

水性聚氨酯乳化过程中相转变的研究*

鹿秀山 郝广杰 郭天英 宋谋道 张邦华*

(南开大学高分子化学研究所吸附与分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 本文合成了单官能团小分子物质封端的脂肪族水性聚氨酯预聚物,通过考察预聚物加水乳化过程中粘度及电导率的变化,研究了其相转变行为.实验结果表明,随着软段分子量升高,体系的相转变点后延;聚酯体系的相转变比聚醚体系的相转变发生得早; $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 值越接近1,体系的粘度就越高,相转变发生所需的水含量也越高;羧基含量及中和度也会对分散体系的相转变产生影响.通过选择合适的条件,可以实现对乳化过程的优化.

关键词 水性聚氨酯,脂肪族,预聚物,相转变

水性聚氨酯的制备方法很多^[1],其中预聚物混合合法的工业应用较为成熟.国内外对影响水性聚氨酯性能的多种因素进行了大量的研究^[2-5],但对乳液制备过程中的相反转现象研究得较少.Chan等^[6]曾对阳离子型聚氨酯的丙酮乳液的相转变行为进行了研究,关于预聚物乳化过程的研究报道则很少.本文考察了不同条件下水性聚氨酯预聚物的相转变行为,包括相反转过程中的粘度和电导率的变化,为制备条件的优化提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),进口;二羟甲基丙酸(DMPA),进口;聚环氧丙烷二醇(PPG), $M_n = 1000, 2000, 1500$ (由1000及2000按等摩尔混合而成),天津石油化工三厂;聚己二醇丁二醇酯(PBA), $M_n = 580, 1000, 2000$,烟台皮革化工厂;丁酮,分析纯;三乙胺(TEA),分析纯;乙二醇单甲醚,分析纯.

1.2 聚氨酯预聚物的合成

将IPDI、DMPA、多元醇按一定比例加入反应瓶内,在一定温度下反应数小时,用二丁胺法测定反应体系的剩余NCO含量,当达到预定值后,加入适量的乙二醇单甲醚封闭剩余的NCO基团,直至用FTIR检测不到 2273 cm^{-1} 处NCO的特征吸收为止.

1.3 预聚物的相转变行为

将合成的预聚物用丁酮稀释成50 wt%的样液,按不同的中和度加入适量三乙胺,在不断搅拌下向样液内滴加去离子水,测定混合物加水乳化过程中电导率和粘度值的变化情况.电导率用DDS-11A型电导率仪测定,测试温度为 30°C .粘度用NDJ-79型旋转粘度计测定,转速为750 r/min,测试温度为 30°C .FTIR用美国Bio-Rad公司FTS-135型FT-IR仪测定.

2 结果与讨论

2.1 相反转过程的描述及理论解释

与其它体系的相反转一样,水性聚氨酯预聚物的加水乳化也要经历一个从W/O到O/W的转变过程.随着乳化的进行,预聚体的聚集态结构也会发生相应的变化,并体现在物化性质(如粘度及电导率)的改变上.通过图1~4可以看到,随着乳化过程的进行,体系的电导率和粘度都发生了显著的变化,这说明预聚物的聚集态变化导致了上述性质的改变,因而可用粘度和电导率的变化来表征乳化过程的相反转.

众所周知,聚氨酯材料内由于软段、硬段各自成相而产生微相分离,同时本文合成的预聚物带有的羧基已被TEA中和,属于离聚体.对于离聚体在有机溶剂中的聚集态结构,许多人进行了研究,也提出了很多模型,包括微离子点阵模型^[7]、各向同性模型^[8]和两相结构模型^[9].通过SANS和

SAXS 研究发现^[10], 离聚体在有机溶剂中含离子链段和反离子通过库仑力作用会形成一种链段微离子点阵聚集区 (Segment microionic lattices). 可见, 聚氨酯离聚体的聚集态结构非常复杂, 这就决定了其相转变行为要受到多方面因素的影响.

