

阴离子型水分散聚氨酯结构与性能研究

蔡 杰 邵行洲

(上海市纺织科学研究院)

【摘要】 本文研究了磺酸阴离子型水分散聚氨酯合成的催化作用机理,探讨了聚氨酯结构与性能的关系。结果表明,在合成过程中,加入催化剂,可大大增加反应速率,提高聚合物分子量,减少副反应,降低小分子含量,改善薄膜性能,而对微相分离等影响甚微。该产品用于纺织品涂层,效果良好。

一、引 言

目前,用于纺织品涂层的聚氨酯涂层剂,由于它具有成膜性好、强力高、拉伸弹性好、手感柔软、耐低温和薄膜透明等优点,因此越来越受到人们青睐。

根据聚氨酯涂层剂的形态,大致可分为溶剂型、水溶性、水分散型三种,前者具有优良的成膜性和涂层效果,其缺点是耗用大量溶剂、成本高、污染严重及危险性大^[1]。加之国际上对环境问题的要求越来越严格,溶剂型聚氨酯在国外已趋于淘汰。当然,取而代之的就是水分散型聚氨酯,它除了保持溶剂型聚氨酯的一些优点外^[2],还可减少环境污染,消除或降低对健康和火灾的威胁,提高聚合物的某些性能,适用于水相加工,并可制备不同分子量的聚合物。本文着重研究了用丙酮法合成聚醚型磺酸阴离子聚氨酯的机理以及结构与性能的关系。

二、实验材料和方法

1. 主要原材料

TDI(甲苯二异氰酸酯),实验试剂,上海化学试剂一厂;聚醚220,工业级,上海高桥化工三厂;二月桂酸二丁基锡(催化剂),化学纯,上海化学试剂三厂;丙酮,分析纯,上海化学试剂一厂;APS(链增长剂),含 $-SO_3^-$ 胺类,本院自制。

2. 合成工艺

称取一定量聚醚220和二月桂酸二丁基锡于四颈烧瓶中,在搅拌和 $120^\circ\text{C}/0\sim 0.08\text{MPa}$ 条件下真空脱水1小时,冷却后加入所需量的TDI,于 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 反应2~5小时制成预聚体,用适量溶剂使其溶解,在搅拌下加入适量链增长剂,使预聚体形成分子量相当的高聚物,再加入适量水,使反应体系转相形成有荧光的乳白色分散液,最后蒸出溶剂和部分水,制成具有一定浓度的聚氨酯水分散液。

3. 测试方法

(1) 游离异氰酸基团及次级产物 Allophanate或Biuret含量分析——二丁胺-盐酸法^[3]

(2) 碳链结构分析—— ^{13}C -NMR谱

仪器: JEOL-90 MHz; 溶剂: DMF和DMSO。

(3) 分子量及其分布测定——GPC法^[4]

仪器: Waters 150 ALC/GPC; 用进口聚氨酯宽分布标样作校正曲线。

(4) 结晶行为分析——X-衍射法

仪器: 日本理学80X-衍射仪。

(5) Tg测定——DSC法

仪器: DSC-II C 差示扫描量热计, Perkin Elmer公司。

(6) 薄膜力学性能测试——拉伸法

仪器: Instron 1122机。

三、结果和讨论

(一)、水分散聚氨酯合成的催化作用机理

图1表明,加入催化剂后,预聚体反应速率大大提高,并且催化剂用量增加,其速率急剧增大,加入1.0%催化剂,只需未加催化剂合成反应时间的一半,反应程度就超过100%(这里超过100%是由于过量-NCO同聚氨酯长链上活泼氢再反应的缘故)。

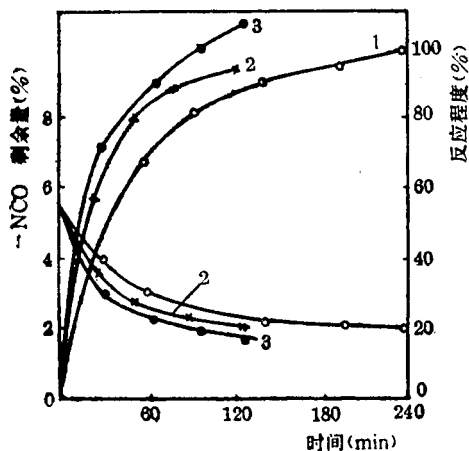
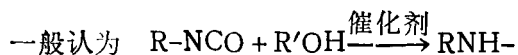


