

硅氧烷改性水性聚氨酯的制备及性能*

周成^{a,b}, 张兴元^{b**}, 戴家兵^b, 张和平^a

(中国科学技术大学 a. 火灾科学国家重点实验室, b. 高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 用聚氧化丙烯二醇、聚醚接枝聚硅氧烷、甲苯二异氰酸酯、二羟甲基丙酸和 1,4-丁二醇进行聚合, 并通过三乙胺直接水乳化法合成了一种新型硅氧烷改性的透明且稳定性好的水性聚氨酯乳液. 用 Fourier 变换红外光谱、化学分析电子能谱、接触角仪、电子拉力试验机以及乳液稳定性测试对其进行研究, 测试表明乳液稳定性好, 聚硅氧烷链段已被化学键入聚氨酯分子链中, 硅氧烷在乳胶膜表面富集, 对聚氨酯材料有明显的表面改性作用. 研究结果还表明, 经少量硅氧烷改性的聚氨酯材料本体的力学性质变化不大, 仍然是一种很好的弹性体. 随着硅氧烷含量的增加, 抗张强度提高, 但断裂伸长率有所减小.

关键词: 硅氧烷; 改性; 水性聚氨酯; 表面性能

中图分类号: O633 文献标识码: A

Synthesis and Surface Property of Siloxane-modified Aqueous Polyurethane*

Zhou Cheng^{a,b}, Zhang Xingyuan^{b**}, Dai Jiabing^b, Zhang Heping^a

(a. State Key Laboratory of Fire Science, b. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A series of novel aqueous emulsion of siloxane-modified polyurethane (PU-(PE-PSI)) were synthesized based on poly(propylene glycol) (PPG), polyether-grafted polysiloxane (PE-PSI), 2,4-tolylene diisocyanate (TDI), dimethylol propionic acid (DMPA) and 1,4-butanediol (BDO) through a direct water emulsification of triethylamine (TEA). The aqueous emulsion was transparent and had a good stability. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to identify the structure of PU-(PE-PSI), indicating that the polysiloxane segment had been incorporated with polyurethane chain. Investigation of Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) and the water contact angle demonstrated that the siloxane migrated to the surface of film. The results also showed that PU-(PE-PSI) was still a very good elastomer. With increasing the content of PE-PSI, the resistance to water improved and tensile strength increased, while the ultimate elongation decreased slightly for the PU-(PE-PSI) film.

Key words Siloxane-modify, Aqueous polyurethane, Surface property

1 引言

水性聚氨酯以水为介质, 不仅具有安全、不燃烧、不污染环境、节省能源和资源等特点, 而且还保

留了传统溶剂型聚氨酯良好的耐磨、柔韧、耐低温和耐疲劳等诸多优良性能, 正逐步取代溶剂型聚氨酯而成为一类重要的涂层和胶粘剂用材料. 聚硅氧烷具有低表面能、耐高温、耐水、耐候及良好的透气性

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50273035) and the Open Foundation of State Key Laboratory of Fire Science, USTC (HZ2002-KF001).

** Corresponding author, Email: zzym@ustc.edu.cn Received 9 March 2004; in final form 10 June 2004.

等优点. 将硅氧烷与聚氨酯预聚体共聚, 形成的硅氧烷改性聚氨酯则兼具聚硅氧烷和聚氨酯两者的基本特点, 可广泛用作涂料、胶粘剂、密封剂、皮革涂饰剂、织物整理剂等.

长期以来, 硅氧烷改性聚氨酯的合成和制备大多是在有机溶剂中进行的^[1-5], 在水溶液中的硅氧烷改性聚氨酯从合成、制备方法到结构、涂膜的耐水性、力学性能和表面性能等的研究虽然也有报道^[6-8], 但大多集中在线性硅氧烷改性聚氨酯方面. 为进一步探索硅氧烷对水性聚氨酯综合性能的改进以及合成方法, 本工作将具有多羟基侧链封端的聚醚接枝聚硅氧烷 (PE-PSI) 与聚氧化丙烯二醇 (PPG)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二羟甲基丙酸 (DMPA)、1,4-丁二醇 (BDO) 等进行聚合并通过三乙胺 (TEA) 直接水乳化合成了具有准网状结构的硅氧烷改性的水性聚氨酯乳液 (PU-(PE-PSI)), 同时也研究了聚醚接枝聚硅氧烷对材料表面以及力学性能的影响.

