

交联聚氨酯水分散体的合成*

王武生 潘才元

(中国科技大学高分子系 合肥 230026)

曾 俊 阮德礼 钟 锋

(安徽大学应用化学研究中心 合肥 230039)

摘 要 将硅氧烷封端的含亲水基团的线性聚氨酯预聚体分散于水中, 获得稳定的聚氨酯分散体. 由于硅氧基团水解、缩合, 在分散体粒子内产生扩链交联反应, 生成了交联水基聚氨酯分散体. 透射电子显微镜研究表明分散体粒径小、分布宽. 扫描电子显微镜研究了成膜结构及成膜性能与粒径的关系. 溶胀实验计算获得的两交联点之间的平均分子量与理论平均分子量相符. 研究还发现此分散体膜在干燥过程中可进一步交联. 膜的水溶胀及机械性能表明, 此分散体具有极大的工业应用价值.

关键词 聚氨酯水分散体, 硅氧烷, 交联

自 60 年代内乳化工艺的发现^[1], 聚氨酯分散体的合成工艺的关键技术问题得到了解决, 这为水基聚氨酯的发展建立了技术基础. 水基聚氨酯分散体以水作为分散介质对环境无污染, 符合可持续发展策略, 其发展受到各国政府的鼓励, 这对水基聚氨酯分散体的发展产生巨大的推动. 水基聚氨酯分散体可广泛应用于皮革涂饰, 纺织涂层, 建筑及汽车涂装中^[2].

常用的线性水基聚氨酯分散体的有些性能还不能满足其应用领域的要求. 在涂料及胶粘剂领域, 交联结构可赋予材料更好的机械性能和耐化学侵蚀性能. 通常可通过两种方式获得交联结构, 采用交联水基聚氨酯分散体干燥成膜或线性水性聚氨酯分散体配合适当的交联剂成膜交联. 后一种方式被认为可获得更好的成膜性能, 更优良的粘接牢度, 更完善的交联结构, 但交联体系应用比较复杂, 需要特殊设备, 以提供交联所需的温度、时间等条件. 大多的常温交联体系因价格因素或性能不佳限制了其广泛应用. 交联体系的适用期(Pot-life)较短也是应用受到限制的另一个原因. 采用交联型水基聚氨酯分散体获得交联结构材料具有应用简单, 不存在适用期等问题, 在某些应用领域如皮革涂饰, 纺织涂层完全可获得十分满意的结果. 交联型水基聚氨酯的合成一般可采用如下工艺^[1]: (1) 熔融分散法(Melt dispersion

process), 采用脲素与端异氰酸酯预聚体反应, 获得端脲基预聚体, 分散于水中后用甲醛扩链; (2) 预聚体分散法(Pre-polymer mixing process), 端异氰酸酯预聚体分散于水中以多胺化合物扩链; (3) 丙酮法(Acetone process), 采用多元醇或胺作为交联剂在预聚阶段合成微交联高分子量聚合物, 以丙酮作为溶剂以降低体系粘度, 分散于水中后蒸除丙酮获得稳定的微交联分散体. 以上几种方法都存在一些缺点, 方法(1)的缺点在于脲基与异氰酸酯的反应活性较低, 与羧基的反应活性相当, 端异氰酸酯预聚体与脲素反应需要在 140℃ 或催化剂作用下进行, 常用作内乳化基团的羧基也将与异氰酸酯反应. 此方法仅适合非羧酸基水分散聚氨酯的合成. 甲醛在体系中会有残留, 因其强烈的刺激性, 使得采用此工艺合成的水基聚氨酯分散体的使用受到限制. 方法(2)仅适用于脂肪族或脂环族聚氨酯水分散体的合成, 价格低性能优良的芳香族端异氰酸酯预聚体与水的反应较快, 在水中胺扩链的效果差. 方法(3)的工艺控制十分困难, 在预聚体交联阶段容易出现凝胶, 并耗费大量的丙酮溶剂, 溶剂回收困难, 获得的产品交联度低. 本文报道了采用端硅氧烷聚氨酯预聚体分散于水中, 硅氧烷水解缩合扩链交联获得交联水分散聚氨酯的新工艺. 此工艺反应简单易控制, 适用于脂肪族或芳香族多异氰酸酯基聚氨酯水分散体

