

高固含量低黏度聚氨酯微乳液的制备及性能研究*

卫晓利^{1**} 张发兴² 肖忠良¹ 吴晓青¹

(¹中北大学理学院 太原 030051) (²四川理工学院材料与化学工程系 自贡 643013)

摘 要 以聚(四氢呋喃-*co*-氧化丙烯)二醇(Ng210)为软段,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段,以1,2-二羟基-3-丙磺酸钠(DHPS)和二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水扩链剂,采用自乳化法合成了一系列高固含量低黏度稳定聚氨酯微乳液,分析了DHPS和DMPA质量比对乳液性能的影响,结果表明,所得乳液粒径呈多元分布,乳胶粒子呈球形,乳液为假塑性流体,表观黏度小于250 mPa·s(剪切速率为25 s⁻¹)且随切变速率的变化规律呈现一定的切力变稀特征.随着DHPS/DMPA比值的增大,胶粒平均粒径逐渐减小,多分散性增强;当DHPS/DMPA值为4/10~6/10时,乳液中大小粒子粒径比为6~8,且大乳胶粒子的体积分数约为70%~75%,乳液的固含量均大于70%.另外,乳液具有较好的低温和高温以及贮存稳定性,具有较低的表面张力,相对于常规的聚氨酯乳液,所制备的高固含量聚氨酯乳液胶膜具有更好的力学性能.

关键词 高固含量, 低黏度, 聚氨酯微乳液, 亲水扩链, 制备

高固含量乳液(固含量>60%)因具有许多突出优点,如更高的生产效率、更低的贮存和运输成本、干燥成膜速度快、能耗少等,而备受工业界关注^[1,2],已经成为聚合物乳液研究发展的一个重要方向.

目前,对高固含量乳液的研究多属专利,基础理论研究报道较少.工作主要集中在用批量法、种子半连续法、循环滴加法合成高固含量乳液,人们更多的侧重于采用丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)作为原料制备高固含量聚甲基丙烯酸甲酯类乳液^[1,3].关于其它类型高固含量聚合物乳液的研究则鲜见报道.如廖水蛟等^[4,5]曾用种子半连续乳液聚合法制备了固含量70%左右的BA/MMA/AA共聚物乳液,但所得产物黏度极高;Schneider^[6]等利用多步种子乳液聚合法以水性氧化-还原引发体系制备了固含量73%左右的P(BA-*co*-MMA-*co*-AA)乳液,其中乳化剂含量较低(约3%),黏度也较低(300~1000 mPa·s,剪切速率为20 s⁻¹).但其制备工艺复杂.Chu^[7,8]等利用在半连续种子乳液聚合过程中注入单体或第二种子乳液的方法制备了固含量65%、黏度适中的苯乙烯/丙烯酸丁酯聚合物乳液,其乳化剂用量达7%,而且其制备时间长达13 h.艾照全等^[9]采用二步法制备高固含量、低黏度P(BA-*co*-MMA-*co*-AA)稳定乳液,其固含量大于

72%,所得产物黏度为400 mPa·s(剪切速率为21 s⁻¹).

传统水性聚氨酯(WPU)乳液因其固含量低(小于40%)导致干燥成膜速度慢,自增稠性差,初黏力低等缺点严重限制了它的应用推广.关于制备高固含量低黏度水性聚氨酯乳液的研究报道很少.本文采用以表面活性单体(surfmer)法制备聚合物乳液的方法合成了高固含量低黏度稳定WPU微乳液.其中以1,2-二羟基-3-丙磺酸钠(DHPS)和二羟甲基丙酸(DMPA)作为混合亲水扩链剂,将亲水性强弱不同的两种基团同时引入到聚氨酯侧链上,利用该法制备的WPU微乳液和前人所制备的聚甲基丙烯酸甲酯类乳液相比,不含有任何乳化剂,具有更宽的粒径分布和更小的粒径,且固含量可达70%以上,所得产物黏度较低小于250 mPa·s(剪切速率为25 s⁻¹).

