

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.03.007

氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂的制备及性能

吴 燕, 房希婷, 杨昉明

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,分别与长、短链醇进行加成反应制备氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂(CM),考察分子膜在气液界面的铺展性能、蒸发比阻、抑制率、表面电流以及 AFM 图像. 研究表明:CM(7:3)、CM(6:4)和 CM(4:6)水分蒸发抑制剂具有较好的铺展性能,其中 CM(7:3)分子膜的蒸发比阻最大,在温度高于 30 °C 时依然保持良好的抑制水分蒸发效果. 分子膜的表面电流以及 AFM 图像表明 CM(7:3)能在气液界面形成致密的分子膜,铺展平衡时分子膜的表面结构稳定.

关键词: 氨基甲酸酯; 分子膜; 抑制蒸发; 性能

中图分类号: S157.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)03-0034-06

Preparation and Performance of Carbamate-based Water Evaporation Inhibitors

WU Yan, FANG Xiting, YANG Fangming

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Carbamate based water evaporation inhibitors were prepared with TDI as a raw material which was interacted with long and short chain alcohols. Its spreading properties, evaporation resistance, inhibition ratio, surface current and AFM images of the monolayers at the gas/liquid interface were investigated subsequently. The results of the research showed that the water evaporation inhibitors CM(7:3), CM(6:4) and CM(4:6) had the better spreading properties, and the carbamate based water evaporation inhibitors still kept the restrain effect when temperature was over 30 °C. The surface current and AFM images of the monolayers indicated that the carbamate based water evaporation inhibitors could form compact monolayers, and the monolayers' surface structures were stable while they were spread evenly.

Key words: carbamate; monolayers; evaporation reduction; performance

水是人类生存和发展不可或缺的资源,世界很多地区水资源短缺. 在干旱缺水地区,水体的蒸发量是当地降水量的数倍到数十倍,少数地区甚至高达数百倍(如新西兰、南非和中国的西部地区)^[1]. 采用分子膜阻蒸发技术节水抗旱,保护有限的水资源,减少农作物种植过程中的水分蒸发损失,一直以来备受关注^[2-3].

前期研究报道最多的分子膜材料主要是直链脂肪醇(如 C₁₆—C₂₂ 的醇)、直链脂肪酸(如 C₁₇—C₂₀ 的酸)^[4-7]. 这类膜材料能在气液界面形成致密分子膜,

有效抑制水分蒸发. 然而,目前国内外有关研究基本都停留在实验室阶段,仅有少数实际应用的报道. 由于实际环境中温度、风力、雨水、沙尘等因素对分子膜的干扰显著,导致其性能不稳定,极易失去抑制水分蒸发的效果. 造成这一现状的主要原因是脂肪醇等分子膜材料虽然阻蒸发效果很好,但分子膜柔韧性不好,抗环境干扰能力差,在变温、风吹、雨淋、沙尘暴等气候条件下,分子膜极易破裂,且不能修复,从而丧失了抑制水分蒸发的效果^[6,8-9]. 因此,亟待研究开发具有良好耐候性能的新型成膜材料.

收稿日期: 2013-11-11; 修回日期: 2014-01-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21107080)

作者简介: 吴 燕(1976—),女,湖南岳阳人,副教授, wuyan@tust.edu.cn.

有研究^[10-11]表明,将大分子聚合物(如聚醋酸乙酯,聚十八烷基丙烯酸酯)引入分子膜能形成凝聚态混合膜,实现大分子优良的机械性能和脂肪醇的抑制水分蒸发性能的结合,有效改善分子膜抗风力干扰的性能.本课题组前期研究^[12]报道将氢化双酚A型环氧树脂与长、短链醇反应合成一种环氧树脂基水分蒸发抑制剂(ER系列).研究表明:环氧树脂分子链段的引入有效增强了分子膜的凝聚性、机械强度和柔韧性;短链醇和长链醇的引入使ER体系长、短链醇产生不同程度的协同效应,使分子膜性能更加稳定.

