

聚醚型水性聚氨酯乳液改性及性能研究



JIANG Hong-quan

蒋洪权, 宋湛谦*, 商士斌, 尹延柏

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室;
国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏南京 210042)

摘要: 以聚醚(N210)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、一缩二乙二醇(DEG)及蓖麻油(C. O.)为主要原料, 二羧甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂, 三乙胺为中和剂制备了稳定的阴离子水性聚氨酯乳液(WPU), 研究了NCO/OH(物质的量之比, 下同)、DMPA用量及蓖麻油加入量对WPU的耐水性、稳定性及力学性能的影响。研究表明: 改性后的乳液具有较好的稳定性, 适量的蓖麻油可提高胶膜的拉伸强度及耐水性; 当蓖麻油聚醚质量比为3:7、DMPA用量为5%、NCO/OH值为1.3时, WPU综合性能最好。

关键词: 蓖麻油; 水性聚氨酯; 交联改性

中图分类号: TQ351; TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)S0-0039-04

Study on Modification and Properties of Polyether-type Waterborne Polyurethane Emulsion

JIANG Hong-quan, SONG Zhan-qian, SHANG Shi-bin, YIN Yan-bai

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization;
Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

Abstract: The stable waterborne polyurethane (WPU) was prepared using toluene diisocyanate (TDI), polyether polyol (N210) and dimethylolpropionic acid (DMPA) as main raw materials and castor oil (C. O.) as crosslinking agent. The effects of NCO/OH molar ratio, doses of DMPA and C. O. on water-resistance, stability and mechanical properties of the waterborne polyurethane were studied. The results showed that modified WPU possessed good stability. Suitable amount of C. O. improved tensile strength and water-resistance of the film. The comprehensive property of WPU was excellent when mass ratio of C. O./polyether was 3:7, DMPA mass fraction was 5%, NCO/OH ratio was 1.3.

Key words: castor oil; waterborne polyurethane; crosslinking modification

聚氨酯是以多元醇和异氰酸酯反应制备的聚氨基甲酸酯的聚合物, 由其制备的高分子聚合物已经满足各个领域的应用。乳化工艺的出现使聚氨酯分散体合成得到了迅猛的发展。水性聚氨酯(WPU)不仅保留了传统溶剂型聚氨酯的一些优良性能, 如良好的耐磨性、柔韧性、耐低温性和耐疲劳性等, 而且具有无毒、不易燃、不污染环境、操作安全可靠、易改性等优点, 使其在涂料、胶黏剂、皮革等众多领域具有广泛的应用^[1]。常用的线性WPU在机械性能、耐水性及耐溶剂性等性能方面还不能满足涂料、胶黏剂等应用领域要求, 部分的交联结构可赋予材料更好的机械性能和耐化学性能^[2-3]。目前聚氨酯的主要原料聚醚(醚)多元醇都是来自于石油基的衍生物, 具有不可再生性。随着石化资源的日益枯竭, 以可再生资源替代化石资源已成为目前的研究热点。蓖麻油是一种可再生的天然植物油, 蓖麻油的羟基平均官能度为2.7左右, 平均分子质量约为930 g/mol, 羟值156~160 mg/g。作者主要通过蓖麻油部分替代聚多元醇制备WPU材料, 使制备的材料具有一定的交联结构, 从而改善材料的机械性能、耐水性, 主要探讨了WPU的稳定性、乳液的粒径分布等性能与化学结构的关系, 为合成高性能WPU提供理论基础。

收稿日期: 2009-06-24

基金项目: 引进先进林业科学技术创新项目(2006-4-C03)

作者简介: 蒋洪权(1977-), 男, 江苏宜兴人, 博士生, 从事生物质资源利用及聚合物方面的研究

* 通讯作者: 宋湛谦(1942-), 男, 研究员, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事生物质化学利用研究; E-mail: songzhanq@hotmail.com。

1 实验

1.1 主要原材料和仪器

材料:聚醚 N210(M_n 1 000 在 100 °C 真空脱水 4 h 后使用);一缩二乙二醇(DEG),分析纯;甲苯二异氰酸酯(T-80),工业品;二羟甲基丙酸(DMPA),工业品;蓖麻油(C. O.),化学纯;辛酸亚锡催化剂(T-9),工业品;丙酮、三乙胺(TEA)均为分析纯。

仪器:NDJ-7 型数显旋转粘度计,上海精天电子仪器有限公司;APA2000 型激光粒度分布仪,马尔文仪器公司;CMT4304 型拉力试验机,深圳市新三思计量技术有限公司。

