

软段含离子的含氟水性聚氨酯的制备

蒋蓓蓓 杨建军* 吴庆云 张建安 吴明元

(安徽大学化学化工学院,安徽省绿色高分子材料重点实验室 合肥 230039)

摘要 以单羟基氟碳链一元醇为有机氟改性剂,将含氟基团引入聚氨酯主链中,通过分子设计的方法制备出软段含有离子基团的有机氟阴离子型水性聚氨酯。比较了传统水性聚氨酯、硬段含氟的水性聚氨酯和软段含氟的水性聚氨酯在合成方法、耐水性、热稳定性以及结晶性方面的差异;实验证明了软段含氟聚氨酯的水性聚氨酯的性能最为优良。通过红外光谱的表征确定了氟化聚氨酯的结构,并证明了含氟基团的引入对聚氨酯软硬段间氢键作用的影响;水接触角由 73° 增加至 107° ,吸水溶胀率降低了 66%,胶膜耐水性提高;热重分析结果表明,含氟聚氨酯的最大热失重温度提高了 30°C ,热稳定性增加;广角 X 射线衍射结果表明,胶膜的结晶度增加,结晶形式发生了微小程度的转变;扫描电子显微镜结果证明存在不均匀的多相结构。

关键词 水性聚氨酯,有机氟醇,耐水性,热稳定性

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)12-1364-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00011

水性聚氨酯(WPU)广泛应用于皮革涂饰剂、纺织涂层、织物整理剂和胶黏剂等生产领域。但是 WPU 制备过程中往往采用自乳化的方式在主链中引入亲水性的离子基团,这使得聚氨酯涂膜的耐水性大打折扣。为了提高 WPU 的耐水性,近年来的研究主要集中在水性聚氨酯的改性方面,常见的改性方式有:与其它的高分子材料进行接枝、交联共混,制备出具有互穿网络结构的体系等。氟碳类化合物的主要基团— CF_3 的表面能只有 6 mJ/m^2 ,是目前已知表面能最低的材料。F 原子引起的极强电负性,对其核外电子及成键电子云可形成较强束缚,含有 C—F 键的聚合物分子间的作用力较低,含氟聚合物具有较低的表面自由能,具有强的拒水、拒油等特性^[1-4]。根据有机氟改性水性聚氨酯的工艺可分为核壳型乳液聚合^[5-7]、含氟聚醚(酯)引入含氟基团^[8-9]、含氟小分子扩链剂引入含氟基团^[10-11]等方法。

本研究采用含氟一元醇代替传统的含氟多元醇改性剂,在制备出水性聚氨酯系列的基础上,将水性聚氨酯中的离子基团以分子设计的方式引入软段,制备出软段含离子基团的含氟水性聚氨酯(FSPU)^[12]。首先,因含氟一元醇表面能低且分子量小,能较快地移向与空气接触的界面,且氟元素位于链端^[13],更易于向表面扩散,可以改性传统聚氨酯的表面性能;其次,离子基团处在软段,增加了离子基团的运动性,减小了膜干燥时水分的蒸发路径;离子基团可有效的处于粒子表面,在获得相同稳定性的条件下可使用较小的离子浓度。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚丙二醇醚二醇(N210, $M_n = 1\ 000$)、丙酮均为工业品。二乙烯三胺(TDA)、含氟一元醇(RFOH, $M_n = 528$, 分子结构为 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、1,4-丁二醇(BDO)、三羟甲基丙烷(TMP)、二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺(TEA)均为分析纯试剂。实验用水为蒸馏水。Nexus870型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),波谱范围 $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 2 cm^{-1} ; Pyris1 TGA 型热重分析仪(美国 PE 公司),升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度 $20 \sim 600^\circ\text{C}$, N_2 气保护; DSAIOMKZ 接触角测试仪(德国 Data physics 公司); XD-3 型 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司),衍射 2θ 角度 $2^\circ \sim 50^\circ$; BI29000AI 型光子相关光谱仪(英国阿朗公司); S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)。

