

文章编号:1673-0062(2013)02-0058-06

一种阳离子水性聚氨酯的合成及其性能分析

陈少云,吴红枚*,吴斌,陈解放,刘芝芳,李飞,沈兰兰

(南华大学 化学化工学院,湖南衡阳 421001)

摘要:以混合二异氰酸酯和聚醚二元醇为单体、N-甲基二乙醇胺为亲水扩链剂,合成了一种阳离子型水性聚氨酯.其固含量可达 46.70%,合成的乳液具有二元分散粒径分布,其成膜的吸水性仅为 3.665%,断裂伸长率高达 1512.88%,TG 分析表明该膜在 250 °C 开始降解,在 460 °C 已完全失重.结果表明所合成的水性聚氨酯固含量较高,同时具有良好的力学性能和综合性能.

关键词:阳离子;水性聚氨酯;固含量;力学性能

中图分类号:063 **文献标识码:**B

Synthesis and Characterization of Cationic Waterborne Polyurethane

CHEN Shao-yun, WU Hong-mei*, WU Bin, CHEN Jie-fang,
LIU Zhi-fang, LI Fei, SHEN Lan-lan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: One kind of cationic waterborne polyurethane was prepared by the step-growth polyaddition process of mixed diisocyanates and polyether dibasic alcohol with N - methyl diethanolamine as hydrophilic chain extender. Its solid content was up to 46.70%. The particle size distribution of the emulsion had bimodal particle size distribution. The water absorption of its membrane form was as low as 3.665% while the breaking elongation of the film can reach 1512.88%. TG analysis showed that the formed membrane began to degradate at 250 °C and became completely weightless at 460 °C. These results show that the synthesized waterborne polyurethane not only has high solid content but also shows good mechanical properties and comprehensive performance.

key words: cationic; waterborne polyurethane; solid content; mechanical properties

收稿日期:2013-03-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21104031);湖南省自然科学基金资助项目(08JJ4024)

作者简介:陈少云(1987-),女,广东云浮人,南华大学化学化工学院硕士研究生.主要研究方向:功能材料.*通讯作者

0 引言

随着各国环境安全法律法规的出台,许多国家已限制了溶剂型聚氨酯在一些传统工业上的应用.因此,开发环境友好型的水性聚氨酯用于取代溶剂型聚氨酯成为聚氨酯研究领域中的热点问题.每年都有大量的水性聚氨酯分散体广泛应用于涂料、木材和汽车的粘合剂,油墨,以及纺织品、皮革、纸和橡胶的柔顺剂^[1-4].

水性聚氨酯(WPU)具有三大特点:其连续相为水,故安全,易保存和贮存,使用方便;成本低;较完整地保留了溶剂型聚氨酯的特性.水性聚氨酯的研制与生产越来越受到世界各国的重视.

根据聚氨酯分子侧链或主链上是否含有离子基团,水性聚氨酯可分为阴离子型水性聚氨酯、阳离子型水性聚氨酯、非离子型水性聚氨酯以及混合型水性聚氨酯.

阳离子型水性聚氨酯对疏水的聚酯、丙烯酸类织物纤维具有很好的浸润性,因此其在纺织、皮革和造纸等领域具有广泛的应用前景.阳离子水性聚氨酯对水的硬度不敏感,并且可以在酸性条件下使用^[5].

阳离子型水性聚氨酯是指主链或侧链上含有铵离子(一般为季铵离子)或琉离子的水性聚氨酯,绝大多数情况是季铵阳离子.而主链含铵离子的水性聚氨酯的制备一般以含叔氨基团扩链剂为主,叔胺以及仲胺经酸或烷基化试剂的作用,形成亲水的铵离子.也可通过含氨基的聚氨酯与环氧氯丙烷及酸反应而形成铵离子.

本实验采用混合二异氰酸酯和聚醚二元醇作为起始单体,以N-甲基二乙醇胺为亲水剂,合成固含量较高的阳离子型水性聚氨酯.并通过TG分析、拉伸性能测试、吸水率测试等研究了该水性聚氨酯(WPU)膜的综合性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 实验药品

聚醚二元醇(PTMEG-2000):工业纯,晓星化工(嘉兴)有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业纯,上海和氏璧化工有限公司;4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI):工业纯,上海和氏

璧化工有限公司;N-甲基二乙醇胺(MDEA):分析纯,阿拉丁;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,天津市登科化学试剂有限公司;三羟甲基丙烷(TMP):化学纯,上海远帆助剂厂;1,4-丁二醇(BDO):化学纯,天津市博油化工有限公司;冰乙酸:分析纯,汕头市西陇化工厂;丙酮:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;4A分子筛;二正丁胺:分析纯,天津市光复精细化工研究所;溴甲酚绿:分析纯,汕头市西陇化工有限公司.

