

聚氨酯/聚丙烯酸酯复合乳液的紫外光谱研究

柴淑玲, 杨莉燕, 李晓萌, 谭惠民*

北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081

摘要 以水性聚氨酯(PU)分散液为种子, 采用无皂乳液聚合技术合成出了聚氨酯/聚丙烯酸酯(PUA)复合乳液。紫外光谱研究发现, PU乳液的 $n-\pi^*$ 跃迁紫外吸收峰的 λ_{\max} 随溶液浓度增加明显红移。对于PU分散液, 随着亲水性扩链剂用量增加, 紫外光谱吸光度值变小; 随着NCO/OH摩尔比增大, 吸光度增大。对于PUA复合乳液, 亲水性扩链剂用量取7.5%时, 吸光度值最小; 而第二阶段聚合引发剂种类对紫外光谱影响不大。紫外光谱的吸光度值反映了乳液粒子平均粒径的大小; 随着NCO/OH摩尔比增大, 吸光度增大。对于PUA复合乳液, 亲水性扩链剂用量取7.5%时, 吸光度值最小; 而第二阶段聚合引发剂种类对紫外光谱影响不大。紫外光谱的吸光度值反映了乳液粒子平均粒径的大小。

主题词 紫外光谱; 聚氨酯; 聚丙烯酸酯; 核壳复合乳液; 浓度效应

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)05-0757-04

水性聚氨酯树脂具有突出的附着力, 耐磨性, 耐寒性, 弹性等机械性能, 丙烯酸酯聚合物乳液则有良好的耐候性、耐水性、耐化学性、对颜料有较好的润湿性, 二者结合可制得综合性能优异, 应用广泛的新型复合树脂乳液体系。制备PUA复合乳液的方法大致包括乳液共混法, 乳液共聚法, 核壳乳液聚合法, 其中的核壳结构聚合物乳液是以聚氨酯水分散体为种子, 然后加入丙烯酸酯混合单体进行乳液聚合制得的, 由于核壳结构的特殊性, 此法近年来成为研究的热点^[1, 2]。国内外对种子乳液聚合反应的影响因素, 核壳乳液粒子形态结构, 复合聚合物性能表征进行了大量研究, 但对聚氨酯水分散体及其为种子的PUA复合乳液的紫外光谱方面的研究, 还未见报道。根据Min的光散射理论^[3], 可将聚合物乳液紫外光谱的吸光值与乳胶粒的尺寸关联起来, 而乳胶粒的尺寸及形态对复合乳液及其膜的性能有明显影响。因此, 研究聚合物乳液的紫外光谱很有必要。

本文将水性聚氨酯水分散体及其为种子的PUA复合乳液的紫外光谱与乳胶粒尺寸大小相联系, 不仅对聚合物乳液紫外光谱的解析具有理论和实际意义, 也为乳液粒子平均粒径的研究、测定提供了一种新的思路。

1 实验部分

1.1 原料

脂族二异氰酸酯、聚氧化丙烯二醇(PPG-1000, PPG-2000)、丙烯酸酯(MA, BA, EA)均为工业品, 二异氰酸酯和丙烯酸酯经减压蒸馏、PPG在70℃真空干燥72h使用; 二

月桂酸二丁基锡(T-12)、邻苯二甲酸二丁酯(DOP)、丙酮、丁二醇、三乙胺、过硫酸盐(SPS)、过氧化二苯甲酰(BPO)、亚硫酸氢盐(SDS), 磷酸氢二钠均是分析纯, 其中丙酮和DOP用4A钠型分子筛干燥72h后经蒸馏使用, BPO经多次重结晶提纯, 含羧基的亲水性扩链剂(MDS)是本实验室自制。

1.2 种子聚氨酯水分散液的合成

称定量的PPG和MDS于三口烧瓶中, 升温到60~80℃, 缓慢滴加二异氰酸酯后, 再滴加几滴T-12的DOP溶液, 恒温反应, 直至NCO值接近理论值, 加入丁二醇扩链后, 降温到40~45℃, 用丙酮溶解, 加入三乙胺中和反应1h, 降温到室温加入去离子水, 快速搅拌10min, 静置, 最后减压除丙酮, 得到乳白色微带蓝光的阴离子型种子聚氨酯水分散液。