的合成,仅消耗少量溶剂,可简化溶剂回收工艺,获得高度交联或低度交联稳定的水基聚氨酯分散体。

端硅氧烷聚氨酯预聚体作为一种无异氰酸酯湿固化体系已有些研究^[3],然而以端硅氧烷聚氨酯分散于水中获得交联水基聚氨酯分散体的工艺鲜见文献报道。

1 实验部分

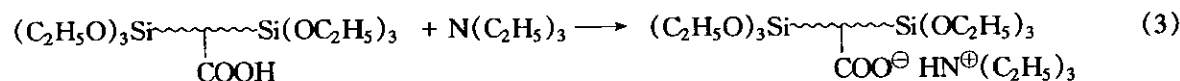
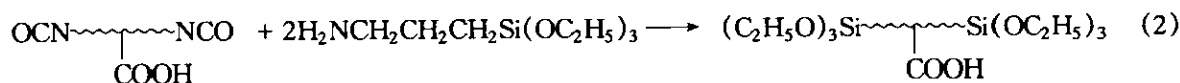
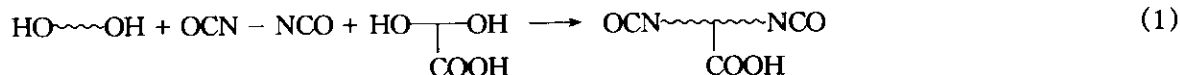
1.1 原料

聚己内酯二元醇($M_n = 1000$)(日本 Daicel Chemical Industries Ltd.);TDI80/20(德国 Bayer 公司);IPDI(德国 Bayer 公司); γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(美国联合碳化物公司);二羟甲基丙酸(美国 Trimet 技术产品公司);三乙胺(BASF 公司)。以上试剂未经纯化直接使用。

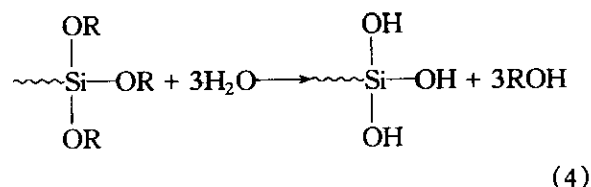
1.2 合成工艺

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的反应瓶中,加入 100g 聚合物二元醇,120℃ 真空下脱水 30min,冷却至常温,加入二异氰酸酯单体及二羟甲基丙酸;0.1g 二月桂酸二丁基锡作为催化剂,40mL 丙酮,加热到 90℃。回流反应 4h,冷却至室温,补加 20mL 丙酮,加入计算量的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷,常温反应 1h,以计算量的三乙胺将分子链中的羧基中和为碳酸盐,搅拌加入适量水,蒸除丙酮,得含固量为 30% 的水基聚氨酯分散体。

1.3 测试方法



根据硅氧烷水解缩合机理为硅氧烷与水接触导致水解反应;水解后的硅羟基缩合产生交联,机理如反应式(4)和(5)所示:



1.3.1 分散体粒径的测定 将聚氨酯分散体稀释,磷钨酸染色,滴加在高分支撑膜上干燥,以透射电子显微镜(TEM)观测分散体粒子并拍照。统计 400 个粒子的粒径计算得分散体粒径分布及重均粒径。

1.3.2 硅氧烷水解程度的测定 采用 5% 稀盐酸使分散体凝聚,分离清液,HP-1490 气相色谱测定清液中的乙醇含量,标定分散体中硅氧烷的水解程度。

1.3.3 分散体膜结构扫描电子显微镜表征 分散体膜常温拉断,断面等离子体镀金,扫描电子显微镜(SEM)观测断面结构。

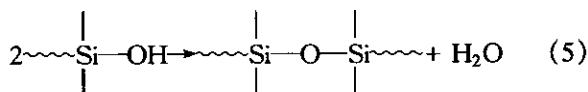
1.3.4 分散体膜机械性能的测定 将分散体倒入水平放置的玻璃膜板中,室温干燥获得平整无泡的高分子膜,常温大气环境中存放 7 天,使分散体粒子间分子链相互扩散融合完成成膜过程。以 GB/T531-92,GB/T 528-92 规定的方法测定高分子膜的邵氏硬度、拉伸强度、断裂伸长率。

