

# 聚硅氧烷改性聚氨酯的合成及乳液粒径的研究

朱春风<sup>1</sup>,姚 明<sup>2</sup>,孙小英<sup>1</sup>

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院,浙江 杭州 310023;

2. 浙江大学 材料与化工学院 化学工程国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

**摘 要:**以聚醚二元醇(PEG)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、端羟基硅油(GY-23)为主要原料经共聚反应,合成了羟基硅油改性嵌段阳离子聚氨酯乳液(GRK),经 FTIR、<sup>1</sup>HNMR 对产物进行表征,确认 GRK 分子结构中含聚二甲基硅氧烷甲苯氨基甲酸酯( $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NHCOO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n-$ )结构单元(I);用激光粒度分布仪测乳液粒径,得出当  $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$  为 1.2~1.3:1,叔胺二元醇(ZC-10)用量质量比为 5.87%~6.23%时,乳液中位粒径 0.72~0.099  $\mu\text{m}$  的 GRK 棕色乳液,储存期限大于等于 1 年。

**关键词:**聚硅氧烷;阳离子聚氨酯;合成;乳液稳定性

**中图分类号:** TQ316.334

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-8798(2005)03-0187-04

## Study on synthesis and particle size of polysiloxane modified polyurethane latex

ZHU Chun-Feng<sup>1</sup>, YAO Ming<sup>2</sup>, SUN Xiao-Ying<sup>1</sup>

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science Technology, Hangzhou 310023, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Polysiloxane modified cationic water-bone polyurethane (GRK) latex was prepared by co-polymerization from polyethylene glycol ( $M_n=1\ 000$ ), 2,4-tolylene diisocyanate (TDI) and hydroxyl terminated organ-silicone. Molecular structure of the products were characterized by FT-IR and <sup>1</sup>HNMR. It has been found that the polymer has a molecular structure unit (I)  $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{COO}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n-$ . As N-methyldiethanolamine weight 5.88%~6.23%, the average particle size of the stable latex was 0.724~0.099  $\mu\text{m}$  analyzed with coulter LS-230 laser particles distribution instrument. The latex storage stability is more than one year.

**Key words:** polysiloxane; cationic polyurethane; synthesis; letex stability

聚氨酯具有良好的弹性、耐磨性、耐热性、耐腐蚀性及透气性等优点,且无热黏冷脆、塑性感强的缺

陷,已在涂料、黏合剂、橡胶弹性体等领域得到了广泛的应用。随着研究的深入,耐候性、自洁性好、清

收稿日期: 2005-04-01

基金项目: 浙江省科技厅科技计划项目资助(2002C31006);浙江省赞成科技有限公司基金资助(2003)

作者简介: 朱春风(1966—),女,浙江义乌人,硕士,教授,主要从事化工专业的教学与科研。

洗容易的环保型涂料越来越受到人们的重视。有机硅因其特殊的结构和较高的硅氧键键能,具有优越的疏水性、透气性、耐候性、耐腐蚀性,且无毒等优点。用于聚氨酯改性,可赋予其许多卓越性能:如低表面能、更佳的耐水性、耐溶剂性和滑爽性等<sup>[1~5]</sup>。因此,对聚氨酯进行聚硅氧烷改性成为近年来的研究热点。笔者结合 Nicolet 470 FTIR、AVANCE DM×500 <sup>1</sup>HNMR、Coulter LS-230 激光粒径分析仪测试,重点研究了羟基硅油改性阳离子型聚氨酯的合成及乳液粒径大小与分布。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

甲苯二异氰酸酯(TDI)(上海凌峰化学有限公司)、数均分子量 2000 聚醚二元醇(PEG)(杭州电化厂)、叔胺二元醇(ZC-10)(杭州化工原料有限公司)、羟基硅油(GY-23)(杭州永明树脂厂)为工业品。

### 1.2 羟基硅油改性阳离子型聚氨酯乳液(GRK)的合成

称取 0.072 mol 的 PEG,少量催化剂加入带有回流冷凝管、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,搅拌、通氮气保护,用恒压滴液漏斗滴加为 0.23 mol 的 TDI,滴加完毕升温至 80℃,保温反应 3 h 后,滴加为 0.04~0.08 mol 的乙二醇,80℃保温反应 2~4 h,滴加 0.02~0.06 mol 的 GY-23,80℃保温反应 2~4 h,降温至 60℃,根据反应体系黏度,加一定量的丙酮降低黏度,加入 0.03~0.045 mol 的 ZC-10,加完后 60℃保温 3 h,加 0.03~0.045 mol 乙酸季铵化反应 0.5 h,加蒸馏水,搅拌 1 h,制得固含量约为 20%的 GRK 棕色乳液,中位粒径为 0.724 μm,产品储存稳定性大于等于 1 年。

