

扩链剂对水性聚氨酯乳液的影响

韩朝晖 王一中 余鼎声*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 通过自乳化聚合引入低分子扩链剂制得具有嵌段结构的阴离子型水性聚氨酯乳液。研究了不同扩链剂及其用量对聚醚型和聚酯型聚氨酯乳液的影响。结果表明,以乙二醇为扩链剂制得的聚氨酯乳液稳定性较好,且所得的聚酯型聚氨酯涂膜的力学性能也较好,但耐水性较差。扩链剂的最佳用量为 2.05% (质量分数) 左右。

关键词: 扩链剂; 水性聚氨酯乳液; 吸水率; 力学性能
中图分类号: TQ 323.8

引言

水性聚氨酯是继顺酐化油、环氧酯、聚醋酸乙烯酯、丙烯酸系水性高分子材料之后,近 10 年来迅速发展起来的一类水性高分子材料^[1]。影响水性聚氨酯乳液性能的因素很多。长期以来,人们将重点集中在亲水性扩链剂的研究上,已制得性能各异的水性聚氨酯乳液^[2,3]。而在阴离子型水性聚氨酯乳液制备过程中,二元醇或多元胺类低分子扩链剂是影响聚合物力学性能的重要因素,该方面国内研究较少。而近年来国外的研究则更偏向于多元胺扩链剂上^[4]。本文研究了二元醇类扩链剂及扩链剂用量对聚四氢呋喃醚二醇型和聚己二酸己二醇酯二醇型聚氨酯乳液的影响,并合成出综合性能优良的水性聚氨酯乳液。

1 实验部分

1.1 原料

甲苯二异氰酸酯(TDI),工业级,北京化工研究院;聚四氢呋喃醚二醇($M_n = 2000$),工业级,河南化工厂;聚己二酸己二醇酯二醇($M_n = 2014$),江苏省锡山市聚氨酯制品厂;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,成都聚氨酯制品厂;乙二醇,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;1,4-丁二醇,化学纯,军事科学院药材供应站;一缩二乙二醇,分析纯,广东汕头新宁化工厂;1,6-己二醇,进口,上海化学试剂产

品分装厂;丙酮,分析纯,北京化工厂;三乙胺,分析纯,天津化学试剂六厂。

1.2 乳液的制备

将低聚物二元醇与二羟甲基丙酸加入装有回流管、搅拌器的四口瓶中,搅拌混合,于 110℃ 下抽真空,减压脱水 45 min,并充 N₂ 气保护。降温至 50℃ 加入 TDI,升温至 95℃ 反应 2 h 后降温。控制缓慢滴加扩链剂,并保持在 60~70℃ 下反应 2 h。60℃ 下加入三乙胺-丙酮溶液,快速搅拌下加入蒸馏水,溶液透明度增大,粘度由大变小,减压脱溶剂后,制得带蓝光的乳液。

1.3 乳液成膜

将制得的乳液倒在玻璃膜板上,倾斜一定角度,用铜丝缠绕过的玻棒缓慢刮过,在室温下风干 3~5 d,再放入烘箱中 80℃ 烘 2 h,100℃ 继续烘 1 h,取出放入干燥器中冷却,从膜板上取下干燥膜待分析测试用。

1.4 分析测试

1.4.1 乳液稳定性的测定 在室温下静置,观察是否有分层现象发生。以静置分层时间为稳定性测定的指标。稳定性差的乳液静置分层时间为几天甚至几小时;稳定性较好的乳液静置分层时间为 2~3 月;而稳定性好的乳液静置分层时间可达到 3 个月以上。

1.4.2 膜的吸水率和失重率的测定^[3] (1) 吸水率 将膜剪好后称重,放入水中浸泡 24 h 后取出,擦干表面水后称重,按下式计算吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 、 m 分别为膜浸泡前、后的质量。(2) 失重

收稿日期: 2000-02-25

第一作者: 男,1974 年生,硕士生

* 通讯联系人

率 将膜于室温下在去离子水中浸泡一周后取出,于 50 ℃ 下烘 24 h 后称重,按下式计算失重率:

$$\text{失重率} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 、 m 分别为膜浸泡前、后的质量。