1.3.5 分散体成膜有机溶剂及水平衡溶胀率测定 称取一定量 1.3.2 中获得的高分子膜,放入二氯乙烷溶剂及水中 24h 平衡溶胀,取出高分子膜擦干膜表面溶剂或水,称重后记录,再次干燥后称重,计算溶胀率。

2 结果及讨论

2.1 合成及交联反应

聚氨酯分散体合成反应路线为:



硅氧烷水解过程中释放出相应的醇进入水相。气相色谱测定水相中醇的浓度见图 1。水解速度与分散体粒径有关。含有较高内乳化剂的 PU-B 分散体(粒径为 55nm)比 PU-A(粒径为 220nm)分散体有较快的水解速度。PU-B 分散体在 24h 内完全水解,而 PU-A 分散体在 48h 内可完全水

解.在小分子体系中, Si—OH 基不能稳定存在, 在 高 分 子 体 系 中 有 人 采 用 红 外 光 谱 证 明 Si—OR 基水解缩合过程中 Si—OH 保持极低的浓度^[4]. 因此可以推论硅氧烷水解过程为慢反应其反应速度决定分散体水解缩合交联速度.

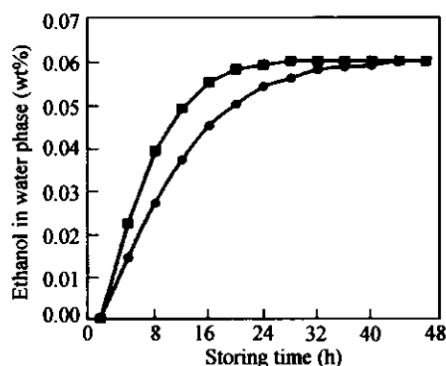


Fig. 1 Ethanol in water phase versus storing time of the dispersions at room temperature

● PU-A (0.9mmol Si/g, 0.25mmol COOH/g polymer)
■ PU-B(0.9mol Si/g,0.45mmol COOH/g polymer)

2.2 分散体粒径

分散体的粒径的大小主要决定于内乳化剂的用量.图2为分散体粒子的 TEM 照片.通过统计 400 个以上粒子的大小可以计算出分散体的重均粒径及粒径分布.图3为分散体重均粒子与内乳化剂用量及硅氧烷含量的关系.实验结果表明乳胶粒径与内乳化剂用量存在一种线性关系,而与硅氧烷含量基本无关.随着水解交联的进行,乳胶粒径也未发生变化,说明交联仅能在乳胶粒子内部生产,交联对分散体稳定性不产生不良影响.合成的分散体在 60℃ 老化箱中存放 168h 均未出现分层等现象.

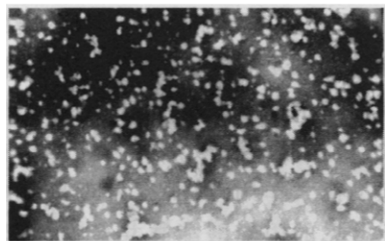


Fig. 2 TEM photography of the dispersion particles

2.3 交联聚氨酯分散体的交联度

测定高分子交联体系的交联度最简单且实用的方法是测定高分子体系在良溶剂中的溶胀率.对于聚氨酯体系,由于存在较强的氢键,特别是水

基聚氨酯体系的膜实际上为一种高分子离子体.起内乳化作用的亲水基团残留在所成的本体膜中.接入分子链的羧基盐在本体膜中会显现离子缔合现象^[4],起着物理交联作用.在选择测定溶剂上,应选择能破坏氢键及这种缔合的溶剂,二氯乙烷较为适合此要求.羧酸型线性水分散聚氨酯膜能完全溶解于二氯乙烷中,而在甲苯中仅能溶胀.图4为交联型聚氨酯水分散体膜在二氯乙烷中的溶胀率与 Si 含量的关系.随着 Si 含量增加,膜的交联度增加,二氯乙烷溶胀率下降.对于端硅氧烷的聚氨酯的交联体系,可以看成能形成理想

