

氨基硅油扩链改性水性聚氨酯的研究*

陈红**，范曲立，余学海***

(南京大学高分子科学与工程系,江苏南京 210093)

摘要: 通过将由甲苯二异氰酸酯与聚四氢呋喃,二羟甲基丙酸反应制得的聚氨酯预聚体在低浓度氨基硅油的水乳液中扩链,合成了一种硅氧烷改性的聚氨酯水乳液,并用傅立叶红外光谱、ESCA 能谱、接触角仪、电子拉力试验机、吸水率测定及乳液稳定性测试对其进行研究。结果表明硅氧烷改性的聚氨酯水乳液稳定性好,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,材料耐水性提高,而本体的力学性质变化不大。

关键词: 水性聚氨酯;氨基硅油乳液;硅氧烷表面改性

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-9357(1999)03-0297-05

聚氨酯(PU)具有耐磨、耐低温、柔韧性好及粘强度大等性能,其弹性体、泡沫塑料、涂料及粘合剂等已获得了广泛应用。水性聚氨酯由于其以水作介质,具有不燃、无毒、不污染环境、节省能源及易加工等优点已日益受到人们的青睐^[1]。聚二甲基硅氧烷(PDMS)由于其具有良好的低表面能、耐高温、耐水性及透气性,目前已被广泛的应用于聚氨酯材料的改性,但其改性方法多采用溶液法^[2-4]。本文通过将由甲苯二异氰酸酯与聚四氢呋喃,二羟甲基丙酸反应制得的PU预聚体在低浓度氨基硅油乳液中扩链,合成了含硅氧链的聚氨酯水乳液,研究了乳液的稳定性、材料的耐水性及表面性能的变化,同时考察了材料表面性能的变化对材料本体性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚四氢呋喃(PTMO): $M_n = 1\ 000$, 美国ALDRICH公司产品,真空加热干燥。氨基硅油: 氨基硅油(自制);二羟甲基丙酸: 黄山屯溪塑料制品厂,真空加热干燥;甲苯二异氰酸酯(TDI): 80/20, 美国进口;三乙胺(A. R.): 上海光华化学试剂厂,使用前重蒸;乙二胺(A. R.): 上海光华化学试剂厂。

1.2 氨基硅油乳液的配制

于250 mL三颈瓶中加入2.5 g乳化剂,再加入10 g硅油,充分搅拌,加温至60℃,缓慢滴加9 g水,充分搅拌,加温至70~75℃,一次加入2 g水及0.2 g冰醋酸,充分搅匀。将剩余的75.3 g水分成二份,充分搅拌。加入0.1~0.2 g冰醋酸,调至PH=6~7,搅匀。

1.3 硅氧烷改性的水性聚氨酯乳液的合成

在三颈瓶中依次加入PTMO和TDI,搅拌通氮下于80℃下反应1 h,随后加入DMPA反应2 h,降温加入少量丙酮溶剂搅拌10 min后,再加入三乙胺反应10 min即制得PU预聚体^[6]。将PU预聚体在搅拌下缓慢倒入浓度为1%的氨基硅油乳液中扩链,随后补加少量乙二胺,30 min后抽去丙酮即制得半透明的总固含量为20%的含氨基硅油的PU乳液。

