

微乳型聚氨酯防水透湿涂层剂的研制

王 炜 华载文

(东华大学)

【摘要】 本文以一定聚合度的 PEG,PTMG 为聚醚二醇组分,自乳化单体 X,与 TDI 预聚,进而两步扩链合成具有防水透湿性的聚氨酯微乳液涂层剂。还研究了不同工艺条件对涂层剂的合成及涂层织物性能的影响,尝试了一条无溶剂合成工艺。

关键词:涂层剂 微乳液 聚氨酯 防水透湿 研制

中图分类号:TS 190.2

当前市场上使用的 PU 涂层剂有溶剂型和水分散型两种。溶剂型 PU 含大量的有机溶剂,不但生产成本低,同时造成严重的环境污染和燃烧爆炸的危险。水分散型 PU 则为环保产品,价格低廉,操作安全。但普通水乳液 PU,分散粒径大(100~1000nm),粒径离散度也大,最低成膜温度高,成膜光洁度、致密性不如溶剂型,生产中大多采用先加溶剂,再抽蒸脱除的路线,工艺复杂,成本高。本文开发一种既无溶剂污染又成膜性好的防水透湿 PU 涂层剂。

一 实验及测试

1. 药品

聚乙二醇(PEG), $M_w=1000$ 上海浦东高南化工厂产品;四氢呋喃聚醚(PTMG), $M_w=1000$ 日本保土谷公司产品;自乳化单体 X;1,4 丁二醇(BD)上海菲达工贸有限公司;三羟甲基丙烷(TMP)天津津达精细化工厂产品;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI) $M_w=174$ 上海南翔试剂厂产品;二乙烯三胺(DETA)上海染化四厂产品;聚氨酯预聚体(PUR)-NCO%为 12%自制,丁酮,三乙胺(TEA)均为市售。

2. 实验方法

(1) 涂层剂的合成:在反应容器中,将真空脱水并计量的 PEG,PTMG 和自乳化单体混合,高速搅拌下滴加 TDI,使 TDI 与上述聚醚二醇组分加成聚合,得到预聚体,再两次加入计量的扩链剂反应至终点。仍在快速搅拌下,将产物加入水中,充分乳化。用碱剂中和至中性。即得到半透明粘稠的微乳液。

(2) 涂层膜及涂层织物的制备:取 PU 微乳液若干,加交联剂,加水调制至适当粘度,倾倒在制膜板上,静置 4 小时,除去气泡,移入 Al01-1 红外烘箱中烘干,再移入焙烘箱焙烘 3 分钟,取出在室温下平衡待测。

选用尼丝纺(190T)为基布,前防水后,将调好的涂层胶在基布上涂刮,在 90-100℃下烘箱烘干,在给定温度下,焙烘 3 分钟,冷却平衡 24 小时后,剪边、标记待测。

3. 主要参数测试

(1) 聚氨酯微乳液的粒径测定:采用日本 H-800TEM 透射电镜测试,将样品稀释至 1%浓度,在制备好的铜网上制成碳膜,将样品滴在碳膜上自然晾干,移入透射电镜样品架,以一定放大倍数观察,并拍照测定粒径取平均值。

(2) 表观粘度测定:采用国产 NDJ-79 旋转粘度计测定。

(3) 红外光谱测试:采用日本岛津 IR-480 型红外光谱测试仪,取样品液体均匀涂在 KBr 盐片上,于红外烘箱中烘干,测红外光谱,并分析比较所获图谱。

(4) 涂层织物的耐水压测试:用温州纺织厂 YG-812 织物渗水测试仪按 GB4744-84 进行。

(5) 透湿性测定:采用日本 JISZ-208 标准(透湿杯法)测定。

(6) 涂层膜力学性能测定:将微乳液 PU 在制膜板上制得一定厚度的薄膜,用千分尺测膜厚度,再剪成 3mm 细条,采用英国剑桥 AGS3-500ND 强力测试仪,夹距 10mm;拉伸速度 20mm/min。每组测 5 个试样,取平均值。

二 结果与讨论

1. 预聚反应的温度和时间

取相同的异氰酸酯与聚醚二醇组分当量比,在不同的反应温度下预聚,并观察比较 30 分钟后反应物的红外谱图,可发现随预聚反应温度的提高,体系中代表分子间交联副产物的缩脲结构特征吸收谱带 1250cm^{-1}