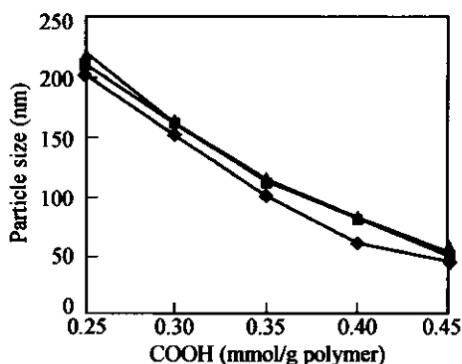


Fig. 3 Weight average particle size versus concentration of built-in hydrophilic group

◆ 0.3mmol Si/g polymer
■ 0.6mmol Si/g polymer
▲ 0.9mmol Si/g polymer

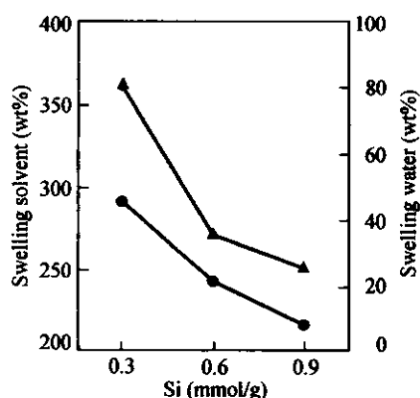


Fig. 4 Swelling solvent and water by weight versus silane content

▲ Swelling solvent
● Swelling water

交联结构的交联体系.交联点之间的链段的平均分子量 M_c , 即预聚体的平均分子量可由理论计算获得.根据理想交联结构溶胀的 Flory-Rehner

方程(6)可以计算实验测定的 $M_c^{[5]}$:

$$-\left[\ln(1-v_2)+v_2+X_1v_2^2\right]=V_1n\left[v_2^{1/3}-v_2/2\right] \tag{6}$$

其中 v_2 为溶胀体系 中 高 分 子 的 体 积 分 数; X_1 为 Flory-Huggins 系 数; 对 于 氯 化 溶 剂 文 献 报 道 范 围 为 0.4~0.5^[6], 本 文 取 0.5; V_1 为 溶 剂 分 子 体 积, 二 氯 乙 烷 为 80.21 mL/mol; n 为 单 位 体 积 中 的 链 段 数, 等 于 ρ/M_c ; ρ 为 体 积 密 度. 表 1 为 在 不 同 Si 含 量 时 实 验 得 到 的 M_c 与 理 论 M_c 比 较. 表 1 数 据 表 明 实 验 值 与 理 论 值 基 本 相 符, 说 明 交 联 反 应 基 本 符 合 理 论 的 反 应 模 型.

Table 1 Weight per mole elastically effective chains M_c

Si content (mmol/g)	Experimental M_c	Theoretical M_c
0.3	7712	6666
0.6	3962	3333
0.9	2408	2222

图 5 为干燥膜随着存放时间的延长,其二氯乙烷溶胀率的变化.随着膜的存放时间延长,其二氯乙烷溶胀率出现缓慢下降,这说明干燥后还进一步产生交联.实验也发现分散体存放时间的延长对其干燥膜的二氯乙烷溶胀率几乎不产生影响.说明干燥过程中可使交联度进一步加深.每个硅氧烷能与另外三个硅氧烷反应产生交联,同时又产生 6 个交联点.理论推断每个端基可以和无限个端基相连.但由于位阻等原因反应不可能完全,体系中还保留有一定量的水解硅羟基.在分散体成膜干燥过程中,由于三乙胺的挥发,起内乳化作用的羧酸季胺盐转化为羧酸,体系逐步显酸性.在酸催化作用下,可促进硅羟基缩合,而产生进一

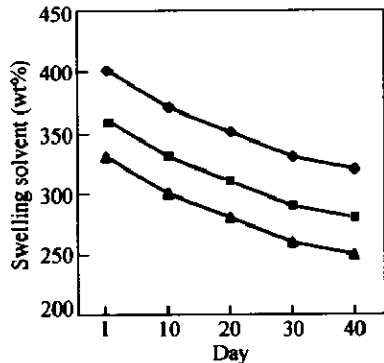


Fig. 5 Swelling solvent by weight versus curing time

◆ 0.3mmol Si/g polymer

■ 0.6mmol Si/g polymer

▲ 0.9mmol Si/g polymer

步交联.