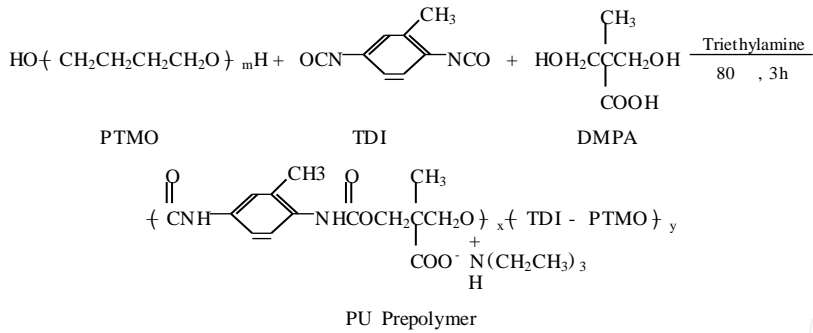
1.4 PU膜的制备

将PU乳液置于玻璃模具中,在60℃烘箱中放置成膜,随后分别用甲苯和热水提取,随后在75℃下抽真空烘干,即得PU胶膜。

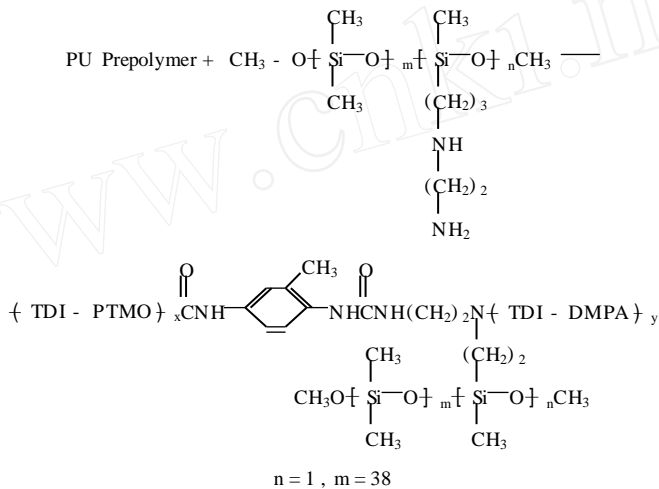
* 收稿日期: 1999-04-05

** 作者简介: 陈红(1967~),女,南京大学化学化工学院98级博士生。

*** 通讯联系人



Scheme 1 Prepolymer synthesis of polyurethane



Scheme 2 Synthesis of AEAPS - modified polyurethane

1.5 性能测试

- 1.5.1 红外测定 美国 Nicolet170SX 傅立叶红外光谱仪,将乳液直接或将 PU 膜溶于 N,N - 二甲基甲酰胺后把溶液涂在红外窗片上(窗片材料为 KRS - 5),在真空烘箱中烘干后测试。
- 1.5.2 表面 ESCA 能谱分析 ECSA MK II 型能谱仪,X 射源,Al 靶,15 kV,20 mA。
- 1.5.3 表面接触角的测量 美国 Rame Hart - 100 表面接触角测定仪,温度,20 ,二次蒸馏水滴在样品表面(乳液成膜与空气接触面),取相互距离 5 mm 三点进行测量,取平均值。
- 1.5.4 吸水率测定 将 PU 膜浸于蒸馏水中,每隔一段时间将其取出并快速拭干称重,其吸水率根据以下公式计算:

$$\text{吸水率} = \frac{W_n - W_0}{W_0} \times 100 \%$$

其中 W_n 为吸水后的样品重量; W_0 为吸水前的样品重量。

- 1.5.5 拉伸测试 美国 Instron 电子拉力试验机,室温下拉伸速率为 5 cm/min,试样长 2 cm,宽 0.4 cm,厚约 0.2 - 0.3 mm,测三次取平均值。
- 1.5.6 乳液稳定性测试 将乳液放置于 90 烘箱中 5 h,然后立即取出置于 0 的冰箱中 5 h,如此往复 10 次,观察乳液是否有沉淀生成。

2 结果与讨论

2.1 红外测定

由 PU 膜红外光谱图 1 可知,3320 cm^{-1} (胺基中 N - H 伸缩振动峰)和 1620 cm^{-1} (脲基中 C = O 伸缩振动峰)说明产物中存在脲键。3325 cm^{-1} (氨基基中 N - H 伸缩振动峰),1720 cm^{-1} (氨基基中 C = O

伸缩振动峰)和 1110 cm^{-1} (C - O - C 伸缩振动峰) 说明产物中存在氨基键。 1250 cm^{-1} (Si - CH₃ 中 CH₃ 的弯曲振动峰), 1080 cm^{-1} (Si - O - Si 伸缩振动峰) 和 803 cm^{-1} (CH₃ - Si 摆式振动峰) 说明硅氧链在共聚物中的存在。

