

具有明确硬段结构的水性聚氨酯脲的研究*

杨冬亚 胡春圃** 张志平 应圣康

(超细材料制备与应用教育部重点实验室 华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 通过逐步反应由 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2-二羟甲基丙酸和 1,4-丁二醇,合成了结构明确的硬段模型化合物.通过¹³C-NMR 对其序列结构进行了表征,并通过 FTIR、DSC 和 WAXD 对其形态结构进行了研究.进一步制备了具有这类规整结构硬段的水性聚氨酯脲,初步考察了水分散液及其成膜后的性能.实验结果表明,这类聚氨酯脲水分散液的粒径小于 110 nm,在室温下贮存期大于一年,成膜后具有优异的耐水性能以及表面疏水性能.

关键词 分子设计,硬段模型化合物,序列结构,水性聚氨酯,耐水性

聚氨酯(PU)是由软段和硬段组成的多嵌段共聚物,其中硬段的结构组成与排列方式等对 PU 的性能有很大影响,因此人们已合成了 PU 硬段模型化合物,并对其结构与形态进行了研究^[1-4].近年来人们对水性 PU^[5,6]和聚氨酯脲-丙烯酸酯(PUA)^[7-9]进行了较广泛的研究,但这类材料中由于存在亲水基团,在使用过程中大多表现出较差的耐水性能^[6-9],而对于水性 PU 硬段模型化合物的研究工作迄今鲜见报道.本文通过分子设计合成了结构规整的硬段模型化合物,对其结构和形态进行了表征.进一步用这类具有规整结构的硬段制备了水性聚氨酯脲(PUU),并初步考察了水分散液及其成膜后的性能.实验结果表明,水分散液的粒径小于 110 nm,在室温下贮存期大于一年,成膜后具有优异的耐水性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),工业品,烟台万华合成革厂生产.2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),工业品,瑞士 Perstop 公司生产,使用前 60℃真空脱水 24 h.异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,德国 Huls 公司生产.聚己二酸新戊二酯(P756,羟值为 56 mgKOH/g),工业品,青岛宇田化工厂生产.其它原料均为化学纯试剂,其中 1,4-丁二醇(BDO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和三乙胺(TEA)使用前均用 0.4 nm 分子筛浸泡一周以上备用.

1.2 硬段模型化合物的合成

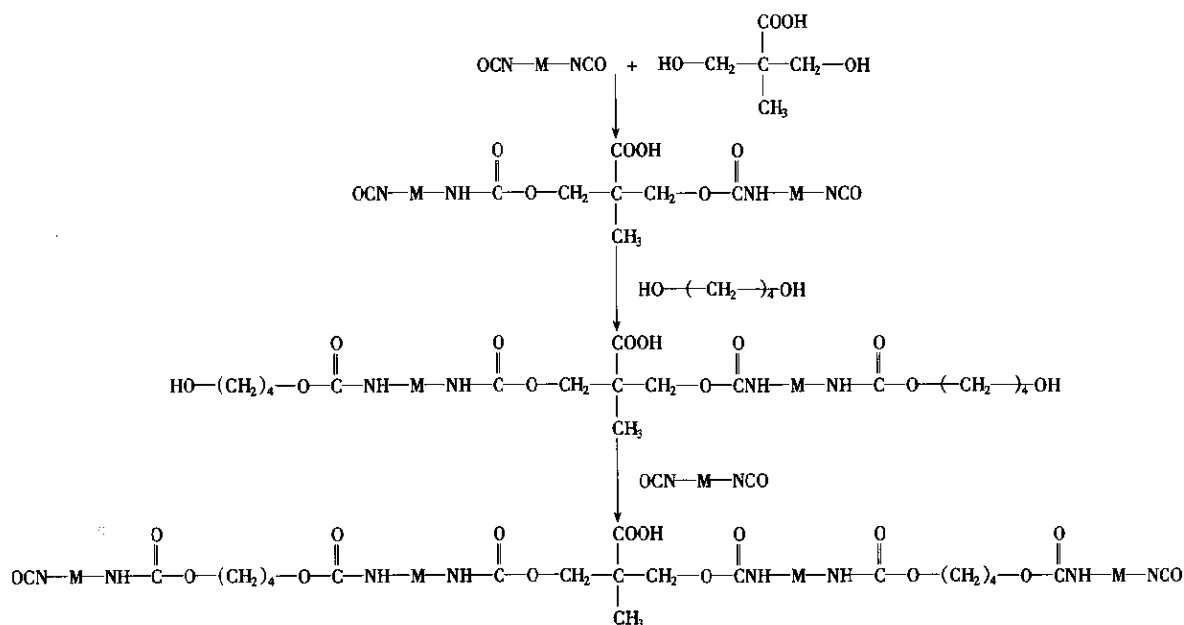
将化学计量的溶解于 NMP 中的 MDI(质量比 1:1)加入到装有温度计、搅拌器、通氮气管和冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中,升温到 40℃后,在 1 h 内缓慢滴加溶解于 NMP 中的 DMPA(质量比 2:1),并在 60℃时反应直至用二正丁胺法测定—NCO 含量接近理论值.然后将上述反应物于 50℃时在 1 h 内缓慢滴加入化学计量的 BDO 中,并在 60℃时反应直至体系中的一OH 含量接近理论值(按 ASTM D4274-83 测定).最后将所得的反应物于 50℃时在 1 h 内缓慢滴加入化学计量的溶解于 NMP 中的 MDI 中(质量比 1:1),升温至 65℃时反应,直至体系中—NCO 含量接近于理论值,得到硬段模型化合物(简称 HS).HS 的合成过程如示意图 1 所示.具体的合成配方如表 1 所示.