2.4 成膜性能

根据文献报道可知水基分散体的成膜机理为^[7]:(1) 水分挥发,水基分散体浓缩,在含固量达 74%之前,分散体粒子可在水连续相中运动;(2) 水份挥发,水基分散体进一步浓缩,当含固量超过 74%,粒子相互接触产生堆积,失去运动能力.在水/空气界面张力的推动下粒子相互融合.如图 6 所示;(3) 分散体粒子间的分子链相互扩散,形成有一定机械性能的均相膜.

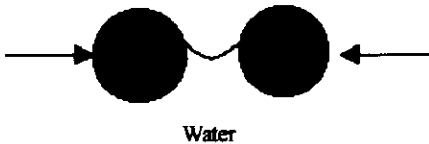


Fig. 6 Capillary force to push dispersion particles together

Brown 在建立的数学模型基础上推导出成膜条件公式:

$$G \leqslant 35 \frac{\sigma_{w/a}}{R} \tag{2}$$

其中 G 为分散体粒子的剪切模量, $\sigma_{w/a}$ 为水/空气界面张力, R 为分散体的粒子半径.

分散体的成膜能力与分散体的粒子剪切模量及分散体的粒径成反比.

对于本文合成的具有一定交联度的分散体,由于粒子内已形成交联结构,粒子的剪切模量较高.为了获得连续涂层就必须降低分散体粒子的粒径.研究也发现交联聚氨酯水分散体的成膜性能与交联度及粒径有关,图 7 为膜的拉伸强度与分散体粒径及 Si 含量的关系.在 Si 含量较低时,成膜性能与粒径基本无关;而 Si 含量较高时,随着平均粒径的增加成膜性能下降.图 8 为 Si 含量为 0.9mmol/g 时,不同的粒径分散体膜的断面扫描电子显微镜结构.粒径 >160nm 时,膜断面结构显示膜为粒子堆积结构,随着粒径的降低,粒子界面消失.聚氨酯水分散体的乳胶结构在成膜过程中也起了很大作用.有研究发现聚氨酯水分散体不同于常见的丙烯酸酯类共聚物,其乳胶粒子具有光洁的表面,而聚氨酯水分散体粒子表面具有一层亲水分子链的扩散层.荧光光谱证明分散体粒子内部存在大量水份.聚氨酯水分散体的胶粒是一个水溶胀,易变形的弹性粒子^[8].即使高度交联的聚氨酯分散体,在粒径细小时也具有较好的成膜性能.

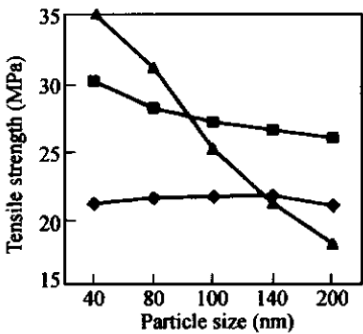


Fig. 7 Tensile strength of the casting film versus dispersion partica size

◆ 0.3mmol Si/g polymer
■ 0.6mmol/g polymer
▲ 0.9mmol/g polymer

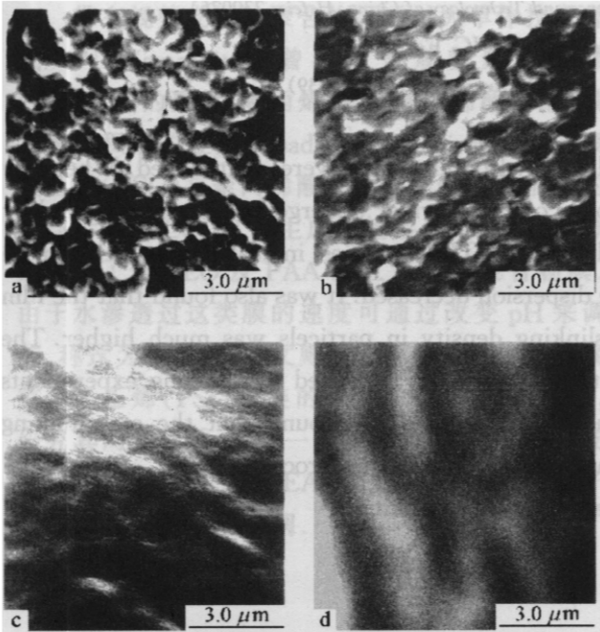


Fig. 8 SEM micrographs of fracture surface of casting films

a) $D_n = 220\text{nm}$
b) $D_n = 160\text{nm}$
c) $D_n = 115\text{nm}$
d) $D_n = 82\text{nm}$

