫酸二甲酯(化学纯).

1.2 HPMS/PU微乳液的合成

在装有温度计、回流管和搅拌器的三口烧瓶中,加入一定量的PTMG,于120℃真空脱气2h,通入氮气,加入计量的IPDI、DMF、HPMS、TMP,于65~70℃反应至 $w(\text{NCO}) \approx 2\%$,用二正丁胺滴定法判断反应终点.降温,向体系中慢慢滴加亲水性扩链剂MDEA于40~50℃下反应3h.再将反应体系冷却至30℃,加入硫酸二甲酯中和成盐,并向体系中慢慢加入一定量的去离子水于剧烈搅拌下进行乳化,即制得固含量为35%(质量分数,下

* 2006-03-06 收稿,2006-05-07 修稿;** 通讯联系人,E-mail:whh@sust.edu.cn

同)的 HPMS/PU 水乳液(该乳液黄色透明至乳白色).

1.3 胶束粒径测试

将合成的 HPMS/PU 水乳液稀释至固含量为 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.

1.4 透射电镜观察

将 HPMS/PU 水乳液稀释至固含量为 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 OsO₄ 染色,在 Philips EM400 型透射电镜下观察胶束粒子的形态.

1.5 流变性的测定

采用美国产 Brookfield DV-III Ultra 型共轴圆筒旋转式流变仪于 20℃ 下测定 HPMS/PU 乳液表观粘度(η_a)、剪切速率(γ)和剪切应力(σ)的关系特性.

2 半经验流变方程

根据下列实验数据,体系的表观黏度随切变速率的变化规律呈现一定的切力变稀特征.一般来说,幂律模型能较好地反映这一流变特性.

据 Ostwald-Dewael 幂律方程描述流变行为^[3]:

$$\eta_a = k \cdot \gamma^{n-1} \text{ 或 } \sigma = k \cdot \gamma^n$$

式中, σ 为剪切应力; γ 为剪切速率; n 为流动指数,牛顿流体 $n = 1$,非牛顿流体 $n < 1$; k 为稠度系数(k 值越大,体系表观粘度越大),假塑性流体一般是结构流体. k 值可以反应结构对黏度的贡献, k 越大,结构可能越强; η_a 为表观粘度.对上式两边取对数:

$$\lg \sigma = \lg k + n \lg \gamma$$

对 $\lg \sigma - \lg \gamma$ 之间的线性关系采用线性回归方法即可求得 n 和 k 值.

3 结果与讨论

乳液粒径的大小在很大程度上影响着乳液的流变性.随着乳液粒径的变大,乳胶粒子数目减少,颗粒的总表面积和体积减小,聚合物液滴外面的水合层的量减少,导致体系粘度降低,从而改变其流变性.

3.1 HPMS/PU 微乳液的微观形态考察

3.1.1 HPMS 用量对乳液粒径的影响 表 1 显示了 HPMS 用量与乳液粒径和粒径分布的关系.

由表 1 可知,未经改性的自乳化聚氨酯乳液的粒径很小,平均为 17.1 nm,且粒径分布很窄.当 w (HPMS) 由 5% 增加到 25% 时,平均粒径由 33.8 nm 剧增到 114.4 nm,且随着 w (HPMS) 的增加,粒径分布变宽.根据热力学定律^[14],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 $\Delta G = \sigma \Delta A$. 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 r/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.当亲水性差的羟基硅油的相对含量增加而亲水性聚氨酯含量相对减少时,界面张力上升,导致分散粒子粒径变大.

Table 1 Average size and distribution width of emulsion particles

Designation	ω (HPMS) (%)	Average size (nm)	Distribution width (nm)
A	0	17.1	1.3
B	5	33.8	1.8
C	15	55.7	—
D	20	90.2	6.17
E	25	114.4	6.88

$n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 2.2$, $w(\text{TMP}) = 3\%$, $w(\text{MDEA}) = 7\%$, the molecular weight of prepolymer is 4120 (the following are as the same).