逐渐增强,反应温度高于 93℃ 变得突出。说明随温度升高副反应增多。即已完成预聚的氨基甲酸酯结构链上的活泼氢同未反应的 TDI 亲核再度加成形成缩脲结构。同时可观察到反应物粘度增大很快,颜色变黄。但在 83℃ 以下反应,则反应缓慢。实验说明反应温度选在 88-90℃ 比较适宜。

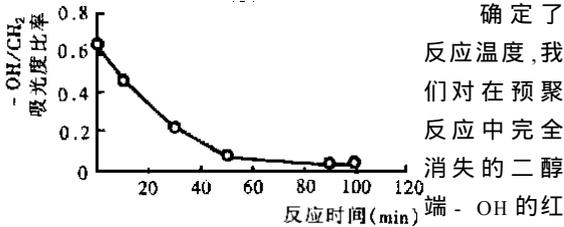


图 1 不同反应时间预聚体中 -OH 吸收谱带的 IR 图谱吸光度的变化

-OH 伸缩振动吸收峰 ν_{OH} 的吸光度值追踪测试,结果见图 1。

结果表明在温度 88℃, -NCO% 在 4-6% 的条件下,预聚反应在 80-90 分钟内基本完成。

2. 自乳化单体的用量

(1) 自乳化单体用量与 PU 分散状态:经过对多种类似结构的亲水单体比较,并参阅有关资料^{[1][2]},我们采用自乳化单体 X,与 PTMG, PEG 与 TDI 嵌段共聚,自乳化单体也具有二醇结构,两个端位伯羟基很容易与异氰酸酯反应,预聚体在其后的扩链后与二醇完成嵌段大分子,其分子上的羧基赋予大分子链的部分水溶性,使合成的 PU 具有自乳化能力,以根除外加乳化剂带来的种种弊端。实验中发现随自乳化单体用量加大,-COO⁻ 密度增多,乳化液最后变成 PU 水溶液(见表 1)。由表可见,自乳化单体用量加大到 3.0% 左右时,分散体清亮透明,成为高分子水溶液。自乳化单体用量小于 1.4% 已不能成为均相分散体系(指无外加乳化剂),用量在 1.4~3% 之间,能够得到 PU 高分子微乳液。电镜观察结果证明了这一点,所得涂层剂平均粒径为 55nm,离散度 29%(见图 2),并具有明显 Rayleigh 散射效应^[6]。

表 1 自乳化单体 X 用量与 PU 分散状态

X 重量分数(%)	6.76	4.22	3.38	3.01	2.53	1.97	1.68	1.41
分散体外观	清澈透明 粘度高	透明	透明	半透明 粘度不大	粘度增大	不透明 粘稠液体	乳白色 粘稠液体	明显两相 无法均匀分散
粘度 (mPa.S)	750	640	470	230	432	890	1200	- - -

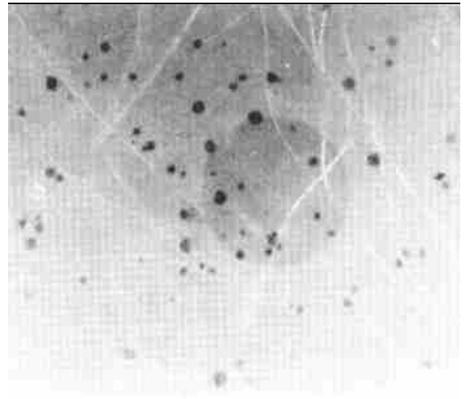


图 2 水性聚氨酯微乳液透射电镜 TEM 照片 (×20000 倍)

多次实验验证,能够形成均匀分散体系的临界点在 1.4% 附近。微乳液 PU 分散粒径小,分散均匀。成膜性能优于普通水乳液。与溶剂型 PU 相仿。完全根除了有机溶剂,避免了环境污染及安全性等方面的问题,且生产成本降低。