### 1.3 阳离子聚氨酯乳液(RK-915)的合成

按文献[6]的方法合成。

### 1.4 产品结构与性能的表征

1.4.1 FTIR 及<sup>1</sup>HNMR 表征 取 20 g 乳液,用 NaCl 破乳,过滤,滤渣用蒸馏水洗涤 3 次(清除水溶性小分子化合物,如 NaCl、有机酸等),再用无水酒精洗涤 3 次(除去游离羟基硅油),60℃烘干,成膜。用氯仿溶解膜,配制成  $w(\text{固体物}) \leq 1\%$  的溶液,用

Nicolet 470 傅立叶红外光谱仪(FTIR)进行红外分析,并以 CDCl<sub>3</sub> 为溶剂、TMS 为内标,用 AVANCE DM×500 核磁共振仪(NMR)进行氢谱分析。

1.4.2 乳液粒径大小及其分布的测试 将一滴乳液直接滴入 Coulter LS-230 激光粒径分析仪,工作站输出粒径分布图用相关数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 和<sup>1</sup>HNMR 光谱及其波谱特征

用 FTIR 和<sup>1</sup>HNMR 表征聚合物 RK-915、GRK、GY-23 的结构,结果见图 1 和表 1。由图 1 可见,聚合物 RK-915 和 GRK 的 FTIR 谱图在 3 301.39 cm<sup>-1</sup> (RK-915)、3 303.4 cm<sup>-1</sup> (GRK) 及 2 870~2 970 cm<sup>-1</sup> 处有很强的季铵盐多重吸收峰;在 2 962.56 cm<sup>-1</sup> 有一个相对较弱的吸收峰,是—NHCO—的—NH—吸收峰;1 600 cm<sup>-1</sup> 和 1 533 cm<sup>-1</sup> 是苯环结构的特征吸收峰;1 374 cm<sup>-1</sup> 是仲胺(—NH—)特征吸收峰;768 cm<sup>-1</sup> 是苯环的邻位取代基吸收峰;1 728 cm<sup>-1</sup> (RK-915) 和 1 227 cm<sup>-1</sup> (GRK) 是酯基的吸收峰,证明聚合物 RK-915 和 GRK 分子链中均存在邻苯氨基甲酸酯;1 452 cm<sup>-1</sup>、1 413 cm<sup>-1</sup> 是 Ar—CH<sub>3</sub> 的—CH<sub>3</sub> 吸收峰。此外,聚合物 RK-915 和 GRK 谱图中有 1 104 cm<sup>-1</sup> 处 C—O—C 的醚键特征吸收峰,说明聚合物 RK-915 和 GRK 为聚醚聚氨酯;而聚合物 GRK 和 GY-23 谱图中有 1 095 cm<sup>-1</sup> (GRK) 和 1 089 cm<sup>-1</sup> (GY-23) 强而宽的 Si—O 伸展振动吸收峰,1 260 cm<sup>-1</sup> (GRK、GY-23) 处有尖而强的 Si—CH<sub>3</sub> 的 CH<sub>3</sub> 对称变形振动吸收峰,803 cm<sup>-1</sup> 有较强的 Si—O—C 伸展振动吸收峰<sup>[7]</sup>。