3.1.2 HPMS 用量对乳液粒子形态的影响 图 1 和图 2 透射电镜图显示了纯 PU 和 HPMS/PU 乳液的粒子形态形貌.由图 1 和图 2 可以看出,纯 PU 乳液的粒径较小,但颗粒间相互黏附;而 HPMS/PU 乳液的粒径相对较大,且乳液颗粒之间相互分散.这是由于 PU 乳液的粒径很小,从而导致微粒数量增多,粒子间平均距离减小,任意两个粒子进入相互吸引区的机会迅速增多,宏观表现为颗粒相互粘附.

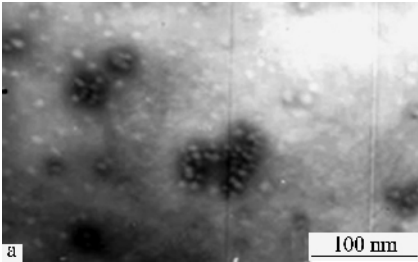


Fig. 1 TEM photograph of the granules in pure PU emulsion

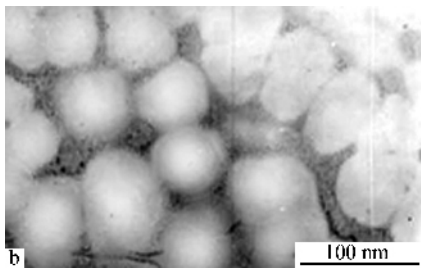


Fig. 2 TEM photograph of the granules in HPMS/PU-15 emulsion

3.2 HPMS/PU 微乳液的流变性能

3.2.1 HPMS 用量对乳液流变性的影响 图 3 为不同 HPMS 用量下 HPMS/PU 微乳液的流变曲线.表 2 显示了乳液流动系数 n 和稠度系数 k 与羟基硅油用量的关系.由表 2 可见,随着 HPMS 用量的增加,乳液的 n 值越来越大,越接近 1. 此结果说明纯 PU 乳液为非牛顿流体,而 HPMS/PU 乳液由非牛顿型流体向牛顿型流体转变,但实际上仍为非牛顿流体.同时,由表 2 和图 3(a)可知,羟基硅油的加入降低了乳液的表观粘度.当 HPMS 用量为 25%时,乳液的稠度系数 k 由 0.901 降至 0.501.这是由于有机硅与聚氨酯两共聚组分结构和极性上的差异,导致聚合物乳胶粒间的相互作用力发生改变.极性的聚氨酯共聚单元在水相中有溶剂化以及氢键作用,使乳液粘度增大.非极性的有机硅共聚单元溶剂化作用较弱,随着有机硅用量增加, Si—OR 基团含量增多,使得乳胶粒子外壳的水化层变薄,因而乳胶粒与介质水两相间的界面作用力减小,表现为表观粘度减小.图 3(a)还表明,随着剪切速率的增加,表观粘度 η_a 开始剧烈下降,随后变得缓慢,逐渐趋于平稳,即 HPMS/PU 乳液存在‘剪切变稀’行为,也进一步说明 HPMS/PU 乳液属于假塑性流体. Mooney 方程可解释这一现象,体系的表观粘度 η_a 与粒子的内相体积 V_i 、堆积系数 ϕ 和形态常数 k_e 有如下关系:

$$\ln \eta_a = \ln \eta_e + k_e V_i / (1 - V_i / \phi)$$

式中, η_e 是粒子外相粘度.在剪切力作用下,粒子发生形变, k_e 变小, ϕ 变大,导致 η_a 变小.在力的作用下粒子保持稳定的形状时, η_a 基本不变.另外,由于聚合物分子链上含有极性基团,这些基团都会与溶剂分子产生溶剂化作用以及氢键作用,在乳胶粒与介质水的两相界面上形成水化层.剪切速率增大时,这些水化层受到破坏,从而使乳胶粒子的相对运动变得比较容易,表现出表观粘度下降.剪切速率增大到一定程度后,水化层完全被

破坏,表观粘度不再继续降低.

