

有机硅共聚改性水性聚氨酯 PU—SI 的制备及性能研究

Preparation and characterization of PU—SI waterborne polyurethane modified with organosilicon

卿宁* 张晓镭 俞从正(西北轻工业学院皮革工程系, 咸阳 712081)

田禾(华东理工大学精细化工研究所, 上海 200237)

Qing Ning, Zhang Xiaolei, Yu Congzheng

(Leather Engineering Dept. Of Northwest Institute of Light Industry, Xianyang 712081)

Tian He (Research Institute of Fine Chemicals,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

摘要 以聚酯(聚氨酯)多元醇、有机硅低聚物(PDMS)、多异氰酸酯、扩链剂和亲水扩链剂为主要原料,制备有机硅共聚改性聚氨酯乳液 PU—SI。利用现代分析测试手段红外光谱(FT—IR)、核磁共振图谱(NMR)、凝胶色谱(GPC)、电子能谱(ESCA)、接触角仪、电子拉力试验机,对合成产物的化学结构及性能进行表征和分析研究。结果表明:有机硅改性 PU 乳液稳定性好,硅氧烷链段可在乳液胶膜表面富集,对 PU 材料有明显的表面改性作用,使其耐水性提高,而本体力学性能变化不大,作为顶层涂料,有很好的综合性能。

关键词 有机硅 改性 水性聚氨酯

中图分类号 TQ 63

Abstract Pu—SI emulsions were prepared by copolymerizing polyisocyanate, polyester polyhydric alcohol or polyether polyhydric alcohol, polysiloxane oligomer, salt-forming compounds and butanediol, etc. The chemical structure and properties of these products were characterized by FT—IR, NMR, GPC, ESCA, tensile and contact angle measurements etc. It is shown that PU emulsion modified with organosilicon is stable, and the siloxane chains could enrich on the surface of PU film. The water resistance of PU film was increased and the bulk tensile properties were not changed significantly with organosilicon modification.

Keywords organosilicon modify waterborne—polyurethane

前言

聚氨酯(PU)涂饰材料以其成膜强度高、弹性好、耐候性强、耐磨性好及优良的自然感观等特点,位于3大涂饰材料(丙烯酸、丁二烯、

聚氨酯)之首。自1937年德国Bayer教授首次合成PU以来,得到了全世界的普遍重视;更由于塑料、橡胶、涂料、粘合剂和纤维的合成,对PU的需求与日俱增,各种形式和性

能的PU材料应运而生。20世纪初,PU首次用于皮革涂饰;1972年德国Bayer公司率先开发出了水性PU皮革涂饰剂。与溶剂型PU相比,水性PU使用时无毒、无

* 第一作者简介:卿宁,男,1964年生,博士,副教授

污染、不燃烧、价廉,还具有一般溶剂型 PU 的优点,是一种很有前途的“绿色材料”。20 多年来,已有很多种水性 PU 产品成功地应用于轻纺、印染、皮革、涂料、胶粘剂、木材加工、建筑、造纸等行业^[1]。

涂饰层中的成膜材料对成品革的物理性能影响很大,尤其顶层涂饰赋予成品革表面耐水、耐溶剂、耐机械擦伤等性能,对成革的外观起决定性作用。水性 PU 作为底、中层涂饰材料的应用已很成功,但大部分高档皮革的顶层涂饰仍用溶剂型 PU 或其它溶剂型涂饰材料;至今水性 PU 顶层涂饰材料的耐湿擦性仍不理想,膜还保持有一定程度的亲水性,在水的作用下会部分溶胀降低性能^[2]。近几年来,由于消防法规、溶剂法规的制约和要求保护地球环境的压力,欧美等发达国家投入了大量资金,重点研制开发水性 PU 顶层涂饰材料,如德国 Bayer 公司的 80UD、90UD,荷兰 Stahl 公司的 WU-2518,德国 BASF 公司 ASTACIN TOP LU 等。我国在水性 PU 皮革涂饰剂的研究和生产上取得了很大的成绩,但产品大多只是在某些方面达到了国外产品的技术指标,其综合性能,特别是耐湿擦性能却存在着明显差距,无法替代进口产品^[3]。