2.5 膜的耐水性

聚氨酯水分散体合成时,在分子键中引入亲水基团,使得其干燥所形成的膜产生了一定的亲水性,这会极大影响到其应用.我们合成交联型水

基聚氨酯的目的之一是期望交联能提高膜的耐水性.线性水乳型聚氨酯在耐水方面并不成功,其原因在于内乳化方法合成的聚氨酯水分散体粒子有一亲水壳层.在分散体成膜过程中由于亲水链段极性较大而聚集形成产生亲水微区^[4].亲水微区在水的作用下溶胀,体积增大,散射自然光,使膜发白透明度下降,同时影响其机械性能.

图 4 表明聚氨酯水分散体所形成的膜水溶胀率与 Si 含量的关系,随着 Si 含量的增加,膜水溶胀率下降,水溶胀后亲水微区体积增加较小,不足以达到可见光的半波长,膜保持透明.这对材料作为涂料使用十分有意义.此现象可能与分散体交联有关.线性聚氨酯分散体成膜时,分子链通过运动使得亲水链段聚集形成较大的亲水微区.而交联型聚氨酯分散体成膜时,分子链运动受阻,形成的亲水微区较小,被交联区域封闭,使膜具有低的水溶胀率.

2.6 膜机械性能

表 2 为膜的硬度、抗拉强度、断裂伸长率与 Si 含量的关系.随着 Si 含量的增加,硬度、抗拉强度上升,断裂伸长率下降.

Table 2 Mechanical properties of the cast films			
Si content (mmol/g)	0.3	0.6	0.9
Hardness (Shore A)	80	95	90
Tensile strength (Mpa)	20.5	27.3	32.2
Elongation at break (%)	450	320	260

COOH content 40mmol/g polymer

综上所述,硅氧烷封端的聚氨酯预聚体分散于水中,可获得交联的水基聚氨酯分散体.分散体的粒径与亲水基团的含量有关,随着亲水基团含量的增加粒径变小.实验测定的交联点间的平均分子量与理论值相近,证明在成膜状态下交联基本完成.分散体的成膜性能在交联度较低时与粒径大小无关;在交联度较高时,随着粒径的减小成膜性能变优.分散体在干燥过程中,在自催化作用下,进一步交联,获得体型交联结构.其干燥形成的膜具有优良的耐水性,机械性能极为优良,具有广阔的应用前景.

REFERENCES

- 1 Dieterich D. Prog Org Coat, 1981, 9: 281~340
- 2 Kim B K. Colloid Poly Sci, 1996, 274(7): 599~611
- 3 Feng T M, Waldman B A. Adhesives Age, 1995, 4: 30~32
- 4 Winnek M W, Wang Y, Haley F. J Coat Tech, 1992, 64: 51~70
- 5 Sperling L H. Introduction to Physical Polymer Science. New York: Wiley-Interscience, 1989. 340~345
- 6 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, 3rd Ed. New York: Wiley-Interscience, 1989. Ⅷ/173
- 7 Visschers M, Laven J, German A L. Progress on Org Coat, 1997, 30: 39~49
- 8 Satguru R. Surface Coatings Internal, 1994, 77(10): 424~426

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CROSS-LINKED AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION

WANG Wusheng, PAN Caiyuan

(Department of Polymer Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ZENG Jun, RUAN Deli, ZHONG Feng

(Research Center of Applied Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract Silylate-terminated polyurethanes with built-in hydrophilic sites were synthesized. When the polymer is dispersed in water, the silane alkoxy end-groups of the polymer undergo hydrolysis, followed by condensation to form a stable cross-linked aqueous dispersion. TEM studies indicated that with more incorporation of hydrophilic sites, the particle size of the dispersion decreased. It was also found that the film property depended on the particle size when the crosslinking density in particles was much higher. The average molecular weight of the elastically effective network chain M_c measured by swelling experiments shows fairly good agreement with the theoretical value of M_c . It was also found that the cross-linking density of the casting film may increase during the film formation and drying process.

Key words Aqueous polyurethane dispersion, Silane alkoxy, Cross-linking