1.3 PUA复合乳液的制备

将上述的种子聚氨酯水分散液和适量的水置于四口瓶中, 升温到50~80℃左右, 将混合单体和引发剂水溶液于2h左右匀速滴加到反应体系中, 再保温反应2h, 用氨水调节pH值到中性, 得到聚氨酯/聚丙烯酸酯(PUA)复合聚合物乳液。

1.4 紫外光谱测定

把不同的水性聚氨酯分散体和PUA复合乳液, 分别准确稀释到浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用北京普析通用仪器有限公司TU-1901双光束紫外-可见分光光度计测量紫外光谱。

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱 λ_{\max} 峰的归属及浓度效应

PU 种子和 PUA 复合乳液聚合物中含有氨基甲酸酯基和羧基, 分子中同时存在着未共享电子的氧原子, 氮原子和 $C=O$ π 键, 会产生 $\sigma\sigma^*$, $\pi\pi^*$, $n\sigma^*$, $n\pi^*$ 4 种跃迁, 其中 $\sigma\sigma^*$, $\pi\pi^*$ 跃迁都应在 200 nm 以下。图 1 是不同浓度下, 亲水性扩链剂用量为 7.5% 时水性聚氨酯种子乳液的紫外光谱图, 其对应的最大吸光率 λ_{\max} 值与浓度的关系列于表 1。图 1 中, λ 在 200 nm 附近的是 $C=O$ 键的 $n\pi^*$ 跃迁吸收峰^[4, 5], 此峰的吸收强度最大, λ 在 242 nm 附近的是 $C-N$ 键的 $n\sigma^*$ 跃迁吸收峰, 此峰的吸收强度相当弱, 当样品浓度低时, 几乎显示不出来^[6]。由表 1 可看出, 浓度增加 5 倍, λ_{\max} 红移 8 nm, 浓度增加 10 倍, λ_{\max} 红移高达 11 nm, $\Delta\lambda_{\max}$ (最大红移量) 与体系中氢键的形成及氢键数量有关。在聚合物的分子结构中有氨基硬段和聚醚软段。硬段存在着能提供质子的亚氨基—NH, 链上的羧基—COOH 和聚醚的醚氧基—O—则分别是硬段和软段的质子受体, 因此体系中存在氢键。氢键的多少与体系的浓度有关, 当把 PU 的水分散体稀释到 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级时, PU 分子可能以单分子形式和羧基分布在表面的胶束两种形式存在。当 PU 浓度较小时, 单分散分子数多, 胶束少, 分子与分子由于碰撞而形成氢键的机会多。当 PU 浓度较大时, 单分散分子的个数少, 胶束较多, 胶束与胶束由于静电斥力作用而难于接近, 因而体系中氢键反而减少。而对于 $C=O$ 键的 $n\pi^*$ 跃迁, 聚合物的基态较激发态极性更强。由于浓度增加时, 基态形成的氢键减少, 导致基态能量降低少, 激发态能量降低多, 因而产生红位移。

Table 1 Concentration effect of UV absorbance λ_{\max} on $n\pi^*$ transition of $C=O$ bond in the aqueous polyurethane dispersion

Concentration / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	λ_{\max} / nm	absorbance	Change multiples of concentration	$\Delta\lambda_{\max}$ / nm
1×10^{-4}	194.0	1.476		
5×10^{-4}	202.0	2.168	5.0	8.0
10×10^{-4}	205.9	2.519	10.0	11.9

2.2 聚合反应条件对紫外光谱的影响

2.2.1 种子水性聚氨酯分散液

(1) 亲水性扩链剂用量的影响

在其他条件完全相同的情况下, 合成出不同亲水性扩链剂含量的水性聚氨酯种子分散液, 考察其紫外光谱行为, 结果见图 2。随着亲水性扩链剂含量增加, 其吸光度值降低。这可以从聚氨酯的结构得到解释, 聚氨酯在水中的分散靠的是亲水性扩链剂中的极性基团羧基, 其用量的多少实质上反映了聚氨酯结构中的亲水/疏水基团比。随着亲水性扩链剂用量增加, 亲水/疏水基团比增加, PU 水分散液粒子的平均粒径变小。

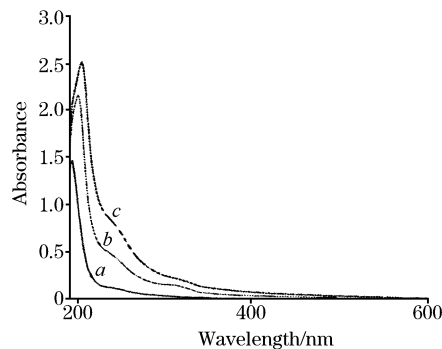


Fig. 1 UV absorption spectra of different concentration of aqueous PU dispersions

a, $0.0001 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b, $0.0005 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; c, $0.0010 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