为了克服内乳化法制得的水性 PU 乳液成膜物吸水率大的问题,采用交联方法提高其耐水性是最有效的。对于单组分体系,内交联程度太大乳液不稳定,不能大幅度改善涂膜的耐水、耐湿擦等性能。因此,在内交联程度一定的前提下,通过共混或共聚引入耐高、低温性能好、表面能低及疏水性好的有机硅,对水性 PU 进行改性,既提高 PU 膜的耐水、耐湿擦性能,也改善了膜的手感等综合性能。关于有机硅改性 PU

方面,国内外大部分的基础理论研究还停留在溶剂型阶段^[4-6],国内开展了一些有机硅改性水性 PU 的研究,但开发出来的产品也还存在这样那样的问题^[9]。从报道的研究成果看出:一般采用羟基硅油乳液与 PU 乳液共混或羟基硅油与 PU 共聚的方法。由于乳化剂的存在,共混改性对膜的性能有负面影响;共混改性仅仅是简单的机械混合,无化学键形成,羟基硅油易于迁移,造成硅感时效短^[10]。共聚改性由于羟基硅油分子结构中羟基与硅直接相连,在聚合温度条件下,易发生环化反应而失去官能度和反应性,即使形成了 Si-O-C 结构,由于其耐水解性差,很难形成实质性的结合^[11]。

本文针对国内水性 PU 存在的问题,以有机硅低聚物(其活性官能团通过羟基与硅相连)、多异氰酸酯、聚醚(酯)多元醇、扩链剂和亲水扩链剂共聚,合成了一系列含耐水解能力很强的(Si-C 键)新型有机硅改性 PU 乳液,并通过 IR、NMR 等现代测试手段表征其结构和性能。

1 试验

1.1 主要试剂

上海皮革化工厂提供的工业品:2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、三甲醇丙烷(TMP)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI)以及聚醚(酯)和有机硅低聚物(PDMS)等;分析纯试剂:丙酮、乙二胺、1,4-丁二醇和三乙胺(TEA)等。

1.2 PU 及有机硅共聚改性 PU 乳液的制备

在--装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和氮气导管的 500mL 4 口烧瓶中,加入脱过水的聚醚(酯)二元醇和/或 PDMS,加入一定比例的二异氰酸酯,保持 70-80℃ 恒温反应

至用二正丁胺法分析-NCO 值接近于理论值时,降温至 50-60℃,加入 DMPA、TMP 等和丙酮扩链反应 2-4h;再降温至 50℃ 以下,用一定量 TEA 和蒸馏水进行中和、乳化,最后减压蒸馏除去丙酮,即得到固含量为 20%-30%的、具有蓝光的均匀乳液。

1.3 检测方法

1.3.1 制膜

用水平尺将可调水平台调至水平,再将洗净后的膜板置于水平台上。称取固含量约 24%的乳液 80-85g 倒在膜板上,用玻璃棒将乳液平推至膜板边缘并使乳液在膜板上分布均匀,放入空调室内(温度 20℃ 左右,相对湿度 50%左右)静置 3-4d,当乳液成膜外观呈透明状时,将膜轻轻取下放置 6-7d,然后检测膜的有关性能。要求薄膜均匀平整,不应有气泡、裂纹等缺陷。

1.3.2 膜拉伸强度的测定

按 QB/T2223 中 3.8 规定的方法进行测定。

1.3.3 膜断裂伸长率的测定

按 QB/T2223 中 3.9 规定的方法进行测定。

1.3.4 应力-应变曲线测定

用 AG-2000A 岛津材料万能试验机按 GB1040-79 塑料拉伸试验方法进行测定,加载速率 100mm/min。

1.3.5 凝胶色谱(GPC)测 PU 分子量

采用 Waters590 凝胶色谱仪,PS 为内标,THF 为流动相,柱温 25℃。

1.3.6 FT-IR 图谱测试

将乳液样品涂于 KRS-5,烘干成膜后用 Nicolet Magna-IR550 制作薄膜样品的透射谱(TX);乳液薄膜样品用 Nicolet Magna-IR550 与