聚氨酯全称为聚氨基甲酸酯,是主链上含有重复氨基甲酸酯基团(—NHCOO—)的大分子化合物的统称.它具有优良的成膜性能、机械性能和耐候性,若将氨基甲酸酯分子链段引入分子膜结构,能有效增强分子膜的机械强度和韧性,改良分子膜的耐候稳定性.为此,本课题利用甲苯二异氰酸酯(TDI)与长、短链醇的反应,合成了一种氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂,系统研究氨基甲酸酯系列的界面分子膜性能和抑制水分蒸发的效果.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

正丙醇、正丁醇、正戊醇,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;十四醇、十六醇、十八醇,分析纯,天津市光复精细化工研究所;乙酸乙酯、二甲基甲酰胺(DMF)、辛酸亚胺,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;无水氯化锂,分析纯,天津市光成化学试剂厂;甲苯二异氰酸酯,分析纯,天津市博迪化工有限公司.

1.2 制备方法

氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂的合成如图1所示.

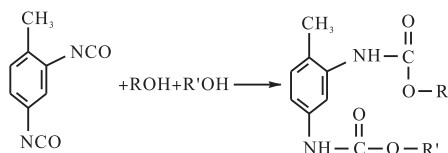


图1 氨基甲酸酯基抑制剂的合成

Fig. 1 Synthesis of carbamate based inhibitors

当R与R'均为C₃H₇、C₄H₉、C₅H₁₁中的同一种时,为甲苯二异氰酸酯与短链醇的反应;当R与R'均

为C₁₄H₂₉、C₁₆H₃₃、C₁₈H₃₇中的同一种时,为甲苯二异氰酸酯与长链醇的反应;当R与R'中的一个为C₃H₇、C₄H₉、C₅H₁₁中的一种,另一个为C₁₄H₂₉、C₁₆H₃₃、C₁₈H₃₇中的一种时,为甲苯二异氰酸酯与长、短链醇混合物的反应.

在装有温度计、恒温磁力搅拌器的反应器中,加入含长链醇的乙酸乙酯溶液,升温并抽真空,在105~110℃、压力为133.3 Pa条件下脱水2 h.体系降温至50℃以下,加入准确计量的甲苯二异氰酸酯和辛酸亚胺催化剂,升温至(80±5)℃,恒温回流反应4 h,降温至50℃以下,出料,即得到氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂(CM),密封保存.反应中n(TDI)/n(链醇)=1:2.通过测试反应产物的异氰酸酯基残留量标定产物的纯度,单一体系的产物纯度基本在97%~98%,而复配体系的产物纯度波动较大.复配体系的编号及其纯度测试结果见表1.

表1 复配氨基甲酸酯基抑制剂的编号及产物纯度

Tab. 1 Code of carbamate combined systems and the purity of the product

编号	n(TDI):n(十六醇):n(正丁醇)	纯度/%
CM(9:1)	5:9:1	98.66
CM(8:2)	5:8:2	98.52
CM(7:3)	5:7:3	97.71
CM(6:4)	5:6:4	99.72
CM(5:5)	5:5:5	99.30
CM(4:6)	5:4:6	96.11
CM(3:7)	5:3:7	97.75
CM(2:8)	5:2:8	98.43
CM(1:9)	5:1:9	95.28

1.3 产物的纯度检测

准确称取0.05~0.10 g产物于烧杯中,用DMF溶解且定容至5.00 mL作为样品液.取0.20 mL样品液加入10 mL容量瓶中,用DMF稀释成样品稀释液,取0.20 mL到另一容量瓶,加入显色液3.00 mL、冰醋酸5.00 mL,并用DMF稀释至刻度,静置20 min.以空白试剂为参比,显色10 min,在波长440 nm下,测定其吸光度值.根据工作曲线计算合成产物中的游离—NCO—基团含量,计算出相对应产物的纯度.

1.4 蒸发比阻的测定

蒸发比阻采用改性的Langmuir-Schaefer方法表征,以确定水分在平衡铺展压条件下从单层膜组合物中的蒸发速率^[13].在水面上方2 mm处悬浮放一盛有氯化锂干燥剂的塑料盒,盒体的底部为网状结构,蒸

发比阻(r)已经被 Langmuir 和 La Mer 用式(1)进行定义.

$$r = A(w_w - w_d) \left[\frac{t}{m_f} - \frac{t}{m_0} \right] \quad (1)$$

式中: A 是水蒸汽通过的面积; w_w 、 w_d 分别是水面和干燥剂上的水蒸汽平衡浓度; m_f 、 m_0 分别是有膜和无膜时干燥剂的吸水量; t 是测量时间.