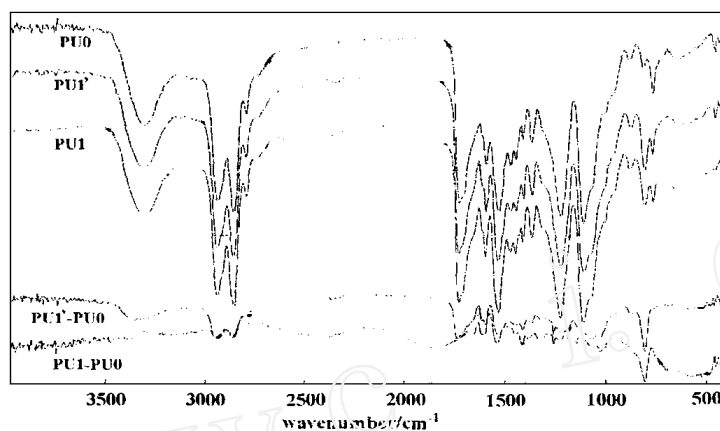


Fig. 1 FT-IR spectrum of PU samples. PU₀: waterborne PU without siloxane - modification, PU₁: siloxane - modified PU without purification, PU₁: siloxane - modified PU purified by toluene and hot water

从经甲苯及热水提取过的 PU 膜同未加聚二甲基硅氧烷的 PU 膜的差减红外图 PU₁ - PU₀ 中可看到 1260 cm^{-1} 、 1080 cm^{-1} 、 803 cm^{-1} 峰的存在, 说明聚二甲基硅氧烷大部分已通过化学键合顺利引入 PU 分子链中, 而不是物理共混于 PU 膜内。在反应中我们可把氨基丙基聚二甲基硅氧烷看成为乙二胺上的一个氢被硅氧链所取代, 在预聚体自乳化的过程中, 氨基硅油作为扩链剂的一部分不仅参与了扩链, 同时它还兼起了引入硅氧链的作用。

2.2 表面水接触角测量与表面 ESCA 能谱分析

室温 20 测得样品空气表面的水接触角值及表面 ESCA 能谱定量分析所得的数据分别列于表 1 和表 2。从实验数据可以看出, 在聚氨酯中引入少量聚二甲基硅氧烷其水接触角数值发生了明显的变化, 硅氧烷链段在表面富集, 有效地改变了材料的表面张力。但表面接触角的变化及其表面富集程度不如用聚二甲基硅氧烷通过溶液聚合改性的聚氨酯来得大且显著^[7]。这是由于水性聚氨酯在合成过程中因乳化的需要在分子链中引入了二羟甲基丙酸使聚氨酯分子链含有多个羧基, 可以达到自乳化的效果。因此虽然聚二甲基硅氧烷具有表面富集的性能, 能有效降低表面的极性, 增大表面憎水性, 但由于 PU 膜体系内含有大量 COO⁻ NH₄⁺ 类强极性的离子基团。它们具有极强的亲水性, 使表面硅氧链的憎水性显得不突出。而通过溶液聚合形成的 PU 膜内不存在强极性离子基团, 因此经聚二甲基硅氧烷改性的水性 PU 膜的表面接触角变化不如溶液聚合所得的 PU 膜显著 (水接触角: PU₀ = $56.5 \pm 2.0^\circ$; PU₁ = $71.5 \pm 3.0^\circ$)。

Table 1 Element composition data measured from the surface of siloxane - modified PU sample

Sample	Real atomic percent (%)				Theoretical Atomic Percent (%)			
	C	O	N	Si	C	O	N	Si
PU ₁	56.69	26.62	2.42	14.28	73.37	19.34	6.80	0.49

3.3 吸水率测量

未经聚二甲基硅氧烷改性和经聚二甲基硅氧烷改性的 PU 膜的吸水率 - 时间点图列于图 2。从实验数据可以看出, 经聚二甲基硅氧烷改性的 PU 膜的吸水率及吸水速率低于未经聚二甲基硅氧烷改性的 PU 膜。这说明随着硅氧链这类憎水性的链的加入, 能够有效的增加水性 PU 膜的耐水性。