2 实验

2.1 PU-(PE-PSI) 的合成

聚合所用主要试剂: PPG, $M_n = 1000$, 天津石油化工三厂, 110 °C 抽真空脱水 1 h; DMPA, Aldrich, 120 °C 真空干燥 1 天; TDI, 上海试剂一厂, 将正己烷与 TDI 按 50% 体积比混合, 回流 2 h, 蒸出正己烷后过滤, 除去不溶物; BDO, AR, 上海化学试剂厂; TEA, AR, 江苏金坛县试剂厂.

合成方法: 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中, 加入计量配比的 PPG、TDI 和用其它方法合成的 PE-PSI ($m, n \approx 4, M_n \approx 2000$), 在 N_2 气氛保护下 90 °C 回流反应 3 h, 得含多活性基团 NCO 的聚氨酯预聚体 1; 反应系统冷却至室温后, 加入 DMPA、BDO 和适量的丙酮, 升温至 80 °C 进行聚合反应, 待 NCO 含量达到预先设定的值后停止反应 (聚合过程中的 NCO 值采用标准二正丁胺滴定法确定^[9]), 得到含一定量活性基团 NCO 的准网状聚氨酯 2; 待体系再降至室温后, 加入计量比的 TEA 以中和分子链上的羧基; 最后加入去离子水强烈搅拌进行乳化并用旋转蒸发器脱丙酮, 得到硅氧烷改性的水性聚氨酯乳液. 聚合过程和所制得的 PU-(PE-PSI) 的链结构如图 1 所示. 改变 PE-PSI 的质量比为 0、1、4、6、9, 合成了系列的 PU-(PE-PSI), 分别简称为 PU-0、PU-1、PU-2、PU-3 和 PU-4.

2.2 PU-(PE-PSI) 薄膜制备

将制得的硅氧烷改性水性聚氨酯乳液在聚四氟乙烯模板中室温下水平静置 7 天成膜, 待水分缓慢挥发后再放入真空系统中于 60 °C 下干燥 2 天, 得厚度约 100 μm 的透明聚氨酯乳胶膜.

2.3 测试仪器、方法及条件

Fourier 变换红外光谱仪, Bruker VECTOR-22 型. 乳胶膜的 N,N-二甲基甲酰胺溶液涂于 NaCl 晶体窗片, 真空下烘干后测试; 化学分析电子能谱 (ESCA) 仪, VG ESCALAB MK-II 型. 测试条件: X 射线源, Mg 靶, 12 kV, 20 mA, 固定发射角 15°, 样品舱压力 13.3 mPa, 测试深度约为 10 nm; 表面水接触角采用承德试验机厂的 JY-82 型接触角测定仪. 20 °C 下去离子水滴于薄膜表面 (乳胶膜与空气接触面) 1 min 后进行测试; 电子拉力机, Instron 4466 型. 试样为哑铃状, 长 2 cm, 宽 0.4 cm, 在拉伸速率为 5 cm/min 下测得应力应变曲线.