1.2 水性聚氨酯(WPU)的合成

在装有氨气保护装置的四口烧瓶中加入计量好的聚醚、TDI,缓慢升温至 80 °C,反应 1.5 h 后,加入一定量的亲水扩链剂 DMPA 及适量的丙酮以降低反应体系的黏度,60 °C 保温 2 h 后,加入扩链剂 DEG,少量的催化剂辛酸亚锡,保温 3 h,反应期间视黏度变化加入稀释剂丙酮,当 NCO/OH(物质的量之比,下同)达到理论值后,降温至 40 °C 以下,加入与 DMPA 等物质的量的三乙胺作为成盐试剂,反应 20 min,将制得的亲水性聚氨酯溶液在高速搅拌下分散到一定量的蒸馏水中,低温搅拌 1 h,减压蒸馏除去丙酮,得到固含量为 30 % 的半透明乳液。

1.3 分析与测试

1.3.1 分散体黏度测试 采用 NDJ-7 型数显旋转黏度计测定分散体在 25 °C 时的黏度。

1.3.2 粒径测定 采用 APA2000 型激光粒度分布仪测定乳液粒径,折射率设定为 $1.520 + 0.100i$,介质折射率设定为 1.333。

1.3.3 胶膜的制备 将乳液在聚四氟乙烯盘中流延成膜,室温(20 °C)下放置 24 h 后,放入烘箱中,于 80 °C 烘 2~3 h,制得厚度约 1 mm 的胶膜。

1.3.4 拉伸强度与断裂伸长率的测试 采用 CMT4304 型拉力试验机,拉伸速度为 300 mm/min。试样的制备按照 GB 9856.1-1996 制得厚度在 1 mm 左右的哑铃状样条。室温下放置 24 h 后,按照 GB/T 528-1992 标准测定拉伸强度和断裂伸长率。

1.3.5 吸水率(P)的测定(浸泡法) 称取一定量的胶膜(m_1),浸泡在 25 °C 左右蒸馏水中,每隔一定时间取出,用滤纸快速擦去表面水分,立即称质量(m_2)。单位质量的胶膜吸收水分的质量,即吸水率 $P = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$ 。

1.3.6 WPU 涂层的性能测试 将聚氨酯乳液均匀涂于玻璃板和马口铁板上,室温放置 24 h 后,置于烘箱 60 °C 烘干残余水分,按照 GB/T 1730-1993 和 GB/T 9754-1988 测定涂层的摆杆硬度和光泽度。

2 结果与讨论

2.1 DMPA 用量对 WPU 性能的影响

亲水扩链剂 DMPA 用量对乳液的外观、粒径、黏度和稳定性等都有很大的影响。表 1 是当 NCO/OH 值为 1.2,不同亲水扩链剂加入量对乳液性能的影响。

表 1 DMPA 用量对 WPU 乳液性能的影响

Table 1 Effect of DMPA dose on WPU emulsion properties

DMPA 用量/% DMPA dose	乳液外观 emulsion appearances	粒径/ μm particle size	黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$) viscosity
2	白色乳液,大量沉淀 white emulsion, a lot of deposition		
3	白色乳液,少许沉淀 white emulsion, a little deposition	1.151	6.9
4	微透明白色乳液 semitranslucent white emulsion	0.586	24.4
5	带蓝光的半透明乳液 semitransparent emulsion with blue light	0.195	121.4
6	带蓝光的半透明乳液 semitransparent emulsion with blue light	0.192	250.7
8	透明乳液 transparent emulsion	0.194	614.6

由表 1 可知,当 DMPA 用量 $\leq 3\%$ 时,不能形成稳定的乳液,而用量 $> 3\%$ 时,乳液外观呈现由微透乳白到透明带蓝光的变化趋势,这是 WPU 粒子粒径变化的宏观表现,当带有离子基团的聚氨酯分散

于水中,疏水的分子链向内收缩形成粒子的核,而—COO—则分布在乳胶粒表面,由于乳液粒子的布朗运动以及粒子表面形成的双电层使得水合离子能够稳定地分散在水中,WPU能够稳定^[4]。DMPA用量越大,聚氨酯成盐后与水形成水合离子稳定性就越高,亲水单体用量的增加一方面使得聚氨酯越容易乳化,粒径越小,同时水合离子的双电层厚度增加,体积增大,与水分子的相互作用增强,导致了体系的黏度增加^[5-6]。综合考虑粒径和黏度的因素,确定DMPA用量为5%。

