

聚氨酯乳液的合成及流变性能

周庆业 李涵 张邦华 宋谋道 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津 300071)

关键词: 聚氨酯, 乳液, 流变性, 牛顿流体

聚氨酯乳液具有不燃, 无毒, 不污染环境及易加工等特点, 目前日益受到人们的重视. 特别是其粘度和流动性能受聚合物分子量的影响不明显, 故可制成高分子量, 高固含量的涂料和粘合剂, 国内外对聚氨酯乳液的应用及理论都进行了大量的研究, 并取得了一定成果, 但对聚氨酯乳液的流变性研究, 却很少涉及. 鉴于流变性对聚氨酯乳液的加工及应用都具有重要的指导意义, 我们对聚氨酯乳液的合成及流变性能进行了研究^[1].

1 实验部分

1.1 原料

三乙胺, 二月桂酸二丁锡, 丙酮均为分析纯; 甲苯二异氰酸酯, 聚环氧丙烷, 一缩二乙二醇使用前均经真空干燥 48 小时.

1.2 测试

用美国 Nicolet 5DX 型红外光谱仪测定聚氨酯的结构; 用德国 RHEOTEST 2 型旋转粘度计测定聚氨酯乳液的流变性质. 计算公式如下:

$$\text{剪切应力: } \tau = 3m/2\pi R^3 \quad (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

$$\text{剪切速率: } \dot{\gamma} = \omega/\tan\phi \quad \phi = 0.25 \quad (\text{s}^{-1})$$

$$\text{粘 度: } \eta = \tau/\dot{\gamma} \quad (\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2})$$

其中 m 为转矩, ϕ 为锥板角, R 为锥板半径, ω 为旋转速度, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, η 为表观粘度.

1.3 粘流活化能

粘流活化能使用 Arrhenius 方程计算:

$$\eta = A \exp(-E_a/RT)$$

其中: η 为体系粘度, A 为与物质性质相关的常数, R 为气体常数, T 为绝对温度, E_a 为流体活化能. 将上式两边取对数得: $\ln \eta = \ln A - E_a/RT$, 用 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率可求得 E_a .

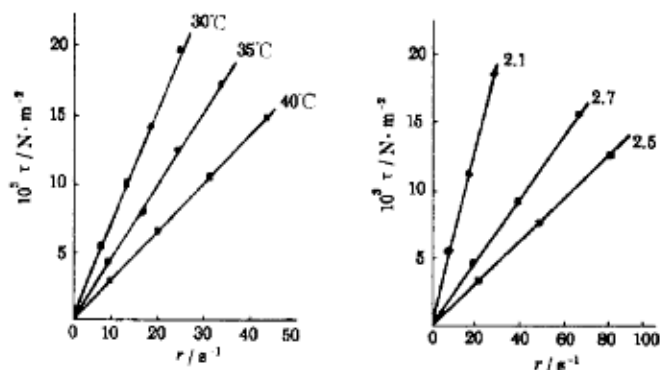


图 1 不同温度 (a) 及不同羧基含量 (b) 的聚氨酯乳液的剪切应力与剪切速率的关系
Fig.1 Relationships between shear stress and shear rate of polyurethane latex at different temperatures (carboxyl content 2.1 %wt) (a) and carboxyl content (%) (30 °C) (b)

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯乳液的合成及表征

按文献^[2]方法合成了聚醚型阴离子自乳化聚氨酯乳液. 红外光谱的结果表明: 在 1068 cm^{-1} 、 3367 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 处分别出现了醚键 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$), 羧基 ($-\text{COOH}$) 和酯羰基的吸收峰, 其中 3367 cm^{-1} 的羧基峰还掩盖了 NH 的吸收峰, 表明在合成的聚氨酯中含有氨基 ($-\text{NH}-\text{COO}-$). 在 2280 cm^{-1} 处没有观察到异氰酸根 ($-\text{NCO}$) 的特征吸收峰, 表明异氰酸根已反应完全. 异氰酸根同羧基反应的动力学已在文献^[3]中报导. 实验结果表明成功地合成了含有羧基的聚醚型聚氨酯.