3 结果与讨论

3.1 PU-(PE-PSI) 分子链结构的红外光谱分析

PU-(PE-PSI) 的红外光谱分析如图 2 所示. 图中 5 个试样都清晰地显示出聚氨酯典型特征的吸收谱带, 如位于 3300 cm^{-1} 的 N-H 伸缩振动, 1710 cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动, 1535 cm^{-1} 的 C-N 弯曲振动以及 1230 cm^{-1} 的 N-C-O 伸缩振动峰等. 不过, 一般位于 2270 cm^{-1} 附近对应 -N=C=O 基团的不对称伸缩振动吸收峰在所有测试样品中都未出现 (图中未示出), 说明尽管 -N=C=O 活性基团存在于合成出的 PU-(PE-PSI) 乳液中, 但在红外测试试样的制备即经过先脱水成膜后又经有机溶剂溶解再脱溶剂成膜的过程中, 已与其它基团发生反应, 形成了力学性能较好的准网状硅氧烷改性聚氨酯膜. 从图中还可看出, 随着 PE-PSI 在 PU-(PE-PSI) 分子链中含量的增加, 位于 1100 cm^{-1} 处的 Si-O 伸缩振动峰显著增强, 同时位于 1260 cm^{-1} 处的 Si-CH₃ 对称弯曲振动峰以及 812 cm^{-1} 处的 Si-CH₃ 面内摇摆振动峰也发生明显变化, 这都表明了 PE-PSI 链段已被化学键入聚氨酯链中.

3.2 乳液的稳定性

将 100 mL 乳液于 60 °C 烘箱中静置 7 天, 再取出置于 0 °C 的冰箱中 1 天, 如此往复 3 次, 观察乳液是否有沉淀生成以及乳液形态有无变化. 经这样的乳液稳定性试验后, 发现乳液外观基本没有变化.