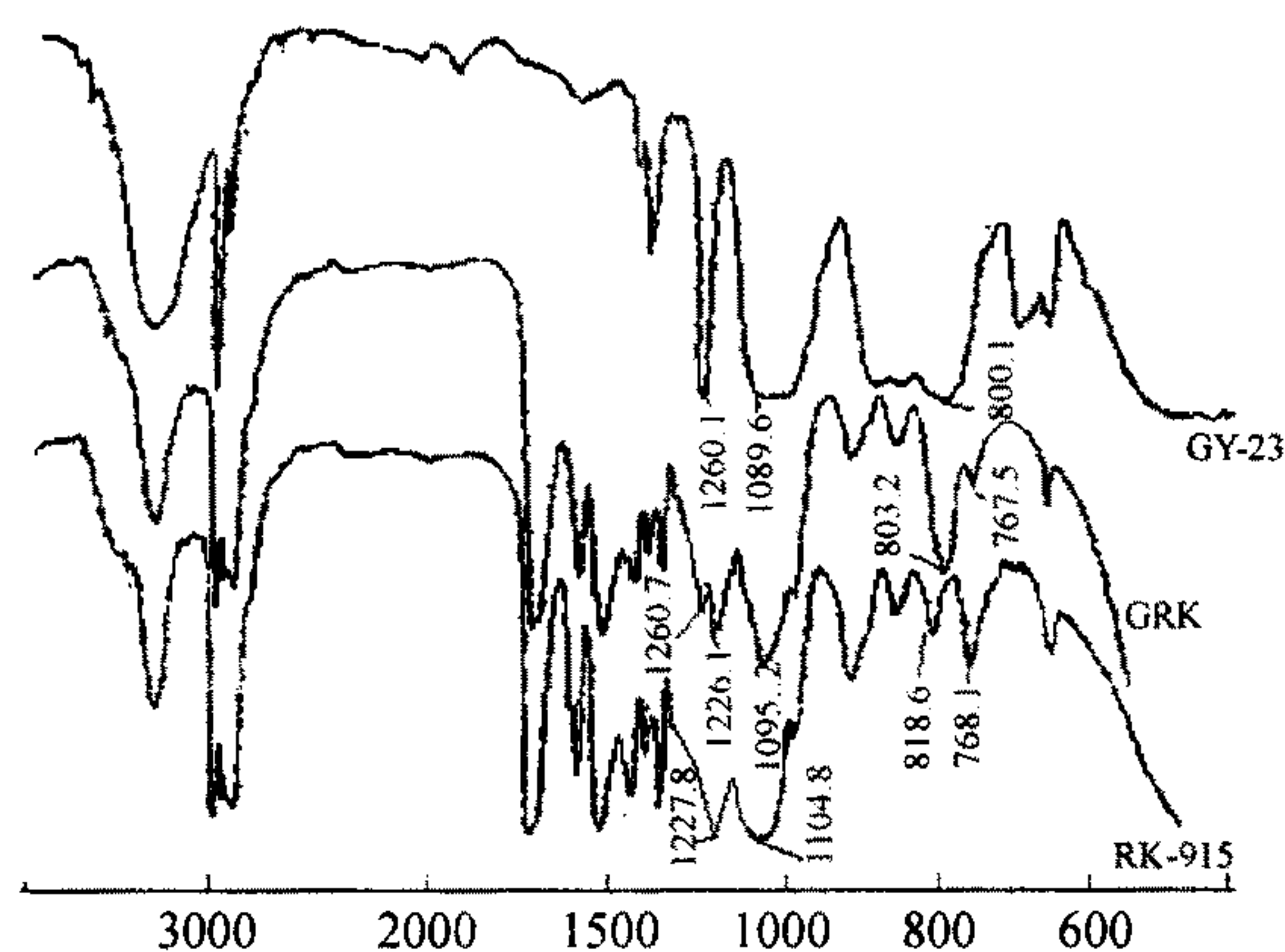


图 1 RK-915、GRK 和 GY-33 的 FTIR 光谱图

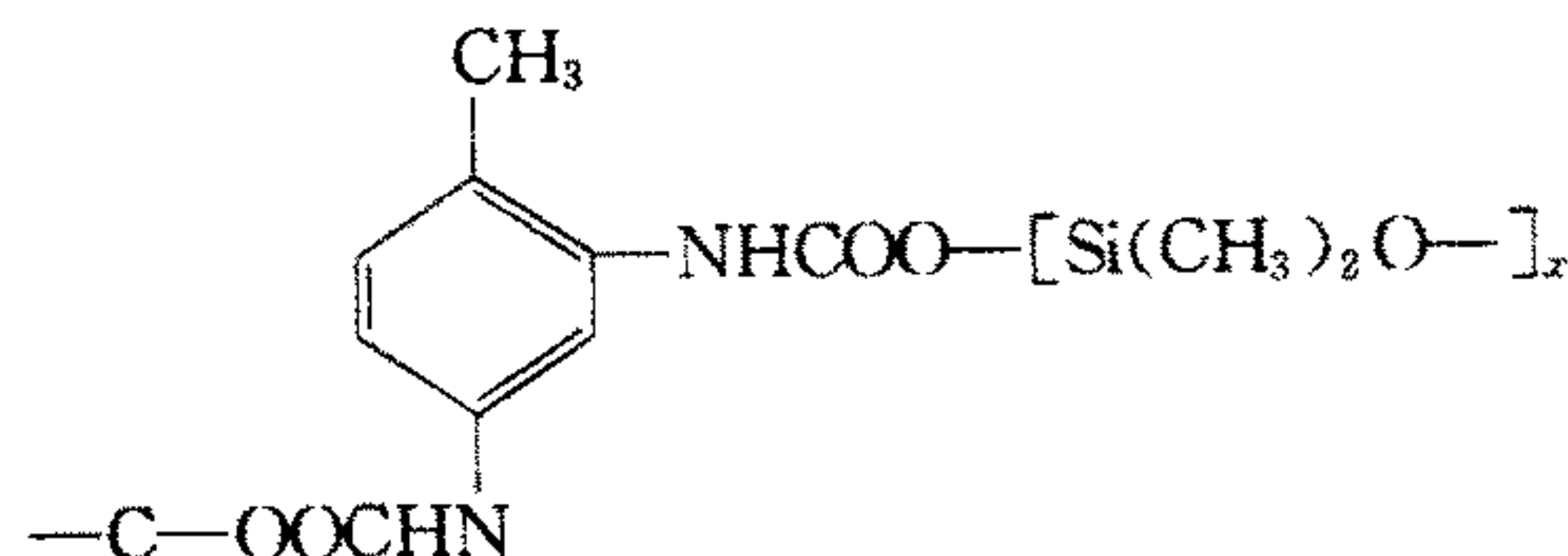


表 1 RK-915 和 GRK 的<sup>1</sup>H NMR 的数据

聚合物	<sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , TMS 为内标)δ <sub>H</sub>
RK-915	7.5~7.0(H,—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —)
	3.5(2H,—O—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —)
	2.7~2.8(H,—NHCO—)
	2.0~2.5(3H,—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )—)
	1.1~1.3(2H,—O—(CH <sub>2</sub> )—)
GRK	7.5~7.0(H,—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —)
	3.5(2H,—O—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —)
	2.7~2.8(H,—NHCO—)
	2.0~2.5(3H,—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )—)
	1.1~1.3(2H,—O—(CH <sub>2</sub> )—)
	0.07~0.09(6H,—COOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —O—)