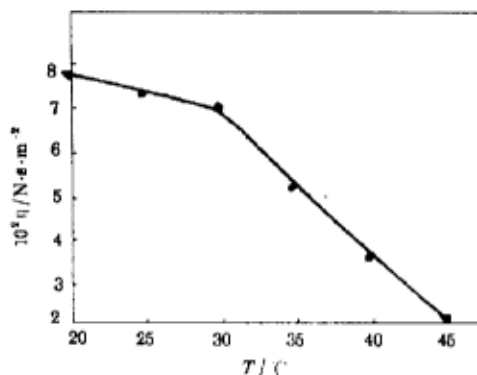


图 2 羧基含量为 2.1 % 时, 聚氨酯乳液的粘度与温度的关系

Fig.2 Relationship between viscosity and temperature of polyurethane latex with 2.1 % carboxyl

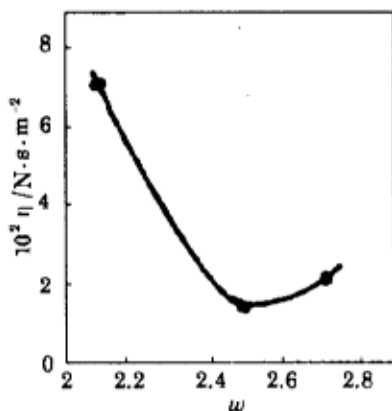


图 3 羧基含量对乳液粘度的影响
Fig.3 Effects of carboxyl content on viscosity of latex
 w : Carboxyl content

2.2 乳液的剪切应力与剪切速率的关系

用幂律方程^[4]描述聚氨酯乳液的流变行为, 其剪切应力与剪切速率的关系曲线如图 1. 在不同温度和羧基含量下, 切变速率随剪切应力的增大而线性增大, 这说明本实验合成的聚氨酯乳

液为牛顿流体. 与文献^[5]报导的聚酯型聚氨酯乳液为牛顿流体相一致.

表 1 列出了不同温度和不同羧基含量的聚氨酯乳液的流动指数 n , 可以看出所有条件下体系的流动指数 n 均接近于 1, 说明在本实验的条件下样品表现出牛顿流体的特性. 这是因为聚氨酯分子在乳液中呈线团状存在, 线团外部为羧基所包围. 因此, 在剪切应力的作用下, 线团在乳液中滚动, 而不是表现出线性大分子的取向和缠结, 从而乳液的粘度不随切变速率的增加而变化, 最终表现出牛顿流体的特征.

表 1 聚氨酯乳液的流动指数
Table 1 Flow index (n) of polyurethane latex

$T/^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45
w	n				
2.1	0.97	0.98	1.01	1.00	0.97
2.5	0.98	0.99	1.00	1.00	0.98
2.7	1.00	0.98	0.99	0.99	0.97

Note: w -carboxyl content (wt %)