2011-01-07 收稿,2011-03-29 修回

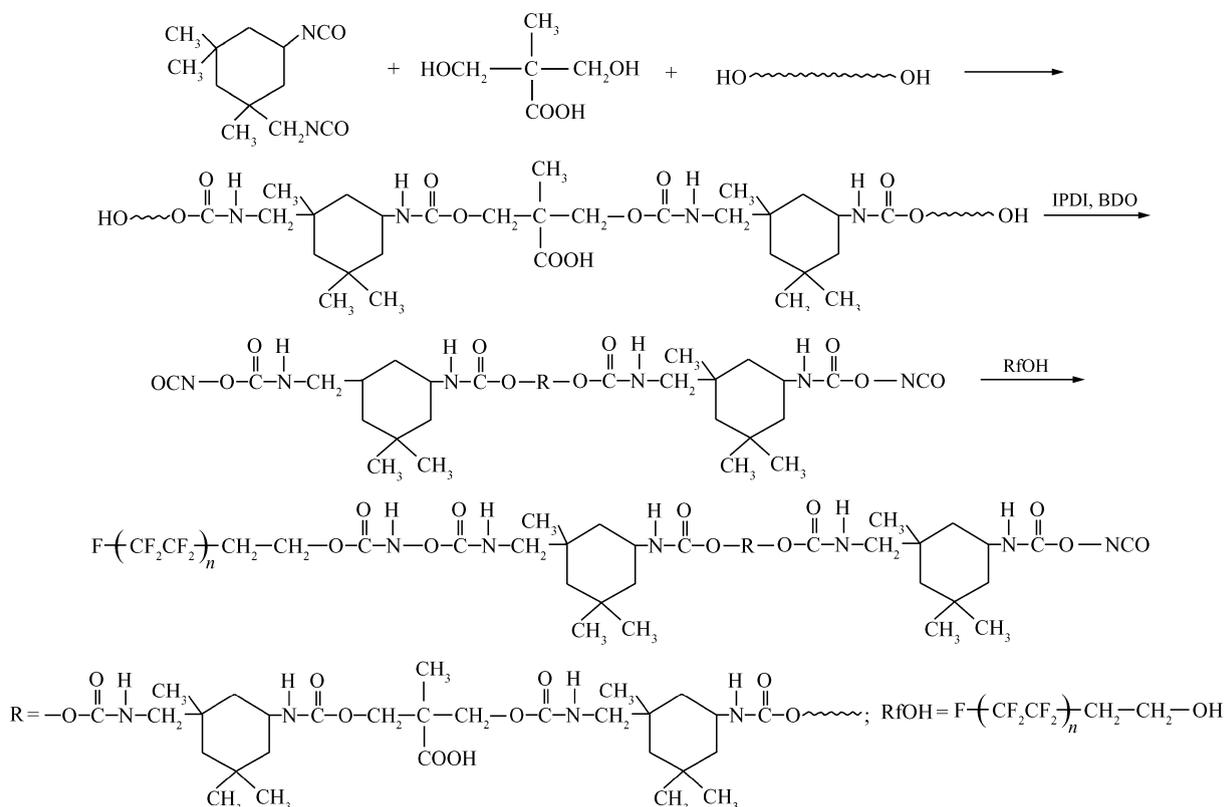
国家自然科学基金(21044006)、安徽省自然科学基金(11040606M59)资助项目

通讯联系人:杨建军,教授; Tel/Fax:0551-5108701; E-mail:andayjj@163.com; 研究方向:水基功能高分子材料

1.2 实验方法

1.2.1 传统的硬段离子基团的含氟水性聚氨酯(FHPU)的制备 按照文献[14]方法制备传统的水性聚氨酯,将聚四亚甲基醚二醇(PTMG)/N210 加入带有冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,升温至 90 °C,加入 IPDI 保温反应 2 h;依次加入 DMPA、BDO、TMP 和催化剂,85 °C 反应 3 h,加入丙酮调节体系粘度,加入少量丙酮溶解的 RfOH,85 °C 继续反应约 2 h;当 NCO(异氰酸酯基)值达到理论值时降低体系温度;低于 40 °C 时加入 TEA 中和 30 min,在强烈搅拌下加入去离子水将预聚体乳化,滴加 TDA 后扩连,最后减压脱除丙酮,得 FHPU 系列乳液。若不加 RfOH,则获得的是未经改性的水性聚氨酯乳液。