由表 1 可知,RK-915、GRK 均有 δ<sub>H</sub> 为 1.130 53 的强吸收峰,是离氧(—O—)较远的一CH<sub>2</sub>—的氢原子吸收峰,说明聚合物分子链中有较多的亚甲基,δ<sub>H</sub> 为 2.0~2.5 的吸收峰是苯环上的取代基甲基上的氢原子吸收峰,δ<sub>H</sub> 为 2.65~2.85 之间的吸收峰是—NH—的氢原子吸收峰,峰面积小,表明—NH—的数量较少,δ<sub>H</sub> 为 3.5 左右的峰是离氧原子较近的一CH<sub>2</sub>—氢原子吸收峰,δ<sub>H</sub> 为 7.0~7.5 之间的吸收峰是苯环上氢原子吸收峰,GRK δ<sub>H</sub> 为 0.071 77 处有一个尖而强的吸收峰,是—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—O—的 2 个甲基的氢原子吸收峰,而聚合物 RK-915 没有此峰,说明聚合物 GRK 中有—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—O—嵌段结构。由图 1、表 1 证实,有机

硅改性聚氨酯分子链中有下列结构单元(I):



一般认为—NHCOOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—易水解,不稳定,但大生产的 GRK 乳液存放 2 年后,仍不影响使用,烘干成膜,裁取一定大小,称重后在水中浸泡一个月,膜仍保持完整,而 RK-915 的胶膜在水中浸泡 24 h 就开始碎裂。这是因为聚硅氧烷嵌段是疏水基,乳液状态时,GRK 分子链呈无规线团,亲水基极性链段朝向水相,疏水基链段被包覆在核内,远离水相,烘干成膜后,分子链取向重新排列,亲水基极性链段朝内,与胶原纤维极性基结合,疏水基链段朝表面,起到了防水的作用<sup>[8,9]</sup>。