1 实验部分

1.1 药品

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,进口)工业品;聚(四氢呋喃-*co*-氧化丙烯)二醇(Ng210, $M_n = 1000$,进口)工业品;二羟甲基丙酸(DMPA,进口)工业品;1,2-二羟基-3-丙磺酸钠(DHPS,纯度大于90%),自制;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,上海光铎科技有限公司),分析纯;二正丁胺(天津新华精细

* 2008-03-17 收稿,2008-08-18 修稿;** 通讯联系人,E-mail: wxlmylove@126.com

化工厂),分析纯;二月桂酸二丁基锡(Sn 19%,进口),分析纯;三乙胺(天津市博迪化工有限公司),分析醇;去离子水。

1.2 WPU 微乳液的制备

在装有温度计、冷凝回流管和搅拌器的四口烧瓶中,将一定量的 Ng210 于 110°C 真空脱水 2 h,冷却到 30°C 通入氮气,加入计量的 IPDI 和少量催化剂(二月桂酸二丁基锡),升温到 $70 \sim 75^\circ\text{C}$ 反应至 $w(\text{NCO}) \approx 3\%$,用二正丁胺滴定法判断反应终点,降温至 60°C ,将 DMPA 和 DHPS 按照一定的质量配比溶解在少量的 NMP 中,然后向体系中缓慢加入 NMP 溶液,于 70°C 反应 1.5 h;再将反应体系降温至 30°C ,加入三乙胺中和成盐,并向体系中慢慢加入一定量的去离子水于剧烈搅拌的条件下进行乳化,即得高固含量低黏度的水性聚氨酯微乳液。

研究发现,相反转在水性聚氨酯乳液制备过程中有重要作用,可以用微离子点阵模型^[10],从理论上对聚氨酯的乳化过程进行探讨。整个过程可分为 3 个阶段。第一阶段(Stage I)离聚体的溶胀。第二阶段(Stage II)水进入无序、有序硬段区。水首先进入带微离子胶束的无序硬段区(图 1 Stage II A),软段溶剂膜松开,并相互结合憎水聚合体,最终形成分散相。此时,电导迅速增大,这表明水分子很容易进入带胶束的无序硬段区。由于离聚体无序硬段的分离,软段结合的增多使得黏度增大,且增大的幅度远远超过了由于微离子胶束分离导致的黏度减小。无序硬段完全分离,黏度出现极大值。此时溶液中两相的聚氨酯离聚体依然存在,因为有序的硬段渗入,有序硬段开始分离如(图 1 Stage II B),促进了软段的相互结合,使得黏度进一步增大。有序硬段完全分离时,黏度又达到极大值。电导缓慢增大,这表明水进入有序硬段区以及有序硬段区中微离子胶束的分离比较困难。

第三阶段(Stage III)黏度快速减小,电导不再增大,乳化完全,聚合物分散成微小的颗粒。分离后的离子位于颗粒的表面,憎水的软段结合后形成颗粒的内核,形成含有大量水的分散介质和以分散的离聚体为分散相的分散体系。此时乳化相转化过程结束。

1.3 表征

采用 Brookhaven Instrument 公司 ZetaPLAS 粒度测定仪测定乳液粒径及粒径分布,乳胶粒平均

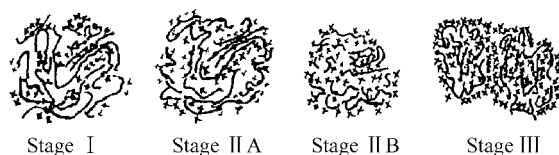


Fig. 1 The graph of self-emulsification process of WPU

直径用 d_n 值表示,通过测定乳液胶粒的多分散性指数 PDI 来表征乳液胶粒的分布情况,此值越大,表示粒径分布越宽。将少量的溶液用溶剂稀释到适合的浓度,然后将溶液滴加到 400 目的铜网中并用磷钨酸染色,用日本电子株式会社的 JEM-2010(HR)透射电子显微镜观察粒子形态,并校正乳胶粒径及分布。乳液固含量用热重法测定。乳液黏度由 NDJ-8S 数字显示黏度计(上海仪器厂)测定。乳液贮存稳定性以乳液在室温放置一个月后的状态表示。乳液的冻融稳定性测定是取一定量的乳液,置于 -20°C 冰箱内冷冻 18 h,再室温解冻 6 h,重复 5 次以上,观察纪录乳液出现凝胶的次数。乳液的高温稳定性测定是将乳液样品置于密闭的玻璃瓶内分别于 60°C 和 80°C 下恒温放置,随时查看乳液的情况,纪录乳液发生沉降或絮凝的时间。

参数 $\text{PDI} = -[(\mu - 2)/\Gamma + 2]$ 表示多分散性, $\mu - 2$ 为分布的二次中心矩, Γ 为线宽,对于多分散体系, Γ 具有平均意义,它一般是浓度 c 和角度 θ 的函数。PDI 衡量 Z 均扩散系数的分布宽度,是无因次量,单分散的 PDI 约为 0.002,随分布增大 PDI 值递增,至 0.2 ~ 0.25 左右,样品的多分散性已相当大。