从微观上讲, 聚氨酯离聚体的相转变包括了链段微离子聚集区的解聚和疏水链段的聚集过程. 根据图 1~4 中曲线的走势, 大体可将乳化过程分为 I、II、III 三个阶段, 在 I 阶段, 随着少量水 (约 5 wt%) 的加入, 体系局部出现浑浊, 但很快消失, 体系的电导率快速增长, 而粘度略有下降. 这说明水分子进入了由离子基团组成的微离子点阵, 使成盐基团电离, 同时还破坏了靠库仑力形成的微离子点阵, 削弱了含离子链段间的吸引力, 造成体系粘度略有下降.

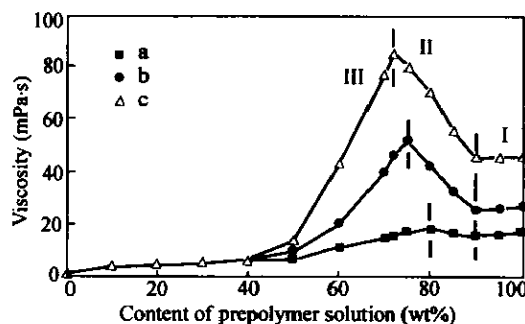


Fig. 1 The variation of viscosity of PBA-based prepolymer solutions during emulsification process

M_n of PBA: a) 580; b) 1000; c) 2000

$[NCO]/[OH] = 2$; Carboxyl content = 1.5 wt%

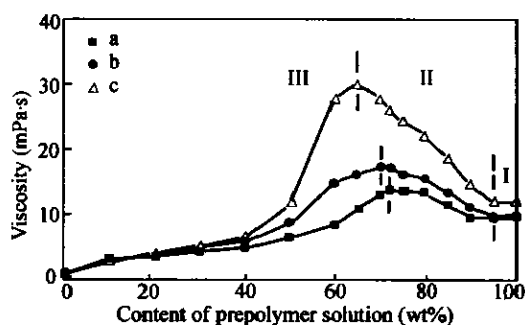


Fig. 2 The variation of viscosity of PPG-based prepolymer solutions during emulsification process

M_n of PPG: a) 1000; b) 1500; c) 2000

$[NCO]/[OH] = 2$; Carboxyl content = 1.5 wt%

在 II 阶段, 随着水的进一步加入 (> 10 wt%), 体系逐渐变得浑浊, 标志着多相体系的形成. 同时

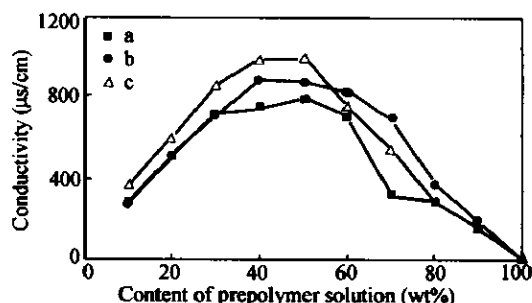


Fig. 3 The variation of conductivity PBA-based prepolymer solutions during emulsification process

M_n of PBA: a) 580; b) 1000; c) 2000

$[NCO]/[OH] = 2/1$; Carboxyl content = 1.5 wt%

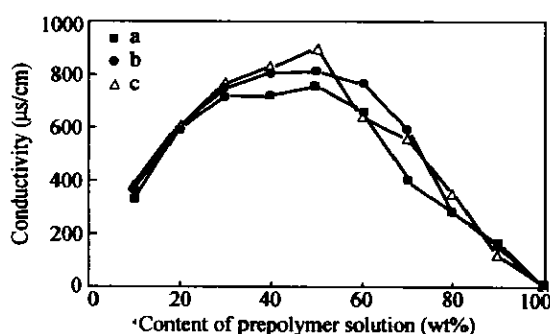


Fig. 4 The variation of conductivity PPG-based prepolymer solutions during emulsification process

M_n of PPG: a) 1000; b) 1500; c) 2000

$[NCO]/[OH] = 2/1$; Carboxyl content = 1.5 wt%

体系的电导率持续增大, 粘度也急剧增长. 这是因为水含量的增高加大了成盐基团的电离程度, 同时水的引入还破坏了预聚物分子的溶剂化层, 分子中疏水链段发生蜷曲并相互靠近, 形成疏水性聚集体, 这种聚集体起到了物理交联的作用, 导致体系粘度逐渐升高, 并达到一个极值. 此时疏水链段的聚集程度达到了最大, 即体系达到了相反转的临界状态, 再加入少量水就会引起相转变的发生, 因而可以将粘度的极值点定义为体系的相转变点.