## 2.2 n(—NCO) : n(—OH) 比值对 GRK 乳液稳定性的影响

PEG、乙二醇、GY-23、ZC-10 与乙二酸用量固定,改变 TDI 的用量,观察合成过程及乳液状况,结果见表 2。从表 2 可知,加羟基硅油后,对 n(—NCO) : n(—OH) 的比值要求更严格。羟基硅油相对分子质量大,n(OCN) : n(OH) 比值小于 1 或大于 1.5 时,合成反应过程都易产生凝胶,而比值在 1.2~1.3 之间,乳液稳定,外观颜色介于棕色与浅棕色之间。

表 2 n(NCO) : n(OH) 比值对 GRK 乳液稳定性的影响

		n(NCO) : n(OH)						
		0.9 : 1	1.0 : 1	1.1 : 1	1.2 : 1	1.3 : 1	1.4 : 1	1.5 : 1
稳定性	凝胶	较稳定	较稳定	稳定	稳定	较稳定	不稳定	凝胶
乳液外观		棕色膏状	棕色浆糊状	棕色乳液	浅棕色乳液	浅黄色乳液	浅黄色乳液	

## 2.3 有机硅改性对聚氨酯乳液粒径大小及其分布的影响

未经改性的阳离子聚氨酯乳液 RK-915、有机硅改性聚氨酯 GRK(a)、GRK(b) 乳液的粒径分布如图 2 所示。图 2 中,GRK(b) 与 RK-915 的亲水基(叔胺)用量相同,质量比为 5.87%。由图 2 可知,亲水基用量相同时,RK-915 粒子细,且分布窄,中位粒径(粒子体积占 50% 的分布点的粒径)为 0.12 μm,所以乳液有蓝光;经有机硅改性的聚氨酯乳液粒子相对较粗,分布较宽,中位粒径为 0.72 μm,乳液储存稳定性下降。这是因为 RK-915 分子含有较多的强极性季铵盐亲水基团,不但因电荷的排斥作

用,更易自乳化,而且易被水分子包围,粒径小分布也较窄;而 GRK(b) 分子结构中含有硅氧键(—Si—O—),分子排列松散,而且其分子结构中含有有机硅嵌段疏水基,极性不强,自乳化性能低;但是,当亲水基用量为聚合物质量的 6.23% 时,树脂亲水性明显增加,水溶性明显提高,制得 GRK(a) 乳液,粒子细、分布窄,中位粒径为 0.099 μm,储存稳定性大于等于 1.5 年。

## 3 结 论

用羟基硅油、TDI、聚醚二元醇、乙二醇、叔胺二元醇共聚,再经季胺化、乳化,当 n(—NCO)/n(—OH)