1.4.3 涂膜结构及性能的测定 用 IR 5XDC 型红外分光光度计和 Dpount1090 型差热分析仪(DSC)分别测定涂膜的红外光谱及热行为;将成膜物制成哑铃状标准试条,在 Instron 型拉力实验机上测定,拉伸速度为 500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 不同扩链剂对乳液稳定性的影响

分别考察了不同扩链剂对聚四氢呋喃醚二醇型

(简称 PTMG 型)及聚己二酸己二醇酯二醇型(简称 PHA 型)聚氨酯乳液稳定性的影响。结果如表 1 所示。定义预聚反应中的异氰酸指数 R 为 TDI 中异氰酸酯基团的量与低聚物二元醇和小分子扩链剂中羟基量的比值;亲水基团含量 $w(-\text{COOH})$ 则是指亲水基团 $-\text{COOH}$ 占整个体系中的质量分数。上述反应中,异氰酸指数 R 均基本控制在 1.55 左右,而 $w(-\text{COOH}) = 1.50\% \sim 1.52\%$ 。

从表 1 可见由乙二醇和一缩二乙二醇为扩链剂可制得微带蓝光白色乳液,而且乳液稳定性较好,室温下静置分层时间可以达到 3 个月以上。当 $w(-\text{COOH}) = 1.50\%$ 时,固含量控制在 32.0% ~ 37.0% 之间,就可以得到稳定性较好的乳液,室温下

表 1 不同扩链剂对乳液稳定性的影响

Table 1 The effects of chain extenders on emulsion stability

扩链剂	固含量/ %		乳液外观		乳液稳定性	
	PTMG 型	PHA 型	PTMG 型	PHA 型	PTMG 型	PHA 型
乙二醇	32.1	33.7	微带蓝光白色乳液	微带蓝光白色乳液	好	好
1,4-丁二醇	21.0	40.6	微带蓝光凝胶状	白色乳液	较好	较好
一缩二乙二醇	39.2	35.2	白色乳液	微带蓝光白色乳液	好	好
1,6-己二醇	23.1	39.0	微带蓝光凝胶状	白色乳液	较好	较好

静置分层时间较长。如果固含量过高,超过 40.0% 时所得到的乳液静置稳定性较差,静置 10 d 左右即有分层现象。这是因为亲水基团的含量决定了聚氨酯分子的亲水性,亲水基团含量一定,固含量增加即相当于水量减少,乳液的平均粒径增大,聚氨酯分子在水中分散性下降,此时乳液的稳定性变差^[3]。而固含量过低,当低于 30.0%,体系粒径过小,得到类似凝胶状物质。因此,固含量最好控制在 32.0% ~ 37.0% 之间。

2.2 不同扩链剂对膜吸水率及失重率的影响

分别以 PTMG 和 PHA 为原料, $w(-\text{COOH}) = 1.51\%$,异氰酸指数 R 为 1.55 左右,扩链剂用量(扩链剂占整个体系中的质量分数)为 2.0%,固含量在 33.0% ~ 35.0% 以内,分析不同扩链剂对涂膜吸水率及失重率的影响(见表 2)。由表 2 可以看出,四种体系表现出不同的吸水率及失重率。无论对于 PTMG 型还是 PHA 型聚氨酯乳液,随着扩链剂中 $-\text{CH}_2-$ 数的不断增加,结构的亲水性逐渐下降,涂膜的吸水率不断降低。若将乙二醇和一缩二乙二醇为扩链剂制得的聚氨酯涂膜作一比较,则由

于一缩二乙二醇比乙二醇结构中多了一醚键($-\text{O}-$),醚键的亲水性较好,所以以一缩二乙二醇为扩链剂制得的聚氨酯涂膜亲水性明显增大,膜的吸水率增大。由表 2 中还可以看出,膜在水中浸泡 24 h 后,聚酯型聚氨酯与聚醚型聚氨酯相比,吸水率明显增大,耐水性下降。这主要是因为聚酯型聚氨酯中的聚酯段较易水解。从膜的失重率来看,膜在水中浸泡一周后,以乙二醇为扩链剂制备的聚氨酯涂膜具有较低的失重率。

表 2 扩链剂对膜吸水率及失重率的影响

Table 2 The effects of chain extenders on water absorption and loss of weight of film