Table 2 The n , k values for HPMS/PU emulsion

Samples	w (HPMS) (%)	n	k
a	0	0.531	0.901
b	5	0.590	0.892
c	15	0.700	0.811
d	20	0.737	0.612
e	25	0.885	0.501

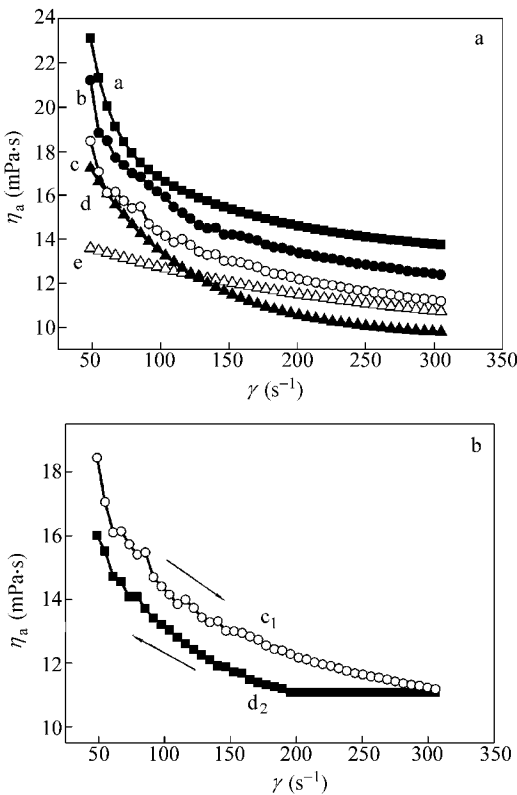


Fig. 3 Flow curves of emulsions with different dosage of HPMS
a) Variation of apparent viscosity with shear rate; b) Thixotropy curves of HPMS/PU-15 emulsion

图 3(b)中 c_1 、 c_2 两条曲线分别指由低剪切率增加到高剪切率和由高剪切率降低到低剪切率测得的 HPMS/PU 乳液 c 各点的粘度变化曲线.由图可知, c_1 、 c_2 两条曲线互不重合,结果表明,乳液 c 为触变性流体.此性能的起因在于静止时体系产生了氢键形成的聚合物间的物理交联网络结构,这种网络结构在剪切力作用下被破坏,但一旦撤去剪切力,网络结构慢慢恢复.

3.2.2 MDEA 用量 w (MDEA)对乳液流变性的影响 图 4 为不同 MDEA 用量下的乳液流变曲线.由图 4 和表 3 可知,随着 w (MDEA)的增加,乳液粘度增加.这可能是由于乳液粘度主要与树脂的离子电荷数量、颗粒结构等因素有关.一方面,

随着 $w(\text{MDEA})$ 的增加,则聚合物分子链上的离子及反离子增多,电凝滞效应增强,导致粒子流体力学体积增加,位移阻力增大,粘度增加;另一方面, $w(\text{MDEA})$ 的增加,造成平均粒径减小,微粒数量增多,粒子间平均距离减小. 粒子间距离减小意味着任意两个粒子进入相互吸引区的机会迅速增多,位移困难,粘度增大.

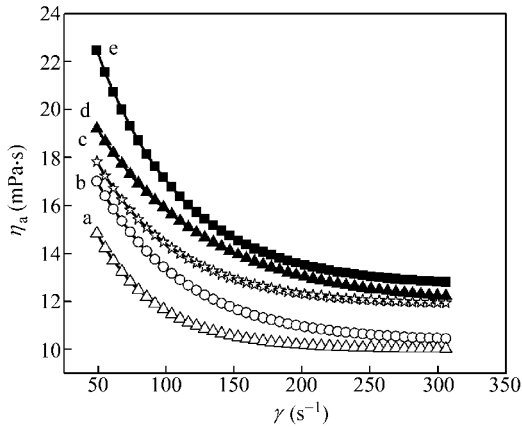


Fig. 4 Flow curves of emulsions with different dosage of MDEA

Table 3 The n , k values for HPMS/PU emulsion

Samples	$w(\text{HPMS})(\%)$	n	k
a	5.5	0.812	0.401
b	6.5	0.723	0.510
c	7.0	0.590	0.612
d	7.5	0.511	0.723
e	8.0	0.436	0.834