Table 1 Synthetic recipe of HS

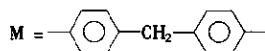
Chemicals	Mass(g)
MDI	20.00
DMPA	2.68
BDO	3.60
NMP	25.36

为了进行表征,将上述硬段模型化合物在 50℃时用正丁醇封端,直至体系中无—NCO 存在.反应结束后减压除去部分 NMP,用去离子水沉淀,再用水洗涤后置于 60℃真空烘箱中干燥 48 h.然后用甲醇回流 4 h 后趁热过滤,滤液用去离子水沉淀,水洗数次后置于 60℃真空烘箱中干燥至恒重,得到的样品(简称 BHS)用于形态、结构分析.

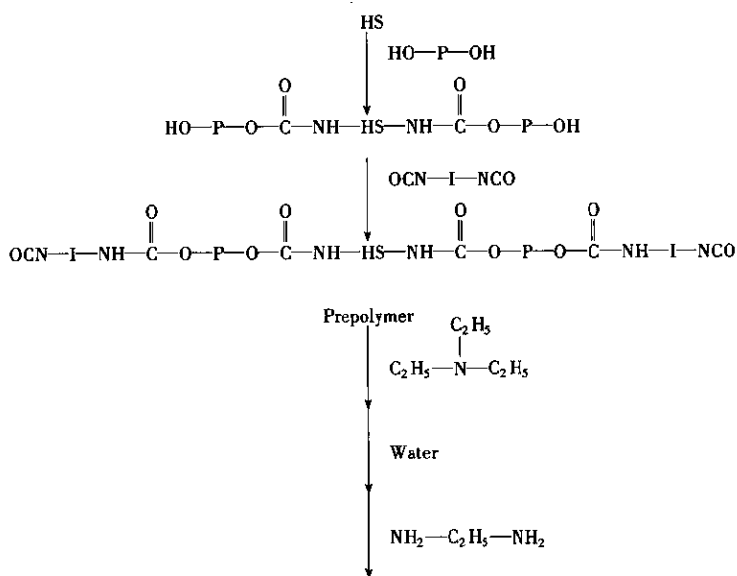
* 2004-12-31 收稿,2005-03-08 修稿;上海市科委纳米专项基础研究项目(项目号 0212nm008);** 通讯联系人,E-mail: cphu@guomai.sh.cn