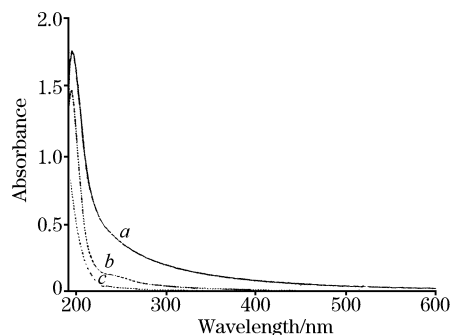


Fig. 2 UV spectra of the different hydrophilic chain-extender amounts of PU dispersions

a, MSD=5.5%; b, MSD=7.5%; c, MSD=9.5%

(2) NCO/OH 摩尔比的影响

在亲水性扩链剂用量为 7.5% 的条件下, 改变 NCO/OH 摩尔比, 得到水性聚氨酯分散液, 其紫外光谱如图 3。随着 NCO/OH 摩尔比增加, 其紫外光谱的吸光度值也增加。这是由于随着 NCO/OH 摩尔比的增加, 硬段链长增加, 硬段链间的氨基甲酸酯基和脲基的氢键密度增加, 不利于水向硬段微区的扩散, 疏水性增大, 分散性变差, 平均粒径变大的缘故。

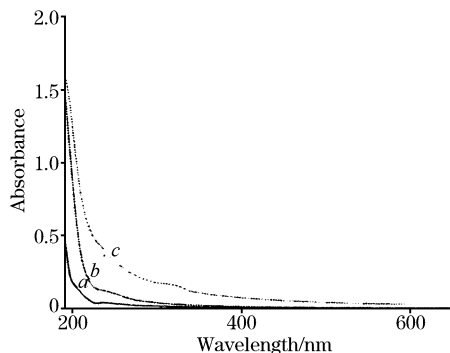


Fig. 3 UV spectra of the different NCO/OH molar ratios of PU dispersions

a, NCO/OH=1.3; b, NCO/OH=1.7; c, NCO/OH=2.0

2.2.2 PUA 复合聚合物乳液

(1) 亲水性扩链剂用量的影响

选择不同亲水性扩链剂用量的水性聚氨酯乳液分别为种子, 在其他条件完全相同的情况下, 加入丙烯酸酯混合单体, 进行无皂乳液聚合制备出 PUA 复合乳液, 其紫外光谱图见图 4。可以看出, 当亲水性扩链剂用量为 7.5% 时, PUA 复合乳液的吸光度最低, 这是由于当扩链剂用量为 7.5% 时, 所得到的是具有核壳结构的 PUA 乳液粒子最小, 当以扩链剂用量较大或较小的水性聚氨酯为种子所得 PUA 复合乳液的粒径都较大。至于粒径大小则是由于亲水性基团羧基的表面活性和体系粘度共同作用的结果。随着亲水基团羧基含量增加, 亲水/亲油值增加, 乳胶粒数多, 平均粒径变小; 但同时体系粘度也随着羧基含量的增加而增加, 在第二阶段的乳液聚合过程中, 单体扩散进入胶束内速度减慢, 由于体系粘稠, 粒子与粒子容易聚集成大粒子反而使复合乳液平均粒径增大。当扩链剂为 5.5% 时, 乳液粒径大是由于羧基含量少的原因。当扩链剂为 9.5% 时乳液粒子的平均粒径也大, 则是由于体系中粘度占优势的结果。当扩链剂为 7.5% 时, 羧基含量较多, 体系粘度又不是很大, 因此 PUA 复合乳液平均粒径较小。

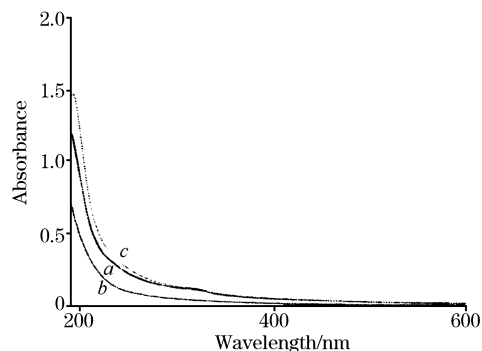


Fig. 4 UV spectra of the different hydrophilic chain-extender amounts of PUA emulsions
a, MDS=5.5%; b, MDS=7.5%; c, MDS=9.5%