在 III 阶段, 随水含量的进一步增大, 体系电导率继续增长, 而粘度快速下降, 这是由于此时体系已开始由 W/O 型向 O/W 型转变, 连续相由有机相变为水相. 但由于连续相中的水分子大多以结合水的形式包围在分散相周围, 体系中的自由水很少, 分散相粒子间的相互作用依然较高, 体系粘度在降低的同时仍维持在较高的水平上. 此时, 随

着水的进一步加入,体系的粘度骤然下降,这标志着相反转已经发展完全,更多的水只是起到稀释的作用.这可以从Ⅲ阶段的后半部分得到反映,由于水的稀释,体系的电导率也逐渐下降.

2.2 二元醇分子量对相转变的影响

图 1 和图 3 分别为聚酯型预聚物乳化过程中粘度及电导率变化图;图 2 和图 4 分别为聚醚型预聚物乳化过程中粘度及电导率的变化图.结果显示,当聚酯二元醇的分子量由 580 增大到 2000 时,体系的相转变点由 80 wt% 减小到 72 wt%;当聚醚二元醇的分子量由 1000 增大到 2000 时,相转变点由 72 wt% 减小到 65 wt%.这说明在其它条件相同时,二元醇的分子量越高,相转变点就越滞后,相转变发生时所需的水含量越大.二元醇分子量的增大必然导致预聚物分子量的增大,较长的分子链有可能同时穿越多个疏水性聚集体,这不仅增大了连续相的粘度,也使相转变不易发生.这在 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 值较小时更加明显.同时,研究表明^[11],软段分子量增加会加大体系微相分离程度,相应地硬段间的连接作用增强,软段的运动受到限制,阻碍了相转变的发生.

与粘度变化曲线相比,电导率的变化规律性较差,这是由于电导率不仅与离子基团的电离程度有关,还受到体系粘度的影响.同时电导率极值的位置 (wt% < 50) 与粘度极值 (60 < wt% < 80) 相差较远.由此可见,用粘度值的变化来表征体系的相转变更直观,也比较符合实际情况,若采用电导率变化来研究相转变,则必须考虑到体系粘度对离子运动能力的影响.

2.3 二元醇种类对相转变的影响

通过对聚酯体系(图 1)和聚醚体系(图 2)的对比可以发现:当二元醇分子量分别为 1000 和 2000 时,前者的相转变点分别为 75 wt% 和 72 wt%,而后者则分别为 72 wt% 和 65 wt%.说明在其它条件相同时,聚酯体系的相转变较早.这是由于在相同的硬段含量下,聚醚型聚氨酯硬段的结晶程度要高于聚酯型^[4],聚醚型的软、硬段极性相差较大,氢键主要由硬段间形成,促进了硬段的结晶,有利于形成微离子聚集区;而聚酯型的软段含有酯基,可以和硬段形成氢键,阻碍了硬段结晶的形成,微离子的聚集程度也相对较低.因而聚醚体系微相分离程度较高,更加规则的相畴结构约束了分子链的运动,不利于相转变的发生.

2.4 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 值对相转变的影响

$[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 值的变化对体系的相转变影响作用示于图 5.结果表明,当 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 值由 2/1 减小到 2/1.8 时,预聚物和乳化体系的粘度都大幅度升高,同时相转变点也由 65 wt% 后延至 57 wt%.这是由于在 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 值较小时,预聚物的分子量较大,一条分子链可能同时穿越多个聚集体(包括疏水聚集体和微离子聚集体),不仅导致分散体系的粘度增加,还阻碍了相转变的发生.这与前面的分析结果是一致的.可见选择较大的 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 值有利于相转变的发生.