1.5 表面压的测定

表面压的测定是在德国 Kruss K100 全自动表面张力仪上于 25 °C 下进行的. 用微量注射器取一定量的铺展溶液滴加到张力仪槽内的纯水亚相表面, 待溶液在表面扩散并使溶剂挥发 5 min 后, 测定表面压曲线, 使用恒温循环水控制纯水亚相温度.

1.6 分子膜的抑制率的测定

采用称质量法表征分子膜抑制水体的蒸发损失, 抑制率按照式(2)进行计算.

$$\text{抑制率} = \frac{W_f - W_d}{W_f} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_d 为铺膜时水分蒸发量; W_f 为不铺膜时水分蒸发量.

1.7 表面电流的测定

对于 Langmuir 分子膜, 表面电流法即麦克斯韦表面电流法(MDC 法)是近年来研究分子膜的电子性能的方法之一, 是研究单分子膜的一种重要手段. MDC 法能够在不破坏界面分子膜的前提下测定电流、相变和分子膜的分子取向, 获得包括相变化、分子构型、分子偶极距的垂直分量和手性识别在内的许多信息.

本文采用 EST122 皮安电流表测定表面电流, 表征分子膜在气液界面的铺展行为及界面分子排布.

1.8 原子力显微镜(AFM)观察

用微量注射器将铺展溶液滴加铺展到规定面积的纯水表面上, 静置一段时间使膜达到平衡, 再用水水平沉积的方法将膜转移到云母基片上, 然后用 JSPM-5200 型原子力显微镜, 在敲击模式下进行观察.

2 结果与讨论

2.1 分子膜在气液界面的铺展性能

氨基甲酸酯基分子膜中的成膜物质与水的界面张力小于水的表面张力, 在气液界面可随溶剂完全铺展开, 待溶剂完全挥发后即形成分子不溶膜, 通常表

面压越大, 分子膜凝聚性越好, 抑制水分蒸发的效果越好. 因此, 可通过测试表面压随铺膜浓度的变化关系研究成膜物质在水体表面的分布及扩散状况. 图 2 和图 3 分别是长、短链醇单一体系和复配体系氨基甲酸酯基产物在气/水界面铺展成膜平衡后的表面压与铺膜浓度的关系曲线.

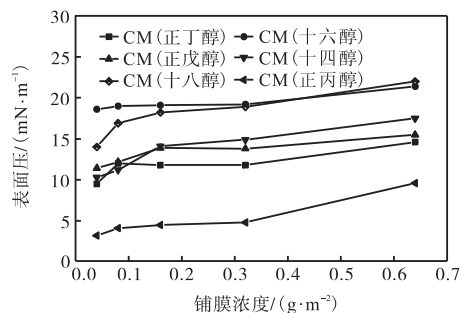


图 2 单一体系氨基甲酸酯基分子膜表面压随铺膜浓度的变化

Fig. 2 Surface pressure of carbamate monolayers of the single system and the change of filming concentration

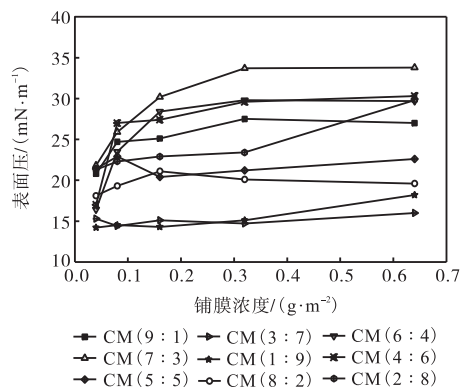


图 3 复配体系氨基甲酸酯基分子膜表面压随铺膜浓度的变化

Fig. 3 Surface pressure of carbamate monolayers of combined systems and the change of filming concentration

由图 2 和图 3 可以看出: 不同的长、短链醇单一体系和复配体系的氨基甲酸酯存在共同点, 即随着铺膜浓度的增加, 各产物的表面压也在不断增大, 但增加的幅度不尽相同. 由图 2 可知: 短链醇单一体系的表面压普遍低于长链醇单一体系的表面压. 从结构化学的理论而言, 有机物的形态随着相对分子质量的增加, 以气态、液态、固态的顺序逐渐变化, 液态物质则从水溶性逐渐变为油溶性. 同时, 油溶性物质在水面的铺展性能比水溶性物质好. 由于短链醇体系氨基甲酸酯基产物的相对分子质量较低, 其物质形态偏

油,溶于乙酸乙酯后可在水面形成液态膜,因此短链醇单一体系氨基甲酸酯基产物可以更有效地降低水的表面张力.对比图2和图3可知:单一体系的表面压明显低于复配体系,这是因为复配体系的长、短链醇可以产生更好的协同效应,其中长、短链醇物质的量比为7:3、6:4和4:6得到的产物铺展成膜性能较好.