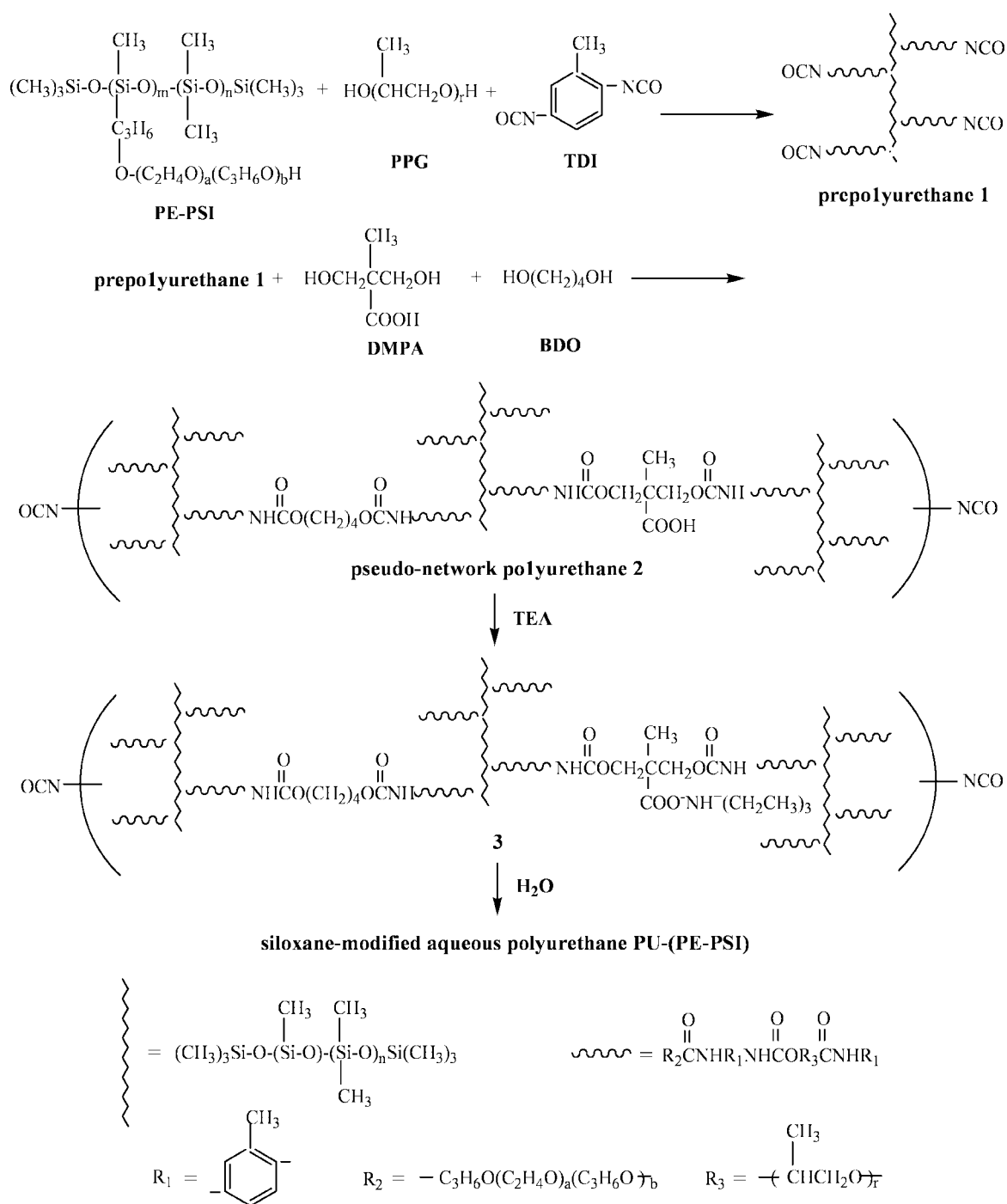


图1 硅氧烷改性水性聚氨酯的合成
Fig. 1 Synthesis and chain structure of PU-(PE-PSI)

且无沉淀生成,说明该乳液非常稳定.虽然聚硅氧烷链段与聚氨酯链段本身的相容性较差,但经过聚合的PU-(PE-PSI)是由聚醚接枝聚硅氧烷再键入聚氨酯链段中形成,整个水乳液体系是均匀的.通过自乳化剂的分散作用,在水中形成的颗粒很小,因此乳液非常稳定.

3.3 PU-(PE-PSI)膜的表面性能

图3示出了PU-(PE-PSI)膜在25℃下的空气表面水接触角与PE-PSI含量的关系.从图中可以看出,随着聚氨酯链中硅氧烷含量从0增加到9%,水接触角从不含硅氧烷的58°渐增至82°.水接触角的增大,表明材料的疏水性增加,从另一角度认识即材

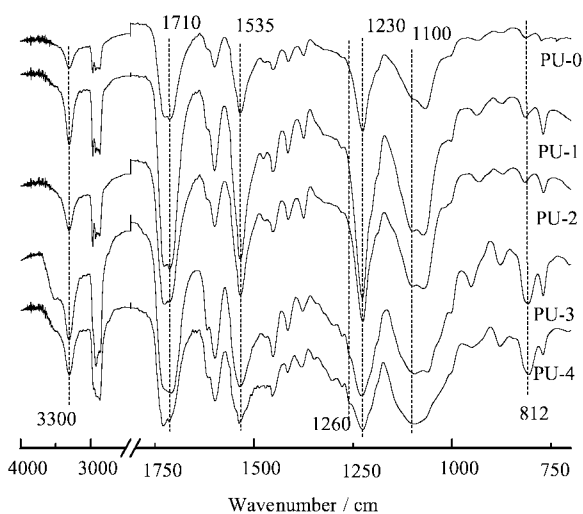


图 2 硅氧烷改性水性聚氨酯的红外谱图分析
Fig.2 FT-IR spectra of PU-(PE-PSI)

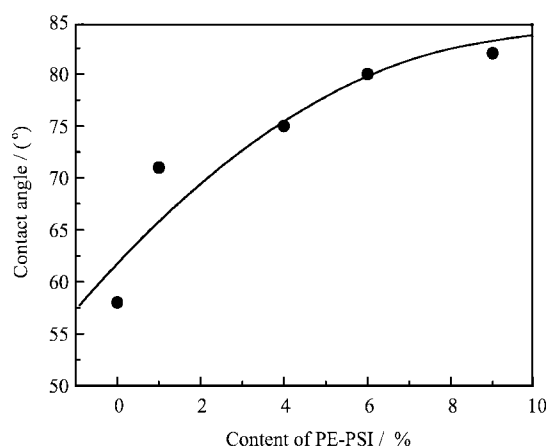


图 3 25 °C 下 PE-PSI 含量对水性聚氨酯乳胶膜的水接触角的影响
Fig.3 Water contact angle increases with increasing the content of PE-PSI at 25 °C for PU-(PE-PSI) film