附件制作红外衰减全反射谱(FT-IR-ATR)。

1.3.7 $^1\text{H-NMR}$ 图谱测试

乳液胶膜用 CDCl_3 溶解后在 BRUKER500 核磁共振仪上制作 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

1.3.8 耐水性测定

将膜裁成 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 试样,称好质量后放入水中,于室温下浸泡一定时间后取出,测其质量增加百分数。

质量增加百分数 = $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100$

W_2 —吸水后的样品质量(g);

W_1 —吸水前的样品质量(g)。

1.3.9 乳液胶膜水接触角的测定

用 JY-82 型接触角仪测定。采用去离子水,在水滴滴于薄膜表面 1min 时立即测定;每个样品选取相互距离 1cm 的 3 点进行测量,取平均值。

1.3.10 电子能谱(ESCA)测试

采用 NP-1 型电子能谱仪,测试条件为:X 射线枪 15kV,1mA;样品舱压力: 5×10^{-7} mmHg (1mmHg = 133.322Pa)。

2 结果与讨论

2.1 PDMS 及亲水扩链剂的用量对 PU-SI 共聚乳液胶膜吸水率的影响

从图 1 和图 2 可看出,有机硅 PU-SI 共聚乳液随着亲水扩链剂用量的增加,乳液胶膜吸水率增大;随着有机硅活性低聚物用量的增加,乳液胶膜吸水率减小,有机硅活性低聚物用量增至 10.4% (占乳液总量),即以 PDMS 作为纯软段时,乳液胶膜吸水率最小。

2.2 有机硅材料对 PU 耐水解稳定性的影响

由于 PU 的特殊结构,因而抗

电解质作用较差,其中聚酯型比聚酯型对电解质更敏感。通过物理或化学手段,在不影响材料性能的前提下,可使得 PU 材料具有较好的憎水性。物理方法是在 PU 材料中共混少量具有憎水性能的低表面能的聚合物,这种低表面能的组分如 PDMS 向表面迁移而富集于表面。化学方法是合成含有 PDMS 低聚物链段的 PU 材料,PDMS 的加入将提高材料在介质中的稳定性。表 1 为 PDMS 含量不同的 PU 共聚乳液 (pH=9) 成膜抗张强度测定结果。其中 A 为乳液储存 2 个月 after 取样成膜的测定结果, B 为乳液储存 4 个月 after 取样成膜的测定结果。

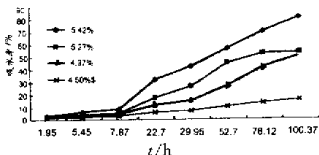


图 1 亲水扩链剂的用量对 PU 共聚乳液胶膜吸水率的影响

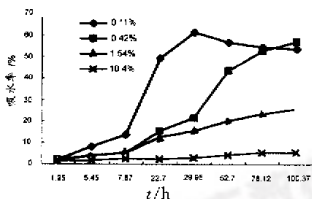


图 2 PDMS 的用量对 PU 共聚乳液胶膜吸水率的影响

从表 1 可看出,无论普通型聚酯 PU 乳液 (1' 和 2' 样品),还是添加少量的 PDMS 聚酯型 PU 共聚乳液 (3' 和 4'),其成膜抗张强度均随储存时间的延长而下降。这是由于 PU 分子链中酯键水解引起的大分子降解所致,碱性条件更有利于酯键的水解。添加少量的 PDMS 不足以阻挡水对酯键的进攻。而添加

较多量 PDMS 的 PU 共聚乳液 (5' - 8'),其抗张强度不但没有下降,反而有所升高。这是由于疏水性的 PDMS 充分覆盖在酯键的表面,形成一挡水层而阻止了大分子的降解,且因乳液在储存过程中进一步交联,增大胶膜强度。