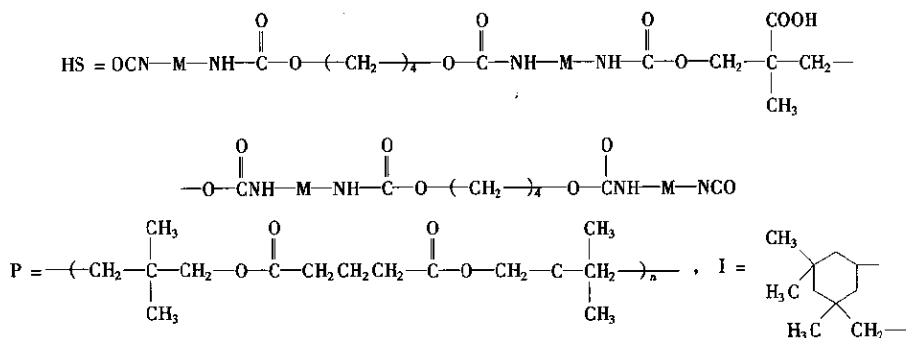
where,



Scheme 1 Synthesis of model hard segment compound(HS)



where,



Scheme 2 Preparation of PUU aqueous dispersion

1.3 聚氨酯脲水分散液及其膜的制备

在上述制备的硬段模型化合物的 NMP 溶液中,按化学计量加入聚酯多元醇,70℃时反应完全后加入 IPDI,并在 80℃时继续反应 4 h,得到 PU 预聚体.冷却后加入三乙胺中和,然后在高速搅拌下缓慢加入去离子水,最后加入乙二胺进行扩链,制得不同硬段含量的 PUU 水分散液(固含量为 30%),简称 PUU-*X*,其中 *X* 代表硬段百分含量.这类具有规整硬段结构的 PUU 水分散液的制备过程如示意图 2 所示.

将 PUU 水分散液浇至聚四氟乙烯模具中,25℃时干燥 7 天,再在 60℃真空烘箱中干燥 24 h,制得 PUU 膜.

1.4 结构表征及性能测试

试样的红外谱图用 Nicolet 5DXC FTIR 光谱仪测定,样品的结晶结构用 Rigaku D/max rb12kw XRD X 光衍射仪测定(Cu α 靶,扫描范围 3 ~ 50°),分子量和分子量分布用 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪于 25℃时测定,流动相为四氢呋喃,流速为 1.0 mL/min,标样为单分散的聚苯乙烯.样品的序列结构用 500 MHz Bruker DRX ^{13}C -NMR 核磁共振仪分析,溶剂为二甲亚砜.样品的热行为用

Du Pont 1090 型热分析仪测定,升温速率 20 K/min,试样用量约 5 mg. PUU 水分散液的粒径及其分布用 Microtrac UPA 150 型粒度仪测定.水在膜表面的接触角用 JSF2000 接触角测量仪测定(测定温度为 25℃).

将 25 mm × 25 mm × 1 mm 的膜在 25℃水中浸泡 24 h 后,用滤纸拭去表面的水珠,按下式计算膜的吸水率:

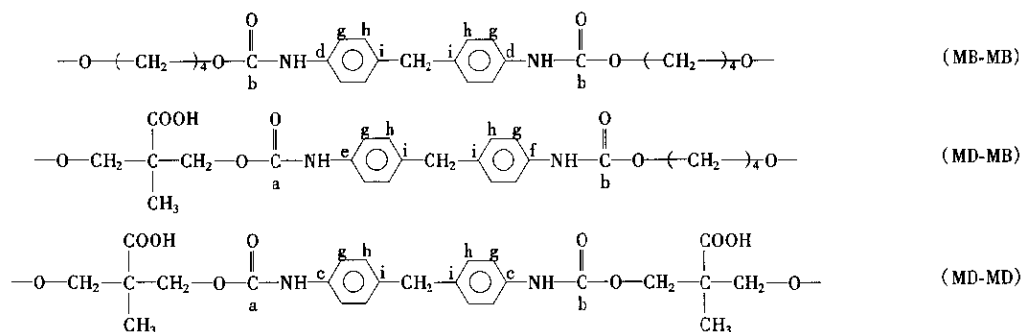
$$\text{吸水率}(\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 、 W_2 分别为浸泡前后膜的质量.