2.2 分子膜的蒸发比阻

蒸发比阻是分子膜抑制水分蒸发的重要参数.蒸发比阻越大,分子膜抑制水分蒸发的能力越强.环境温度的变化对分子膜水分蒸发抑制剂的蒸发比阻存在很大的影响,温度升高,使分子膜更为扩张,凝聚性变差,抑制率下降.在相同的铺膜浓度(0.08 g/m²)下,不同温度对长、短链醇单一体系和复配体系氨基甲酸酯基分子膜的蒸发比阻的影响,如图4、图5所示.

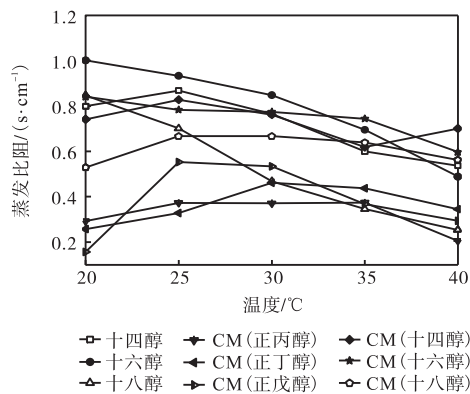


图4 单一体系氨基甲酸酯基分子膜的蒸发比阻与温度的关系曲线

Fig. 4 Evaporation resistance of carbamate monolayers of the single system and time

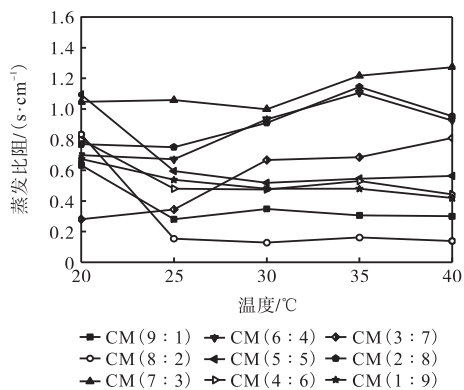


图5 复配体系氨基甲酸酯基分子膜的蒸发比阻与温度的关系曲线

Fig. 5 Evaporation resistance of carbamate monolayers of combined systems and time

由图4可以看出:长链醇单一体系的蒸发比阻与长链醇接近但低于十六醇,未能有效改善长链醇的抑制水分蒸发性能;而短链醇单一体系的蒸发比阻普遍低于长链醇,未具有良好的抑制水分蒸发性能.

由图5可知:复配体系中长链醇所占比例越大,蒸发比阻随温度升高而下降较快;短链醇所占比例越大,蒸发比阻随温度的升高而呈升高趋势,其中CM(7:3)分子膜的蒸发比阻值最大,在温度高于30°C时依然保持良好的抑制水分蒸发效果.

2.3 分子膜的抑制率

水分蒸发抑制率是评价分子膜抑制水分蒸发效果的重要指标.由图6可以清晰看出:随着铺膜时间的延长,十六醇的抑制效果急剧下降,抑制率迅速衰减,这说明十六醇分子膜抗环境干扰能力很差,分子膜极易破损而丧失抑制蒸发效果.氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂虽然初始的抑制效果不如十六醇好,但随着时间的推移衰减较小,且长、短链醇物质的量比为7:3、6:4产物的初始抑制率可以达40%左右,10d后还能保持在32%左右.研究结果表明,将氨基甲酸酯分子链段引入分子膜结构,可有效增强分子膜的机械强度和韧性,改良分子膜的耐候稳定性.

