

· 研究简报 ·

荧光探针法研究聚氨酯水分散液的胶束性质*

刘剑洪 刘 冬 任祥忠 田德余

(深圳大学师范学院化学及生物学系 深圳 518060)

关键词 荧光探针, 聚氨酯, 水分散液, 胶束

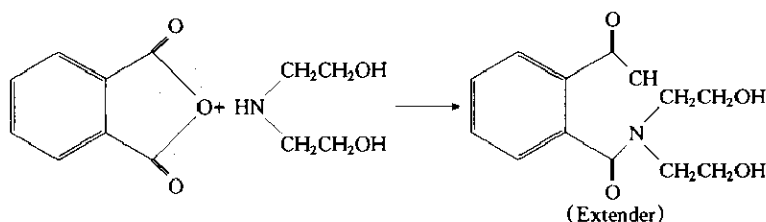
聚氨酯水分散液是指聚氨酯以分散相分散于连续水性介质中的一种二元胶体体系. 与溶剂型聚氨酯相比, 这种体系不含或含极少有机溶剂, 具有不燃、无毒等特点, 作为涂料和粘合剂使用时不污染空气, 其粘度和流动性不受聚氨酯分子量的影响, 可制备成高分子量、高固含量的水分散体系, 因此获得了广泛的应用并且日益受到人们的重视, 近 50 年来, 有超过 1000 份专利发表, 但是聚氨酯水分散液也存在一些缺陷, 如贮存稳定性、其膜的耐水耐溶剂性等还不令人满意, 为了改善耐水耐溶剂性, 可采用共聚、共混、接枝、交联、形成互穿网络等方法进行结构改性^[1], 然而对贮存稳定性的研究却很少涉及. 贮存稳定性与耐水耐溶剂性是一对矛盾, 提高耐水耐溶剂性的方法往往降低贮存稳定性, 正是基于这一点, 本文就聚氨酯的结构和分散介质的性质对贮存稳定性的影响进行研究, 所采用的方法为“荧光探针法”^[2], 用芘作为荧光探针, 因为芘的荧光现象在极性和非

极性环境中不同, 故可以探讨聚氨酯水分散液胶束的有关性质和稳定情况.

1 实验

原料: 邻苯二甲酸酐、乙二醇胺、三乙胺、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、芘均为分析纯, 其中丙酮和 DMF 用 4A 钠型分子筛浸泡 72h 后经蒸馏再用; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 聚乙二醇 400(PEG, 数均分子量为 400), 端羟基聚丁二烯 1000(HTPB, 数均分子量为 1000)均为工业级原料, TDI 经减压蒸馏, PEG 和 HTPB 在 70℃ 的真空烘箱中脱水 72h 再用.

扩链剂(Extender)的合成: 将 148g 邻苯二甲酸酐加入 100mL 丙酮和 50mL DMF 混合溶剂中, 在搅拌和水浴冷却的条件下快速滴加 105g 乙二醇胺进行开环反应, 该反应可以定量进行. 滴加完后, 将温度升至 $56 \pm 3^\circ\text{C}$, 在回流状态下反应 3h 后冷却至室温, 得到扩链剂溶液, 溶液浓度用标准 NaOH 溶液标定. 扩链剂的合成反应方程式如下:



聚氨酯水分散液的合成: 合成 TDI/PEG(或 HTPB)/Extender = 2/1/1(摩尔比)的聚氨酯^[3]. 准确称取 34.8g TDI 和 40.0g PEG(或 100g HTPB), 在 $50 \pm 3^\circ\text{C}$ 下反应 1h 得到带异氰酸酯端基的聚氨酯预聚体, 加入 50mL 丙酮和 15mL DMF(或 100mL 丙酮和 30mL DMF)得到预聚体溶液, 向预聚体溶液中加入 37.8g 扩链剂溶液, 在 $56 \pm 3^\circ\text{C}$ 和回流状态下反应 3h, 将反应体系冷却

至室温便获得聚氨酯溶液, 在水浴冷却下向该溶液中缓慢滴加 10.1g 三乙胺(三乙胺的量以完全中和扩链剂的羧基为准), 反应约 10min 可得到聚氨酯阴离子体溶液, 在剧烈搅拌下加入一定量的无离子水得到固含量约 20% 的聚氨酯水分散液.