1.2.2 软段含离子含氟水性聚氨酯(FSPU)的制备 将含有离子基团的 DMPA 引入软段,即先合成出含离子基团的聚醚二醇,再合成聚氨酯预聚体^[15-16]。将部分 IPDI、PTMG/N210 和 DMPA 加入带冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,升至 90 °C 保温反应 2 h;加入剩余 IPDI、BDO、TMP 和催化剂,85 °C 反应 3 h,加入适量丙酮调节体系粘度和少量丙酮溶解的 RfOH,将含有离子基团的 DMPA 引入软段,即先合成出含离子基团的聚醚二醇,再合成聚氨酯预聚体^[15-16]。将部分 IPDI、PTMG/N210 和 DMPA 加入带有冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,升温至 90 °C 保持反应 2 h,加入剩余 IPDI、BDO、TMP 和催化剂,85 °C 反应 3 h,加入适量丙酮调节体系粘度和少量丙酮溶解的 RfOH,85 °C 继续反应约 2 h;当 NCO 值达到理论值时降低体系温度;低于 40 °C 时加入 TEA 中和 30 min,在强烈搅拌下加入去离子水。体系乳化分散,滴加 TDA 后扩连,最后减压脱除丙酮,得 FSPU 系列产品。FSPU 合成路线如 Scheme 1 所示。



1.2.3 胶膜制备 将复合乳液涂覆于聚四氟乙烯模具中,室温下静置 3~5 d 后放入烘箱内烘干,烘箱温度恒定在 65 °C,得到复合乳胶膜。使用 DMP(*N*-甲基二酰胺)、乙醇为溶剂洗涤 3 次,真空 80 °C 烘干 72 h,以排除未反应的氟醇和小分子溶剂的影响。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

图 1 为 3 种水性聚氨酯 WPU、FSPU 和 FHPU 的红外光谱图。由图 1 可见,在 FSPU(图 1 谱线 b)和

FHPU(图1谱线c)谱图上,658 cm^{-1} 处均出现 CF_3 的摇摆振动峰。与WPU(图1谱线a)谱图相比,图1谱线b和谱线c在1110 cm^{-1} 处的峰均变宽,这是氟化聚氨酯(谱线b和c)中在1171 cm^{-1} 处的 $\nu_s(\text{CF}_3)$ 和 $\delta(\text{CF}_3)$ 与聚醚在1110 cm^{-1} 出现的 C—O—C 的伸缩振动峰的重叠所致。氟化聚氨酯的谱图中还可以观察到,1299 cm^{-1} 出现的 $\nu_a(\text{CF}_3)$ 和 $\gamma(\text{CF}_3)$ 。这些均证明了含氟基团已经成功的接入到聚氨酯的主链当中。

聚氨酯的特征吸收峰为1730~1700 cm^{-1} 的羰基峰和3330 cm^{-1} 附近出现的氨基峰。羰基峰包括硬段中键合的羰基峰和硬段与软段间通过氢键键合的羰基峰,以及晶区中非键合的羰基峰。由FSWU和FHPU的IR图可见,羰基峰均向低波数移动,这意味在1700 cm^{-1} 处结合氢键的羰基峰增强,在1730 cm^{-1} 处硬段羰基峰及非键合的羰基峰减弱,由此可推断氟改性聚氨酯的软硬段相容性提高^[17-18]。

2.2 粒径、水接触角和吸水率分析

表1给出了有机氟改性水性聚氨酯的配方组成、接触角(CA)、粒径(PS)、吸水率(WA)的相关数据。从表1可知,无论是FSPU还是FHPU,吸水率均小于未改性的聚氨酯胶膜WPU,并且随氟含量的增加,吸水率减小,水接触角增大。因为氟化聚氨酯中存在氟原子,成膜时氟原子向表面迁移,有利于降低胶膜的表面张力,耐水性增加。FSPU耐水性更佳,这是因为,亲水的离子基团优先处于乳液粒子的表面,在干燥成膜时自然处于膜的表面;FHPU中硬段的极性的氨基甲酸酯键也是亲水的,这种硬性作用或多或少的影响了胶膜的耐水性^[19],然而FSPU的氨基甲酸酯键被包裹在颗粒的内部,氨基酯键的极性

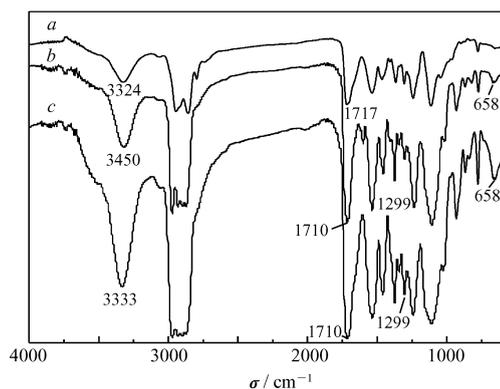


图1 WPU(a)、FSPU(b)及FHPU(c)的红外光谱图
Fig.1 Infrared spectra of WPU(a), FSPU(b) and FHPU(c)