(2) 自乳化单体用量对涂层布耐水性能的影响:其它条件相同,只改变 X 的用量,合成一系列涂层剂,并按同样条件涂布,测取涂层布的耐水压值,见表 3。将涂层剂加交联剂,在室温下静置 4 小时后,放红外干燥箱中烘干,160℃ 下焙烘 3 分钟,然后采样称重,浸于水中,一定时间后取出吸干表面水分,重新称重,测量其溶胀百分率,结果见图 3。由图可见随亲水单体用量加大,涂层膜的水溶性增大,耐水性降低,耐静水压下降。当高分子物浸于水中时,水分子会向有亲水性的高聚物内部扩散,渗透。尽管大分子间的交联限制这种溶剂化倾向,但由于聚氨酯高分子物是分子量巨大的柔曲长链,尤其在软链段形成的大量无定形区,分子热运动使链间形成孔隙,可被水分子充满,发生溶胀。亲水基团则为此提供了动力,分子中这种亲水基团越多,溶胀就越大。当水溶性足够大时,大分子会发生溶剂化,甚至有可能破坏分子间交联,发生溶解。对于涂层织物,亲水性强则必然会降低其耐水压。因此在保证实现微乳化的前提下自乳化单体量应尽量小。

3. 扩链性能研究

(1) 扩链剂比较:采用某一相同的当量扩链剂对预聚体扩链,制得涂层胶,并进一步制得交联膜及涂层布比较其性能指标,结果见表 2。从表可见:从扩链反应与胶膜性能来看,1.4BD 优于其它几种扩链剂,这结果与资料吻合^[2]。目前国内外同类产品多选用 1.4BD 作扩链剂^[6]。但是,从我们合成的产品看,单纯使用一

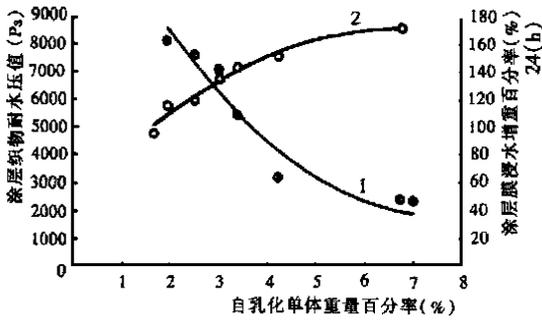


图3 自乳化单体用量对涂层耐水性能的影响
1 - 涂层织物耐水压值; 2 - 涂层膜浸水增重百分率。

种扩链剂,得到的结果远不能令人满意,主要表现在产品交联性能差,胶膜强力以及得到的涂层布耐水压值比较低。分析原因,主要是扩链后,大分子长链中可进行交联的活泼氢基团 - OH 同交联剂反应活性小,数量少。为解决这方面不足,我们设计了二次扩链方案;一是提高扩链后中间体的交联点的反应活性,用 1.4-BD/H₂O 作为扩链剂,扩链的同时加少量的水,使部分水参与扩链,水与部分预聚体的异氰酸酯基反应,形成部分端位 - NH₂,提高了与交联剂的亲核反应活性。二是增加扩链后反应中间体分子链上可交联基团,用少量 TMP 扩链,使部分交联点具有两个伯羟基,更容易与交联剂形成网状交联。实验结果见表 2,从得到的结果上看,产品防水性能显著提高。

表 2 扩链剂的比较

	胶膜强力 (kN/cm ²)	涂层布耐 水压 (Pa)	扩链反应情况
1.4 丁二醇 (BD)	1.254	1900	反应平缓
乙二醇	0.36	950	反应稍显激烈
二乙烯三胺	----	----	激烈,成凝胶
三羟甲基丙烷	1.08	1400	激烈,需大量溶剂
1.4BD/H ₂ O	2.065	2300	反应平稳,有气泡
1.4BD/TMD	5.324	5200	反应分两步,平缓

(2) TMP 用量与涂层布耐静水压的关系:对某合成的预聚体保持扩链剂总当量数不变,只改变 TMP 用量,扩链完成后,中和,加水分散制得一组 PU 超微乳液,制膜后测力学性能,涂层后测耐静水压,结果见图 4。