荧光光谱测定: 芘的最大激发峰波长为 335nm^[4]. 取聚氨酯水分散液并将其稀释至固含量约 1%, 加入过量的芘, 充分振荡, 将未溶解的

芘离心分离,然后调节 pH 至不同的值,在日本岛津 RF-5301PC 荧光光谱仪上以激发波长 335nm 作发射光谱测定。

荧光偏振测定:作荧光光谱测定时,在激发和发射光路中各加装一偏振片,进行稳态偏振测量,测试时激发光波长为 335nm,激发狭缝和发射狭缝宽度均为 3nm. 荧光偏振度 P 可用下式求得: $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, 式中 $I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$ 分别是将发射偏振器平行于和垂直于激发偏振器时的发射光强度。

2 结果

芘的单体及激基缔合物的荧光发射谱特征: 芘是一种很有用的荧光探针分子,它本身在水中仅有很小的溶解度(小于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),但能很好地溶于非极性溶剂中^[5]. 当芘的浓度较稀时,将以单体的形式存在于溶剂中,当浓度较高时,可能出现激基缔合物(Excimer). 单体和激基缔合物它们的荧光发射光谱是不同的. 利用芘在不同浓度下呈现出不同特征的荧光发射光谱,可以研究芘所处介质的极性性质. 考察芘荧光光谱精细结构中的第 3 和第 1 峰,强度分别为 I_3 和 I_1 , 波长分别为 384nm 和 373nm, 文献^[5~7]报道, I_3/I_1 值强烈地依赖于所处环境的极性,环境极性愈大, I_3/I_1 值愈小,如芘在不同溶剂中的 I_3/I_1 有如下数据: 环己烷 1.72, 异丙醚 1.08, 乙醇 0.87, 甲醇 0.73, 水 0.55.

水性聚氨酯的荧光探针分析: 根据在不同 pH 值条件下获得的荧光探针芘在 HTPB 型水性聚氨酯中的荧光发射光谱,可以通过计算得到 I_3/I_1 值与 pH 值的关系曲线(图 1a). 显然,随着 pH 值的减小, I_3/I_1 值也减小,这一方面说明 HTPB 型水性聚氨酯存在极性较弱的区域(称之为胶束,又名疏水微区),同时也说明微区的极性随着 pH 值的减小而增大. PEG 型水性聚氨酯也具有不太明显的类似性质(图 1b). 本文所合成的水性聚氨酯在侧链上含羧酸的三乙胺盐结构,这种结构具有良好的水溶性. 在酸性条件下,随着酸度的增加,水溶性减小,聚氨酯疏水链段簇集成疏水微区的动力减弱,疏水微区的极性增加. 在较强酸性条件下,水性聚氨酯不能稳定存在而出现沉淀,这时测得的荧光光谱反映溶解在水中的芘的荧光行为,两种聚氨酯的 I_3/I_1 值都约为 0.57,十分接近在纯水中的值 0.55. 在碱性条件下,HTPB 型聚氨酯的 I_3/I_1 值显著高于 PEG 型聚氨酯,因此

前者的疏水微区的极性明显小于后者. 事实上, HTPB 是不溶于水的,而 PEG 是溶于水的,这也说明 HTPB 或 PEG 链段对疏水微区的构成起着重要的作用. 除此之外,还可以观察到,PEG 型聚氨酯的 I_3/I_1 值虽然与 pH 值有关,但仅在 0.57~0.59 范围变化,与纯水的 0.55 值接近,这是因为 PEG 具有很好的水溶性,其水分散液已接近于溶液状态. 当 pH 值小于 6 时,这两种水性聚氨酯的 I_3/I_1 值均随 pH 值的降低而急剧增加,体系开始变得不稳定.

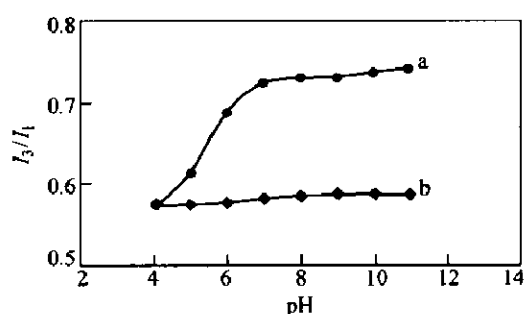


Fig. 1 Relationship between I_3/I_1 and pH for the fluorescence spectroscopy of pyrene polyurethane aqueous dispersion

水性聚氨酯的荧光偏振度的测定: 荧光探针分子被激发后,在激发态寿命范围内,分子可因旋转而去偏振. 分子的旋转与所处环境的粘度有一定的关系,粘度愈大旋转愈困难. 荧光偏振值 P 与环境粘度 η 有下述关系^[8]:

$$(1/P - 1/3) = (1/P_0 - 1/3)(1 + RT\tau/\eta V)$$

式中, P_0 是体系中不发生分子旋转及发光分子与相邻分子间无相互作用时的偏振值(称之为极限偏振值), V 为分子自由旋转摩尔体积, T 为绝对温度, R 为气体常数, τ 为荧光寿命. P 及 P_0 取值在 0 和 1 之间,因此在其它参数不变时,随着探针