表1 有机氟改性水性聚氨酯的配方表及相关数据

Table 1 Basic formulations and related data of polyurethane modified by fluorine

Sample	Soft segment			RfOH/ g	IPDI/ g	Hard segment			CA/ g	PS/ nm	WA/ %
	N210/ g	IPDI/ g	DMPA/ g			BDO/ g	TMP/ g	DMPA/ g			
WPU	20.00	11.11	-	-	-	0.83	0.15	1.35	73	72	26.2
FHPU-1	19.10	-	-	1.00	11.11	0.78	0.20	1.35	90	87	19.7
FHPU-2	18.37	-	-	2.00	11.11	0.66	0.30	1.35	93	95	14.3
FHPU-3	18.37	-	-	3.00	11.11	0.58	0.30	1.35	93	93	15.5
FSPU-1	19.10	6.02	1.35	1.00	5.09	0.78	0.20	-	97	79	9.9
FSPU-2		6.02	1.35	2.00	5.09	0.66	0.30	-	102	82	9.7
FSPU-3		6.02	1.35	2.00	5.09	0.58	0.30	-	107	88	8.8

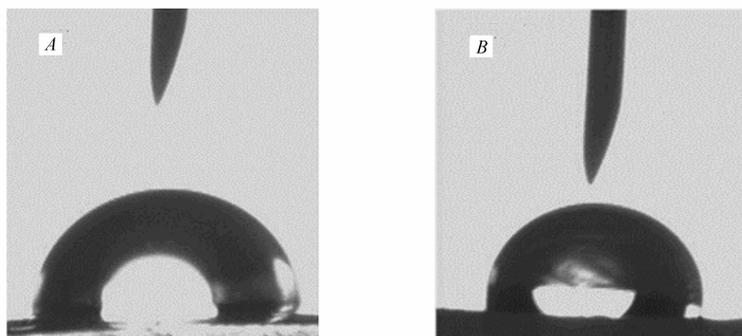


图2 WPU(A)和FSPU(B)的水接触角照片

Fig.2 The water contact angle photos of WPU(A) and FSPU(B)

对胶膜亲水性的影响较小。从表1中水接触角的数据和图2中水接触角的照片也可得出相同的结论。

与FHPU的乳液粒径相比,FSPU的乳液粒径较小,且随着氟含量的增加,乳液粒径增加。观察FHPU的乳液粒径不难发现,乳液粒径随着氟含量增大到一个最大值后又减小,分析其原因,氟为憎水性原子,在水相中形成胶粒时,氟原子倾向于钻进胶粒中,会导致粒径增大;与此同时,离子基团被迫迁移到胶粒表面,胶粒表面离子基团增加会导致粒径减小;粒径大小是上述2种因素协同作用的结果,在氟含量较小时前者为主要因素,氟含量较大时后者成为主要因素,所以随着氟含量的增加FHPU的乳液粒径会出现一个最大值^[20]。对FSPU来说,因为离子基团本身处于软段,几乎所有的离子均位于胶粒的表面,所以粒径只是单纯的随氟含量的增加而增大。

2.3 广角X射线衍射分析(WXRD)

为了更好的研究氟化聚氨酯胶膜的结晶程度,对RfOH质量分数在8.60%的FSPU、WPU和FHPU分别做了WXRD测试(分别对应谱线a,b,c),结果见图3。由图3可知,谱线a,b和c均在 $2\theta = 17^\circ$ 左右处出现衍射峰;另外谱线a和c在 $2\theta = 40^\circ$ 左右出现了小的宽峰^[21],这说明引入强极性含氟基团后胶膜内部的结晶形态发生了轻微的转变,导致了不均匀的多相性^[22]。聚氨酯胶膜中的有序结构只能在硬段微区形成,因为在硬段微区存在着氢键作用。这种氢键作用和偶极效应使链段间吸引力增大,造成硬段微区中链段部分有序排列。从XRD图谱中可以看出,FSPU胶膜的结晶度明显提高,这是因为软段中的离子基团在运动时的阻力更小,与硬段聚氨酯键之间更容易形成氢键,氢键组分的增加导致了结晶性增加,这与红外光谱的分析结果一致。