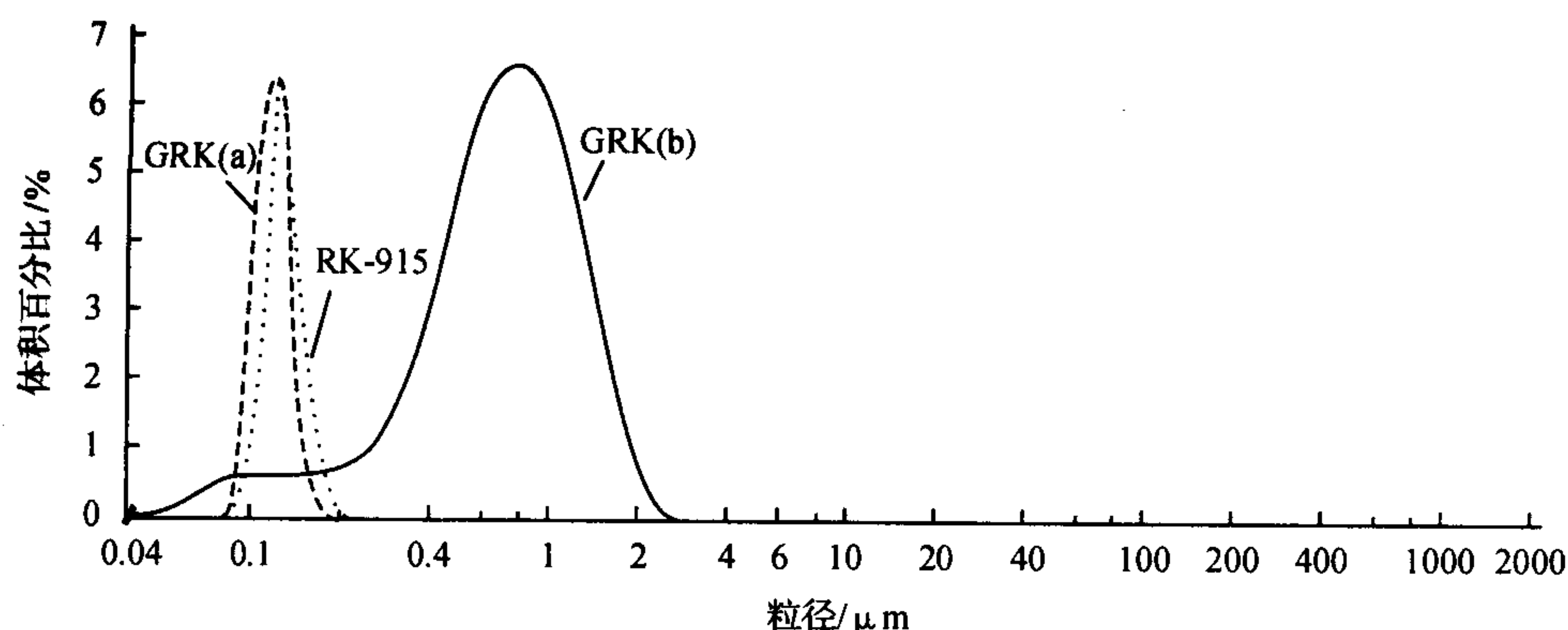


图 2 GRK(a)、GRK(b) 和 RK-915 乳液的粒径分布图

18%为 1.2~1.3:1,叔胺二元醇质量比为聚合物的5.87%~6.23%时,可制得中位粒径为 0.72~0.099  $\mu\text{m}$  的有机硅改性阳离子聚氨酯棕色乳液,储存稳定期大于等于 1 年。

#### 参考文献:

- [1] 李 莉,程先德,徐克勤.有机硅对聚氨酯性能的影响[J].皮革化工,1997,(2):11-13.
- [2] Nagorski S H, Dahmen K. Preparation of aqueous dispersion of polyurethane-siloxane ionomers for coatings [P]. DE 3730780, 1989-05-23.
- [3] Schmalstieg L, Hassel T, Pisarcic K, *et al.* Siloxane-modified polyurethane and their manufacture and use for lacquering leather[P]. DE 19645662, 1998-05-07.
- [4] 朱春风.阳离子型聚氨酯皮革涂饰剂文献综述[J].中国皮革,1997,26(10):32-34.
- [5] 朱春风.阳离子型聚氨酯皮革涂饰剂的应用研究[J].中国皮革,1998,27(6):19-21.
- [6] 朱春风. RK-915 水乳型阳离子型聚氨酯皮革底涂剂的合成研究[J].西北轻工业学院学报,1998,16(1):51-59.
- [7] 周宁琳.有机硅聚合物导论[M].北京:科学出版社,2000.
- [8] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2000.
- [9] Gaal Jr, Robert J, Heitland, *et al.* Water-reducible polyester resins and urethane coatings produced therefrom[P]. US 6172159, 2001-06-13.

## 花岗石着色工艺

花岗石是一种天然硬质材料。花岗石装饰材料,尤其是天然的有色材料,因储量少、色差大、品类单调、抗酸性差、价格昂贵等问题难以广泛采用。由浙江科技学院生物与化学工程学院周孝瑞高级工程师等开发的“花岗石着色工艺”,在着色剂的选用及着色—校色工艺上均有不同以前文献报道的创新特色。可选用多种不同来源的白或灰白色花岗石制成更富于装饰性的红色花岗石板材,且色牢度极高,色差小,无褪色之虑。经该工艺处理的石材本质和损伤甚微,强度及镜面光泽度都达到或超过建材行业标准 JC205-92 所规定的指标。该工艺流程及设备简单,生产成本低,加工过程无污染、无三废,车间生产操作环境良好,极具实用价值。