2.3 温度对乳液粘度的作用

测试温度提高, 由于分子运动活性提高, 乳液的粘度下降. 以羧基含量的 2.1% 的乳液为例, 当温度低于 30 $^\circ\text{C}$ 时, 粘度下降不明显, 而当温度高于 30 $^\circ\text{C}$ 时, 乳液的粘度显著下降. 因为在温度低于 30 $^\circ\text{C}$ 时, 聚氨酯乳液的粒子 S 具有较低的运动活性表现出较高的流体粘度, 但当温度超过 30 $^\circ\text{C}$ 后, 聚氨酯乳液粒子的运动活性增加, 粘度随温度升高而明显下降, 这一点可由聚氨酯乳液的粘流活化能数据证明. 当温度低于 30 $^\circ\text{C}$ 时, 其粘流活化能为 16.6 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 当温度高于 30 $^\circ\text{C}$ 时, 其粘流活化能为 67.5 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. 粘流活化能 (E_a) 表明分子运动时用来克服分子间作用力, 以及更换位置所需要的能量. 由表 2 可知, 当羧基含量在 2.5% 时, 体系的活化能最小. 这是因为水是聚氨酯的不良溶剂, 但随羧基含量增加, 则形成较均匀的胶粒分布, 减小了运动阻力. 当羧基含量大于 2.5% 时, 聚氨酯分子链变得易于伸展, 分子间缠结等原因使其运动阻力增加, 故活化能也增加. E_a 值的大小反映了粘度对温度的敏感程度, E_a 越大, 粘度对温度的依赖性越强. 表 2 列出了几种聚氨酯乳液的粘流活化能, 结果表明, 以 30 $^\circ\text{C}$ 为限可大致区分两种粘流活化能的改变. 低于此温度, 乳液对温度的敏感性较差; 高于此温度, 乳液对温度的敏感性较强.

表 2 聚氨酯乳液的粘流活化能
Table 2 Viscosity activation energy (E) of polyurethane latex
activation energy $E(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ of viscous
flow for polyurethane latex

w	$E_{a_1}(20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C})$	$E_{a_2}(20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C})$
2.1	16.6	67.5
2.5	6.8	42.5
2.7	11.2	53.4

2.4 羧基含量对乳液流动性能的影响

聚氨酯分子中羧基含量对乳液的流动性和稳定性都产生影响. 表 1 的结果表明, 羧基含量对聚氨酯乳液的牛顿流体性质没有产生影响. 在所研究的羧基含量范围内, 乳液均表现出牛顿流体

的性质. 但羧基含量对乳液粘度的影响却未表现出简单的单调增减趋势. 如图 3 所示, 在羧基含量为 2.5 % 时, 液体粘度表现出最低值. 这一现象可从两方面考虑: 首先, 随羧基含量增加, 乳化效果也明显, 乳液中形成均匀而稳定的乳胶颗粒, 且粒径变小, 这样乳液粘度明显下降. 同时, 随羧基含量增加, 乳胶颗粒极性增大, 水化能力加强, 流体粘度增大. 综合作用的结果, 液体粘度在羧基含量 2.5 % 时, 出现极小值.

羧基含量对乳液的稳定性也产生重要影响, 当羧基含量小于 1.5 % 时, 聚氨酯在水中很难形成乳液; 而在羧基含量大于 3.0 % 时, 由于羧基间强烈的相互排斥作用, 也无法形成稳定的乳液. 我们研究了羧基含量在 2.1 % 到 2.7 % 范围内的聚氨酯乳液的稳定性, 四个月, 乳化体系仍没有任何分层现象, 表明乳液具有良好的稳定性.

参 考 文 献

- 1 Zhou Qingye, Song Moudao, Zhang Banghua, *et al.*, *Chinese Chemical Letters*, **1995**, 6(7): 625
- 2 Zhou Qingye, Li Han, Song Moudao, *et al.*, *Chinese Chemical Letters*, **1996**, 7(4): 375
- 3 周庆业, 宋谋道, 张邦华等. 全国高分子年会论文集, 1995, 广州
- 4 Han C D. *Rheology in polymer processing*, New York: Academic Press, 1976
- 5 曹 坤, 吴 建, 孙建中等. 高分子通报, **1994**, 3:106

Synthesis and Rheology of Polyurethane Latex

Zhou Qingye Li Han Zhang Banghua Song Moudao He Binglin
(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract: The polyurethane emulsion was prepared by introducing carboxylic groups into urethane chains, and its rheology was investigated with rotation viscosimeter. The results of rheology showed that the polyether-urethane emulsion exhibited the character of Newtonian liquid. The viscosity and stability of the polyurethane emulsion depended on the temperature and carboxylic group content.

Keywords: Polyurthane, Emulsion, Rheology, Newtonian liquid