图1 催化剂对反应过程的影响
1-未加催化剂; 2-0.5%催化剂; 3-1.0%催化剂。



为一级反应,则可得公式 $\lg C_{NCO} = -Kt + \lg C_{NCO}^0$ 其中 C_{NCO}^0 和 C_{NCO} 分别为起始和 t 时刻的-NCO浓度, K 为速率常数。由此可求得不同情况下的 K 值,如表1所示,加入催化剂之后,速率常数明显增大。

表1 不同催化剂浓度下的 K 值

催化剂浓度(%)	0	0.5	1.0
$K \times 10^3 (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	4.67	7.05	9.28

由 $K = K_0 e^{-E_a/RT}$ 得

$$-\lg K = (E_a/2.303R) \cdot \frac{1}{T} - \lg K_0$$

这样根据不同温度下的 K 值,可求得 E_a 。不加催化剂时,其表观活化能为 $65.0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [6],而加入有机锡催化剂后,其活化能约减少一半。因此,加入催化剂可大大加快反应速度。

如图2所示,加入催化剂后,至反应终点时,次级产物减少了一半多,而此时-NCO

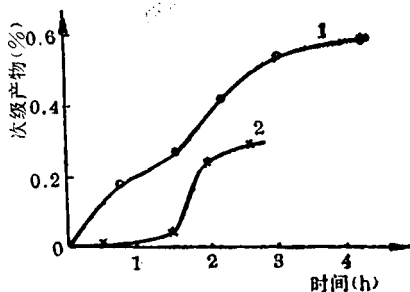


图2 催化剂对次级产物形成的影响
1-未加催化剂; 2-加催化剂。

的反应程度已超过了100%,但没有凝胶的可能。对未加催化剂的反应,反应程度达到90%左右时就存在了凝胶的危险性。

从微观角度考虑,在催化剂存在下,首先催化剂离解出活性碎片(= $\text{Sn}^+ - \text{OCOR}$),通过亲电作用同-NCO形成活性络合物。然后,醇分子靠近已形成的活性络合物,并攻击-NCO中敞开的一侧,于是-OH中负电性强的氧和正电性强的碳发生亲核作用,继而通过质子 $[\text{H}^+]$ 转移,活性碎片离失及重排,从而形成 $R_1\text{NHCOOR}_2$ 。

(二)、水分散聚氨酯结构与性能

1. 碳链结构

理论研究已表明,水分散聚氨酯的主链是线型的。另外,通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱 INEPT 技术来确证- CH_2 -峰。如图3所示,在73PPM处出现了倒峰,证实了该峰为- CH_2 -峰。值得注意的是,在未加催化剂的聚氨酯碳谱中,- $\overset{|}{\text{C}}\text{H}$ 峰处有一突出的小峰,而加入催化剂后,该小峰消失,这是支链存在的佐证。

聚氨酯结构中,由于支链具有给电子作用,使得 $R-NCOO-$ 中N上电子云密度增大,根据公式 $H_{核} = H_0(1 - \sigma)$,其中: $H_{核}$ 为碳核实受磁场; H_0 为外加磁场; σ 为屏蔽系数。这样叔碳基团 $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}$ 就同N产生远程耦合作用,使得 $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}$ 屏蔽作用加大,从而移向高场,为此出现了上述小峰。由于它具有相当的支链,因此其小峰有相当的强度。而加入催化剂之后,支