2 结果与讨论

2.1 乳胶粒子的粒径及分布

从图 2 中可以看出,聚氨酯微乳液的粒径呈多元分布,这是保持乳液高固含量的关键所在。因为据 Krieger-Dougherty 公式,在不考虑双电层和分子变形的前提下,假设乳胶粒为尺寸均匀的刚性球体,则其理论最密堆砌体积分数为 0.64(无规则堆砌)和 0.68(立方堆砌)^[1]。在大多数情况下,当乳胶粒尺寸均一的乳液聚合物的固含量高于 55% 时,随着固含量的提高,体系的黏度会迅速提高^[2,11],这是不能满足使用要求的。为了保持高固含量乳液体系具有较低的黏度,就必须使乳胶粒具有二元(或二元以上)的分散或宽粒径分布,以

提高有限空间的利用率^[1,2,9,12].

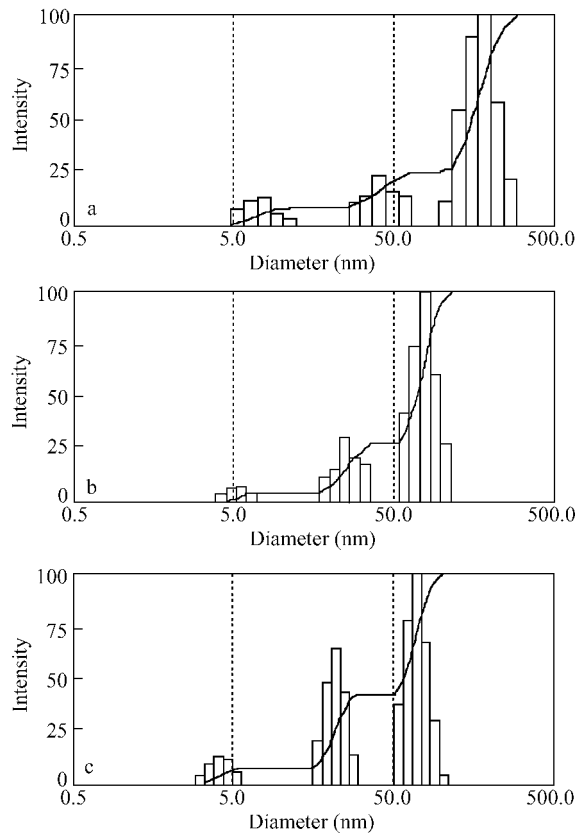


Fig. 2 Particle size distribution of WPU emulsions with different mass ratio of DHPS and DMPA
a) DHPS/DMPA = 5/10 ; b) DHPS/DMPA = 6/10 ; c) DHPS/DMPA = 7/10

研究还表明,当亲水扩链剂总质量百分比(HGC%)一定,当 DHPS/DMPA 在 4/10 ~ 6/10 时,所制备的 WPU 乳液的固含量均能达到 70% 以上(见表 1),根据文献报道^[13],拓宽乳胶粒粒径分布,可获得高固含量、低黏度乳液,但需要指出的是,这样的多元分布体系中必须保证大粒子的体积分数占 75% ~ 85%,且大小粒子的直径比为 6 ~ 8^[2,3].比较图 2(a)、(b)、(c),从(a)可以看出大、中、小粒子粒径分别约为 300、40、20 nm,大粒子体积分数基本在 75% ~ 80% 之间;(b)大、中、小粒子粒径分别约为 200、30、5 nm,大粒子体积分数也基本在 75% ~ 80% 之间,而(c)大、中、小粒子粒径分别约为 180、25、3 nm,大粒子的体积分数则小于 50%.因 3 个体系中小粒数子很少,故可忽略.比较剩余两种粒子,可看出粒径比均在 6 ~ 8 之间,但(c)体系中大粒子的体积分数不满足要求,所以固含量不高.由此可见,当体系中亲水单体总质量百分比(HGC%)一定,DHPS 和 DMPA 的配比是影