$w(\text{HPMS}) = 15\%$ (the following are as the same)

3.2.3 预聚体分子量对乳液流变性的影响
预聚物的分子量可以通过调节原料的 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})(r)$ 来控制. 图 5 和表 4 表示预聚物分子量大对乳液流变性能的影响. 随着预聚物分子量的增大,乳液的粘度变小. 这是因为预聚物的分子量愈高,则水性化前的聚合物体系的粘度愈大,在乳化分散过程中预聚物自油相向油水界面扩散受到影响和制约,所得到的乳液颗粒变粗变大,在体系的固含量相同的情况下,随着乳液粒径的变大,颗粒的总表面积和体积减小,聚合物液滴外面的水合层的量减少,导致体系粘度降低.

Table 4 The n , k values for HPMS/PU emulsion

Samples	Molecular weight $\times 10^3$	n	k
a	2.8	0.498	0.728
b	4.1	0.590	0.612
c	5.7	0.709	0.513

3.2.4 TMP 用量 $w(\text{TMP})$ 对乳液流变性的影响

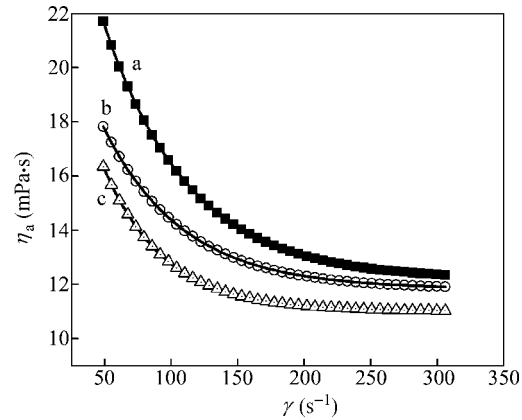


Fig. 5 Flow curves of emulsions with different molecular weight of prepolymer

由图 6 和表 5 可知,随着 TMP 用量的增加,乳液粘度逐渐减小. 本文是在合成预聚体时加入交联剂. 如不加交联剂时,分子链呈线性结构,分子链相互缠绕,在外力作用下,分子链易发生滑动,其所制得的预聚体粘度较小,如使用交联剂时,聚合物中出现交联,有体型结构分子存在,在外力作用下,分子链滑动受阻,表现为预聚体表现黏度增加. 而水性化前的聚合物体系的粘度愈大,所得到的乳液颗粒愈粗愈大,从而导致乳液体系粘度降低.

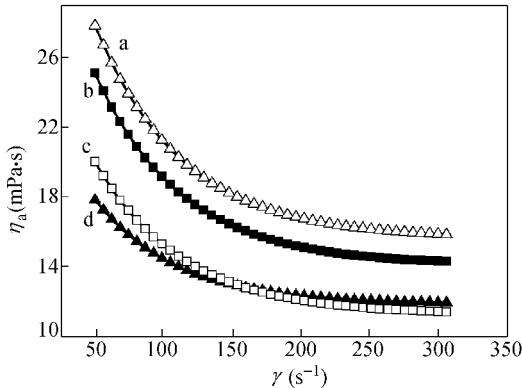


Fig. 6 Flow curves of emulsions with different dosage of TMP

Table 5 The n , k values for HPMS/PU emulsion

Samples	$w(\text{TMP})(\%)$	n	k
a	0	0.412	0.798
b	1	0.590	0.612
c	3	0.663	0.499
d	5	0.818	0.417

综上所述,可知乳液的黏度与粒径基本成反比关系,粒径越大,乳液黏度越低. HPMS/PU 微乳液的 TEM 图和光散射图表明,纯 PU 乳液的粒径

很小,平均为 17.1 nm,且粒径分布很窄. HPMS 的加入使乳液粒径增加,当 w (HPMS) 由 5% 增加到 25% 时,平均粒径由 33.8 nm 剧增到 114.4 nm,且随着 w (HPMS) 的增加,粒径分布变宽.