扩链剂	膜吸水率/ %		膜失重率/ %	
	PTMG 型	PHA 型	PTMG 型	PHA 型
乙二醇	8.9	11.2	3.5	3.0
1,4-丁二醇	5.3	8.8	5.7	4.5
一缩二乙二醇	16.6	25.7	4.5	3.5
1,6-己二醇	1.8	6.9	3.7	3.1

2.3 不同扩链剂对涂膜力学性能的影响

在选定了原料、 $w(-\text{COOH}) = 1.51\%$ 、异氰酸酯指数 $R(1.55)$ 及扩链剂用量 ($w = 2.0\%$) 之后,聚氨酯乳液涂膜的力学性能就取决于聚氨酯预聚体中引入的扩链剂的结构。由四种不同的扩链剂,制得的几种乳液,成膜后的力学性能如表 3 所示。

表 3 扩链剂对涂膜性能的影响

Table 3 The relation between chain extenders and film mechanical properties

扩链剂	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%	
	PTMG型	PHA型	PTMG型	PHA型
乙二醇	1.5	11.0	2 600	1 100
1,4-丁二醇	1.4	5.5	2 600	1 300
一缩二乙二醇	1.1	4.9	2 800	1 400
1,6-己二醇	0.6	3.6	2 900	2 400

由于低分子扩链剂可以与过量异氰酸酯进行二次反应,生成氨基甲酸酯或缩二脲结构的刚性链段(硬段),而聚醚二元醇或聚酯二元醇则为聚氨酯结构的柔性链段(软段)^[5]。因此扩链剂的加入有助于形成聚氨酯的硬段结构,硬段部分对材料的力学性能贡献较大。

对于所选用的四种不同的扩链剂而言,由于四种扩链剂本身结构不同,所以使得组成聚氨酯的硬段结构也不同。总体而言,无论对于 PTMG 型还是 PHA 型聚氨酯,在异氰酸酯指数 R 及扩链剂用量相同的条件下,由于加入的乙二醇分子链最短,所以整个体系中硬段的密度较大,涂膜的力学性能也最高。随着扩链剂分子 C 原子数目的不断增多,体系中硬段的密度不断变小,材料的拉伸强度也随之降低。表 3 的数据表明,无论 PTMG 型还是 PHA 型聚氨酯,乙二醇为扩链剂制备的聚氨酯涂膜具有较高的拉伸强度,而由 1,6-己二醇为扩链剂制备的聚氨酯涂膜的力学强度最低。同时,由于乙二醇中柔性链 $-\text{CH}_2-$ 最短,材料的断裂伸长率较低。同理由于醚键的存在,所以一缩二乙二醇与 1,4-丁二醇相比材料具有较高的断裂伸长率,而以 1,6-己二醇结构中的柔性链最长,所得到的聚氨酯的断裂伸长率也应达到最长。

2.4 扩链剂用量对聚酯型聚氨酯乳液及其涂膜性能的影响

设计以聚己二酸己二醇酯二醇为低聚物二元醇,乙二醇为扩链剂,控制预聚反应中聚酯二元醇与

亲水性扩链剂二羟甲基丙酸的摩尔比不变,而单独改变低分子扩链剂乙二醇的含量制备了一组乳液,并对乳液及涂膜性能进行了分析。如表 4 所示。

表 4 乙二醇扩链剂用量对膜性能的影响

Table 4 The effects of different ethyleneglycol content on polyurethane film properties

w(扩链剂) / %	膜吸水率 / %	膜失重率 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
1.41	14.8	3.2	1.7	1 900
1.67	14.5	3.1	1.8	2 100
2.05	10.3	2.4	3.5	2 200
2.43	15.6	2.7	3.7	1 500
2.67	15.9	3.7	4.1	1 300