响乳液中大乳胶粒子体积分数的一个重要因素,可能是因为两种单体的亲水性强弱不同所致.在合成聚氨酯预聚体的反应中,两种单体均是依靠—OH和预聚体中的端—NCO 聚氨酯小链段发生亲水扩链反应,同时将亲水侧基(即—SO₃Na和—COOH)引入到经扩链反应后的线性聚氨酯高分子链段上,这样使得两种亲水官能团在大分子链段的侧链上呈现一定的无规分布,即有的聚氨酯链段含有一—SO₃Na 多,有的聚氨酯链段则含有一—COOH多,直接导致链段之间的亲水强弱不同,前者的亲水性较后者要强的多,在水中分散的胶粒较小,而带有一—COOH 侧基的链段亲水性较弱,在水中分散的胶粒则较大,导致乳液粒径总体呈现出的多元分布.当 DHPS/DMPA 太小时,含有一—SO₃Na侧基的聚氨酯链段所占比例较小,这样得到的乳液中大乳胶粒子所占的体积分数就较大(大于 90%),而且由于链段总体亲水性弱使得分散不均匀,造成大小胶粒之间直径比也很大.随着 DHPS/DMPA 的增大,含有一—SO₃Na 侧基的聚氨酯链段所占比例也增大,乳胶粒平均粒径减小,乳液中大乳胶粒子的体积分数也在逐渐减小至 70% ~ 75%,大小粒子的直径比也随之减小,约为 6 ~ 8,这时乳液具有较高的固含量.实验证明,此时 DHPS/DMPA 的比值在 4/6 ~ 6/10 之间;随着 DHPS/DMPA 继续增大,乳液中大乳胶粒子的体积分数继续减小,小乳胶粒子体积分数不断增大,不能再满足高固含量的要求.因此固含量又出现下降的趋势(见表 1).

Table 1 Solid-content of emulsion of WPU emulsion		
HGC(%)	DHPS/DMPA	SC(%)
6%	2/10	52.2%
6%	3/10	58.5%
6%	4/10	71.3%
6%	5/10	71.2%
6%	6/10	72.4%
6%	7/10	60.6%
6%	8/10	61.1%

Where HGC is the hydrophilic chain-extending agents content, and SC is solid-content of WPU emulsion.

图 3 是乳液平均粒径随 DHPS/DMPA 比值的变化曲线.从图中可看出,随着 DHPS/DMPA 比值的增大,乳胶粒子的平均粒径减小.这是因为随着 DHPS/DMPA 比值的增大,具有强亲水性的 DHPS 含量增加,导致聚氨酯高分子链段的总体亲水性增强,聚合物和水之间的界面张力减小,使其在水

中分散的过程越容易进行,得到的乳胶粒子平均粒径 d_n 也就越小.这与文献[14,15]中从热力学定律的角度分析所得到的结论基本一致.从图中还可看出,当 DHPS/DMPA 大于 6/10 时, d 减小的趋势有所加剧,分析原因可能是当聚合物链段上所带的强亲水基团的质量百分比超过某一值时,聚合物的亲水性骤然加强,导致乳液的粒径急剧减小,6/10 可看作是一临界值,当 DHPS/DMPA 大于这一值,乳液平均粒径变化又很缓慢甚至趋于不变.推测如果 DHPA 的含量继续增大,最终将会使乳液完全透明,体系由溶胶转变为高分子溶液.

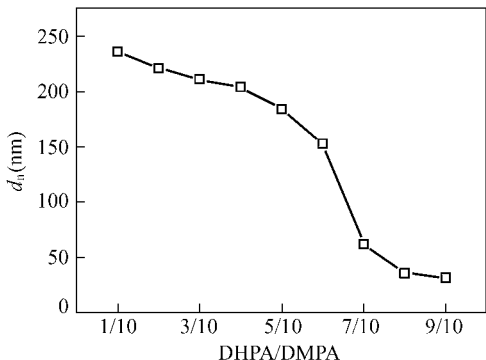


Fig. 3 The curve of particle size with different mass ratio of DHPS and DMPA

图4是聚氨酯乳液粒径的多分散指数随 DHPS/DMPA 配比的变化图,如图所示,乳液的多分散性指数随着 DHPS/DMPA 配比的增加先急剧减小再缓慢减小,但均处于 0.1 ~ 0.3 之间,说明所制备的聚氨酯乳液具有宽粒径分布的特性.而且随着链段上亲水基团的增加,分散越均匀,粒径分布变窄.