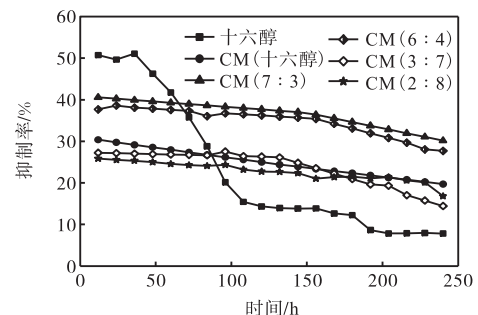


图6 氨基甲酸酯基分子膜的抑制率随时间的变化曲线

Fig. 6 Inhibition rate of carbamate monolayers and time

2.4 分子膜的表面电流

不溶膜抑制水分蒸发的能力与膜的凝聚性息息相关,通常只有凝聚膜才有良好的抑制水分蒸发作用.表面电流是指液体表面的分子运动引起的偶极矩变化而产生的微电流,MDC法能够在不破坏单分子层的前提下测定电流,用MDC法能够测定相变和分子层的分子取向而不用在电极和原料之间进行机械式的连接,即使在很低的表面压下也能在通过分子层时的相变中,即从气相到极性序相的转变,获得直接的结论.

本文测试了十六醇和复配体系氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂CM(7:3)铺展在水面后形成分子不

溶膜后的表面电流. 分子膜的铺膜浓度为 0.08 g/m^2 , 亚相水为蒸馏水, 铺膜后待溶剂挥发 5 min 开始测试, 测试时间为 30 min , 亚相水温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$. 测试结果如图 7 所示.

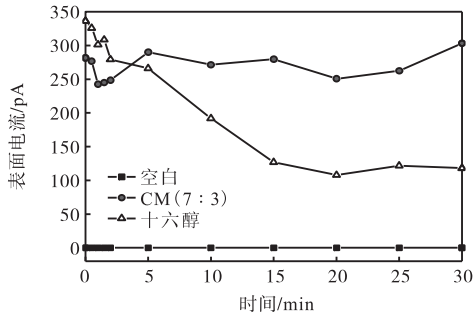


图 7 表面电流随时间的变化曲线
Fig. 7 MDC signal-*t* isotherms

由图 7 可以看出: 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 经过一段时间的

铺展, 两种成膜材料的表面电流均趋于稳定, 这表示两种物质皆可以在水面上铺展形成均匀的分膜. 十六醇 20 min 才达到稳定值, 而 CM(7:3) 5 min 后就基本趋于平衡, 说明 CM(7:3) 的成膜性相对于十六醇好; 十六醇最终的平衡值低于 CM(7:3), 即平衡时十六醇产物的表面电流较低, 由表面电流的定义可知, CM(7:3) 产物形成的膜在气液界面上的致密性和稳定性比十六醇好.

2.5 分子膜的表现形貌对比

图 8 是单一体系、复配体系氨基甲酸酯在云母片上形成的分子膜的 AFM 照片, 分别是分子膜的平面图和平面图的一条直线上分子膜高度的变化图. 由图 8 可以看出: 复配体系氨基甲酸酯产物的分子膜均匀性更好, 结构更紧密, 凝聚性更好, 膜的缺陷更少, 因此复配体系氨基甲酸酯产物的抑制水分蒸发的效果更好, 单一体系氨基甲酸酯产物效果次之.

