

红色蒽醌型聚氨酯乳液反应机理研究

金青君 任秀娟* 吴昱 毕鹏禹 赵建锋 马士洲

(军事科学院防化研究院,北京 102205)

摘要 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚醚多元醇(N210)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)及1-(2,3-二羟基)丙氨基蒽醌(RDAQ)等为原料,采用逐步聚合法合成了一种红色蒽醌型聚氨酯(PU-RDAQ)乳液。研究了每步的扩链反应程度与反应时间的关系,考察了工艺条件对乳液胶体性质的影响,通过傅里叶变换红外光谱仪和紫外-可见光谱对PU-RDAQ乳液进行了表征、分析。结果表明:三步扩链反应的时间分别为2h、3h、2h,在异氰酸基NCO与羟基OH摩尔比为1.2~1.7、DMPA质量分数为4%~6%、理论固含量小于35%(质量分数)、相反转温度为25℃条件下,可以制备稳定的PU-RDAQ乳液。PU-RDAQ与RDAQ具有相同的最大吸收波长(506.8nm)。

关键词 蒽醌,聚氨酯乳液,胶体性质,扩链,生色基团

Research on reaction mechanism of PU-RDAQ emulsion

Jin Qingjun Ren Xiujuan Wu Yu Bi Pengyu Zhao Jianfeng Ma Shizhou

(Research Institute of Chemical Defense, Academy of Military Sciences, Beijing 102205)

Abstract A kind of red anthraquinone polyurethane (PU-RDAQ) emulsion was fabricated using IPDI, N210, DMPA, RDAQ and so on as raw materials by stepwise polymerization. The relationship between chain expansion reaction extent and reaction time of each step was researched and effects of series of processes on emulsion colloidal properties were investigated. Finally, the PU-RDAQ was verified through the FT-IR and UV-Vis spectra analysis of the PU films. Results showed that the reaction times of the three chain expansion reaction steps were 2h, 3h and 2h, respectively. And stable PU-RDAQ could be obtained under these conditions including molar ratio of isocyanate groups NCO and hydroxyl groups OH (1.2~1.7), DMPA amount (4~6wt%), solid content (below 35%) and phase inversion temperature (25℃). Both RDAQ and PU-RDAQ had the same $\lambda_{\max}$ (506.8nm).

Key words anthraquinone, polyurethane emulsion, colloidal property, chain extend, chromophore

聚氨酯(PU)乳液是PU在水中分散形成的乳状液体,是聚合物乳液中的一大类。PU乳液易挥发性有机化合物含量低,其涂膜具有软硬可调、附着力强、耐腐蚀、耐溶剂等优点,可以制备各种性能优异的PU产品,应用于涂料^[1-5]、合成革^[6]、粘合剂^[7-10]、织物整理剂^[11-13]、油墨^[14-17]等领域。

制备PU乳液最常用的方法是预聚体自乳化法,预聚体的合成采用逐步聚合法,单体的反应程度随着反应时间的延长而增大,因此需要精确控制聚合反应的时间,避免反应时间过短使反应不完全,或者反应时间过长造成的能源浪费。影响PU乳液稳定性的因素有很多,其中工艺条件对PU乳液稳定性影响较大^[18-19]。因此,有必要对PU乳液制备过程中的聚合反应时间及其稳定性影响因素进行研究。

本研究以自制的红色单体1-(2,3-二羟基)丙氨基蒽醌(RDAQ)为扩链剂,采用逐步聚合法制备出红色蒽醌型聚氨酯(PU-RDAQ)乳液,考察了扩链反应程度与反应时间的关系以及异氰酸基(NCO)与羟基(OH)摩尔比(R值)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)用量等对乳液胶体性质的影响,并对PU-RDAQ乳胶膜的傅里叶变换红外光谱和紫外-可见吸收光谱谱图进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),北京林氏精化新材料有限公司;聚醚多元醇(N210,数均分子量为1000)、DMPA,脱水后使用,北京林氏精化新材料有限公司;1,4-丁二醇(BD),脱水后使用,天津博迪化