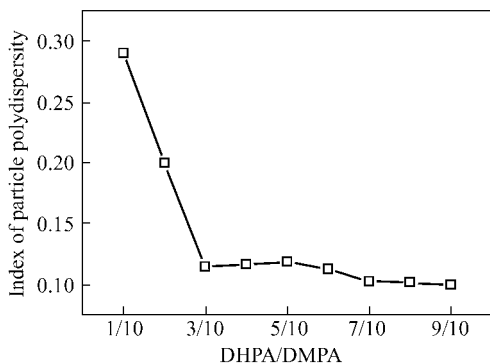


Fig. 4 The curve of particle polydispersity with different mass ratio of DHPS and DMPA

2.2 乳胶粒子的形态

图5是固含量分别为 58%、71%、72% 乳胶粒

子电镜照片.可以看出胶粒基本呈球形,没有明显的棒状结构,这与文献[16]制备的高固含量聚氨酯乳液胶粒外形有显著差别.在图5(a)中乳胶粒子的粒径较大(大粒子粒径约 250 nm ~ 300 nm)且胶粒大小很不均匀,粒子之间间隙很大,粒子间基本没有明显的粘并现象.图5(b)和(c)较(a)有很大区别,后两张照片中的粒子粒径明显减小,而且粒子较密集,单位体积粒子数目显著增多.另外,图5(c)中小粒子之间有相互粘并的现象,主要原因是高固含量乳液中乳胶粒密度大,活性自由基扩散困难所致.

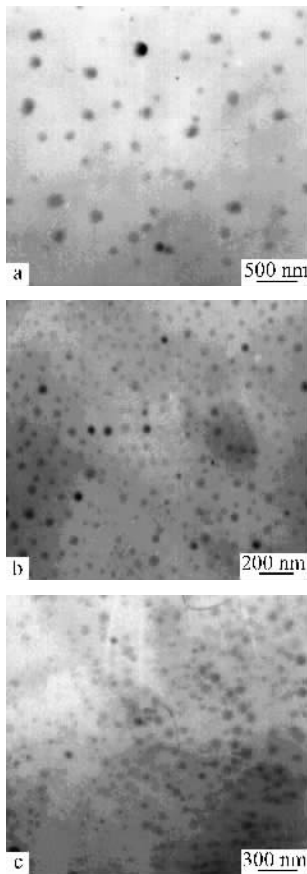


Fig. 5 TEM photographs of emulsion with different mass ratios of DHPS and DMPA

a) DHPS/DMPA = 3/10, 58% solids; b) DHPS/DMPA = 5/10, 71% solids; c) DHPS/DMPA = 6/10, 72% solids

2.3 乳液的黏度及流变性

图6和图7分别是不同 DHPS/DMPA 配比时乳液随剪切速率的变化图和不同固含量时乳液随剪切速率的变化图.由两个图可知,随着 DHPS/DMPA 的增大,乳液黏度显著增加,随着固含量的提高,乳液黏度亦明显增加,但均不超过 250 mPa·s (剪切速率为 25 s⁻¹).这是因为,影响高固含量

乳液体系黏度的最主要因素是乳胶粒的粒径与粒径分布. 在聚合物组成、离子强度不变的条件下, 乳胶粒的粒径越小, 其表面积越大, 粒子间的相互作用越强导致体系黏度增加, 特别是亲水基团用量较大时, 黏度增加更快. 这是因为亲水基团用量越大, 粒径越小, 则粒子数越多, 粒子间平均距离越小. 粒子间距离减小意味着任何二个粒子进入相互吸引区的机会迅速增加, 位移困难, 黏度增大. 另外, 随着亲水基团用量的增加, 由于亲水性增加而产生的水溶胀性使粒子的有效体积增大, 结果导致粒子移动阻力增大, 黏度增加.

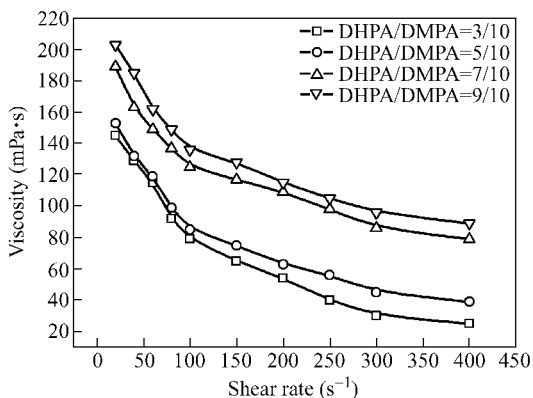


Fig. 6 Viscosity of WPU emulsions with different DHPS/DMPA as function of shear rate

