

可生物降解水性聚氨酯乳液的合成

项尚林, 刘春梅, 陈贤益

(南京工业大学, 南京 210009)

摘要: 采用自合成的端羟基聚乳酸(PLA_{OH})、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)等原料合成了阴离子型可生物降解的水性聚氨酯乳液, 讨论了羧基含量(-COOH%)对乳液性能的影响。结果表明: 随着-COOH%增加, 乳液平均粒径变小, 乳液稳定性增加, 乳液的粘度也明显增加。

关键词: 可生物降解; 水性聚氨酯; 乳液; 性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2007)06-0004-03

Preparation of Biodegradable Aqueous Polyurethane Emulsion

XIANG Shang-lin, LIU Chun-mei, CHEN Xian-yi

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A kind of biodegradable aqueous polyurethane emulsion was synthesized by self-synthesizing PLA_{OH}, TDI, DMPA, and some other materials. The effects of the content of -COOH(-COOH%) on the performance of APU emulsion were studied. The results showed that while -COOH% increased, the average particle size of the emulsion decreased, the stability of the emulsion increased, and the viscosity of the emulsion also increased.

Key words: biodegradable; aqueous polyurethane; emulsion; performance

尽管水性聚氨酯乳液以水为基本介质, 具有不燃、气味小、无污染环境、节能、操作方便等优点, 已受到人们的普遍重视^[1-5]。然而水性聚氨酯作为涂料、胶粘剂、油墨等领域的生产或使用过程中, 由于其不可降解性, 在水中大量蓄积, 破坏生态环境, 危害人体健康。现在防止水活性聚合物大量使用所造成的“隐性水体污染”已成为新的环保话题。因此广大科技工作者正在致力于开发高性能可生物降解材料, 使这些废弃物在自然界中借助酶菌的作用而分解, 终变为二氧化碳和水; 但大都集中在塑料、弹性体等少数几个方面^[6-8], 水性可生物降解材料尚未见报导。聚乳酸本身具有无毒、无菌、良好的相容性、生物可降解性及组织可吸收性, 但是聚乳酸本身亦存在水溶性差、性脆等缺点^[9]。用端羟基聚乳酸(PLA_{OH})对水性聚氨酯乳液进行改性, 使聚氨酯主链结构中含有具有可生物降解性能的聚乳酸链段, 从而可制得具有可生物降解性能的聚氨酯乳液。本文首先通过熔融法合成了 PLA_{OH}, 并以此作为聚酯多元醇原料以及用丙酮法合成了可生物降解水性聚氨酯乳液, 并对乳液的性能进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

乳酸(LA), 分析纯, 永华精细化学品有限公司; 乙二醇, 分

析纯, 永华精细化学品有限公司; 二羟甲基丙酸(DMPA), 工业级, 泰兴市化学二厂; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 工业级, 进口; 三乙胺(TEA), 分析纯, 上海亭新化工试剂厂; 丙酮, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 聚合工艺

1.2.1 端羟基聚乳酸(PLA_{OH})的合成

将 LA, 乙二醇, 催化剂, 稳定剂加入装有搅拌器、回流冷凝管及带有 N₂ 进出口的四口烧瓶, 升温, 控制釜顶温度控制在 105℃ 左右, 同时用氨气保护, 酯化反应 5~7h; 酯化完后, 不再升温, 开始降温, 待油温降至 150℃, 开始抽真空, 同时加热油浴使其慢慢升温至 220℃, 保温 8h 之后冷却放料, 测定其酸值和羟值, 计算其数均分子量。

1.2.2 可生物降解水性聚氨酯乳液(APU)的合成工艺

将计量的 PLA_{OH}、TDI 加入三口瓶中, 开动搅拌器, 加热至 60℃。当预聚物溶解为均相时加入催化剂, 反应 2h 制备预聚体, 在反应过程中如果粘度过大, 加入丙酮降低粘度。然后向预聚体中加入亲水性扩链剂 DMPA, 反应 2h 加入 TEA 进行中和, 10min 后在激烈的搅拌下, 加入去离子水使之成为稳定的水分散乳液, 抽真空脱除丙酮, 冷却得到可生物降解 APU 乳液。

收稿日期: 2007-03-07

作者简介: 项尚林(1972-), 男, 南京工业大学讲师, 主要研究方向为新型高分子材料的合成与改性。

1.3 性能测定

1.3.1 红外光谱分析

用 Nexus 670 富士交换红外/拉曼光谱仪,美国 Nicolet 公司,在 $12500 \sim 50 \text{cm}^{-1}$ 范围内扫描,分别测定改性 PLA0H、APU 红外光谱。