聚醚二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯、N-甲基二乙醇胺用前在真空干燥箱中于105℃下干燥3h;丙酮用活化过的4A分子筛干燥7d.

1.1.2 实验仪器

ZKF040 真空干燥箱:上海实验仪器厂有限公司;202-00B 电热恒温干燥箱:上海叶拓仪器仪表有限公司;STA-409 PC 综合热分析仪:耐驰仪器制造公司;RISE-2008 激光粒度仪:济南润之科技有限公司;RG 1-10 微机控制电子万能试验机:深圳市瑞格尔仪器有限公司;IR Prestige-21 红外光谱仪:日本岛津公司;FEI Nano SEM 450:美国FEI公司.

1.2 实验步骤

将PTMEG、HMDI、IPDI按一定比例加入到一装有温度计和搅拌装置的干燥四口烧瓶中,加热至75℃,加入几滴催化剂DBTDL,氮气保护下恒温75℃反应3.5h后降温至55℃,加入适量丙酮降低黏度,加入MDEA恒温反应3h,恒温55℃加入TMP反应2h,继续恒温55℃加入BDO反应2h(合成反应中要适时加入适量的丙酮以调节体系的黏度),降温至40℃加入冰乙酸中和0.5h,在高速搅拌下加入蒸馏水乳化,最后减压蒸馏除去体系中的丙酮.

把乳化好的乳液倒到干燥的培养皿中,流延成膜,室温下放置干燥7d成膜,于烘箱中50℃干燥5d.

2 性能分析

2.1 预聚阶段反应时间的确定

在预聚反应阶段,用丙酮-二正丁胺滴定法^[6]测定体系中-NCO的含量,标定滴定所用HCl的浓度为0.1098 mol/L.滴定结果如表1和图1.

表1 预聚阶段-NCO含量的测定

Table 1 The determination of -NCO in prepolymerization stage

反应时间/h		1	2	2.5	3	3.5	4
样品质量(m样)/g		0.987 4	0.975 3	1.018 7	1.037 4	0.962 5	1.025 8
	V_0 /mL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
空白	V /mL	25.02	23.38	23.45	22.22	20.70	22.10
HCl (0.1098 mol/L)	$V_{空}$ /mL	25.02	23.38	23.45	22.22	20.70	22.10
	V_0 /mL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
样品	V /mL	1.12	1.35	1.50	1.10	1.60	1.80
	$V_{样}$ /mL	1.12	1.35	1.50	1.10	1.60	1.80
$w(\text{NCO}) = [(V_{空} - V_{样}) \times C(\text{HCl}) \times 4.202] / m_{样}$		11.17%	10.42%	9.94%	9.39%	9.15%	9.13%

由表1及图1可知,当体系反应至3.5 h后, -NCO的含量基本保持不变,即当预聚反应进行到3.5 h时,二元醇与二异氰酸酯已反应完毕。

预聚反应时间的确定,对合成的乳液有很大的影响。若反应不够完全,则所得的乳液将不稳定,易发生分层,且会降低膜的力学性能;若反应时间过长,则可能会发生许多副反应,将影响后续的扩链反应以及易使体系中的聚合体发生凝胶,得不到稳定的乳液。故从图1中可看出:预聚时间为3.5 h~4 h最佳。