表 1 PDMS 含量对 PU 共聚乳液胶膜抗张强度的影响

样品	PDMS/ %	抗张强度/MPa	
		A	B
1'	0	6.29	3.61
2'	0	6.31	4.57
3'	0.42	7.89	5.29
4'	0.84	5.36	3.93
5'	1.54	4.76	5.71
6'	2.82	3.87	4.95
7'	5.28	4.14	7.01
8'	6.58	8.40	11.21

2.3 乳液胶膜接触角的测定结果

表 2 和图 3 为 PU 及 PU-SI 乳液胶膜水接触角测定结果。可以看出,在 PU 中引入 PDMS 的量由 0 增至 0.84%,接触角数值从以聚酯为纯软段的 69° 增至 93° ; PDMS 的用量超过 0.84% 后,接触角增大不明显,表明硅氧烷链段在表面的富集,有效地降低了材料的表面张力,疏水性增强。但接触角增大的幅度不如类似的溶剂型有机硅 PU 的共聚物。

有机硅改性水性 PU 过程与水性 PU 的制备过程类似,为了得到自乳化乳液而在疏水性的 PU 主链上引入亲水基团 $-\text{COONR}_3$,虽然乳液成膜过程中有机硅挥发、游离出对水不敏感的 $-\text{COOH}$,但毕竟很难彻底消除亲水性基团。本试验的改性方法优于有机硅乳液对 PU 的共混或共聚,试验发现硅油中的乳化剂对膜的性能尤其是疏水性的负面影响较大。

2.4 应力-应变曲线测定结果

高聚物拉伸时,其应力-应变曲线根据伸长率大小及断裂情况,大致分为 5 种类型,即软而弱、硬而脆、硬而强、软而韧、硬而韧。本研究得到的有机硅共聚改性 PU 为最后一种类型,即硬而韧。这正是作为顶层涂饰材料应具备的高弹性、高强度、高硬度。另外,从表 3 的数据发现,经 PDMS 改性与否的 PU 乳液胶膜的机械性能相差不大,这是由于 PDMS 引入 PU 乳液胶膜的量少,加之硅氧烷链段的表面富集作用,使膜本体结构改变不大。

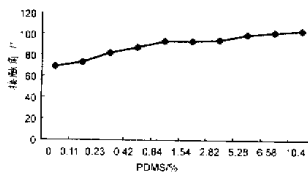


图 3 PDMS 含量对 PU 乳液胶膜水接触角的影响

2.5 GPC 测定结果

有机硅与 PU 共聚存在 2 大难题,一是在采用羟烷基封端的硅氧烷低聚体时,其活性端的羟基在聚合条件下不稳定,如受热时引起环化反应而失去官能度和反应性;二是硅氧烷与 PU 之间较大的溶解性差异使得很难找到合适的反应溶剂^[6]。本研究通过利用混合溶剂和选择极性较大的 PDMS 等措施,成功地解决了上述难题。从表 4 看出,PU 及有机硅共聚改性 PU 的相对分子质量数据很接近,这是 PU 与有机硅 PU 共聚物力学性能接近的原因之一。

2.6 ESCA 测定结果

ESCA 可用来表征约 10nm 深度的样品表面元素组成,以有机碳原子 C(1s)结合能 BE=285.0 eV 为基准,其它元素的轨道结合能分别

表 2 PU 及 PU-SI 乳液胶膜水接触角的测定

样品	1*	10*	9*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	11*
PDMS/%	0	0.11	0.23	0.42	0.84	1.54	2.82	5.28	6.58	10.4
接触角/°	69	73	82	87	93	93	94	99	101	103

表 3 PU 及其改性物的机械性能

样品	抗张强度/	断裂伸长率/	杨氏模量/	PDMS/
	MPa	%	MPa	%
3*	13.67	393.2	85.8	0.42
8*	17.69	238.1	104.0	6.58
13*	22.13	346.5	101.8	0

表 4 相对分子质量测定结果

样品	Mn	Mw	Mz	Mp	Pd	PDMS/%
2	7 480	39 900	131 300	26 800	5.334	0
8*	9 000	47 400	134 300	34 300	5.267	6.58
11*	6 300	25 900	64 000	21 000	4.111	10.4