1.3.2 PLA0H 酸值的测定

称取 2 份 PLA0H 各 1g 加入广口瓶,分别用 10mL 的三氯甲烷溶解,溶解后滴加几滴 1% 的酚酞溶液,然后用 0.1mol/L 的 KOH 无水乙醇溶液进行滴定,当溶液由无色变为浅红色,且在 15s 内不褪色,滴定达到终点。同时做空白实验。酸值计算公式为^[1]:

$$A_v = \frac{56.1c(V_s - V_0)}{m}$$

式中: A_v 为样品的酸值 (mgKOH/g), V_s 、 V_0 分别为滴定样品和空白滴定所消耗的碱液体积 (mL), c 为标准 KOH 溶液的浓度 (mol/L), m 为称取样品的质量 (g), 56.1 为 KOH 的摩尔质量 (g/mol)。

1.3.3 PLA0H 羟值的测定

称取 2 份 PLA0H 各 2g 加入广口瓶,分别用 10mL N,N-二甲基甲酰胺溶解,用塞子塞住锥形瓶口,放入 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 10min 使之完全溶解,然后加入 4mL N-甲基咪唑和 4mL 体积比为 3/7 的乙酸酐/DMF 溶液,用塞子塞住锥形瓶口放入 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 20min 使之完全反应,取出锥形瓶冷却至室温加入 10mL 水,5~6min 后加入数滴 0.1mol/L 的百里酚蓝指示剂,用 0.5mol/L 的 KOH 乙醇溶液滴定,当溶液由黄色变为蓝绿色,且在 15s 内不褪色,滴定达到终点。同时做空白实验。羟值计算公式为^[1]:

$$Q_v = \frac{56.1c(V_0 - V_s)}{m}$$

式中: Q_v 为样品的羟值 (mgKOH/g), V_s 、 V_0 分别为滴定样品和空白滴定所消耗的碱液体积 (mL), c 为标准 KOH 溶液的浓度 (mol/L), m 为称取样品的质量 (g), 56.1 为 KOH 的摩尔质量 (g/mol)。

1.3.4 APU 乳液的粒径分析

用 MS2000 激光粒度分析仪(英国马尔文公司,粒度范围 $0.02 \sim 2500 \mu\text{m}$)测定 APU 乳液的平均粒径。

1.3.5 乳液粘度的测定

按国标 GB/T2794-1995,使用旋转粘度计法测定 APU 乳液的粘度。

将一定量的试样倒入旋转粘度计附带的容器内,水浴恒温 $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 条件下将转子垂直浸入试样中心部位,并使液面达到转子液位标线。开动旋转粘度计,读取旋转时指针在圆盘上不变时的读数,每个试样测定 3 次,取 3 次读数的平均值。粘度的单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 或 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

1.3.6 乳液稳定性的测定

通过离心机加速沉降实验模拟贮存稳定性。把样品对称

放于离心机中,以 3000r/min 的转速离心沉降 15min。若无沉淀,则可认为有 6 个月的贮存稳定期。

2 结果与讨论

2.1 PLA0H 及 APU 的结构分析

PLA0H 的结构通过红外光谱分析,见图 1,在 1736cm^{-1} 处

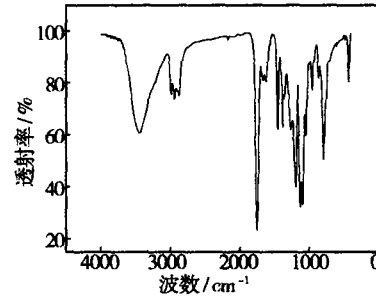


图 1 PLA0H 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of PLA0H

有强 $\text{C}=\text{O}$ 基团游离的吸收峰,在 1081cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,表明酯基的存在;在 3528cm^{-1} 处有 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,说明羟基的存在;在 1579cm^{-1} 、 1454cm^{-1} 处有一 CH_3 的弯曲峰,在 2954cm^{-1} 出现 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰。

APU 的结构通过红外光谱分析,见图 2,在 1736cm^{-1} 处有

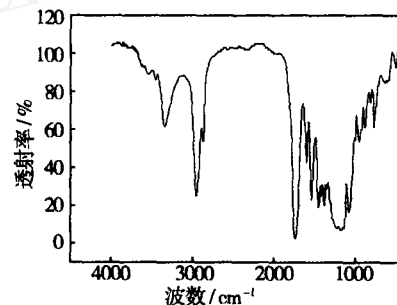


图 2 APU 的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of APU

强 $\text{C}=\text{O}$ 基团游离的吸收峰,在 1081cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,表明酯基的存在;在 3339cm^{-1} 处有一 NH 的伸缩振动峰,说明生成了大量氨基酯键;在 1379cm^{-1} 、 1454cm^{-1} 处有一 CH_3 的弯曲峰,在 2942 出现 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰。波数 2270cm^{-1} 处没有吸收峰,说明反应结束后体系中无残余的 $-\text{NCO}$ 基团。

2.2 APU 乳液的性能

通过改变亲水成分的含量即 $-\text{COOH}$ 含量,考察了其对于可生物降解 APU 乳液性能的影响,其中粒径分布见图 3。从图中可以看出,APU 乳液粒径的大小亲水成分的含量有关。乳化时相同的剪切作用力作用下,树脂的亲水性成分越多,则乳液的粒径越细,甚至完全溶于水,形成胶体溶液^[1]。