2.4 热稳定性分析(TGA)

图4为FSPU-2和WPU的热重分析曲线。由图4可知,曲线a的起始分解温度(软段分解温度)、失重50%时的温度、硬段分解温度以及最大失重分解温度分别为246、345、346及253 $^\circ\text{C}$,而曲线b的上述4种温度均比WPU高出30 $^\circ\text{C}$ 左右^[23]。上述数据说明,氟烷基的引入在一定程度上提高了PU的热稳定性。因为C—F键非常稳定,其键能比普通烷基中C—C键的键能高50 kJ/mol。当含氟烷基化合物遇到化学试剂进攻或受到高温刺激时,发生断裂的首先是C—C键而不是C—F键,经过含氟烷基化合物改性后的聚合物的稳定性得到提高。

2.5 FSPU胶膜的表面形态

观察胶膜的表面形态可以直观地揭示胶膜的表面结构。图5为FSPU-2胶膜扫描电子显微镜

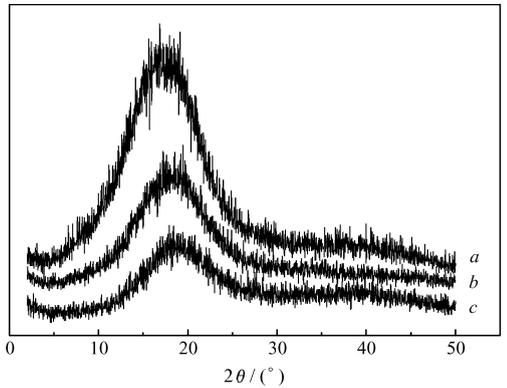


图3 FSPU(a)、WPU(b)及FHPU(c)的广角X射线衍射分析谱图

Fig.3 Wide X-ray diffraction(WXRD) of FSPU(a), WPU(b) and FHPU(c)

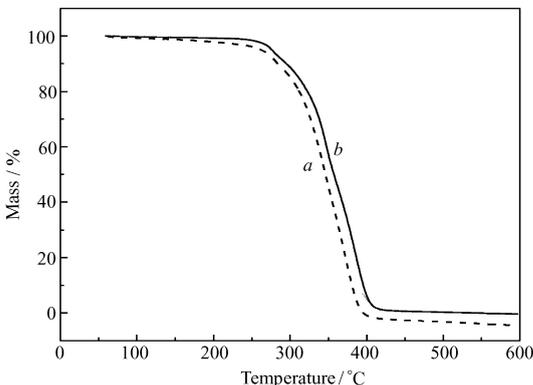


图4 WPU(a)与FSPU-2(b)热失重曲线比较

Fig.4 TG curves of WPU(a) and FSPU-2(b)

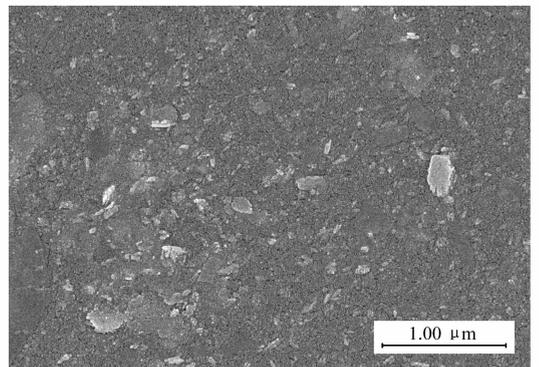


图5 FSPU的扫描电子显微镜照片

Fig.6 Scanning electron microscope(SEM) photo of FSPU

(SEM)图。从图5可以看出,FSPU-2胶膜表面较为平整光滑,FSPU-B-4胶膜的表面出现了大量的不规则外形的浅白色颗粒,直径在1~3 μm。这是由于相分离所引起的。普通聚氨酯成膜后由于软硬段之间的不相容性而呈现出微相分离结构。对氟化聚氨酯,由于含氟链段的表面迁移作用,使得氟化聚氨酯相对于普通聚氨酯,有更复杂的微相分离结构;含氟链段、聚氨酯硬段和软段化学结构的差异以及含氟基团的低表面能,是引起微相分离现象扩大的主要驱动力。