由图见,采用 TMP 与 1.4-BD 两次扩链时,比单独用 1.4-BD 扩链得到的膜力学性能及涂层布耐静水压值均有所提高。当 TMP 质量分数在 0.2 以下时随 TMP 用量加大,拉伸强力及耐静水压均呈上升趋势。当 TMP 质量分数超过 0.32 时强力反而下降。可能的

解释是:当 TMP 用量过大而过剩,有部分并未发生扩链,呈游离态存在,在接着用另制的 PU 预聚体进行交联时,会消耗部分交联剂使交联不充分,交联密度下降,拉伸强度及耐静水压值均下降。断裂伸长则在 0.12 时呈现最大值,其后随交联密度的增加而下降。TMP 质量分数在 0.24 - 0.28 时,两次扩链工艺获得满意的结果。

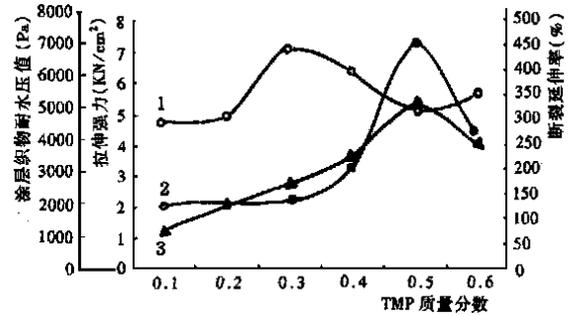


图 4 胶膜力学性能与 TMP 质量分数的关系

1 - 断裂延伸率; 2 - 拉伸强力(kN/cm²);
3 - 涂层织物耐水压。

4. 微乳涂层剂性能比较

将合成的聚氨酯微乳涂层剂,加适量自制的聚氨酯预聚体作交联剂,加少许增稠剂,调至适当粘度,涂刮基布(190T 尼丝纺)。80℃烘干,在 150℃烘焙 3 分钟。室温平衡 24 小时后测耐水压。按日本标准 JISZ-208 测透湿量。并同普通水性 PU 涂层剂,UCB 公司的 UC coat2000^[5],丙烯酸酯类涂层对比测试,结果见表 3。由表可见本 PU 涂层,耐水压性能优于普通的水性 PU 和丙烯酸酯类涂层,与 UC coat2000 相近。透汽性能比 UC coat2000 略高,较其它两种涂层面料高很多。另外,该涂层织物手感柔软,耐寒性能优越,是丙烯酸酯类涂层所不能比的。

表 3 不同种涂层布性能对比

	耐水压值 (Pa)	透湿量 (g/m ² 24h)
丙烯酸酯类	3500	<1000
UC coat2000	6800	2100
普通水性 PU	4600	<1000
本 PU 涂层剂	6500	2300

三 结 论

通过对预聚反应过程红外光谱观察分析,最适宜的预聚反应温度为 88 ~ 90℃,反应时间为 80 ~ 90 分钟。所选用的自乳化单体在 1.4 ~ 3%,可以获得微乳

(下转第 56 页)

(上接第 59 页)

液,而扩链剂宜采用 1,4-BD/TMP,二次扩链。本文所合成的聚氨酯微乳液分散相平均粒径约 55nm,粒度离散为 29%,较为均匀,涂层织物耐水压值平均为 6500Pa,透湿量为 2300(g/m²24h)。所采用的合成路线,不同于先加有机溶剂,再最后抽蒸去除这一传统的生产工艺,不仅简化了工艺,且完全根除了溶剂污染。

参 考 资 料

- [1] G.R.Lomax:《Journal of Coated Fabrics》,1984, Vol.10,P.91~98.
- [2] G.R.Lomax:《Journal of Coated Fabrics》,1990,

Vol.20,P.88~106.

- [3] MengShung.Y《Journal of Coated Fabrics》,1996, Vol.25,P.176.
- [4] Polytech.Co.Ltd.USA Qulitex Technich Information.
- [5] UCB Technical UCB Magazine.
- [6] 《印染》,1998, No.10,P.47~50.
- [7] 《印染助剂》,1996, No.10,P.11~13.
- [8] 《印染》,1997, No.2,P.10~13.
- [9] 傅明源等:《聚氨酯弹性体及应用》,1994,化学出版社。
- [10] G.Oertel:《聚氨酯手册》,1992,中国石油化工出版社。