料的耐水性提高. 进一步仔细分析接触角变化规律并与文献值比较, 发现表面接触角的改变没有通过有机溶剂合成的硅氧烷改性聚氨酯的水接触角变化幅度大^[10,11]. 可以认为 PU-(PE-PSI) 系列是通过直接乳化制备的水性聚氨酯乳液, 合成过程中, 需要在聚氨酯分子链中引入亲水性羧基基团(图 1 中的 pseudo-network polyurethane 2), 这样尽管分子链中的硅氧烷链段具有表面富集的特性而能有效地降低表面极性, 增大表面疏水性, 但由于经过 TEA 的中和处理, 又经过成膜过程中三乙胺的挥发, 最后形成的聚氨酯乳胶膜中含有较多的 COO⁻ 和 H⁺ 极性离子基团, 这些基团的亲水性在某种程度上又抵消了由于硅氧烷表面富集而导致的疏水性的增加. 另一方面, 由于 PU-(PE-PSI) 膜中分子链为准网状结构,

也部分限制了硅氧烷向表面的富集, 因此 PU-(PE-PSI) 膜水接触角的变化幅度没有相关文献中报道的那么显著.

表 1 为 PU-(PE-PSI) 膜的表面 ESCA 分析结果. 由于 ESCA 检测的为膜表面在 10 nm 左右的数据, 可以看出, 膜表面硅原子的含量远远大于理论计算值, 说明聚氨酯链上的硅氧烷链段明显向表面富集且硅的表面取向程度更大. 不过与文献值^[11] 比较, 这种硅氧烷的表面富集程度还是比有机溶剂法合成的硅氧烷改性聚氨酯的硅氧烷表面富集程度小. 由于膜表面 Si 的富集, 因此相对于 N 来说, 在膜表面的含量应降低. 表 1 中随着 PE-PSI 含量的增加, N 含量的减少即说明了这点. ESCA 的分析结果从微观上也说明了水接触角随 PE-PSI 含量变化而发生的变化实质是 Si 的表面富集与取向.

表 1 硅氧烷改性水性聚氨酯膜表面的元素组成
Table 1 Element composition on the surface of PU-(PE-PSI) films

Material	PE-PSI mass %	ESCA analysis/%				Theoretical calculations/%			
		C	O	N	Si	C	O	N	Si
PU-0	0	71.06	22.86	5.99	0	71.86	22.41	5.73	0
PU-1	1	66.04	24.85	5.38	3.74	71.72	22.44	5.73	0.11
PU-2	4	61.65	26.52	4.45	7.37	71.30	22.52	5.73	0.45
PU-3	6	61.61	25.55	4.04	8.80	71.02	22.57	5.74	0.67
PU-4	9	59.96	26.20	3.01	10.84	70.60	22.66	5.73	1.01

3.4 PU-(PE-PSI) 膜的抗张强度与断裂伸长率

PU-(PE-PSI) 膜的应力-应变曲线如图 4 所示.