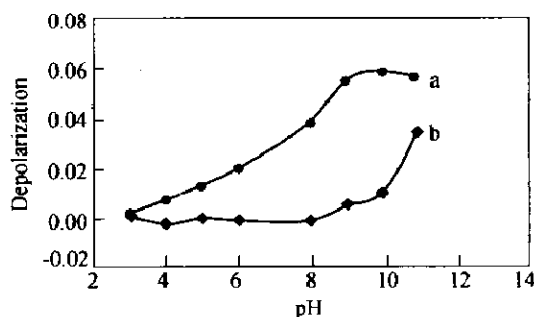


Fig. 2 Relationship between depolarization and pH for the fluorescence spectroscopy of pyrene in polyurethane aqueous dispersion

分子所处环境粘度的增加,偏振度值增大;环境粘度降低,偏振度值减小,当 $\eta \rightarrow 0$ 时, $P \rightarrow 0$.

图 2(a)、(b)分别是探针分子在 HTPB 型和 PEG 型水性聚氨酯中的荧光偏振度与介质 pH 值的关系曲线(由 384nm 峰的数据来进行计算获得),显然(a)和(b)的变化趋势是不相同的.当介质 pH 值趋向酸性时, P 显著减小,这时观察到体系不稳定而出现沉淀,这时的 P 值实际上是溶解在水中的微量芘的荧光偏振行为,因为水的粘度较低故 P 值也较小.在酸性条件下出现负的 P 值,这是因为芘在水中溶解度极低所带来的实验误差.PEG 型聚氨酯的 P 值在碱性条件下显著上升,这说明探针所处环境粘度随之急剧增加;而

HTPB 型聚氨酯的 P 值在介质由酸性向碱性变化时也增加,但随后变化趋缓.

当构成疏水微区的链段极性 or 亲水性很大以至完全被溶剂化作用而形成溶液时,如 PEG 型聚氨酯,其疏水微区在碱性介质中将扩张而不复存在,微区粘度随着微区的溶剂化逐渐接近于溶液粘度,因为高分子溶液的粘度比同浓度的高分子分散体的粘度要大得多,故形成溶液后,偏振度会突然增大,这与前面讨论的 I_3/I_1 值是吻合的,它们都预示聚氨酯分散液已处于溶液状态;而 HTPB 型聚氨酯因其 HTPB 链段是完全疏水的,即使在碱性环境中疏水微区也不可能扩张至解散,微区粘度的变化要缓和得多.

REFERENCES

- 1 Kim B K. Colloid & Polymer Science, 1996, 274: 599 ~ 611
- 2 Jiang Xikui(蒋锡葵), Zhang Jingtao(张劲涛). Aggregation and Self-coiling of Organic Molecules(有机分子的聚集和自卷). Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology(上海科学技术出版社), 1996. 94 ~ 112
- 3 Liu J H, Ren X Z, Liu D, Tian D Y. Abstracts of Papers of the ACS, Vol. 217. Washington: American Chemical Society, 1999. 95
- 4 Mohan D, Ganges R, Rajadurai S. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 1507 ~ 1518
- 5 Jiang Yongcai(姜永才), Ye Jianping(叶建平), Wu Shikang(吴世康). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1992, 50: 1080 ~ 1084
- 6 Dong D C, Winnik M A. Photochem Photobio, 1982, 35: 17 ~ 21
- 7 Yan Yuan(郗远), Liu Tao(刘韬), Huang Jianfeng(黄坚峰). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1997, 44: 1214 ~ 1218
- 8 North A M, Soutar I. J Chem Soc, Faraday Trans, 1972, 68: 1101 ~ 1116

A STUDY ON THE PROPERTIES OF MICELLE FORMED BY ANIONIC AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION WITH FLUORESCENT PROBE METHOD

LIU Jianhong, LI Dong, REN Xiangzhong, TIAN Deyu

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

Abstract Pyrene was used as a fluorescent probe to investigate the polarity and stability of the micelle of anionic aqueous polyurethane dispersion(AAPUD). Results indicated that the micelle is non-polar or weak polar, and the polarity is greatly dependent on the hydrophilicity of the main chain of polyurethane and the pH value of the medium. The polarized value of the polarized fluorescent of pyrene in the AAPUD was measured, and the results show that the stability of the micelle could be characterized by the polarized value.

Key words Polyurethane, Fluorescent probe, Aqueous dispersion