

PCDL型超支化水性聚氨酯的合成与性能

刘丹^a 曾少敏^a 姚畅^a 陈爱芳^a 徐祖顺^{a,b*}

(湖北大学^a材料科学与工程学院;^b有机功能分子与应用教育部重点实验室 武汉 430062)

摘 要 以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、聚碳酸酯二醇(PCDL)、二羟甲基丙酸(DMPA)和二乙醇胺(DEOA)为原料,采用 $A_2 + bB_2$ 共聚合路线合成了具有超支化结构的水性聚氨酯(HBAPU)乳液。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振(^{13}C NMR)测试技术对产物结构进行了表征,证实了超支化聚氨酯的支化度随 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 比值的增大而增大。采用光子相关法(Photo Correlation Spectroscopy, PCS)、TG、电子拉力机对产物的性能进行了测试,同时也对胶膜的耐水性进行了测试。结果表明,HBAPU的粒径分布在15~65 nm之间。当DMPA含量为0.4 mmol/g时,HBAPU的粒径仅有20.6 nm,而线性水性聚氨酯粒径有130.9 nm。HBAPU的热分解温度为200℃,拉伸强度随 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 的增大先增大后减小,最大可以达到33 MPa。胶膜的耐水性良好,浸泡24 h后,最大吸水率仅有4.3%。

关键词 超支化,水性聚氨酯,合成,性能

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)09-1031-05

近年来,外围大量末端基团的超支化聚合物因其难以结晶、溶解性好、熔融粘度较低而受到广泛关注,相继报道^[1]了各种合成超支化聚氨酯的方法。如Long等^[2,3]用 $A_2 + B_3$ 法合成了具有一定力学性能的高度支化聚氨酯;颜德岳^[4]、Bruchmann等^[5]报道了利用商业化单体制备超支化聚合物的方法,即耦合单体法(CMM)或 $AA' + bB_2$ 法;前文^[6]报道了利用 $AA' + bB_2$ 法合成了可以直接用作热熔胶的超支化聚氨酯。

水性聚氨酯(APU)以其环保、节能、操作加工方便等优异性能在胶粘剂、水性漆等领域获得了广泛的应用,但APU的耐水性能不佳,使它的应用在一定的程度上受到了限制。常用的改性方法是在APU材料中引入交联结构以提高其耐水性^[7,8],而引入超支化结构提高其耐水性能的报道尚少见。本文以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、聚碳酸酯二醇(PCDL)、二羟甲基丙酸(DMPA)和二乙醇胺(DEOA)为原料,采用 $A_2 + bB_2$ 法在APU中引入具有新型结构和独特性能的超支化结构,得到了热稳定性和耐水性良好、拉伸强度高的超支化水性聚氨酯(HBAPU)材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、二乙醇胺(DEOA)均为分析纯试剂;聚碳酸酯二醇(PCDL),平均相对分子质量为1 000,分析纯试剂,90~100℃真空干燥2 h;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),化学纯试剂,使用前60℃真空干燥24 h;二月桂酸二丁基锡(DBTL),化学纯试剂;丙酮、三乙胺(NEt_3)均为分析纯试剂,4A型分子筛浸泡2 d后使用;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯试剂,4A型分子筛浸泡2 d后减压蒸馏。

Spectrum one型傅立叶变换红外光谱仪(美国Perkin-Elmer公司),产物溶于四氢呋喃后涂于KBr晶片形成薄膜;INVOA-600型核磁共振仪(美国Varian公司),TMS为内标,DMSO- d_6 为溶剂;AG-10KNA型电子万能材料试验机(日本岛津公司),参照GB 7124-1986,拉伸速率为10 mm/min;Agilent 1100型高效液相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司),四氢呋喃为淋洗剂,流速1.0 mL/min,温度30℃,以聚苯乙烯为标样;Zeta Sizer Nano-ZS型纳米粒度仪(德国TOMOS Co.);TGA 7型热重分析仪(美国Perkin-