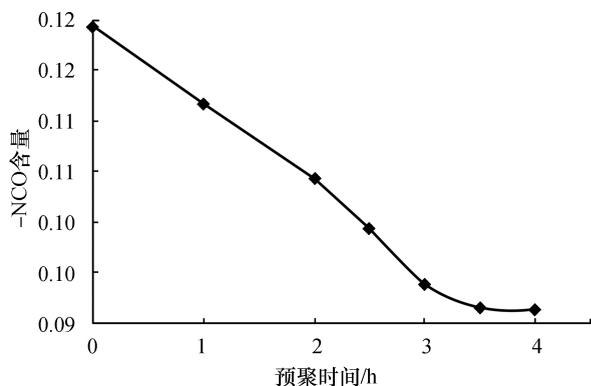


图1 预聚阶段-NCO含量随时间变化图

Fig. 1 The -NCO content variation during prepolymerization

2.2 红外光谱图分析

从红外光谱图2中可以看出在2280~2240 cm^{-1} 处没有-NCO的特征吸收峰带,说明体

系中的-NCO已反应完全。由图2知,在1238 cm^{-1} 、1118 cm^{-1} 处为-COO-的C-O伸缩振动的2个吸收,1411 cm^{-1} 处为C-N伸缩振动吸收峰,1641 cm^{-1} 处为二级酰胺的C=O伸缩振动吸收峰,因所合成的WPU是分散在水溶液中的乳液,在红外光谱图中会出现水的吸收峰,加上N-H的伸缩振动以及氢键化的叠加作用,造成了在3444 cm^{-1} 处有宽且强的吸收带,由此可判断-NCO与-OH反应生成了-NHCOO(氨基甲酸酯)。2100 cm^{-1} 处是-N=C=N的吸收峰。1546 cm^{-1} 处为季铵盐特征吸收峰。1072 cm^{-1} 处是聚醚的-C-O-C-吸收峰。从红外光谱的分析表明合成的水性聚氨酯为阳离子型水性聚氨酯。

2.3 固含量的测定

WPU固含量的测定:取一干净干燥的表面皿,称其质量为 W_0 ,往表面皿中倒入一定量乳化好的乳液,称其质量为 W_1 ,放入干燥箱中,于105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重,称其质量为 W_2 ,则WPU乳液的固含量为:WPU固含量 = $[(W_2 - W_0)/(W_1 - W_0)] \times 100\%$ 。

其中实验称量得: $W_0 = 19.6576 \text{ g}$; $W_1 = 28.7815 \text{ g}$; $W_2 = 23.9186 \text{ g}$ 。则:WPU固含量 = 46.70%,即实验所合成的阳离子型水性聚氨酯的固含量为46.70%,所得的乳液的固含量较高。

固含量高的WPU运输方便,提高了运输效率和降低了运输成本。降低分散体水的含量可减少成膜和干燥时间,且固含量高的WPU在应用过程中可起到减少所需的能源负载。

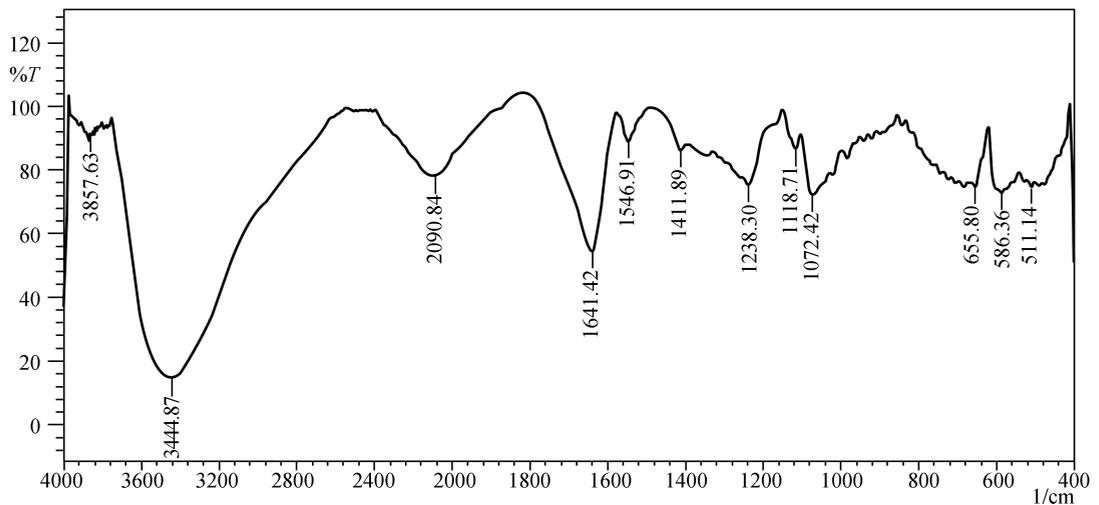


图 2 WPU 红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of WPU

2.4 粒径分布

用 RISE-2008 激光粒度仪测定合成乳液的粒径分布.从图 3 可看出,该乳液的粒径分布图呈双峰分布,说明该乳液的粒径为二元分布或多元分布.