作者简介:金青君(1979-),男,博士,主要从事聚合物乳液及功能材料研究。

联系人:任秀娟(1979-),女,助理研究员,主要从事功能材料研究。

工有限公司;RDAQ,红色单体,自制;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,天津光复精细化工研究所;溴甲酚绿,天津市科密欧化学试剂有限公司;三乙胺(TEA)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮,北京化工厂。

激光粒度及 Zeta 电位分析仪(ZetaSize 3000 HS 型),英国 Malvern 公司;动力学接触角和表面张力测量仪(DCAT21 型),德国 Dataphysics 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 560 型),美国 Nicolet 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, T6 型),中国普析通用公司。

1.2 PU-RDAQ 乳液的制备

将 IPDI、N210 和 1 滴 DBTDL 加入装有冷凝管和电动搅拌器的三口瓶中,将三口瓶置于恒温水浴中搅拌升温至 80℃ 反应,加入预先溶于 1 mL NMP 的 DMPA 中反应一段时间,继续加入 BD 与 RDAQ 的混合物反应。反应产物降温至 40℃ 后加入丙酮降黏,加入 TEA 中和后再加入水强力搅拌,减压蒸除丙酮,得到 PU-RDAQ 乳液。

1.3 分析测试

扩链反应程度的测定:通过监测每步扩链反应过程中 NCO 的含量来确定反应时间。扩链反应程度通过二正丁胺法测定 NCO 计算。扩链反应程度计算方法见式(1):

$$E\% = [(w_0 - w)/(w_0 - w_1)] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $E\%$ 为扩链反应程度; w_0 为扩链反应开始之前 NCO 的质量分数, $\%$; w_1 为扩链反应结束时 NCO 的理论质量分数, $\%$; w 为反应过程中测得的 NCO 的质量分数, $\%$ 。

采用激光粒度及 Zeta 电位分析仪测定 PU-RDAQ 乳胶粒的粒径、粒径分布及 Zeta 电位;采用动力学接触角和表面张力测量仪测定 PU-RDAQ 乳液的表面张力;采用傅里叶变换红外光谱仪对 PU-RDAQ 乳胶膜的微观结构进行分析;采用紫外-可见分光光度计测定 PU-RDAQ 乳胶膜的紫外-可见吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 合成路线

PU-RDAQ 乳液通过两步法合成:由于 NCO 能与水反应,因此合成聚合物时要保证无水环境,所有含羟基单体均要事先脱水。第一步将 IPDI 与 N210 反应制得预聚体,其中 IPDI 为硬段,N210 为软段。将预聚体投入溶于有机溶剂的 DMPA 中,通过扩链反应将羧基引入分子链中,之后加入小分子

扩链剂 BD 和红色单体 RDAQ 继续扩链。第二步是降温中和 PU-RDAQ 预聚体,然后加水进行相反转乳反应。

制备 PU-RDAQ 乳液的典型配方见表 1,其中 R 值为 1.4,理论固含量为 30% (wt, 质量分数,下同)。

表 1 制备 PU-RDAQ 乳液的典型配方

组分	IPDI	N210	DMPA	BD	RDAQ	TEA	H ₂ O
质量/mg	13.07	15.0	1.61	1.32	0.077	1.21	75.35

2.2 反应时间的确定

采用逐步聚合法合成 PU 预聚体,单体的反应程度随着反应时间的延长而增大。用二正丁胺法测定每步扩链反应过程中 NCO 的含量,计算出扩链反应程度。针对每步扩链反应,分别讨论如下:

第一步扩链反应中未滴加催化剂 DBTDL,测定体系 NCO 含量时发现,虽然此时整个体系的反应刚刚开始,但 IPDI 的摩尔数超过 N210 的摩尔数(两者摩尔比为 3.92),反应 2 h 时扩链反应程度仅为 51%,4 h 后反应仍未结束。而添加 DBTDL 的体系,反应 0.5 h 时扩链反应程度迅速增加到 69%,反应 1.5 h 时扩链反应程度已达 97% 以上,2 h 后反应结束。因此体系需滴加 DBTDL 做催化剂,反应时间定为 2 h。

第二步扩链反应中 DMPA 为固体粉末,为了测定 DMPA 在不同状态下的反应速度,用相同的配方进行对比实验:一组直接投加 DMPA 固体粉末;一组将 DMPA 事先溶于 NMP 中再投加。实验过程中发现,随着反应时间的延长,以溶液方式投料的体系扩链反应程度迅速增大,反应 0.5 h 时扩链反应程度为 63%;此后扩链反应程度增加减缓,反应 2 h 时扩链反应程度超过 92%,3 h 后反应结束;而直接投加 DMPA 固体粉末的体系,扩链反应程度增加缓慢,反应 2 h 时扩链反应程度仅为 67%,反应 4 h 时扩链反应程度为 94%,仍有部分 DMPA 未反应,直到 5.5 h 时体系中 NCO 含量才达到理论值。溶于 NMP 的分子状态的 DMPA 能够迅速与 NCO 反应,而投加结晶态的固体 DMPA 的体系存在一个边溶解边反应的过程,因此反应缓慢。为此,应先将 DMPA 溶于 NMP 中再进行扩链反应,反应时间控制在 3 h。

第三步扩链反应中加入的小分子扩链剂 BD 和 RDAQ 为短脂肪链扩链剂,短脂肪链扩链剂的扩链反应速度很快。红色单体 RDAQ 的用量很少,对

扩链反应的影响很小。实验过程中发现,反应 1.5h 扩链反应程度已达 85%;PU 预聚体在反应 1.5h 后,由透明状逐渐发白,黏度明显增大;反应 2h 后 NCO 含量达到理论值,因此反应时间应控制在 2h。

2.3 工艺条件对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

2.3.1 R 值对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

制备 PU-RDAQ 乳液时, R 值非常重要,其理论值一般控制在 1~2。 R 值接近 1 时,PU-RDAQ 的相对分子质量无限大,但此时分子链过长难以进行正常的相反转; R 值接近 2 时,PU-RDAQ 的相对分子质量过小,成膜性不好。

保持表 1 中其他组分配方不变,通过改变 IPDI 的用量来控制 R 值, R 值对 PU-RDAQ 乳液性能的影响见表 2。

表 2 R 值对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

R 值	乳胶粒粒径/nm	粒径分布	Zeta 电位/mV
1.1	28.4	0.224	-47.6
1.2	34.9	0.122	-48.0
1.4	44.1	0.077	-49.1
1.6	59.0	0.119	-51.3
1.7	72.5	0.072	-48.7
1.8	91.3	0.219	-45.6

由表 2 可知:随着 R 值的增加,乳胶粒粒径逐渐增大,PU-RDAQ 乳液由透明状逐渐变为半透明、乳白色。 R 值为 1.1 时,形成的乳液黏度很大,用该乳液制备的乳胶膜表面发黏,不成膜;乳液在 2 个月内出现了黏度增大的现象,因此很不稳定。 R 值为 1.8 时,乳胶粒粒径分布为 0.219,这是因为预聚体中剩余的 NCO 过多,与水反应生成的强极性脲键增多,使得乳胶粒粒子间的粘性增加,易相互碰撞而沉积,从而导致乳液稳定性变差。

综合分析可知, R 值控制在 1.2~1.7 之间可以制备出性能稳定的 PU-RDAQ 乳液。在后续实验中,如无特殊说明, R 值取 1.4。

2.3.2 DMPA 用量对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

DMPA 为 PU 提供亲水基,其用量会影响 PU-RDAQ 乳液的稳定性。固定表 1 中其他组分配方不变,保持 DMPA、BD、RDAQ 的总量为 0.018mol,通过调整 DMPA 与 (BD+RDAQ) 的摩尔比来调节 DMPA 的用量,考察 DMPA 用量对 PU-RDAQ 乳液性能的影响(见表 3)。