2008-08-27 收稿,2008-10-13 修回

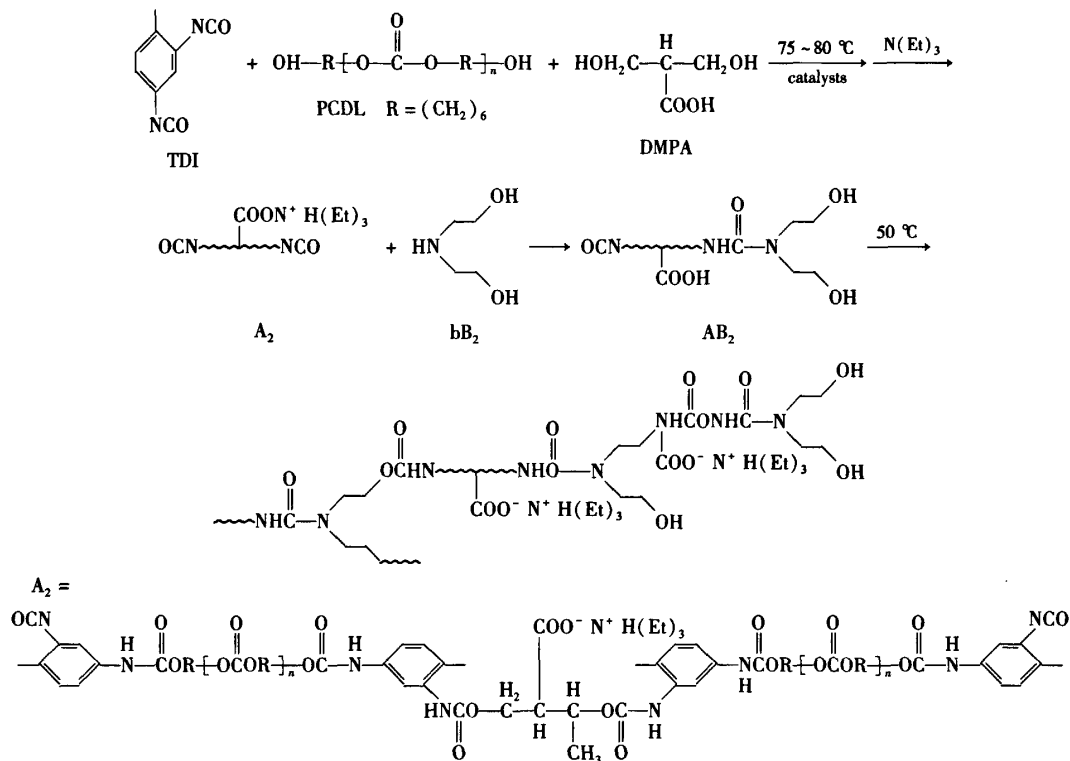
湖北省杰出人才基金资助项目(2004ABB003)

通讯联系人:徐祖顺,男,教授,博士生导师; E-mail: zushunxu@hubu.edu.cn; 研究方向:乳液聚合、“活性”/可控聚合、微波聚合等

Elemer公司),升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,流动介质为 N_2 气。

1.2 超支化水性聚氨酯的合成

四口烧瓶中称取 6.50 g PCDL,真空脱水后加入 3.14 g TDI 和 DMPA 的 NMP 溶液(DMPA 0.36 g),然后滴加质量分数为 0.1% 的催化剂 DBTL,在磁力搅拌和 N_2 气保护下升温至 $75\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应,用二正丁胺法^[7]测定体系中 NCO 含量。当 NCO 含量达到理论值时,在室温下加入 NEt_3 中和,滴加 24.0 g 丙酮(质量分数为 30%)降低粘度后,缓慢滴加 DEOA 的 NMP 溶液(DEOA 0.95 g),滴完后继续搅拌 15 min 。升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 10 h 后,加水分散,最后将丙酮旋蒸除去。反应过程如 Scheme 1 所示。



将水性聚氨酯分散液涂布于聚四氟乙烯成膜板上,室温成膜,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,最后真空干燥制成胶膜。

1.3 胶膜的耐水性测试

将胶膜准确称量后浸入去离子水中, 24 h 后取出,拭干表面水分后称重:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 和 m 分别为干燥的胶膜和水溶胀后胶膜的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