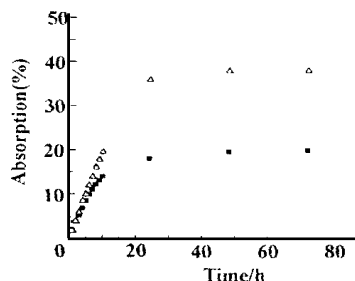


Fig.2 Water absorption percent curves of waterborne PU samples. : PU₀; : PU₁

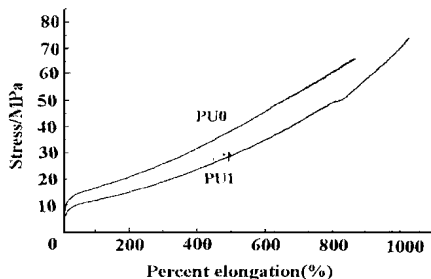


Fig. 3 Stress - strain curves of waterborne polyurethane samples

3.4 力学性能

图3为硅氧烷改性聚氨酯的应力-应变曲线,力学性能数据列于表2。经PDMS改性的水性PU膜的力学性能同未经PDMS改性的PU膜相比变化不大。其杨氏模量稍有减少,抗张强度与断裂伸长率有所提高。由于PDMS引入PU膜的量很少,且硅氧链大部分向表面富集,这就使PU膜本体结构并未有大的变化。

Table 2 Mechanical properties

Samples	Tensile strength (MPa)	Ultimate elongation (%)	Young's modulus (MPa)
PU0	66.93	860.71	78.62
PU1	77.72	1004.28	67.62

3.5 乳液稳定性

经乳液稳定性测试后,乳液仍呈半透明状,无沉淀,这表明该水性乳液十分稳定。氨乙基氨丙基硅油与PU预聚体相容性很差,但由于其已通过乳化剂稳定分散于水相体系中,因此当PU预聚体加入乳液中乳化并同氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷反应进行扩链时,整个反应体系为均匀体系。PU产物不断通过自乳化及原有氨基硅油水乳液中乳化剂的作用,形成了颗粒度微小的稳定乳液。有关乳化的形成机理及其形态研究将另文报导。

4 结论

采用PU预聚体在低浓度氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷水乳液中乳化扩链这种新方法合成了一种水性PU材料。经测定表明极少量聚二甲基硅氧烷的引入能够有效改善PU膜的表面性质,增强PU膜的耐水性,而材料本身的力学性能并没有太大改变。同时,通过氨基硅油水乳液扩链合成PU乳液能够形成稳定的乳液,有利于实际的应用。

参考文献:

- [1] 曹堃,吴建芬,孙建中等. 水性聚氨酯研究进展 [J], 高分子通报, 1994 (3) : 156.
- [2] Yilgor I, Wilkes GL, McGrath J E. Siloxane - urea segmented copolymers IV. Synthesis of cycloaliphatic diisocyanate (H- MDI) based copolymers [J]. Polym. Prep, 1983, 24(2) : 80.
- [3] Wang F, Ji Q, McGrath J E. Synthesis and characterization of poly(dimethyl siloxane) modified polyurethane [J]. Polym. Prep, 1997, 38(1) : 308.
- [4] Yilgor I, Shaaban A K, Steckle W P, et al. Segmented organosiloxane copolymers 1. Synthesis of siloxane - urea copolymers [J]. Polymer, 1984, (25) : 1800.
- [5] Spinu M, McGrath J E. Synthesis of poly(dimethylsiloxane) oligomers with pendant amine groups via co - equilibration anionic polymerization reactions [J]. J. Polym Sci Part A: Polym Chem, 1991, (29) : 657.
- [6] 王念贵,陈红,陈福和. NCO %对阴离子型聚氨酯乳胶膜性能的影响 [J]. 湖北化工, 1998, 13(1) : 12.

- [7] Grasel T G, Pitt W G, Murthy KD, et al. Properties of extruded poly(metramethylene oxide) - polyurethane block copolymers for blood - contacting applications [J]. *Biomaterials*, 1987, (8) : 329.

Studies of Waterborne Polyurethane Modified with Amino Silicone

CHEN Hong, FAN Qu-li, YU Xue-hai *

(Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract : The polyurethane prepolymer which was based on 2,4 - toluene diisocyanate (TDI), poly (tetramethylene oxide) (PTMO) and dimethylol propionic acid (DMPA) was extended in amino silicone emulsion to synthesize a kind of siloxane - modified waterborne polyurethane. The properties of the polyurethane were investigated using infrared spectroscopy (FTIR), electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), tensile and contact angle measurements, water absorption and emulsion stability test. It was shown that the PU emulsion was stable and the siloxane chains enriched on the PU surface. The water resistance of PU film increased and the bulk tensile properties of the PU film was not changed significantly with the siloxane - modification.

Key words : waterborne polyurethane; amino silicone emulsion; surface modification