一般来说, 聚硅氧烷的力学强度远小于聚氨酯, 在聚氨酯主链上引入硅氧烷会引起力学强度的下降. 从

图4可以看出,分子链上含有少量 PE-PSI 改性的 PU-(PE-PSI)膜随着 PE-PSI 含量的增加,总体来看,断裂伸长率有所降低,但降低的幅度并不大.当 PE-PSI 含量在 1%~6% 变化时,断裂伸长率由不含 PE-PSI 的 890% 减小至 780% 左右;当含量达 9% 时,降至 560%,尽管如此,从应力-应变曲线的形状和最大断裂伸长来看,PU-(PE-PSI)仍然是一非常好的弹性体.从图4还可看出,随着 PE-PSI 含量的增加,PU-(PE-PSI)膜在同样伸长率的情况下,应力却有所增加.如当伸长率为 500% 时,PU-0 的应力约为 12.6 MPa, PU-2、PU-3 的约为 16.8 MPa,而 PU-4 的则上升到 18.5 MPa 左右,即 PE-PSI 含量从 0 增至 9% 时,应力相对升高近 50%.究其原因,可能是虽然硅氧烷向膜表面富集,但相对来说对膜总体应力的影响不大,而另一方面由于 PU-(PE-PSI)膜独特的准网状结构,随 PE-PSI 含量的增大,形成的准网状结构增多,结果在同样伸长率的情况下,应力却明显提高.

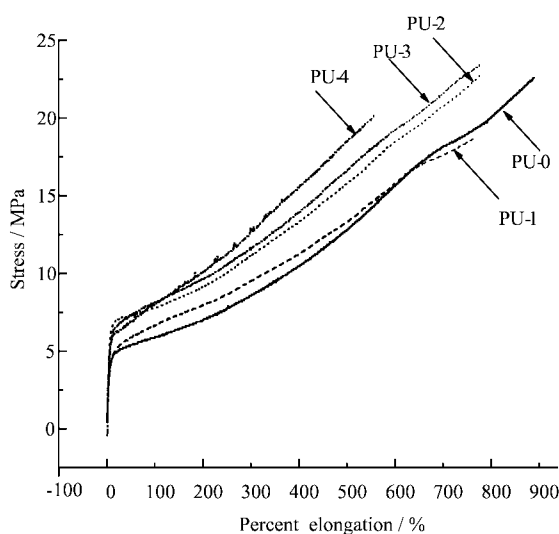


图4 硅氧烷改性水性聚氨酯膜的应力-应变曲线

Fig.4 Stress-strain curves of PU-(PE-PSI) films

4 结论

用多羟基侧链封端的聚醚接枝聚硅氧烷制备了

一种新型硅氧烷改性的透明且稳定性好的水性聚氨酯乳液.经测定表明,聚硅氧烷链段已被化学键入聚氨酯分子链中,极少量硅氧烷的引入就能够有效的在膜表面富集,从而改善 PU 膜的表面性能.研究结果还表明,经少量硅氧烷改性的聚氨酯材料仍然是一很好的弹性体,且耐水性提高.随硅氧烷含量增加,抗张强度提高,但断裂伸长率有所减小.经硅氧烷改性的水性聚氨酯乳液澄清,稳定性好,有利于实际的应用.

参 考 文 献

- [1] Adhikari R, Cunnatillake P A, Bown M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **90**: 1565
- [2] Stanciu A, Airinei A, Timpu D, Ioanid A, Ioan C, Bulacovschi V. *Euro. Polym. J.*, 1999, **35**: 1959
- [3] Wang L F, Ji Q, Glass T E, Ward T C, McGrath J E, Muggli M, Burns G, Sorathia U. *Polymer*, 2000, **41**: 5083
- [4] Chun Y C, Kim K S, Shin J S. *Polym. Inter.*, 1992, **27**: 177
- [5] Benrashed R, Nelson G L. *J. Polym. Sci. Part A*, 1994, **32**: 1847
- [6] Wang W S (王武生), Pan C Y (潘才元), Zeng J (曾俊), Ruan D L (阮德礼), Zhong F (钟锋). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2000, (3): 319
- [7] Chen H, Fan Q L, Chen D Z, Yu X H. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **79**: 295
- [8] Yen M S, Tsai P Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **90**: 233
- [9] Li S X (李绍雄), Liu Y J (刘益军). *Polyurethane Adhesive* (聚氨酯胶粘剂), Beijing (北京): Chemical Industry Publishing Company (化学工业出版社), 1998. 401
- [10] Quan Y W, Wang Q J, Fang J L, Chen Q M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87**: 584
- [11] Fan Q L, Fang J L, Chen Q M, Yu X H. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**: 2552