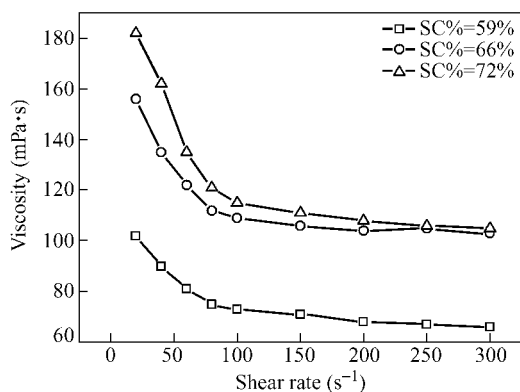


Fig. 7 Viscosity of WPU emulsions with different SC% as function of shear rate

其次, 由乳胶粒双电层引起的静电增黏效应对乳液体系的黏度影响也很大. 受离子型亲水扩链剂的影响而在聚合物乳胶粒表面形成的双电层是影响乳液流变学性质的重要因素, 有研究表明^[15], 双电层主要通过 3 种方式对乳液产生静电增黏效应. (1) 搅拌剪切力引起的周围电场的不对称, 导致双电层发生扭曲变形, 致使体系的黏度发生变化; (2) 离子强度的影响——离子强度弱, 双

电层膨胀, 乳胶粒半径增加, 体系黏度降低; (3) 连续相中高分子电解质对双电层的穿透, 影响乳胶粒之间的相互作用力, 导致体系的黏度发生变化.

图 6 和图 7 还表明, 随着剪切速率的增加, 表观黏度开始剧烈下降, 随后变得缓慢, 逐渐趋于平稳, 即高固含量 WPU 乳液存在“剪切变稀”行为, 说明该乳液具有假塑性流体的特征. 由图 7 可知, 当乳液固含量大于 66%, 乳液黏度显著增加, 这是因为随着乳液固含量的增加, 乳胶粒子间的间隔不断变小, 当该间隔缩小至乳胶粒双电层的 2 倍时^[17], 不同乳胶粒的双电层会相互穿透, 产生乳胶粒凝聚现象, 导致体系黏度急剧增加.

2.4 乳液的表面张力

从图 8 可以看出, 聚氨酯乳液的表面张力为 $41.0 \sim 60.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间, 大大低于水的表面张力. 显然, 这是由于水性聚氨酯分子具有两亲性, 其自身实际上是一种高分子的表面活性剂, 因此其水分散体的低表面张力, 也就不足为奇了. 另外, 当水性聚氨酯的浓度在 0.15% ~ 0.30% 之间时, 其表面张力基本不变, 说明水性聚氨酯的临界胶束浓度在 0.15% 附近, 当实际浓度大于临界胶束浓度, 随着浓度的增加, 乳液中只有胶束数目的增加, 界面吸附程度不再改变, 故表面张力不再有显著变化.

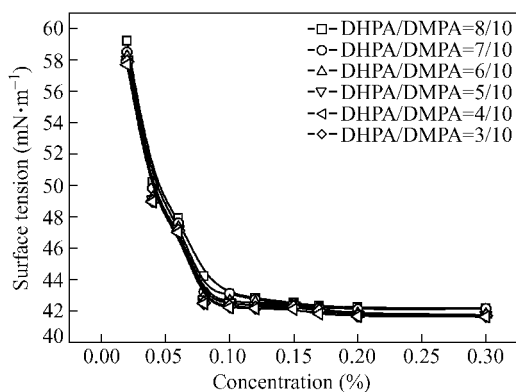


Fig. 8 Surface tension of WPU emulsions with different concentration of WPU

2.5 乳液的稳定性

本文对乳液在高温、低温以及室温贮存稳定性进行了测试, 如表 2 所示. 当 DHPS/DMPA 配比大于 7/10 时, 乳液经 3 次冻融出现凝胶, 当 DHPS/DMPA 配比小于 6/10, 乳液经 4 次冻融出现凝胶, 说明乳液具有一定的抗冻融性, 但不及非离子型乳液的抗冻性好, 这是因为离子型乳液的稳定性

来源于乳胶粒的双电层结构,导致其抗冻性稍差.乳液在高温表现出较好的稳定性,这是因为两种亲水单体 DHPS 和 DMPA 分别为乳胶粒提供了磺酸根离子和羧基,这些强亲水性基团为乳胶粒提供电荷,增强‘双电层结构’的电势,在乳胶粒之间形成较强的静电排斥作用,阻止乳胶粒凝聚.此外,亲水性基团将在乳胶粒表面吸附一层水,形成水化层,增加乳胶粒的空间体积,阻止乳胶粒的接近而发生凝聚^[12].所以,尽管乳液的固含量到达 70%,乳液仍然很稳定.乳液的贮存稳定性也很好,室温放置 6 个月以上没用明显的分层.