表 3 DMPA 用量对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

$w(\text{DMPA})/\%$	乳胶粒粒径/nm	粒径分布	Zeta 电位/mV	表面张力/ $(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
2.56	—	—	—	—
3.79	54.3	0.095	-47.2	49.6
5.00	44.1	0.077	-49.1	43.3
6.16	37.2	0.095	-49.1	41.2

由表 3 可知:当 DMPA 用量为 2.56%(wt,质量分数,下同),难以得到稳定的 PU-RDAQ 乳液,扩链反应结束后乳液很快出现分层和沉淀。这是由于 DMPA 用量过低,亲水基含量太低不能将 PU 通过相反转自乳化稳定地分散在水中。随着配方中 DMPA 用量的增加,乳液中乳胶粒粒径逐渐变小,乳液逐渐变得稳定。DMPA 用量超过 3.79% 时,可以正常相反转得到 PU-RDAQ 乳液,根据粒径分布及 Zeta 电位数据可知,制备的乳液很稳定;DMPA 用量增加到 6.16% 时,乳液中乳胶粒的粒径更小,但是此时乳液的黏度很大,相反转时在搅拌桨上出现“爬杆”现象。这是因为 DMPA 用量增加后,PU 聚合物的亲水性增加,分子间的静电斥力增大,减少了分子链的缠结,使乳胶粒粒径缩小,稳定性增大;而随着 DMPA 用量的增加,PU 粒子表面离子数增多,双电层结构的电滞效应增强,使 PU 分子链移动受限,导致乳液黏度增大^[20]。

由表 3 还可以看出:PU-RDAQ 乳液的表面张力均小于水的表面力(72.7mN/m),且随着 DMPA 用量的增加而逐渐降低,说明制备的乳液是一种自乳化体系。DMPA 用量增加,PU 分子链上亲水基含量增大,使 PU 聚合物易吸附更多的水分子,造成聚合物耐水性下降。因此在满足需求的情况下应尽量少用 DMPA。综合考虑 PU-RDAQ 乳液稳定性及乳液聚合物的耐水性,将 DMPA 的用量固定在 4%~6%。

2.3.3 固含量对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

保持表 1 中其他组分配方不变,通过改变 H_2O 质量来调节固含量,制备固含量不同的 PU-RDAQ 乳液。固含量对 PU-RDAQ 乳液性能的影响见表 4。由表可知:在一定范围内,随着固含量的增加,PU-RDAQ 乳液的胶体性质变化不大;当固含量为 35%(wt,质量分数,下同)时,难以相反转制备乳液。因此,反应体系的理论固含量应低于 35%。在后续的实验,如无特殊说明,理论固含量定为 30%。

表 4 固含量对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

$w(\text{固含量})/\%$	乳胶粒粒径/nm	粒径分布	Zeta 电位/mV
25	42.6	0.064	-49.1
30	44.9	0.077	-49.1
32	45.3	0.092	-48.4
34	45.1	0.136	-45.5

2.3.4 相反转温度对 PU-RDAQ 乳液性能的影响

为研究相反转温度对 PU 乳液性能的影响,设计了 5℃、25℃、45℃ 这 3 种不同的温度。结果表明,不同温度条件下均可以制得稳定的 PU-RDAQ 乳液,45℃ 条件下通过相反转制备的乳液,其乳胶粒粒径略有增加;实际操作中,此温度下相反转时体系的黏度很大,有大量的气泡冒出。相反转时,体系剩余的 NCO 与水反应生成脲基甲酸酯,该反应的速度较慢;但温度升高到 45℃ 时,NCO 与水的反应增强,产生的脲基数量增多且活动能力增强,相互缠绕几率增加,导致乳胶粒粒径增大并且有可能降低乳液的稳定性。因此相反转温度应低于 25℃。