表 5 有机硅共聚 PU 乳液胶膜 ESCA 检测结果

样品	原子相对百分含量/%							
	本体				表面			
	O	N	C	Si	O	N	C	Si
3*	23.54	7.05	69.06	0.35	16.80	3.43	74.62	5.15
6*	23.30	6.80	67.44	2.46	21.65	3.75	61.78	12.81
11*	22.17	6.13	61.64	10.06	23.56	5.36	55.34	15.74

为 Si(2p)=103eV;O(1s)=533eV;N(1s)=400eV。原子灵敏度因子 (ASF) 分别为 C(1s)=0.205, Si(2p)=0.17, O(1s)=0.63, N(1s)=0.38。通过各原子在各自核层谱峰的面积,用灵敏度因子计算得到表面各原子的相对百分含量,表 5 列出了胶膜本体各原子相对百分含量的理论计算值。

从表 5 和图 4 看出,有机硅共聚 PU 乳液胶膜表面和本体原子组成有较大的区别,本体 Si 原子相对百分含量低于表面(本体 0.35%—2.46%,表面 5.15%—12.81%),表明 PDMS 在表面的富集作用很显著;继续增加 PDMS 的用量,表面 Si 原子的含量增加趋缓,表明有机硅在表面的富集渐趋饱和。与前面的

接触角测试结果一致。

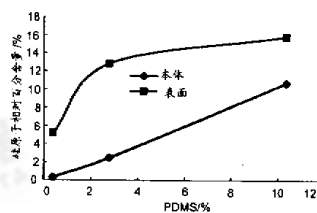


图 4 Si 原子在本体和表面的原子相对百分含量

2.7 PU 及有机硅改性 PU 红外光谱(IR)、核磁共振图谱分析

典型的 PU 红外吸收有:3 350—3 320cm⁻¹(N—H),1 700cm⁻¹(C=O),1 530cm⁻¹(C—N—H),1 100cm⁻¹(C—O—C);PDMS 的特征吸收有:1 260cm⁻¹(Si—CH₃),1 090—1 030cm⁻¹(Si—O—Si),801cm⁻¹

(Si-CH₃)₂。

3 350—3 300cm⁻¹ 为脲基中 N—H 伸缩振动峰, 1 650—1 630cm⁻¹ 为脲基中 C=O 伸缩振动峰, 说明产物中存在脲键; 1 720—1 700cm⁻¹ 为氨基酯基中的 C=O 伸缩振动峰, 1 110cm⁻¹ 为 C—O—C 伸缩振动峰, 说明产物中存在氨基酯键; 1 260cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 中 CH₃ 的弯曲振动峰, 1 090—1 030cm⁻¹ 为 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰, 801cm⁻¹ 为 CH₃—Si 摇摆振动峰, 说明共聚物中存在硅氧键, 见表 6。

表 6 IR 图谱中与吸收峰对应的官能团或基团

波数/cm ⁻¹	官能团或基团
3 350—3 300	N—H(stretch)
2 960—2 850	C—H(stretch)
1 720—1 700	C=O in urethane(stretch)
1 650—1 630	C=O in urea(stretch)
1 530	C—N—H(bending)
1 260	CH ₃ in Si—CH ₃ (sym bending)
1 110	C—O—C in PPA*(stretch)
1 090—1 030	Si—O—Si(stretch)
801	Si—CH ₃ (rocking)

注: * 聚酯或聚酯

比较有机硅低聚物、PU、有机硅共聚 PU 的 IR 图谱发现: 有机硅共聚 PU 乳液 IR 图谱上在 1 260cm⁻¹、1 090—1 030cm⁻¹、801cm⁻¹ 有明显的吸收, 其强度随 PDMS 含量的增加而增强。有机硅氧烷链段已成功地在 PU 链段上。

为了比较膜本体与表面的化学结构的差异, 分别作样品的透射谱(TX)和衰减全反射谱(ATR)。TX 反映材料本体的化学结构和组成, 而 ATR 反映的是材料表面的化学结构和组成。试验发现, 较之 TX 图谱, ATR 图谱中 PDMS 吸收峰(1 260、1 030、801cm⁻¹)的强度明显增强, 说明共聚物材料中 PDMS 在表面的富集作用, 即表面浓度高于