HBAPU 合成路线见 Scheme 1。图 1 为预聚体 A_2 和 HBAPU 的红外光谱图。图 1 谱线 b 中, A_2 预聚体中 2274 cm^{-1} 处 NCO 的特征峰消失,说明 NCO 和 OH 反应较完全, 3321 cm^{-1} 处为 NH 的伸缩振动吸收峰; 1536 cm^{-1} 处为 CONH 的 NH 变形振动吸收峰, 1742 cm^{-1} 处为碳酸酯和氨基甲酸酯的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。以上 3 个峰是聚氨酯中氨基甲酸酯的特征振动峰,说明产物中有氨基甲酸酯生成。随

着 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 由 1.5:1 增至 2:1 和 3:1 时,预聚体 A_2 分子量减小,产物的分子量从 1.03×10^4 减少至 5.56×10^3 和 4.66×10^3 。

2.2 核磁共振及支化度分析

超支化聚合物的支化度(DB)为完全支化单元和末端单元所占的摩尔分数:

$$DB = \frac{\sum \text{支化单元} + \sum \text{末端单元}}{\sum \text{重复单元}}$$

采用 Freché^[9] 提出的小分子模型化合物法测定产物的支化度,即合成一种与超支化聚合物具有相同重复单元的低分子量的模型化合物,根据模型化合物的 ^{13}C NMR 波谱图,指认超支化聚合物 ^{13}C NMR 谱中不同的峰,最后由相应峰的面积求出超支化聚合物的 DB 值。产物中存在 3 种结构单元:支化单元(d)、线性单元(l)和末端单元(t),如图 2 中所示。

HBAPU 的 ^{13}C NMR 谱图如图 2 所示。图中可见,产物的支化单元(d)中没有羟基,线性单元(l)有 1 个羟基,末端单元(t)有 2 个羟基。由于羟基之间相互作用,它所连接的 C 原子在 ^{13}C NMR 谱上会发生分裂,从而可以确定线性单元和末端单元。对照小分子模型化合物的 ^{13}C NMR 谱图^[5]可知, δ 62.7 为线性和支化单元的 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$ (l + d), δ 60.6 为线性单元(CH_2OH , l)的 C 原子信号峰, δ 60.3 为末端单元(CH_2OH , t)的 C 原子信号峰,因用二乙醇胺作终止剂,故采用 Frey^[12] 提出的方程 $DB = 2d/(2d + 1)$ 计算不同 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 的支化度。当 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 为 1.5:1、2:1 和 3:1 时,产物支化度分别为 0.30、0.32 和 0.35。结果可以看出,随着 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 增大,支化度增大。可能的原因是当 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 增大时,所得低聚物 A_2 的分子量减小,链段长度减小, A_2 与 bB₂ 反应时空间位阻减小,使支化度增大。结果与 Ishida 等^[10] 的结论类似。因此,随着预聚体分子量减小,产物的支化度增大。

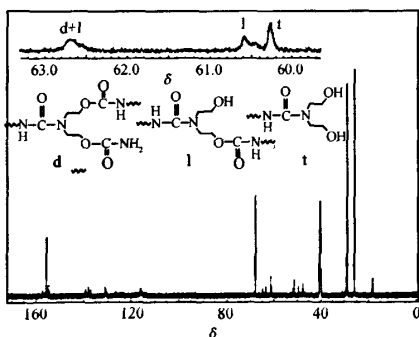


图2 超支化水性聚氨酯的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of hyperbranched aqueous polyurethane

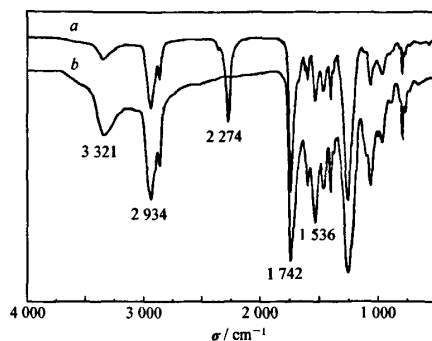


图1 预聚体 A_2 (a) 和 HBAPU (b) 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of (a) prepolymer A_2 and (b) hyperbranched aqueous polyurethane