Table 2 Stability of WPU emulsion

DHPS/ DMPA	Durability at -20℃	60℃	80℃	Room temperature
3/10	4 times	Stable	5 days	> 6 months
4/10	4 times	Stable	Stable	> 6 months
5/10	4 times	Stable	Stable	> 6 months
6/10	4 times	Stable	Stable	> 6 months
7/10	3 times	Stable	Stable	> 6 months
8/10	3 times	Stable	Stable	> 6 months

2.6 胶膜的力学性能

由图 9 可见,采用 DHPS 和 DMPA 作为亲水扩链剂所制备的高固含量聚氨酯乳液胶膜的拉伸强度与文献[18]报道的只采用 DMPA 作为亲水扩链剂所制备的聚氨酯乳液胶膜的拉伸强度相当,但是前者的断裂伸长率却为后者的 2 倍多.而且随着 DHPS/DMPA 配比的增加,涂膜的拉伸强度呈上升趋势,伸长率呈先上升后下降趋势.这主要是因为由传统方法制备的聚氨酯分散体粒径较大,是一般的乳液,而由本文合成的乳液则是微乳液,因而具有更加优异的成膜性能,这缘于微乳液的成膜过程不同于一般乳液的成膜过程.

在微乳液聚合物中,每个乳胶粒中只包含几根高分子链,而且高分子链被局限于一个很小的空间中,这种受限的分子链必定呈紧缩的构象状态.随着水分的挥发,乳胶粒破裂,高分子链相互扩散、缠结.高分子链间缠结促使高分子链的扩散

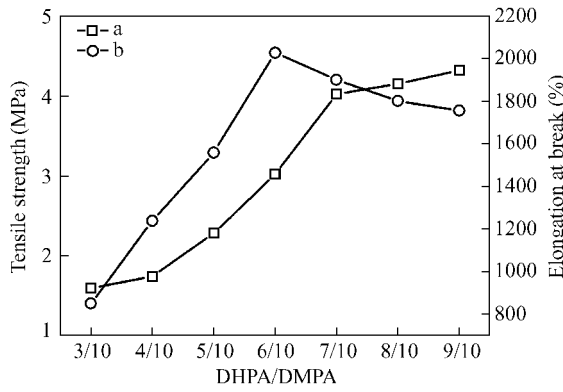


Fig. 9 Tensile strength (a) and elongation at break (b) of WPU films with different DHPS/DMPA ratios

采取‘蛇形运动’,结果导致聚合物分子链的均匀分布要持续整个‘蛇形运动’的时间,这样运动的结果使得微乳液膜紧实、致密性高于一般乳液所成的膜.其次,带有极性基团可以极大地增强聚氨酯链段之间的相互作用力,使断裂强度增大,显然 DHPS 的极性比 DMPA 强,故随着 DHPS 含量的增加,膜的拉伸强度和断裂伸长率均增强.但是,当 DHPS/DMPA 超过 6/10 时,离子间的库仑力和分子间作用力明显增强,使得分子链内旋转和伸缩受阻,导致膜的硬度增大,从而使其韧性降低,断裂伸长率下降.

3 结论

采用 DHPS 和 DMPA 作为混合亲水扩链剂制备的高固量聚氨酯乳液,总体乳液粒径呈多元分布,黏度不超过 250 mP·s(剪切速率为 25 s⁻¹).在 HGC% 一定的条件下,DHPS 和 DMPA 的质量比对乳液的粒径及其分布及固含量都有很大影响.当 DHPS/DMPA 比值在 4/10 ~ 6/10 之间时,乳液中大小粒径比在 6 ~ 8 之间,且大乳胶粒子的体积分数约为 70% ~ 75%,乳液的固含量均大于 70%.另外,乳液具有比水更低的表面张力,具有较好的贮存稳定性,相对于常规聚氨酯乳液,高固含量低黏度聚氨酯乳液胶膜具有更好的综合力学性能.

REFERENCES

1 Liu Jianping(刘建平),Wang Hong(王红),Shen Li(沈黎),Wang Xiaoping(王晓萍).ZhanJie(粘接).2006,27(6) 32 ~ 36
2 Tang Guangliang(唐广粮),Hao Guangji(郝广杰),Song Moudao(宋谋道),Zhang Banghua(张邦华).Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),1999,(11) 1804 ~ 1807
3 Tang Guangliang(唐广粮),Hao Guangji(郝广杰),Song Moudao(宋谋道),Zhang Banghua(张邦华).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(3) 267 ~ 270