本体浓度。另外, 从表 2 可发现: 随着共聚物中 PDMS 含量的增加, 膜的疏水性逐渐增强(膜的水接触角逐渐增大), 再一次证明了有机硅材料可改善水性 PU 的疏水性。

比较 2' (PU)、8' (6.85% PDMS)、11' (10.4% PDMS) 的 ¹H-NMR 图谱可发现, 无论是 PU 还是有机硅共聚改性 PU, 三者的图谱在 δ=1—4.5 之间出现类似的 —CH₃、—CH₂—峰; δ=6—8 处出现 Ar—H 峰。区别较大的是 δ=0 附近, 2' 除了内标 TMS 的弱峰外, 再无其它峰, 表明无 Si—CH₃; 而 8'、11' 在 δ=0 附近出现强峰, 表明 Si—CH₃ 峰的存在, 二者此峰的相对强弱(相对于 —CH₃、—CH₂—)以 11' 强一些, 其有机硅链段含量高, 与试验事实相符。

3 结论

1) 选择合适的活性 PDMS、混合溶剂制备出有机硅共聚 PU 乳液; FT—IR、¹H—NMR 图谱证实了有机硅氧烷链段成功地接在 PU 链段上。FT—IR、ESCA 证实了乳液共聚物与溶剂型共聚物的相似性, 即共聚物材料中 PDMS 在表面的富集作用。GPC 和其它力学性能的测试结果证实: 引入少量 PDMS 对 PU 本体力学性能影响不大。

2) 有机硅共聚 PU 乳液与纯 PU 乳液有某些类似规律: 随着亲水扩链剂用量的增加, 乳液胶膜吸水率增大; 另外, 胶膜吸水率随着有机硅活性低聚物用量的增加而减小。接触角测定结果表明: 共聚物中随着 PDMS 用量的增加; 共聚乳液胶膜的表面接触角逐渐增大, 增大到一定程度后变化不大, 再一次证实了有机硅材料的表面富集作用和优良的表面性能。

3) 有机硅材料可提高 PU 材料的耐水解稳定性, 使胶膜柔韧、耐久化。

参考文献

- [1] 卿宁, 张晓笛, 俞从正, 等. 皮革工业用聚氨酯材料研究的回顾与展望. 中国皮革, 1999, 28(7): 5—10
- [2] 王武生, 阮德礼. 水性聚氨酯皮革涂饰剂进展. 精细化工, 1991(6): 40
- [3] 金勇, 魏德卿. 水分散型 PU 皮革涂饰剂的发展概况. 四川皮革, 1997(5): 30
- [4] Tirpak R E, Markusch P H. Aqueous dispersions of crosslinked polyurethanes. Journal of Coatings Technology, 1986, 58, 738
- [5] Jacobs P B, Yu P C. Two-component waterborne polyurethane coatings. Journal of Coatings Technology, 1993, 65, 822
- [6] 方江邻. 聚二甲基硅氧烷及其多嵌段共聚物的表面性质、形态和选择透气性. 南京大学博士学位论文, 1998, 6
- [7] Yu X, Copper S L, et al. Polydimethylsiloxane—polyurethane elastomers: synthesis and properties of segmented copolymers and related zwitterionomers. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1985, 23, 2319
- [8] Tai H, Kenneth J, W, et al., Polydimethylsiloxane—urethane copolymers with 1,4—benzenedimethanol as chain extender. Macromolecules, 1993, 26, 7029
- [9] 李正军, 罗永娥. 有机硅在皮化材料中的应用及发展动向. 四川皮革, 1996(4): 23
- [10] 付荣兴, 饶文亮. 水性聚氨酯与聚硅氧烷共混改性的研究. 皮革科技, 1989(10): 14
- [11] 李莉. 有机硅对聚氨酯性能的影响. 皮革化工, 1997, 5(2): 11

(收稿日期: 2001—03—25)