2.2 NCO/OH值对WPU乳液性能的影响

按1.2节方法,当DMPA用量为5%,不同NCO/OH值对WPU性能的影响见表2。由表2可见,在DMPA加入量为5%时,乳液的外观随着NCO/OH值的增大由透明乳液变成白色乳液,乳液粒径也逐渐增大;当NCO/OH值为1.8时,乳液放置7d后出现分层现象。因为随NCO/OH值的增大,乳液中残留的NCO物质的量也就越多,在乳化时残余的NCO基团与水反应生成的极性较强的取代脲越多,脲可与氨基甲酸酯进一步反应生成二脲,易于使颗粒黏性增加,碰撞时易发生粘连,不易于被剪切力分散,乳液粒径增大,乳液的外观也会由透明逐渐变为不透明,这也是粒径由小变大在外观上的宏观体现,同时也体现了乳液粒径与黏度的变化关系,当NCO/OH值由1.1增大至1.6时,乳液黏度也相应地由157.1 mPa·s减小至3.4 mPa·s。

表2 NCO/OH值对乳液性能的影响

Table 2 Effect of NCO/OH molar ratio on emulsion properties

$n\text{-NCO}:n\text{-OH}$	乳液外观 emulsion appearances	粒径 particle size/ μm	黏度 viscosity/(mPa·s)
1.1	透明乳液 transparent emulsion	0.192	157.1
1.2	透明乳液 transparent emulsion	0.127	47.0
1.3	半透明乳液 semitransparent emulsion	0.195	15.0
1.4	带蓝光白色乳液 white emulsion with blue light	0.214	9.2
1.6	乳白色 ivory-white emulsion	2.432	3.4
1.8	乳白色 ivory-white emulsion	分层 layering	

2.3 NCO/OH值对WPU涂层性能的影响

NCO/OH值对WPU涂层性能的影响见图1。

由图1可以看出,随着体系NCO/OH值的提高,涂层硬度逐渐提高,由于异氰酸根残余量的增加,导致脲基和缩二脲基团的增加,从而提高了涂层的硬度^[7]。同时,脲基的增加也增强了分子链间的氢键作用力,有利于分子间的结合。从图1还可以看出,镜面光泽度随着NCO/OH值提高呈现先增后降的趋势,在比值为1.4时,镜面光泽度达到最大值132。

2.4 蓖麻油加入量对WPU乳液性能的影响

按1.2节方法,当DMPA用量为5%,NCO/OH值为1.3时,蓖麻油加入量对WPU性能的影响见表3。由表3可知,在DMPA为5%,NCO/OH值1.3不变情况下,随着蓖麻油加入量的不断增加,乳液的粒径逐渐增大;当蓖麻油加入量 $\leq 20\%$ 时,随蓖麻油加入量的增加,乳液粒径变化不大,黏度增长缓慢;当蓖麻油加入量为20%时,由于乳液粒径较小,乳液在成膜过程中,分子链堆砌紧密,分子间氢键密度大,致使拉

伸强度从7.2 MPa增大到12.2 MPa,断裂伸长率从2431%变化到1555%,吸水率相应从112.9%下降到60.9%。这主要因为蓖麻油是脂肪酸的甘油酯,羟基官能度约2.7,蓖麻油比例的增加,提高了WPU交联度,聚氨酯从线性分子链逐渐转变到体型结构,其次由于粒径较小,乳液在成膜过程中,分子链堆砌紧密,分子间氢键作用力大,导致了拉伸强度的增大,断裂伸长率降低^[8]。吸水率随着蓖麻油加入量的增加而降低,其主要是由于蓖麻油组分中长链非极性脂肪酸链使胶膜具有良好的疏水作用,同时蓖麻油的加入导致了聚氨酯交联结构的形成,而交联型聚氨酯分散体成膜时,分子链运动受阻,形成的

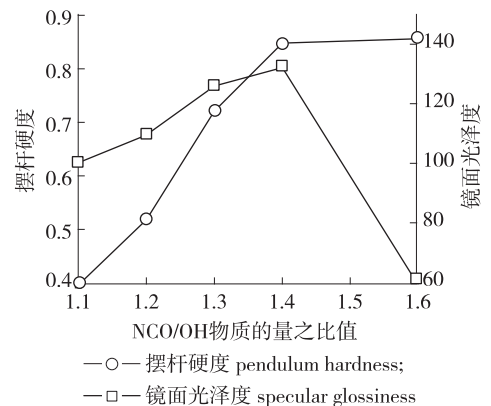


图1 不同NCO/OH比值对水性聚氨酯涂层性能的影响

Fig. 1 Effect of NCO/OH molar ratio value on properties of WPU film

亲水微区较小,被交联区域封闭,使膜具有较低的吸水率。

表 3 蓖麻油加入量对乳液和胶膜性能的影响

Table 3 Effect of castor oil doses on emulsion and film properties

$m(\text{蓖麻油}) : m(\text{N210})$ $m(\text{C. O.}) : m(\text{N210})$	粒径/ μm particle size	黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$) viscosity	拉伸强度/MPa tensile strength	伸长率/% elongation at break	吸水率/% water absorption
0:10	0.127	47.0	7.2	2431	112.9
1:9	0.146	45.3	8.1	1580	108.4
2:8	0.113	57.5	12.2	1555	60.9
3:7	0.176	63.8	14.9	987	25.8
4:6	26.602	101.3	14.24	940	15.2