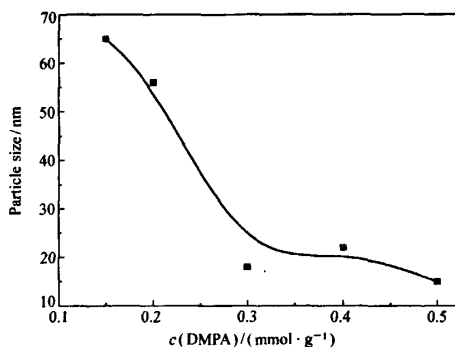


图3 超支化水性聚氨酯的粒径曲线

Fig. 3 Particle size of hyperbranched aqueous polyurethane

2.3 超支化水性聚氨酯的粒径

DMPA 含量对分散液粒径的影响如图 3 所示。图中可见,随着 DMPA 含量的增大,HBAPU 分散液的粒径从 65 nm 减小至 15 nm。这是由于在聚氨酯水分散液中,大分子链的疏水性部分卷曲聚集形成微粒中心,亲水基团分布在微粒表面并向着水分子排列,体系中亲水基团含量越高,形成的“胶束”越细小,粒径越小。当 DMPA 含量为 0.4 mmol/g 且其它条件相同时,线性结构的水性聚氨酯分散液粒径为 130.9 nm,HBAPU 分散液的粒径仅为 20.6 nm,说明 HBAPU 的亲水性更好,更容易在水中分散。

2.4 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 对超支化水性聚氨酯耐水性的影响

预聚物中 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 的比对胶膜耐水性的影响如图 4 所示。图中可见,随着 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 增大,胶膜的吸水率略有增加。这是由于 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 增大时, A_2 低聚物的分子量下降,体系的支化点密度增大,大分子链间的孔隙增多,容易被水溶胀,并且树脂大分子的亲水性末端羟基含量增大,因此胶膜的吸水率增大,耐水性略有下降。当 $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 3$ 时,胶膜的吸水率仅有 4.3%,表明 HBAPU 具有良好的耐水性能。

2.5 超支化水性聚氨酯的力学性能

如图 5 所示,HBAPU 的拉伸强度随 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 的增大先增后减。这是因为在开始阶段, $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 的增加使硬段含量增加,链之间的相互作用增强,使分子链不易相对滑移,从而提高了材料的拉伸强度,最大可以达到 33 MPa; 当 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 增大至某一值时,支化点密度增大,分子链间存在大量孔隙,影响了分子链间的紧密堆砌,此时,支化度对链之间的相互作用影响比硬段含量增加的影响更大,所以 HBAPU 的拉伸强度降低; 当 $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 3$ 时,拉伸强度降低至 27.5 MPa。

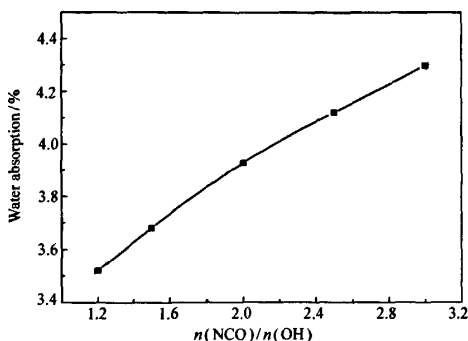


图 4 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 对 HBAPU 耐水性的影响

Fig. 4 Curve of $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ vs water absorption of the films

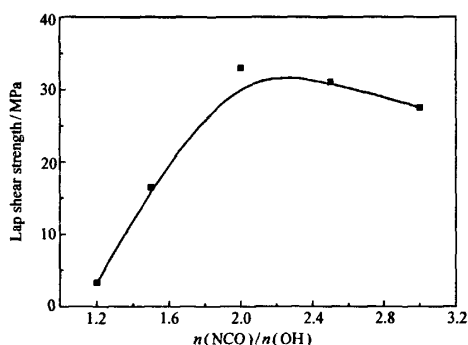


图 5 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 对 HBAPU 拉伸强度的影响

Fig. 5 Curve of $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ vs lap shear strength