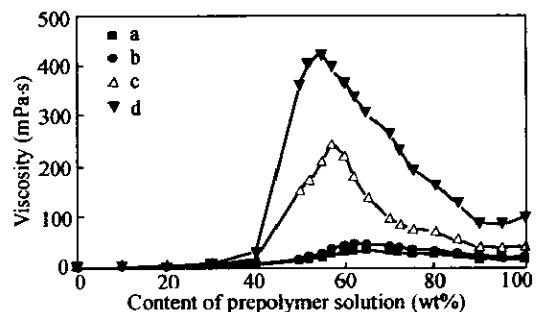


Fig. 5 The variation of viscosity of PPG2000-based prepolymer solutions during emulsification process
 $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = \text{a) } 2/1; \text{ b) } 2/1.2; \text{ c) } 2/1.5;$
 d) 2/1.8; Carboxyl content = 1.5 wt%

2.5 羧基含量对相转变的影响

羧基含量对水性聚氨酯的稳定性、粒径大小及分布、成膜的力学性能及抗水性等方面都会产生重要的影响^[5].本文只着重研究羧基含量对相转变的影响作用.通常认为,羧基含量在 1 wt% ~ 4 wt% 之间都能制得稳定的聚氨酯乳液,而在 1 wt% ~ 2 wt% 之间是最适宜的,图 6 即在此范围内的羧基含量与相转变的关系图.

从图 6 可以看出,随着羧基含量的增加,体系的相转变点后延,这是由于本文合成的预聚物中,羧基均位于硬段,随着体系离子化程度的提高,软、硬段间的极性差异增大,提高了体系的相分离程度,同时微离子点阵密度增加,需要更多的水才能使之完全解聚集.此外,体系相转变点的粘度随着羧基含量的提高先减小后增大,在羧基含量为 1.5% 时达到极小值,这说明选择合适的羧基含量有助于降低相转变点的粘度,过高或过低都不利于体系的相转变.

2.6 中和度对预聚物相转变的影响

图 7 是以 PPG2000 为原料所得预聚物的相转

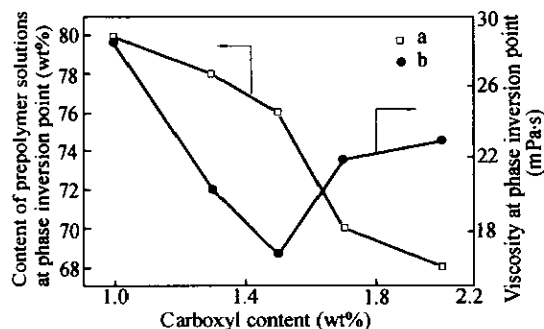


Fig. 6 The phase inversion behavior of PBA2000-based prepolymer solutions as a function of carboxyl content (wt%)
[NCO]/[OH] = 2/1

变曲线.结果表明,当中和度较低(70%)时,乳化过程中体系的粘度也较低,同时体系较早发生相转变(71 wt%);而当羧基被完全中和时,乳化时的粘度较高,相转变也相应较晚(65 wt%)发生.由此可见,在羧基中和度不同时,预聚物溶液内部形成微离子点阵的情况也有所不同.中和度较高的体系形成的微离子点阵密度较高,需要更多的水才能完全解聚集,同时由于电粘滞作用^[12],分散体系的粘度较高,不利于相转变的发生.

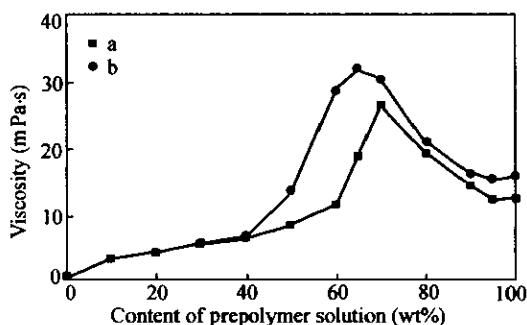


Fig. 7 The variation of viscosity of PPG2000-based prepolymer solution with different neutralization degree during emulsification process
Carboxyl content: 1.5 wt%; Neutralization degree(%):
a) 70; b) 100; [HCO]/[OH] = 2/1

综上所述,相转变发生的位置对水性聚氨酯制备很重要,发生得越早,越有利于制备高固含量的产物.通过研究预聚物乳化过程中的粘度及电导率的变化,可以很好地表征乳化体系的相转变,二元醇的种类及分子量、[NCO]/[OH]值、羧基含量及中和度等因素都会影响相转变过程,合理地控制这些因素,可以实现对乳化过程的优化,以满足不同场合的需要.