- 4 Liao Shuijiao(廖水姣), Ai Zhaoquan(艾照全), Li Jianzong(李建宗). Polym Materials Sci Eng(高分子材料科学与工程), 2000, 16(4) 50 ~ 53
- 5 Liao Shuijiao(廖水姣), Ai Zhaoquan(艾照全), Li Jianzong(李建宗). Polym Materials Sci Eng(高分子材料科学与工程), 2000, 16(2) 74 ~ 76
- 6 Schneider M, Graillat C, Guyot A, Betrenieux I, McKenna T F. J Appl Polym Sci, 2002, 84 1935 ~ 1948
- 7 Chu F, Graillat C, Guyot A. J Appl Polym Adv Technol, 1998, 9 844 ~ 850
- 8 Chu F, Graillat C, Guyot A. J Appl Polym Adv Technol, 1998, 9 851 ~ 857
- 9 Ai Zhaoquan(艾照全), Zhou Qilong(周奇龙), Zhang Hongtao(张洪涛), Xie Changsheng(谢长生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5) 754 ~ 759
- 10 Goodwin J W. The rheology of polymer colloids. In Candau F, Ottewill R H, eds. An Introduction to Polymer Colloids. Amsterdam, NL: Kluwer, 1990. 209 ~ 213
- 11 Guyot A, Chu F, Schneider M. Prog Polym Sci, 2002, 27(8) 1573 ~ 1615
- 12 Lee D W, Lee S H, Kim S C. Journal of Polymer Science, 2003, 41(20) 2365 ~ 2374
- 13 Ottewill R H. In Lovell P A, El-Aasser M S, eds. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York: Wiley, 1997. Chapter 3
- 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
- 15 Wang Haihua(王海花), Shen Yiding(沈一丁), Fei Guiqiang(费贵强), Fan Xiaojing(樊小景). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (4): 321 ~ 326
- 16 Li Qingan(黎庆安), Sun Dongcheng(孙东成), Wang Yuxiang(王玉香). Polym Materials Sci Eng(高分子材料科学与工程), 2007, 23(3) 59 ~ 62
- 17 Boutti S, Graillat C, McKenna T F. Macromol Symp, 2004, 206 383 ~ 398
- 18 Wu Xiaoqing(吴晓青), Wei Xiaoli(卫晓利), Qiu Shengqun(邱圣军). Journal of Basic Science and Engineering(应用基础与工程学报), 2006, 14(2) 153 ~ 159

PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGH-SOLID CONTENT AND LOW-VISCOSITY POLYURETHANE MICROEMULSIONS

WEI Xiaoli¹, ZHANG Faxing², XIAO Zhongliang¹, WU Xiaoqing¹

⁽¹⁾ Department of Science, North University of China, Taiyuan 030051

⁽²⁾ Department of Material and Chemical Engineering, Sichuan Institute of Technology, Zigong 643013

Abstract A series of novel stable polyurethane emulsions with high-solid-content and low-viscosity were prepared by self-emulsification. They were prepared by the reaction of poly(tetrahydrofuran-co-propylene oxide) glycol (Ng210), isophorone isocyanate (IPDI) with sodium 1, 2-dihydroxy-3-propanesulfonate (DHPS) and dimethylolpropanoic acid (DMPA) as hydrophilic chain-extending agents. Influence of the mass ratio of DHPS and DMPA on properties of polyurethane emulsions and films was analyzed. The results showed that the obtained emulsions had multi-modal distribution in particle size, and the particles were spherical in shape. It was noticed that with increasing proportion mass ratio of DHPS and DMPA, the average particles diameter of polyurethane emulsion became smaller and poly-dispersion became wider. In addition, when the mass ratio of DHPS and DMPA ranges from 4:10 to 6:10, the particle size ratio of big particles and small particle ranges from 6 to 8, the solid-concent of emulsion reaches above 70%, and the volume fraction of big particle ranges from 75% to 80%. It is also noticed that the high-solid-content emulsions exhibit a pseudo-plastic behavior, the apparent viscosity is less than 250 mPa·s (shear rate is 25 s⁻¹). The apparent viscosity of polyurethane emulsion increases with increasing proportion mass ratio of DHPS and DMPA, and the apparent viscosity of emulsion with different solid-content decreases with increasing the shear rate, that is, the emulsions show characteristics of shear thinning. Polyurethane emulsions are endowed lower surface tension which is 41.0 ~ 60.0 mN·m⁻¹, and the stability of emulsion is good at high temperatures and low temperatures as well as in storage. When compared to traditional polyurethane emulsions, the emulsions with high-solid-content present films of better mechanical properties.

Keywords High-solid-content, Low-viscosity, Polyurethane micro-emulsion, Hydrophilic chain-extending agents, Preparation