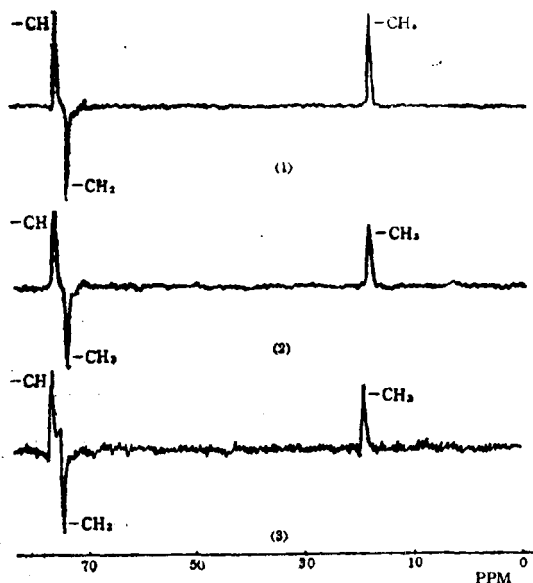


图3 加不同量催化剂合成的聚氨酯薄膜的INEPT-¹³C-NMR谱图

(1) 1.0%催化剂; (2) 0.5%催化剂; (3) 未加催化剂。

链大为减少,加之分子链变长,所以该峰消失。

2. 分子量及其分布

表2 催化剂对聚氨酯分子量及其分布的影响

催化剂用量(%)		结果		
		0	0.5	1.0
分子量	>10 ⁷	0	0	0.42%
及分布	10 ⁵ ~10 ⁷	22.83%	29.41%	53.81%
	10 ⁴ ~10 ⁵	33.56%	49.83%	41.74%
	<10 ⁴	43.61%	20.76%	4.43%
	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	0.39	1.22	3.90
	$\bar{M}_{10} \times 10^{-4}$	14.60	11.32	45.56
	\bar{M}_{10}/\bar{M}_n	37.02	9.30	11.68

根据 GPC 结果,运用插值法进行数据处理后,结果如表 2。由该表可清楚地看出,加入催化剂后,分子量大大提高,小分子含量大为减少,并且催化剂量增多,其效果更突出。另外,加入催化剂后,其分子量分布也有改善。这是由于催化剂的加入,大大加快了 NCO-OH 的反应速率,使聚氨酯线型长链增长得很快很长,即分子量大大增加。另外,小分子在催化

剂作用下,显然比大分子更易反应,因此小分子大为减少,从而分布得到改善。

3. 结晶行为

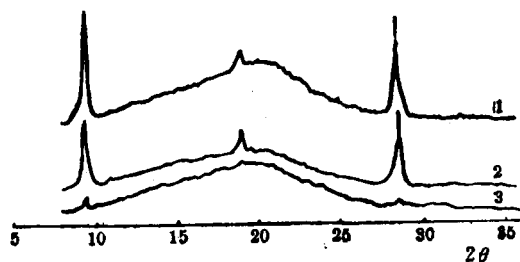


图4 加不同量催化剂合成的聚氨酯的X-衍射图

1-未加催化剂; 2-0.5%催化剂; 3-1.0%催化剂。

图 4 显示,水分散聚氨酯的结晶性都比较好,加入较多量催化剂后,其结晶行为发生很大变化,几乎趋于无定形。对未加或加少量催化剂者而言,在 $2\theta = 9.85^\circ$ 和 28.55° 两处有较强的尖峰,这说明了小分子短链的存在。根据 GPC 分析,未加催化剂的聚氨酯分子量分布宽,小分子多,这些小分子渗入无定形分子结构内部,逐步与高分子链混合,相当于高分子链之间加入了“润滑剂”,使高分子链获得了在结晶过程中必须的分子运动能力,为此形成局部结晶。而加入较多量催化剂后,小分子大为减少,从而缺乏“润滑剂”,呈无定形。

4. 热力学性质

将 DSC 曲线用计算机处理,可得 T_g , 列

表3 催化剂用量对聚氨酯 T_g 的影响

序号	催化剂用量(%)	T_g (%)
1	1.0	-48.18
2	0.5	-46.98
3	0.16	-46.90
4	0	-52.98

成表 3。表 3 表明,加入催化剂后,其相应聚氨酯的 T_g 略有升高,而在一定催化剂量范围,其 T_g 恒定,根据公式 $T_g = T_g(\infty)(1 - \epsilon/\bar{M}_n)$ 式中: ϵ 为决定于高聚物种类的常数。显然,当 \bar{M}_n 增大时, T_g 升高;当 $\bar{M}_n \rightarrow \bar{M}_0$ 时, T_g 恒定。实质上,每个分子链的两端均为“端