3 结 论

本研究以异氟尔酮二异氰酸酯、聚丙二醇聚醚和二羟甲基丙酸等水性聚氨酯合成单体,以单羟基氟碳链一元醇为含氟单醇封端剂,通过分子设计将含氟基团引入聚氨酯链段制备出软段含离子基团的含氟水性聚氨酯。红外光谱测试表明,含氟基团进入了聚氨酯主链中。吸水率和水接触角数据说明,改性后的水性聚氨酯耐水性明显提高,热稳定性也得到提高,改性后产品呈现出多相不均匀性,胶膜内的结晶性也发生了改变。制备的软段含离子基团的水性含氟聚氨酯的优良性能显示出很好的应用前景,可用于皮革涂饰剂,水性印花粘合剂等领域。

参 考 文 献

- [1] AN Qiufeng, DOU Beilei, SUN Gang. Synthesis, Characterization and Film Morphology of Polyurethane Modified Fluorinated Polyacrylate[J]. *J Funct Polym*, 2010, (3):56-61 (in Chinese).
安秋凤, 窦蓓蕾, 孙刚. 聚氨酯改性氟代聚丙烯酸酯的合成、表征与膜形态[J]. *功能高分子学报*, 2010, (3):56-61.
- [2] AN Qiufeng, DOU Beilei, HU Yingyan, et al. Synthesis and Application of Polyurethane Modified Fluorinated Acrylate[J]. *Mod Chem Ind*, 2010, **30**(2):63-65 (in Chinese).
安秋凤, 窦蓓蕾, 胡应燕, 等. 聚氨酯改性氟代丙烯酸酯的合成及应用[J]. *现代化工*, 2010, **30**(2):63-65.
- [3] WANG Yunpu, GAO Jingmin, YUE Bin, et al. Synthesis of Hydroxyl Tertiary FluoroMicroemulsion and Preparation of 2K Polyurethane Clear Coatings[J]. *Paint Coat Ind*, 2005, **35**(10):24-29 (in Chinese).
王云普, 高敬民, 岳斌, 等. 含羟基叔氟微乳液的合成及水性双组份聚氨酯清漆的制备[J]. *涂料工业*, 2005, **35**(10):24-29.
- [4] WANG Qingyao, WANG Zhuqing, GE Shengsong. Research Progress in Synthesis and Characterization of Aqueous Fluorinated Polyurethanes[J]. *Chem Propellants Polym Mater*, 2009, **7**(2):27-30 (in Chinese).
王青尧, 王竹青, 葛圣松. 水性含氟聚氨酯的合成及表征研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2009, **7**(2):27-30.
- [5] ZHENG Feilong, XIANG Shanglin, LU Chunhua, et al. DodecafluoroheptylMethacrylate Modified Aqueous Polyurethane [J]. *Paint Coat Ind*, 2009, **39**(7):45-48 (in Chinese).
郑飞龙, 项尚林, 陆春华, 等. 甲基丙烯酸十二氟庚酯改性水性聚氨酯[J]. *涂料工业*, 2009, **39**(7):45-48.
- [6] Jing C, Zhang X Y, Dai J B, et al. Synthesis of a Novel Core-shell Type Acrylic-polyurethane Hybrid Emulsion Containing Siloxane and Fluorine as well as Water and the Oil Resistances of Cured Film[J]. *Chinese Chem Lett*, 2006, (1):1121-1124.
- [7] Jiang M, Zhao X L, Ding X B, et al. A Novel Approach of Fluorinated Polyurethane by Macromonomer Copolymerization [J]. *Eur Polym J*, 2005, (41):1798-1803.
- [8] Turri S, Lev iM, Trombetta T. Process Design of Fluorinated Polyurethane-urea Anionomer Aqueous Dispersion [J]. *Macromol Symp*, 2004, **218**(1):29-38.
- [9] Vanessa D, Alessandro G. Preparation of Aqueous Anionic Poly(urethane-urea) Dispersions. Influence of the Incorporation of Acrylic, Polycarbonate and Perfluoro-oligoether Diols on the Dispersion and Polymer Properties[J]. *Polym Adv Technol*, 2005, **16**(11/12):840-845.
- [10] Lim C H, Choi H S, Noh S T. Surface Modification with Waterborne Fluorinated Anionic Polyurethane Dispersion[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, **86**(13):3322-3330.
- [11] Su T, Wang G Y, Xu X D, et al. Preparation and Properties of Waterborne Polyurethaneurea Consisting of Fluorinated Siloxane Units[J]. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 2006, **44**(10):3365-3373.
- [12] Park S H, Lee S K, Choi H Y, et al. Reactive Extrusion of Zein with Glyoxal[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, **111**(3):1828-1835.