2 结果与讨论

2.1 硬段模型化合物的结构形态

通过 MDI、BDO 和 DMPA 反应,形成的硬段模型化合物具有 3 种分子结构,如示意图 3 所示.在示意图 3 中,MB-MB 表示 1 个 MDI 与 2 个 BDO 分子反应,形成由“两个结构规整的链节”相连的二元组;MD-MB 表示 1 个 MDI 分别与 1 个 DMPA 和 1 个 BDO 分子反应,形成由“一个结构规整和一个结构不规整的链节”相连的二元组;MD-MD 表示 1 个 MDI 和 2 个 DMPA 分子反应,形成由“两个结构不规整的链节”相连的二元组.



Scheme 3 Three kinds of structural units in model hard segment compound

图 1 列出 BHS 的 ^{13}C -NMR 谱图,其中各特征吸收峰的归属是结合前人的研究结果^[3,10]确立的.由图 1 可见,在 $\delta = 133 \sim 138$ 的化学位移范围内,与氨基甲酸酯基团相连接的苯环上的碳原子信号由于连接的取代基不同,分裂为 c、d、e、f 4 个峰;羰基上的碳原子信号也分裂为 a、b 两个峰,分别对应于氨基甲酸酯连接 DMPA 的羰基碳(a 峰)和连接 BDO 的羰基碳(b 峰).因此,其中具有 d、g、h、i 编号的苯环对应 MB-MB 二元组,具有 c、g、h、i 编号的苯环对应 MD-MD 二元组,具有 e、g、h、i 和 f、g、h、i 编号的苯环对应 MD-MB 二元组.根据这些特征吸收峰的积分强度,按概率统计方法,可

求得 MB-MB、MD-MD 和 MD-MB 二元组的存在概率,分别用 P_{bb} 、 P_{dd} 、 P_{db} 表示,并且

$$P_{bb} + P_{dd} + P_{db} = 1 \quad (2)$$

P_{bb} 、 P_{dd} 和 P_{db} 可以由相对积分强度求出,即

$$P_{bb} = A_{bb} / (A_{bb} + A_{dd} + A_{bd}) \quad (3)$$

$$P_{dd} = A_{dd} / (A_{bb} + A_{dd} + A_{bd}) \quad (4)$$

$$P_{db} = A_{bd} / (A_{bb} + A_{dd} + A_{bd}) \quad (5)$$

其中, A_{bb} 、 A_{dd} 和 A_{bd} 分别代表 ^{13}C -NMR 谱图中 MB-MB、MD-MD、MB-MD 结构所对应的积分强度.表 2 同时列出了按公式(3)~(5)计算的实测二元组概率,以及按示意图 1 计算的硬段模型化合物的组成.表 2 的结果表明,硬段模型化合物的序列结构

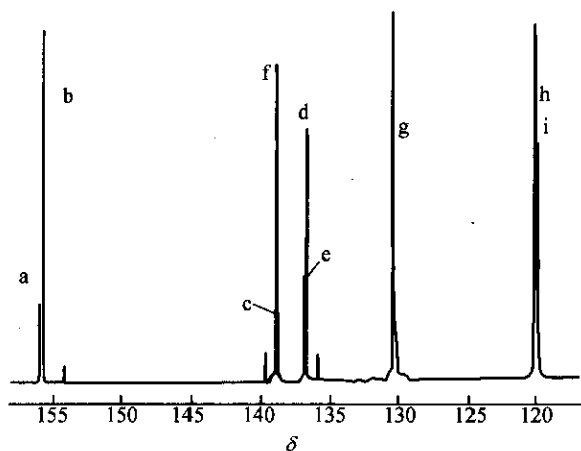


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of model hard segment compound BHS

与预先设计的结构较好吻合,即 DMPA 链节在 HS 中规整分布,HS 具有很好的有序性.进一步测定了 BHS 的分子量及其分布(见表 2),发现由 GPC 测定的分子量与计算值比较接近,分子量分布很窄,说明所合成的模型化合物确实具有示意图 1 所示的结构.