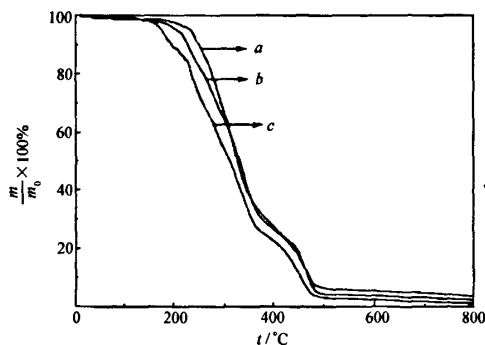


图 6 HBAPU 的热失重曲线

Fig. 6 TGA curve of hyperbranched aqueous polyurethane

$n(\text{NCO}):n(\text{OH})$; a. 1.2:1; b. 1.5:1; c. 2.0:1

2.6 超支化水性聚氨酯的热稳定性

HBAPU 的热失重曲线如图 6 所示。降解过程可明显的分为 2 个阶段:从 100 ~ 437℃ 是由脲基的断裂和聚氨酯中氨酯键的断裂所引起的; 450℃ 以后是由碳碳键断裂所引起的^[11]。从图中可以看出, HBAPU 热稳定性较好,但随着 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 比由 1.2:1 递增至 1.5:1 和 2:1 时,HBAPU 质量损失为 10% 和 50% 的温度 T_{d10} 分别为 249、227 和 195℃, 而 T_{d50} 分别为 330、326 和 309℃, 均呈下降趋势。这是由于在聚氨酯树脂中,硬段基团的热稳定性低于软段,所以当硬段含量增大时,热稳定性降低。

参 考 文 献

- 1 ZENG Shao-Min(曾少敏), YAO Chang(姚畅), CHEN Ai-Fang(陈爱方). *Chinese Polym Bull*(高分子通报)[J], 2008, 3:38
- 2 Unal S, Yilgor I, Yilgor E, Sheth J P, Wilkes G L, Long T E. *Macromolecules*[J], 2004, 37:7 081
- 3 Unal S, Oguz C, Yilgor E, Gallivan M, Long T E. *Polymer*[J], 2005, 46:4 533
- 4 Gao C, Yan D Y. *Macromolecules*[J], 2003, 36:613

- 5 Abdelrehim M, Komber H, Langenwaller J, Voit B, Bruchmann B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*[J], 2004;3:062
- 6 Chen A F, Yao C, Zeng S M, Yi C F, Xu Z S. *Polym Bull*[J], 2008, **61**:363
- 7 Asif A, Shi W F, Shen X F, Nie K M. *Polymer*[J], 2005, **46**:11 066
- 8 Chattopadhyay D K, Raju K V S N. *Prog Polym Sci*[J], 2007, **32**:352
- 9 Couchman P R. *Macromolecules*[J], 1978, **11**:1 156
- 10 Ishida Y, Sun A C F, Jikei M, Kakimoto M. *Macromolecules*[J], 2000, **33**:2 832
- 11 Wang T L, Hsieh T H. *Polym Degrad Stab*[J], 1997, **55**:95
- 12 Hölter D, Burgath A, Freg H. *Acta Polym*[J], 1997, **48**:30

Synthesis and Properties of Hyperbranched Aqueous Polyurethane Based on Polycarbonatediol

LIU Dan^a, ZENG Shao-Min^a, YAO Chang^a, CHEN Ai-Fang^a, XU Zu-Shun^{a, b*}

(^aCollege of Materials Science and Engineering; ^bMinistry-of-Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Hyperbranched aqueous polyurethane (HBAPU) was synthesized *via* A₂ + bB₂ approach with 2,4-tolulylene diisocyanate (TDI), polycarbonatediol (PCDL), dimethylol propionic acid (DMPA) and diethanol amine (DEOA) as materials. The structures of products were characterized by FT-IR and ¹³C NMR. The results show that the degree of the branching (DB) of HBAPU increased with increasing the molar ratio of $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$. The properties of the products were measured by photon correlation spectroscopy (PCS), TG, and tensile tests. The water-resistant ability of the cast films were also investigated. The distribution of the particle sizes of HBAPU varied from 15 nm to 65 nm. The partical size of HBAPU was only 20.6 nm when the content of DMPA was 0.4 mmol/g, while it was 130.9 nm for linear aqueous polyurethane at the sance conditions. Meanwhile, the HBAPU exhibited a good heat resistance, the degradation temperature of the product was up to 200 °C, the lap shear strength increased with increasing the molar ratio of $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$, but it decreased when it reached to 33 MPa. The films showed a good water-resistance ability, the maximum water-swell (%) value was 4.3% even if the films were emerged in water for 24 h.

Keywords hyperbranched, aqueous polyurethane, synthesis, properties