(2) 引发剂种类的影响

选扩链剂为 7.5% 的水性聚氨酯为种子, 分别用水溶性

引发剂 (SPS)、油性引发剂 (BPO)、氧化-还原引发剂 (SPS-SDS), 在其他条件完全相同的情况下, 引发丙烯酸酯混合单体进行无皂乳液聚合反应制备出 PUA 复合乳液, 其紫外光谱如图 5 所示。结果是 3 条曲线基本上重合在一起, 说明引发剂种类对 PUA 乳液的紫外光谱影响不大。这是由于无论是水溶性引发剂、油性引发剂、还是氧化-还原引发剂, 在引发聚合的过程中只是引发场所、反应温度不同, 体系中并无新胶束形成, 因此它们的粒径大小基本是一致的。

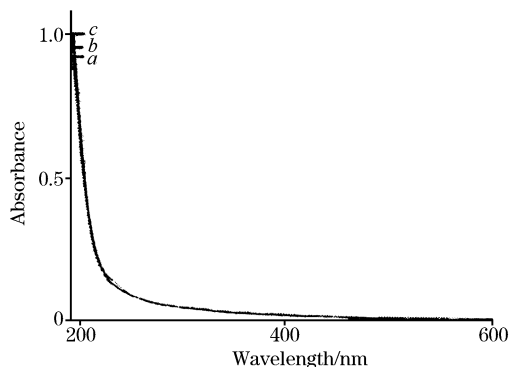


Fig. 5 UV spectra of PUA composite emulsions using different kinds of initiator
a, SPS; b, BPO; c, SPS-SDS

3 结束语

无论是水性聚氨酯水分散液, 还是以其为种子制备的 PUA 复合乳液, 乳液的平均粒径大, 其紫外光谱的吸光度值高; 平均粒径小, 吸光度值低; 且乳液的平均粒径相差大, 其吸光度值相差大; 反之, 其吸光度值变化不大。换句话说, 乳液的紫外光谱的吸光度值大小反映了乳液粒径变化的大小。复合乳液紫外光谱最大吸收波长与粒子平均粒径的上述变化规律已被 Zetaplus 粒度测定仪测得的结果所证实。因此, 可以采用紫外光谱法, 选择最大波长的吸光度值定性甚至定量研究乳液粒子平均粒径的大小变化。

参 考 文 献

- [1] Hirose M, Kadowaki F. Progress in Organic Coat, 1997, 31: 157.
- [2] Hirose M, Zhou J H, Nagi K. Progress in Organic Coat, 2000, 38: 27.
- [3] Min G. Ann. Physik, 1908, 25: 377.
- [4] Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Third ed, 2000.
- [5] QIAN Zhen, WANG Jin-di, LIN Yi-qing(钱 蓁, 王金娣, 林毅清). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 807.
- [6] HUANG Jun-li, BAO Zhi-yu(黄君礼, 鲍治宇). Ultraviolet Absorption Spectral Method and Its Application(紫外吸收光谱法及其应用), Beijing: Publishing Company of Science and Technology of China(北京: 中国科学技术出版社), 1992. 12.

Studies on the Ultraviolet Spectra of PU/PA Composite Emulsions

CHAI Shu-ling, YANG Li-yan, LI Xiao-meng, TAN Hui-min*

Material Science and Engineering Institute, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract PUA composite particles were prepared by seeded surfactant-free emulsion polymerization, the polyurethane (PU) aqueous dispersions were used as seed particles. The studies on the UV spectra of PUA composite emulsions were carried out, the results showed that the maximum absorbance of $n\pi^*$ transition evidently shifted to red wavelength with increasing the concentration of the aqueous PU seed dispersions; the UV absorbance of PU dispersions decreased with increasing the amounts of the hydrophilic chain-extender and increased with increasing the NCO/OH molar ratios; when the hydrophilic chain-extender was 7.5%, the UV absorbance of PUA composite emulsion reached the lowest, the type of initiators showed less influence on the absorbance of UV spectra of PUA composite emulsions. Moreover, the UV spectra of PU dispersions and the diameters of PUA composite emulsion particles were nearly correlative.

Keywords UV spectra; Polyurethane; Polyacrylate; Core-shell structure; Concentration effect

(Received Nov. 26, 2003; accepted Mar. 16, 2004)