Table 2 Sequence distribution and molecular weight of model hard segment compound

	P_{bb}	P_{dd}	P_{bd}	M_n
Calculated values	0.50	0	0.50	1562
Experimental values	0.457	0.011	0.532	1580*

* $M_w/M_n = 1.02$

已知聚氨酯大分子链中的氨酯基团间易形成较强的氢键,可通过 FTIR 进行表征^[11~13],而硬段的有序结构可以和氢键化作用相联系.为此测定了硬段模型化合物的 FT-IR 图谱,如图 2 所示.由图中可观察到 3315 cm^{-1} 处的氨基伸缩振动谱带和 1704 cm^{-1} 处的氢键化氨酯羰基伸缩振动谱带,而在游离的羰基区(1735 cm^{-1})和游离的氨基区(3460 cm^{-1})几乎没有出现吸收峰,说明在常温下,几乎所有的羰基和氨基都参与了氢键的缔合.表 3 列出了通过最小二乘法、高斯-洛伦兹分峰技术,对图 2 中的羰基吸收峰进行分峰,并按下式计算的氢键化程度(X_b):

$$X_b = \frac{\sum \text{Area}(\text{bonded})}{\sum \text{Area}(1735\text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} \quad (6)$$

表 3 的数据表明,硬段模型化合物中 98% 的羰基形成了氢键,其中形成完全氢键化(1701

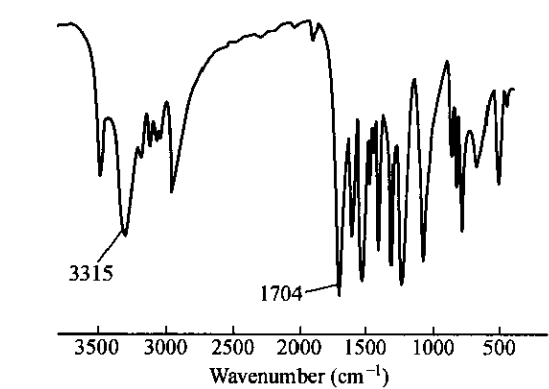


Fig. 2 FTIR spectrum of model hard segment compound BHS

cm^{-1})的羰基百分数高达 81%,形成不完全氢键化(1711 cm^{-1})的羰基百分数为 17%,说明硬段模型化合物的结构非常规整,这一点可进一步由 DSC 与 WAXD 的测定结果得到证实.图 3 列出了硬段模型化合物的 DSC 曲线,DSC 扫描数据列于表 3.

Table 3 Structure parameters of model hard segment compound BHS

FT-IR			WAXD		DSC	
Peak area(%)			X_b	X_c	T_m	ΔH
1735(cm^{-1})	1711(cm^{-1})	1701(cm^{-1})	(%)	(%)	(K)	(J/g)
2	17	81	98	79	478	41.2

X_b : The degree of hydrogen bonding of urethane groups in the model hard segment; X_c : The crystallinity of the model hard segment

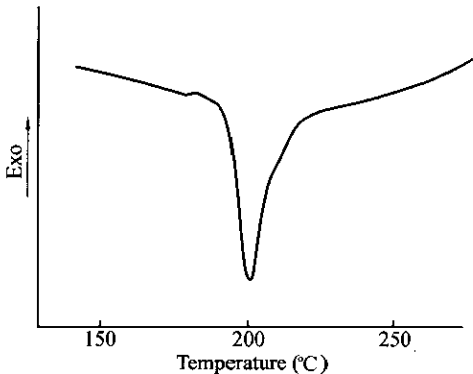


Fig. 3 DSC plot of the model hard segment compound

图 3 与表 3 的数据表明,478 K 处出现的熔融吸热峰对应于硬段模型化合物具有结晶结构.图 4 列出了硬段模型化合物的 WAXD 谱图,在 2θ 为 20° 附近出现四重尖锐的衍射峰,表明硬段的有序结构形成结晶,其结晶度如表 3 所示.表 4 列出了由布拉格公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 求出的每个结晶峰所对应的晶面间距 d .表 4 表明,图 4 中的四重衍射峰及其晶面间距与 Blackwell^[14] 等仅用 MDI/BDO 形成的模型化合物的研究结果相似,但由于本文合

成的硬段模型化合物分子结构中存在带有支链结构的 DMPA 链节,因此衍射峰数目比 Blackwell 等报道的要少,并观察到较多的无定形态结构,计算的结晶度(X_c)为 79% (见表 3). 上述一系列实验结果表明,确实合成了如示意图 1 所示的具有规整结构的硬段模型化合物.