HPMS/PU 乳液为非牛顿流体,且具有一定的假塑性和触变性,表观粘度随切变速率的变化规律呈现一定的切力变稀特征,流动指数范围为 0.885 ~ 0.531 之间.

当 w (MDEA) 由 0% 增加到 15% 时,体系的流

动指数 n 由 0.812 降至 0.456,稠度系数 k 由 0.401 上升到 0.834,体系的表现粘度增加.

随着预聚物分子量的增大, n 由 0.498 增加到 0.709, k 由 0.728 降低到 0.513,乳液的表现粘度降低,流动性变好.

当 w (TMP) 由 0.0% 增加到 5% 时, n 由 0.412 增加到 0.818, k 由 0.798 减至 0.417,乳液表现黏度逐渐降低.

REFERENCES

1 Coutinho F M B, Delpech M C. Polym Test, 1996, 15 103 ~ 113
2 Chen G N, Chen K N. J Appl Polym Sci, 1997, 63 1609 ~ 1617
3 Kim C K, Kim B K. J Appl Polym Sci, 1991, 43 2295 ~ 2301
4 Delpech M C, Coutinho F M B. Polym Test, 2000, 19 939 ~ 952
5 Welder W G, Tang W M, Winter H H, William J M, Richard J F. Macromolecules, 1995, 28 512 ~ 518
6 Monteiro E E C, Fonseca J L C. Polymer Testing, 1999, 18 281 ~ 286
7 Sunda S, Tharanikkarasu A, Kannan D, Radhakrishnan G. Colloid Polym Sci, 2002, 280 915 ~ 921
8 Flickinger G L, Dairanieh I S, Zukoski C F. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1999, 87 283 ~ 305
9 Dieterich D. Prog Organic Coatings, 1981, 9 281 ~ 340
10 Chen R S, Chang C J, Chang Y H. J Polym Sci Part A, 2005, 43 (16) 3842 ~ 3490
11 Pierre C, Eric C, Henri C. Macromol Sympos, 2005, 226 (5) 227 ~ 238
12 Zhang Li (张力), Liu Jingqin (刘敬芹). Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2003, 20 (3) 209 ~ 214
13 Ren Xiangzhong (任祥忠), Liu Jianhong (刘剑洪), Zhang Qianling (张黔玲). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (5) 642 ~ 666
14 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

MORPHOLOGY AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF CATIONIC POLYURETHANE/ POLYDIMETHYLSILOXANE SELF-EMULSIFYING MICRO EMULSION

WANG Haihua, SHEN Yiding, FEI Guiqiang, FAN Xiaojing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081)

Abstract With the action of catalyst and cosolvent, a series of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (HPMS) based polyurethane (PU) micro emulsion were successfully prepared by self-emulsifying copolymerization. They were prepared by the reaction of isophorone isocyanate (IPDI), poly(tetramethylene oxide) glycol (PTMG) and HPMS with *N*-methyldiethanolamine (MDEA) as chain extender and trimethylolpropane (TMP) as crosslinker. Effects of HPMS content on the particle size and morphology of HPMS/PU micro emulsion were analyzed. The effects of HPMS content, *N*-methyldiethanolamine content, TMP content, and the molecular weight of the prepolymer on the emulsion's rheological properties were studied. The results revealed that the average diameter of the particles and the distribution width became greater and wider with HPMS addition. Emulsions exhibit a Non-newtonian behavior, and they are endowed with pseudoplasticity and thixotropy. It is noticed that the apparent viscosity decreases with increasing the shear rate, that is, the emulsions show a characteristic of shear thinning, and their flow-behavior index (n) ranges from 0.885 to 0.531. It is also noticed that their zero shear viscosity ranges from 13.59 mPa·s to 25.08 mPa·s, changing with the content of HPMS, *N*-methyldiethanolamine, TMP and the molecular weight of the prepolymer.

Key words Polyurethane, Hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane, Rheological behaviors, Microcosmic morphology, Micro emulsion