REFERENCES

- Dieterich D. Prog Org Coatings, 1981, 9: 281 ~ 340
- Yen M S, Cheng K L. J Appl Polym Sci, 1994, 52: 1707 ~ 1717
- Qu Hongxia(曲虹霞), Liu Guitao(刘桂涛), Wang Wenbo(王文博). Polyurethane Industry(聚氨酯工业), 1999, 14(1): 40 ~ 42
- Xiu Y Y, Zhang Z P, Wang D N. Polymer, 1992, 33(6): 1335 ~ 1338
- Sun Duoxian(孙多先), Wang Tong(万同), Dong Anjie(董岸杰), Feng Shiyu(冯士有). The preparation of self-dispersible anionic waterborne polyurethane microemulsion and the study on stability (水性阴离子聚氨酯自分散微乳液的制备与稳定性研究). In: Proceeding of Annual Meeting Article Collection of Chinese Polyurethane Industry Association, 9th (中国聚氨酯工业协会第九届年会论文集), Luoyang(洛阳): Chinese Polyurethane Industry Association, 1998. 171 ~ 175
- Chan W C, Chen S A. Polymer, 1988, 29: 1995 ~ 2001
- Dietrich D, Keberle W, Wiet H. Angew Chem Int Eng Ed, 1970, 9: 40 ~ 50
- Gennes P C, Pincus P, Velasco R M. J Phys(Orsay, Fr), 1976, 37: 1462 ~ 1469
- Norio Ise, Tsuneo Okubo. Acc Chem Res, 1980, 13: 303 ~ 310
- Pleštil J, Mikes J, Dusek K. Acta Polym, 1979, 30: 29 ~ 36
- Lee Y M, Lee J C, Kim B K. Polymer, 1994, 35(5): 1095 ~ 1099
- Becher P(贝歇尔). Emulsion Theory and Practice(乳状液理论与实践). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1978. 417

INVESTIGATION ON THE PHASE INVERSION BEHAVIOR OF WATERBORNE POLYURETHANE DURING EMULSIFICATION PROCESS

LU Xiushan, HAO Guangjie, GUO Tianying, SONG Moudao, ZHANG Banghua

*(Institute of Polymer Chemistry, State Key Laboratory of Functional Polymer Material for
Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071)*

Abstract Several aliphatic waterborne polyurethane prepolymers are prepared from isophorone diisocyanate, dimethylolpropanic acid, poly(butylene adipate) (PBA) and polypropylene glyco (PPG). The prepolymers are blocked with 2-methoxyethanol, followed by neutralization pendant carboxyl by triethylamine, then diluted to 50 wt% with methyl ethyl ketone, emulsified by adding deionized water under constant agitation. The principle of emulsification is explained. The aggregated structure of prepolymers in organic solvent is discussed. The prepolymer molecules with ionic groups can form segment microionic lattices. The emulsification process and phase inversion are characterized by using the variation of viscosity and conductivity. The emulsification process includes the dissociation of the segment microionic lattices and the aggregation of the hydrophobic segments. The inversion process can be clearly divided into three regions depending upon the variation of viscosity and conductivity. The experimental results show that several factors can affect the phase inversion heavily, including the molecular weight and type of soft segments, the $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ ratio, carboxyl content and neutralization degree. With the increasing of the molecular weight of soft segment, the phase inversion delays. In addition, the phase inversion of PBA-based prepolymer occurs earlier than that of PPG-based prepolymer, while their soft-segment molecular weights are equal. High $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ ratio not only decreases the viscosity of both prepolymer solution and emulsification system, but also makes phase inversion occur earlier. With the increasing of carboxyl content, the phase inversion occurs early. In the meantime appropriate carboxyl content can decrease the viscosity of phase inversion point and lead to easy phase inversion. The decrease of neutralization degree can contribute to low viscosity and early phase inversion. Selecting appropriate conditions can optimize the emulsification process.

Key words Waterborne polyurethane, Aliphatic, Prepolymer, Phase inversion