链段”，其活动能力比链中间的其他链段强，分子量越小，端链段占的比例愈大，所以 T_g 越低。随着分子量增加，端链段的比例减少，所以 T_g 升高。当分子量增加到一定程度后，这种链段占的比例差异很小，因而 T_g 不再随分子量而变化。

5. 结构与力学性能的关系

表 4 催化剂对聚氨酯薄膜力学性能的影响

力学性质	催化剂量 (%)		
	0	0.5	1.0
弹性(%, KPa)	(150, 310)	(890, 780)	(630, 1020)
初始模量 (KPa)	48.4	102.6	61.8
回弹性(KPa)	225	2380	2091
韧性	很差	较好	很好

由聚氨酯薄膜的应力-应变曲线，将有关力学性能列表 4 所示。表 4 显示，加入催化剂后，其力学性能有大幅度改善。这是由于未加催化剂的聚氨酯大分子链较短，支链较多，因空间位阻，分子间排列显得松散，所以分子间的相互“缠结”，即“物理交联”作用变得很弱，加上分子量低，范德华力小，因此表现出韧性差、模量低及弹性不好。而加入催化剂之后，分子链增长，支链减少，除范德华力增强之外，物理交联作用也大幅度提高，因此其力学性能大为改善。至于催化剂含量 0.5% 制成的聚氨酯薄膜比 1.0% 的弹性好、模量高，这是由于其分子量分布窄的缘故。

6. 结构与涂层效果的关系

表 5 表明，加入催化剂后，涂层效果显著改善。不难理解，未加催化剂制得的聚氨酯，其分子量低，成膜性差，显示的涂层效果不佳。特别是其小分子很多，而这些小分子实际

表 5 不同量催化剂对聚氨酯涂层效果的影响

催化剂量 (%)	外观差异	手感 (橡胶感)	耐水压 (Pa)	透湿性 (g/m ² ·24h)
1.0	不明显	好，不发粘	2700	3422
0.5	不明显	好，不发粘	3000	3590
0	较明显	较好，轻度发粘	1900	3387

上起增塑剂作用，所以使薄膜发粘，涂于织物则使涂层面发粘。加入催化剂之后，其分子量大大增加，小分子大幅度减少，成膜性改善，弹性增加，因此涂层效果良好。

四、结 论

1. 在合成过程中，加入催化剂，可大大提高反应速率，缩短反应时间，加速聚氨酯长链增长，相对减少支链生成，降低了次级产物含量，避免了凝胶产生。

2. 聚氨酯主链为线性长链。催化剂加入可大大提高聚氨酯分子量，减少小分子含量，并且催化剂量增多，效果更显著。

3. 催化剂加入，改变了聚氨酯的微相分离，使 T_g 略有升高，但用量达到一定程度时，对 T_g 影响不大。

4. 加入催化剂后合成的聚氨酯，其薄膜性能大为改善，并有良好的涂层效果。

参 考 资 料

[1] <J. of Coated Fabrics>, Vol. 16, 39 (1986).
 [2] <J. of Coated Fabrics>, Vol. 14, 260 (1985).
 [3] <聚氨酯工业>, 1990, No.3, p.43~45.
 [4] <J. of Polymer Science>, Part A-2, 17, 1430(1979).
 [5] <J. of Applied Polymer Science>, Vol. 28, 7(1983).

请购《纺织学报一九九一年度合订本》

《纺织学报一九九一年度合订本》，第十二卷(1991年1~12期)精装每套14元；平装每套12元；邮购每套另加邮费3元(其他各卷尚有少量余额)，欢迎购阅。

中国纺织工程学会《纺织学报》编辑部
 地址：上海市乌鲁木齐北路197号；邮编：200040
 帐号：工商银行上海分行静办静分处 255-08913573