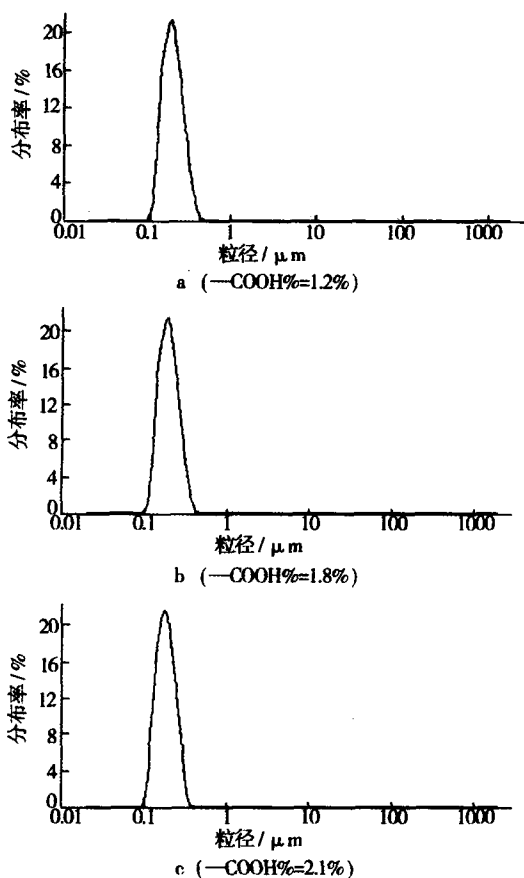


图3 APU 乳液的粒径分布

Fig. 3 The particle size distribution of the APU

可生物降解 APU 乳液具体性能见表 1。由表 1 可见,随

表 1 —COOH 含量对 APU 乳液性能的影响

Tab.1 Effects of the content of —COOH on the performance of APU emulsion

| —COOH 含量/% | 乳液平均粒径 / μm | 乳液粘度 / mPa·s | 乳液稳定性 | 乳液外观 |
|------------|-------------|--------------|-------|-----------|
| 1.2 | 1.794 | 14 | 分层 | 白色 |
| 1.8 | 0.395 | 39 | 不分层 | 乳白色, 微泛蓝光 |
| 2.1 | 0.260 | 210 | 不分层 | 乳白色, 蓝光明显 |

着—COOH 含量增加,乳液的外观由不稳定的白色乳液过渡到蓝光白色乳液。乳液外观的变化,反映了乳液粒径的变化。研究表明,当乳液的平均粒径大于 100nm 时,乳液呈乳白色;当粒径在 100nm 之下,乳液呈半透明蓝光乳液^[1]。即—COOH 含量越大,乳液平均粒径越小。这是因为—COOH 含量越大,PU 分子中亲水性离子—COO—的含量越大,PU 分子亲水性越强^[9]。粒径大小还影响乳液的稳定性。从表 1 看出,随着—COOH 含量增加,乳液稳定性增加。同时从表 1 还可以看出随着—COOH 含量的增加,乳液的粘度明显增加,说明因为 DM-PA 含量越大,PU 链的亲水性增加,分子链在水中就越舒展,体

系的粘度就越大。

3 结 语

通过熔融法合成了 PLA0H,并以此作为聚酯多元醇原料用丙酮法合成了可生物降解的 APU 乳液。随着—COOH 含量增加,乳液平均粒径变小,乳液稳定性增加,乳液的粘度也明显增加,乳液的外观由不稳定的白色乳液过渡到蓝光白色乳液。

参考文献:

- [1] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
- [2] 修玉英,李雯静,罗强. 水性聚氨酯胶粘剂在复合薄膜制造上的应用[J]. 中国胶粘剂,13(3):55-59.
- [3] 谢筱薇,傅和青,黄洪,等. 水性聚氨酯胶粘剂及其在包装领域的应用[J]. 包装工程,2005,26(2):17-20.
- [4] 宋海香,罗运军,林洪升,等. 氨基硅油微乳液改性水性聚氨酯的合成和性能[J]. 化工进展,2006,25(3):319-323.
- [5] 项尚林,陈瑞珠,李莹,等. 内交联型复合薄膜用水性聚氨酯胶粘剂的研制[J]. 包装工程,2006,27(2):39-42.
- [6] GORNA K, GOGOLEWSKI S. Molecular Stability, Mechanical Properties, Surface Characteristics and Sterility of Biodegradable Polyurethanes Treated with Low-temperature Plasma[J]. Polymer Degradation and Stability,2003,(79):475-485.
- [7] 李彤. 生物降解型聚氨酯材料的研究进展[J]. 热固性树脂,2000,15(2):34-38.
- [8] 张旺玺. 可降解聚乳酸的合成及改性研究进展[J]. 塑料工业,2006,34(7):1-3.
- [9] AJAYA K N, DOUGLAS A W. The Influence of the Ionic Concentration, Concentration of the Polymer, Degree of Neutralization and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersions Prepared by the Acetone Process[J]. Polymer, 2006,(47):1805-1811.