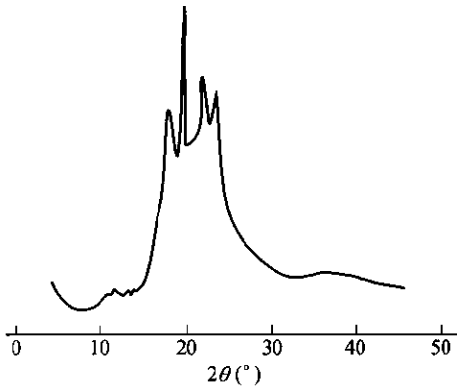


Fig. 4 WAXD spectra of model hard segment compound

Table 4 Bragg spacing and indices for model hard segment compound as calculated from the WAXD pattern

Peak position (°)	Indices ^a	Bragg Spacing d (nm)	
		BHS	Blackwell <i>et al</i> ^[14]
17.96	[102]	0.493	0.491
19.14	[014]	0.463	0.461
21.54	[107]	0.412	0.415
22.92	[102]	0.388	0.389

^aCalculated from a triclinic unit cell with $a = 0.505$ nm, $b = 0.467$ nm, $c = 3.79$ nm, $\alpha = 116^\circ$, $\beta = 116^\circ$, $\gamma = 83.5^\circ$ as suggested by Blackwell *et al*^[14].

2.2 PUU 水分散液及其成膜后的性能

表 5 列出了具有不同规整硬段含量的 PUU 水分散液的某些物理性能.由表 5 可见,随着硬段及 DMPA 含量的增加,PUU 水分散液的粒径由 110 nm 减小至 72 nm,显然与分散颗粒表面的亲水性增强有关;此外,所有水分散液的粒径分布都很窄,室温放置一年后无分层现象,均较稳定,具有工业应用前景.表 5 同时列出这类水分散液成膜后的吸水率和水在膜表面的接触角,发现随硬段与 DMPA 含量增加,PUU 膜的吸水率由 10.5% 下降至 5.0%,水在 PUU 膜表面的接触角由 88° 上升至 103°,耐水性显著增强.对比实验表明,用相同原料制备的、硬段含量为 17% 和 30% 的一般 PUU 水分散液成膜后的吸水率分别为 13.5% 和 14.4%.合成的结构规整的硬段模型化合物极易形成有序结构甚至结晶结构,在 PUU 膜中的这类硬段理应具有较好的有序结构,为此考察了它们

Table 5 Some physical properties of PUU aqueous dispersions and their films with different hard segment contents^a

Samples	HS content (%)	DMPA content (%)	Dispersions		Films	
			Particle size (nm)	Polydispersity index	Contact angle (°)	Water absorption (%)
PUU-18	18	1.83	110	1.01	88	10.5
PUU-30	30	3.06	98	1.01	91	7.6
PUU-39	39	4.01	96	1.02	96	5.0
PUU-50	50	5.15	72 ^b	1.06	103	5.2

^a All PUU aqueous dispersions do not deposit out after storing one year at ambient temperature; ^b Particle size is 75 nm after storing one year at ambient temperature.

的氢键化程度.图 5 列出了 PUU 膜表面羰基区的 ATR-FTIR 谱图.通过最小二乘法和高斯-洛伦兹分峰技术对图 5 中的羰基吸收峰进行了分峰,并按公式(6)计算了 X_b ,如表 6 所示.表 6 的数据表明,随着硬段含量增加,PUU 膜表面羰基的氢键化程度增加,使硬段有序排列的规整度增强,导致 PUU 膜的吸水率下降,水在膜表面的接触角增大.已知 PUU 大分子链中的亲水基团(DMPA 的羧酸盐)存在于硬段中,在 PUU 水分散液的成膜过程中,规整的硬段结构有利于将亲水的羧酸盐基团保护起来,增强了 PUU 膜的耐水性.当硬段含量

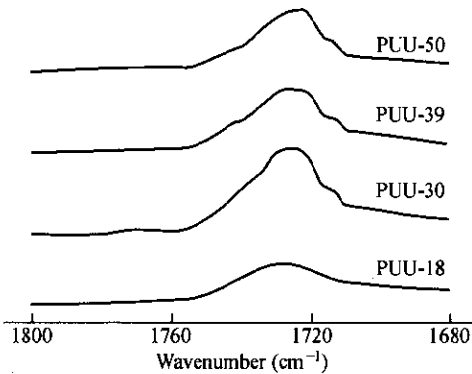


Fig. 5 ATR-FTIR spectra in carbonyl region for different PUU films

Table 6 Hydrogen bonding behavior of waterborne PUU films with different hard segment contents