聚氨酯的力学性能不仅与硬段的结构有关,而且还取决于硬段与硬段之间形成的氢键数目。从表 4 可以看出以乙二醇为扩链剂,改变扩链剂用量所得聚氨酯材料的力学性能有着显著的差异。由于随着扩链剂用量的增大,聚氨酯硬段结构中存在氨基、脲、酯、醚等基团而产生氢键的数量和分布发生了变化。这一点可以从图 1 PHA 型聚氨酯的 IR 谱图中看出。聚氨酯涂膜在 $3\,343\text{ cm}^{-1}$ 左右有很强的吸收峰,而 $3\,451\text{ cm}^{-1}$ 处几乎看不到吸收峰的存在,说明脲基上的 $-\text{NH}-$ 已几乎完全氢键化;在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处有一较强的吸收峰,而 $1\,695\text{ cm}^{-1}$ 处几乎看不到吸收峰的存在,说明聚氨酯脲基上的 $-\text{C}=\text{O}$ 大部分处于氢键化^[6]。形成的氢键起到“交联”作用,从而大幅度提高了材料的力学性能^[7]。此外,膜的断裂伸长率也随着聚氨酯中硬段的增多而逐渐下降。由表 4 还可以看出,起初随着扩链剂用量的不断增加,材料的亲水性逐渐下降,膜的吸水率不断减小,而当扩链剂含量达到一定时,体系中氢键对材料的影响作用增大,氢键的亲水性较好,所以膜的吸水率又随着扩链剂含量的进一步增大而增大。

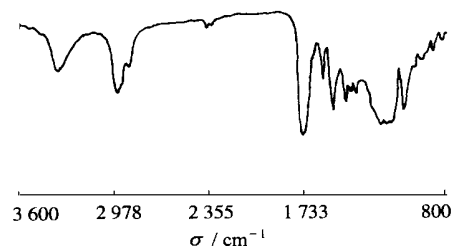


图 1 PHA 型聚氨酯 IR 图

Fig. 1 FT-IR spectrum of polyurethane from polyester

3 结 论

(1) 研究了乙二醇、1,4-丁二醇、一缩二乙二醇及 1,6-己二醇四种扩链剂体系对水性聚氨酯乳液的影响,以乙二醇为扩链剂可以得到一组稳定性较好的乳液,固含量最好控制在 32.0%~37.0%之间。

(2) 扩链剂的加入有助于形成聚氨酯材料的硬段结构,从而对材料的力学性能有重要影响。以乙二醇为扩链剂制备的 PTMG 型和 PHA 型聚氨酯涂膜的拉伸强度最高,断裂伸长率适中。

(3) 体系中扩链剂用量的多少决定着硬段结构中氢键作用的大小,氢键的强弱影响着材料的机械性能,乙二醇扩链剂的较好用量为 $w = 2.05\%$ 。

参 考 文 献

- [1] Gray N. Polyurethane elastic glove having improved puncture and tear resistance. USP 5014361. 1991-05-14
- [2] Seihei I. Moisture-permeable, antistatic, and oil-resistant work gloves and production of the same. USP 4670330. 1987-06-02
- [3] 王念贵,邓丽娟. 亲水基团含量和固含量对聚氨酯乳液的影响. 聚氨酯工业, 1998, 13(3): 19~22
- [4] Savelyer Y V, Akhranovich E R. Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. Polymer, 1998, 39(15): 3425~3429
- [5] Dieterich D, Keberle W, Witt H. Polyurethane ionomers: A new class of block polymers. Angew Chem Int Ed, 1970, 9(1): 40
- [6] 李芝华,李国莱,尹志民,等. 聚氨酯水分散体结构分析. 涂料工业, 1997(5): 41~42
- [7] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯胶粘剂. 北京: 化学工业出版社, 1998. 23

The effects of the chain-extender on waterborne polyurethane emulsion

HAN Zhao-hui WANG Yi-zhong YU Ding-sheng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: By intercalating chain-extender, the self-emulsifying anionic waterborne polyurethane emulsions which have the block structure have been prepared. The effects of different chain-extendors and different contents on polyurethane emulsions from polyether and polyester have been studied. The results indicate that a kind of polyurethane emulsion which has the good stability can be produced. The optimum chain-extender is ethyleneglycol and the polyurethane film from polyester has the better mechanical properties, but the resistance to water is worse than polyurethane film from polyether. The optimum chain-extender content is 2.05%.

Key words: chain-extender; waterborne polyurethane emulsions; water absorption; mechanical property

我校 2000 年发表论文统计

2000 年我校在国内公开发行刊物上共发表论文 580 篇,其中在国外刊物上发表 39 篇。收入会议论文集的论文共 157 篇,其中国际会议收入 61 篇。全年出版科技著作 84 部,包括专著 4 部,译著 5 部,教科书 43 部等。

(科技处)