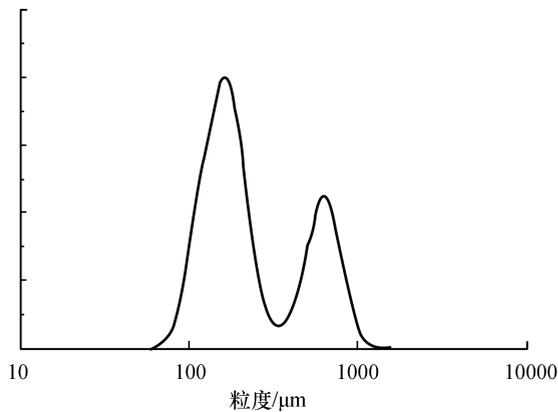


图 3 WPU 乳液粒径分布图

Fig. 3 Emulsion particle size distribution of WPU

水性聚氨酯分散体粒径呈多元分布,有利于提高其固含量,分散体呈多元粒径分布,生成的小粒子能尽可能地填满大粒子间的空隙,可使分散体粒子的堆砌密度尽量地增大,即可最大限度地提高水性聚氨酯分散体的固含量.有研究提出:如要想获得更高固含量(如 60% 以上)的乳液,大粒子数量应占多数,且大小粒子粒径之比必须大于某一特定值^[7].已有研究者对 WPU 分散液粒径

宽分散性的影响因素进行了研究^[8].

2.5 贮存稳定性的测定

若所合成的阳离子型水性聚氨酯的耐水性较差,则会在贮存过程中缓慢降解,可致使乳液凝聚.可通过离心加速沉降试验模拟水性聚氨酯的贮存稳定性.

WPU 乳液贮存稳定性的测定:取一定量乳化好的 WPU 乳液于离心管中,放入离心机中离心 15 min,转速为 3 000 r/min,取出后乳液不分层,可认为所合成的 WPU 乳液贮存稳定性良好.

2.6 拉伸性能的测定

聚合物材料在各种使用条件下所能表现出的强度和对抗破坏的能力,是其力学性能的重要方面.

本实验采用 RG 1-10 微机控制电子万能试验机来测试所合成的 WPU 膜的力学性能.测试时的拉伸速度为 300 mm/min,测得该 WPU 膜的断裂伸长率为 1 512.88%,断裂强度为 7.29 MPa,表明所制的 WPU 膜具有良好的柔韧性,表现出了良好的强度和对抗破坏的能力,其力学性能良好.

2.7 热失重(TG)分析

采用德国耐驰 STA-409 PC 综合热分析仪对所成的 WPU 膜进行热失重(TG)分析测试,实验参数为: N_2 氛围,10 $^{\circ}C/min$ 的升温速度,升温区间为 20 ~ 600 $^{\circ}C$.

由图 4 可知,样品在氮气氛围中失重分为两个阶段:第一阶段到 400 $^{\circ}C$,失重 40%,第二阶段失重快于第一阶段,至 460 $^{\circ}C$ 已完全失重完毕;样

品的起始降解温度为 250 ℃.

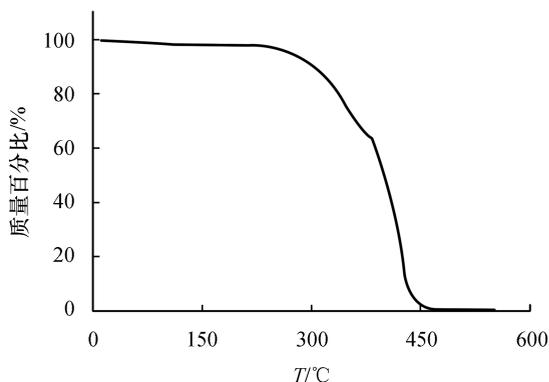


图4 WPU膜 TG图

Fig.4 TG of WPU

高聚物的降解温度可用来衡量高聚物的耐热性,实验所合成的 WPU 膜的起始降解温度为 250 ℃,说明了其耐热性好. 聚氨酯材料的热降解温度主要取决于大分子结构中的各种基团的耐热性.