Samples	Peak area (%)			X_b (%)
	1735(cm^{-1})	1711(cm^{-1})	1701(cm^{-1})	
PUU-18	60.8	33.2	6.0	39.2
PUU-30	54.4	30.6	15.0	45.6
PUU-39	35.1	37.0	27.9	64.9
PUU-50	45.8	33.3	21.9	55.2

增大至 50% 时,有可能形成特殊的双相连续形态^[13],使 PUU 膜的氢键化程度降低,膜的吸水率

稍有增大;此外,由于这种水分散液的粒径较小,成膜后表面结构较致密,故水在膜表面的接触角大于 100℃,表现出优异的憎水性能.关于这类具

有规整硬段结构的水性聚氨酯的形态结构与性能关系正在进一步研究,将另文发表.

REFERENCES

- 1 Seymour R W, Cooper S L. *Macromolecules*, 1973, 6: 48 ~ 53
- 2 Wang C B, Cooper S L. *Macromolecules*, 1983, 16: 775 ~ 786
- 3 Luo Ning (罗宁), Wang Dening (王得宁), Ying Shengkang (应圣康). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1995, 16 (6): 986 ~ 988
- 4 Christenson C P, Harthcock M A. *J Polym Sci: Phy Ed*, 1986, 24: 1401 ~ 1439
- 5 Bao H, Zhang Z P, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37: 2751 ~ 2754
- 6 Wei X, Ying Y, Yu X H. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70: 1621 ~ 1626
- 7 Xu Qiang (徐强), Jing Hao (景浩), Hu Chunpu (胡春圃), Ying Shengkang (应圣康). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2000, (5): 545 ~ 549
- 8 Hu Y S, Tao Y, Hu C P. *Biomacromolecules*, 2001, 2(1): 80 ~ 84
- 9 Xu Qiang (徐强), Jing Hao (景浩), Hu Chunpu (胡春圃). *China Synthetic Rubber Industry* (合成橡胶工业), 2000, 23(5): 294 ~ 297
- 10 Xiu Yuying (修玉英). The molecular design of block polyurethaneurea and reaction injection moulding (嵌段聚氨酯的分子设计与反应注射成型). Doctoral Dissertation of East China Institute of Chemical Technology (华东化工学院博士学位论文), 1992
- 11 Hwang K S, Wu C, Lin S B, Cooper S L. *J Polym Sci: Chem Ed*, 1984, 22: 1677 ~ 1697
- 12 Luo N, Wang D N, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37(16): 3577 ~ 3583
- 13 Wang G Y, Zhu M Q, Hu C P. *J Polym Sci: Chem Ed*, 2000, 38: 136 ~ 144
- 14 Blackwell J, Nagarajan M R, Hoitink T B. *Polymer*, 1982, 23: 950 ~ 956

STUDIES OF A WELL-DEFINED MODEL HARD SEGMENT AND WATERBORNE POLYURETHANEUREA

YANG Dongya, HU Chunpu, ZHANG Zhiping, YING Shengkang

(Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A well-defined model hard segment was synthesized with 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, dimethylolpropionic acid and 1, 4-butanediol by means of fractional steps. The sequence distribution of the model hard segment was measured by ^{13}C -NMR and its structure and morphology were characterized by FT-IR, DSC and WAXD. A series of polyester based polyurethaneurea (PUU) aqueous dispersions with this well-defined hard segment were prepared. The physical properties of PUU aqueous dispersions and their films were measured. The experimental results showed that the particle size of the aqueous dispersions decreased with increasing the hard segment content from 110 nm to 72 nm, and they were very stable at ambient temperature (more than one year). Furthermore, the films prepared with such PUU aqueous dispersions exhibited the excellent water resistance, *i. e.* low equilibrium water absorbing capacity (at around 5 wt%) and high contact angle of water on the surface (more than 100°).

Key words Molecular design, Model hard segment compound, Sequence distribution, Waterborne polyurethaneurea, Water resistance