综上所述,在 R 值为 1.2~1.7、DMPA 含量为 4%~6%、理论固含量小于 35%、相反转温度为 25℃ 条件下可以制备稳定的 PU-RDAQ 乳液。

2.4 FT-IR 分析

用典型配方制备的 PU-RDAQ 乳胶膜的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知:3200~3600 cm^{-1} 处 O—H 的宽峰和 2270 cm^{-1} 处 NCO 的特征峰均消失,说明 O—H 和 NCO 两种官能团均已完全反应;3346 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰;2972 cm^{-1} 、2870 cm^{-1} 处均为饱和 C—H 的吸收峰;1718 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯和羧基中的羰基伸缩振动吸收峰;1535 cm^{-1} 处为 N—H 的弯曲振动吸收峰;1244 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中羰基受到 N—H 协同作用而产生的振动峰;1109 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动峰。上述特征峰均为 PU 的特征峰,说明成功制备 PU-RDAQ 乳液。

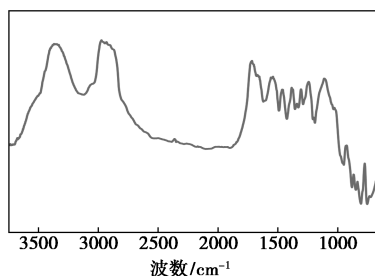


图 1 用典型配方制备的 PU-RDAQ 乳胶膜的 FT-IR 谱图

2.5 UV-Vis 分析

抗氧化性是彩色乳液非常重要的考察指标,其决定性因素是生色基团的化学结构稳定性。在制备乳液过程中,投加红色单体 RDAQ 后,用肉眼没有观察到红色 PU-RDAQ 乳液变色或褪色现象,表明红色生色基团 1-烷氨基蒽醌具有优异的抗氧化性。

为进一步考察生色基团通过共价键连接到 PU 分子链上乳液颜色的变化情况,对 PU-RDAQ 乳胶膜的 UV-Vis 吸收光谱进行测定。PU-RDAQ 乳胶膜及单体 RDAQ 的 UV-Vis 谱图见图 2。由图可以看出,PU-RDAQ 与 RDAQ 具有相同的最大吸收波长,其峰值均出现在 506.8nm 处,说明红色生色基团 1-烷氨基蒽醌连接到 PU 分子链后乳液颜色没有发生改变,扩链反应不会影响生色基团的化学结构。UV-Vis 分析进一步证明成功制备红色 PU-RDAQ 乳液。

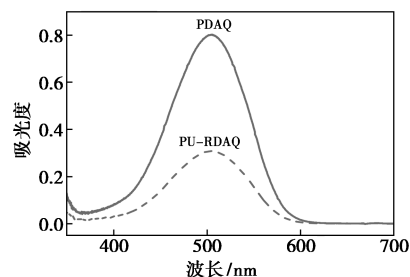


图 2 PU-RDAQ 乳胶膜及单体 RDAQ 的 UV-Vis 谱图

3 结论

以 IPDI、N210、DMPA 等为原料,采用逐步聚合合法合成了一种红色 PU-RDAQ 乳液。

制备稳定的 PU-RDAQ 乳液的条件为:三步扩链反应的时间分别为 2h、3h、2h, R 值为 1.2~1.7、DMPA 用量为 4%~6%、理论固含量小于 35%、相反转温度为 25℃。1-烷氨基蒽醌生色基团连接到 PU 分子链后乳液颜色没有发生变化,PU-RDAQ 与 RDAQ 的最大吸收波长均为 506.8nm。

参考文献

- [1] Vanesa G P, Victor C, Manuel C, et al. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2): 136-146.
- [2] Rashvand M, Ranjbar Z. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(10): 1413-1417.
- [3] Hu J K, Li L, Zhang S W, et al. Novel phenyl-POSS/polyure-