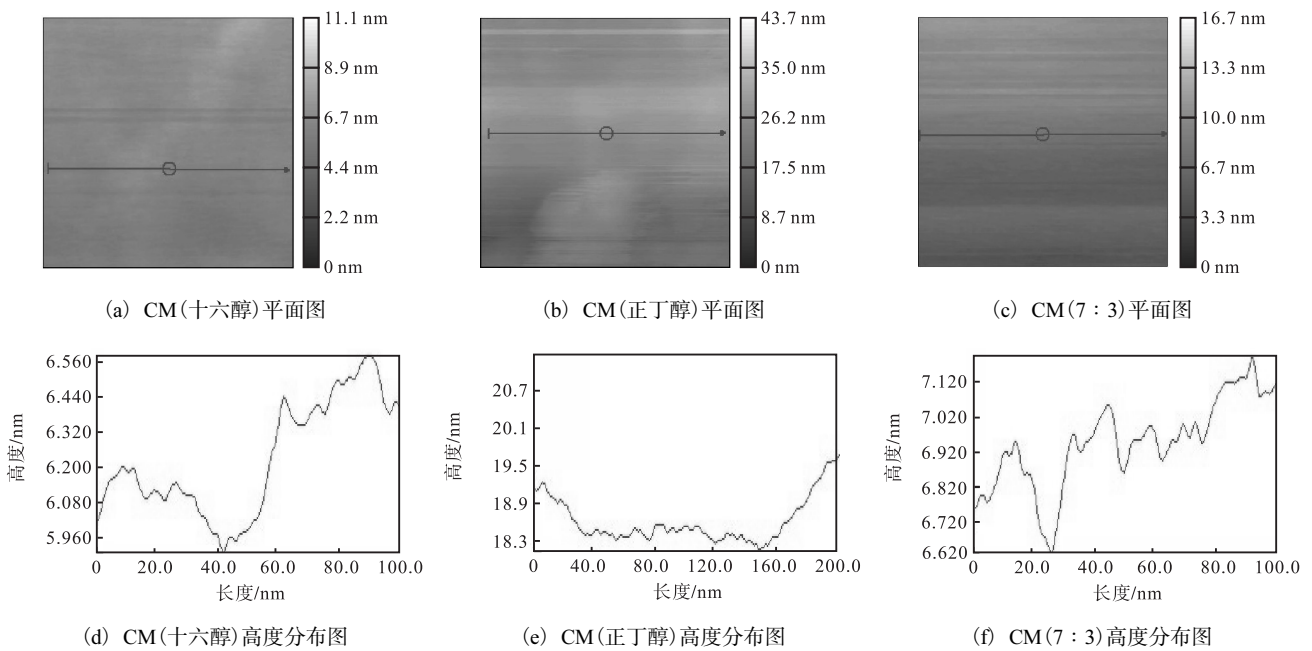


图 8 不同配比的氨基甲酸酯产物的原子力显微镜图

Fig. 8 AFM images of carbamate products with different ratio

3 结论

以不同长、短链醇按不同配比与 TDI 反应制得一种新型的氨基甲酸酯基水分蒸发抑制剂. 氨基甲酸酯分子链段的引入, 有效增强了分子膜的凝聚性和稳定性; 短链醇和长链醇的引入, 产生不同程度的协同效应, 使氨基甲酸酯产物具有更好的铺展成膜性

能, 可在气液界面自发铺展形成更加紧凑的凝聚态分子膜, 使分子膜性能更加稳定, 具有良好的抗温度干扰能力和抑制水分蒸发性能. 其中, CM(7:3) 分子膜的表面结构致密, 分子缺陷少, 形成的分子膜更稳定, 抑制水分蒸发效果最好.

参考文献:

[1] 刘永懋, 宿华, 刘巍. 中国水资源的现状与未来: 21 世纪水资源管理战略[J]. 水资源保护, 2001(4): 13-15.

- [2] 吴燕,夏萍,衣守志. 脂肪醇乳液抑制水分蒸发的研究[C]//第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集(9). 重庆:国家仪表功能材料工程技术研究中心、中国仪器仪表学会仪表材料学会、重庆仪表材料研究所、《功能材料》编辑部,2007: 3408-3410.
- [3] Machida S, Nakahara H, Yoshikawa I, et al. Study on microstructures of mixed monolayers of poly(octadecylacrylate) and octadecanol in relation to the retardation of water evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 327/328/329: 109-112.
- [4] 肖蕊,吴燕,衣守志. 水分蒸发抑制剂的研究进展[J]. *水资源保护*, 2006, 22(增刊1): 9-12.
- [5] Rideal E K. On the influence of thin surface films on the evaporation of water[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1925, 29(12): 1585-1588.
- [6] Archer R J, La Mer V K. The rate of evaporation of water through fatty acid monolayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1955, 59(3): 200-208.
- [7] Herzig M A, Barnes G T, Gentle I R. Improved spreading rates for monolayers applied as emulsions to reduce water evaporation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(1): 239-242.
- [8] Rosano H L, La Mer V K. The rate of evaporation of water through monolayers of esters, acids and alcohols[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1956, 60(3): 348-353.
- [9] La Mer V K, Healy T W, Aylmore L A G. The transport of water through monolayers of long-chain *n*-paraffinic alcohols[J]. *Journal of Colloid Science*, 1964, 19(8): 673-684.
- [10] Machida S, Mineta S, Fujimori A, et al. Retardation of water evaporation by less-defective mixed monolayers spread from bulk solids onto water surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 260(1): 135-141.
- [11] Prime E L, Henry D J, Yarovsky I, et al. Comb polymers: Are they the answer to monolayer stability? [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384(1/2/3): 482-489.
- [12] Wu Y, Yang F M, Fang X T. The stability performances of epoxy resin-based monolayers on resisting disruption of temperature and wind[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 796-802.
- [13] Langmuir I, Schaefer V J. Rates of evaporation of water through compressed monolayers on water[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1943, 235: 119-162.

责任编辑:周建军