2.8 电镜扫描(SEM)分析

用美国 FEI Nano SEM 450 对所合成的膜进行扫描,由图 5 可看出,该膜的表面平整,表面无小孔,证明成膜良好,所成的膜表面紧致.

WPU 成膜过程可分为 3 个阶段:1) 充填过程,水挥发,微粒相互靠近而达到密集填充状态;2) 融合过程,微粒表面层破坏,微粒相互接触;3) 扩散过程,分散体粒子间的分子链相互扩散,形成有一定力学性能的均相膜.

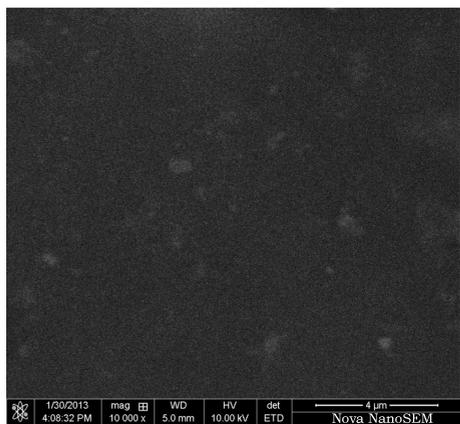


图5 WPU膜 SEM图

Fig.5 SEM of WPU

2.9 吸水率的测定

WPU 膜吸水率的测定:准确称取质量为 W_0 的样品膜,完全浸泡在 25 ℃ 的蒸馏水中,恒温 24 h 后取出,用滤纸快速擦干膜表面的水份,称量其质量为 W_1 ,则 WPU 膜吸水率的计算为:WPU 膜吸水率 = $[(W_1 - W_0)/W_0] \times 100\%$.

其中实验称量得: $W_0 = 0.7367 \text{ g}$; $W_1 = 0.7637 \text{ g}$. 则 WPU 膜吸水率 = 3.665%, 即实验所合成的阳离子型水性聚氨酯具有较低的吸水率和很好的耐水性.

3 结论

本实验以混合二异氰酸酯和聚醚二元醇为单体、N-甲基二乙醇胺为亲水扩链剂,合成了一种阳离子型水性聚氨酯. 在预聚阶段采用丙酮-二正丁胺滴定法确定了预聚反应时间最佳为 3.5 h ~ 4 h. 对所合成的 WPU 乳液进行了固含量的测定、粒径分布测定和贮存稳定性测试;对所成的 WPU 膜进行了拉伸测试、TG 分析、SEM 分析和吸水率测定.

所合成的 WPU 乳液固含量达 46.70%, 乳液粒径分布呈二元分布,且乳液通过了贮存稳定性测试;所成膜的拉伸断裂伸长率达到了 1512.88%,TG 分析得出所成的 WPU 膜的起始降解温度为 250 ℃,SEM 扫描显示所成的 WPU 膜表面平整紧致,且其膜的吸水率仅为 3.665%. 证明所合成的阳离子型水性聚氨酯不仅具有较高的固含量,且具有良好的力学性能、耐热性和耐水性.

参考文献:

- [1] Madbouly S A, Otaigbe J U. Kinetic analysis of fractal gel formation in waterborne polyurethane dispersions undergoing high deformation flows[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(12):4144-4151.
- [2] Nanda A K, Wicks D A. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process[J]. *Olymer*, 2006, 47(6):1805-1811.
- [3] Yen M S, Tsai P Y, Hong P D. The solution properties and membrane properties of polydimethylsiloxane waterborne polyurethane blended with the waterborne polyurethanes of various kinds of soft segments[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 279(1/2/3):1-9.

(下转第 71 页)

(上接第 62 页)

- [4] Furukawa M, Hamada Y, Kojio K. Aggregation structure and mechanical properties of functionally graded polyurethane elastomers [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 41(20): 2355-2364.
- [5] 鲍利红, 兰云军. 阳离子水性聚氨酯制备过程中游离 NCO 基含量的测定研究 [J]. 皮革科学与工程, 2006, 16(1): 59-62.
- [6] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基 [J]. 分析试验室, 2007, 26(8): 73-76.
- [7] 黎庆安, 孙东成, 王玉香. HDI-IPDI 型高固含量水性聚氨酯分散体的合成及微观形态 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3): 59-62.
- [8] Garca-Pacios V, Costa V, Colera M, et al. Affect of polydispersity on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate polyol [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2010, 30(6): 456-465.