2.5 蓖麻油加入量对聚氨酯涂层性能的影响

由图 2 可见,随着蓖麻油加入量的增加,涂层的摆杆硬度及镜面光泽增大;当蓖麻油与聚醚质量比为 3:7 时,涂层的摆杆硬度及镜面光泽达到最大值;进一步提高蓖麻油的加入量,涂层的摆杆硬度及镜面光泽呈下降趋势。因为蓖麻油是具有多官能度的羟基化合物(官能度为 2.7),蓖麻油的加入可使聚氨酯分子链部分交联,从而可提高聚氨酯的硬度。当蓖麻油与聚醚质量比为 4:6 时,主要是由于过度的交联使得乳液粒径的分布不均匀(26.6 nm, 双峰分布),分子链从线性结构向体型结构的转变,黏度太大,WPU 在水分挥发过程中,乳液的流动性差,导致所制备的 WPU 膜出现皱纹,表面光泽度降低。

综上所述,以蓖麻油和 N210 质量比为 3:7、DMPA 质量分数为 5%、NCO/OH 比值为 1.3 制备的 WPU 乳液,稳定性好,外观透明带蓝光,粒径 200 nm 左右,拉伸强度 24.87 MPa,断裂伸长率 769%,吸水率 < 10%,并具有较好的硬度、镜面光泽度。

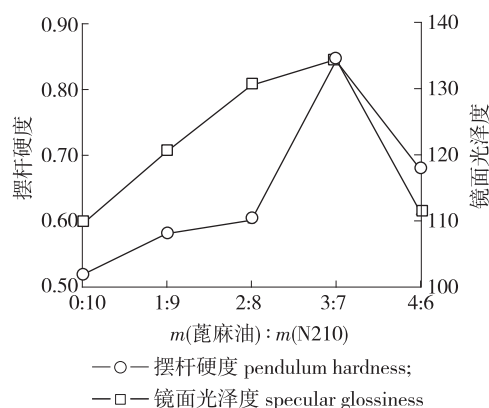


图 2 蓖麻油加入量对涂层性能的影响
Fig. 2 Effect of castor oil doses on film properties

3 结论

3.1 亲水扩链剂二羟甲基丙酸(DMPA)用量的增加提高了乳液的稳定性,降低乳液的粒径。随着 NCO/OH 比值的增加,粒径变大,稳定性下降,伸长率降低,拉伸强度增加。适量蓖麻油作为内交联剂,可以改善乳液的力学性能,提高胶膜的耐水性。

3.2 DMPA 质量用量为 5%,蓖麻油和聚醚 N210 质量比为 3:7,NCO/OH 比值 1.3 时,制备的水性聚氨酯(WPV)具有稳定性好的半透明乳液,较好的耐水性和力学性能。随着蓖麻油的加入,制备的 WPU 涂层的硬度和镜面光泽有相应的提高。

参考文献:

- [1] 许戈文,水性聚氨酯材料[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 司小燕,郑水蓉,刘喜宗,等. 水性聚氨酯的合成与改性[J]. 中国胶粘剂,2007,16(10):6-9.
- [3] NOBLE K L. Waterborne polyurethanes[J]. Progress in Organic Coating,1997,32:131-136.
- [4] CHAROEN C,SHIGEYOSHI K,TOSHIRO Y. Polyurethane;Effect of acetone on the particle size and storage stability of polyurethane emulsion [J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,91:3455-3461.
- [5] 鲍俊杰,钟达飞,谢伟. 水性聚氨酯结构与性能关系研究[J]. 化学推进剂与高分子材料,2006,4(4):34-36.
- [6] JANG J Y,JHON Y K,CHEONG I W,et al. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion[J]. Colloids and Surfaces(A):Physicochemical and Engineering Aspects,2002,196:135-143.
- [7] 熊潜生,许戈文,戴家兵,等. 水性聚氨酯涂料的硬度探讨[J]. 涂料工业,2002,7:7-8.
- [8] WERNER J,VALENTINO J. Properties of crosslinked polyurethane dispersions[J]. Progress in Organic Coating,1996,27:1-15.