- [13] Wang X L, Li H, Tang X Z, *et al.* Synthesis and Characterization of Soft-segment Ionic Polyurethane [J]. *J Polym Sci, Part B Polym Phys*, 1999, **37**(8):837-845.
- [14] Jiang M, Zhao X L, Ding X B, *et al.* A Novel Approach to Fluorinated Polyurethane by Macromonomer Copolymerization [J]. *Eur Polym J*, 2005, **41**(8):1798-1803.
- [15] Kim B K, Yang J S, Yoo S Mo, *et al.* Waterborne Polyurethanes Containing Ionic Groups in Soft Segments [J]. *Colloid Polym Sci*, 2003, **281**(5):461-468.
- [16] Yang J J, Wu Q Y, Jiang B B, *et al.* Comparison of Polyurethane-Fluorinated Acrylate Composite Lates Prepared by Two Different Synthesis Techniques [J]. *Asian J Chem*, 2010, **22**(10):7983-7996.
- [17] Claudio T, Giuseppe A. New Fluoro-Modified Thermoplastic Polyurethane [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, **87**(8):2279-2294.
- [18] Jiang M, Zhao X L, Ding X B, *et al.* Graft Copolymerization of an Itaconic Acid/Acrylamide Monomer Mixture onto Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Benzoyl Peroxide [J]. *Eur Polym J*, 2005, **41**(8):1795-1803.
- [19] Li Ga H, Shen Y D, Ren Q H. Effect of Fluorinated Acrylate on the Surface Properties of Cationic Fluorinated Polyurethane-Acrylate Hybrid Dispersions [J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, **97**(5):2192-2196.
- [20] Kim B K, Yang J S, Yoo S M, *et al.* Waterborne Polyurethane Containing Ionic Groups in Soft Segment [J]. *Colloid Polym Sci*, 2003, **281**(5):461-468.
- [21] Damrongsakkul S, Sinweeruthai R, Higgins J S. Processability and Chemical Resistance of the Polymer Blend of Thermoplastic Polyurethane and Polydimethylsiloxane [J]. *Macromol Symp*, 2003, **198**(1):411-419.
- [22] Chen K Y, Kuo J F. Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Aliphatic Polyurethane with Fluoro Chain Extenders [J]. *Macromol Chem Phys*, 2000, **201**(18):2676-2686.
- [23] ZHENG Yan, SHENG Yiding, LI Peizhi. Synthesis and Characterization of Anionic Fluorinated Waterborne Polyurethane Emulsion [J]. *Polyure Ind*, 2010, **25**(1):20-23 (in Chinese).
- 郑艳, 沈一丁, 李培枝. 阴离子含氟水性聚氨酯乳液的合成与表征 [J]. 聚氨酯工业, 2010, **25**(1):20-23.

Preparation of Fluorinated Waterborne Polyurethane Containing Ionic in Soft Segment

JIANG Beibei, YANG Jianjun*, WU Qingyun, ZHANG Jianan, WU Mingyuan
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of
Environment-friendly Polymer Materials, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract Fluorine groups were integrated into polyurethane main chains using monocarboxyl fluorocarbon chain as fluorinated modifier. Fluorinated waterborne polyurethane (WPU) containing ionic in soft segment (FSPU) was obtained *via* molecular designing process. The properties such as synthetic method, water assistance, thermal stability and crystallinity of conventional WPU, fluorinated WPU containing ionic in hard segment (FHPU) and FSPU were compared. Among of them, FSPU shows the best performance. The structure of fluorinated WPU was determined and the influence of fluorine groups on hydrogen bond between soft and hard segments was characterized by IR spectra. The water contact angle was increased from 73° to 107° with the increase of fluorine groups. Water absorption was reduced by 66% and water resistance of polyurethane was increased. The thermogravimetric analysis results indicated that the max mass loss temperature of polyurethane glue film was increased by 30 °C therefore the thermal stability was improved. Wide X-ray diffraction and scanning electron microscope results showed that multiphase structure existed in the fluorinated polyurethane, the crystallinity of fluorinated polyurethane glue film was increased and the crystalline form was slightly changed.

Keywords waterborne polyurethane, organic fluorine, water resistance, heat stability