

水性聚氨酯环氧固化剂合成因素 及对环氧固化物的增韧作用探讨

杨坤¹ 李晓云¹ 李绩¹ 牛浩¹ 姚亮² 王宏斌² 李万捷^{1*}

(1.太原理工大学,太原 030024;2.太原市路邦科技有限公司,太原 030008)

摘要 主要研究了游离异氰酸酯基团($-\text{NCO}$)、二羟甲基丙酸(DMPA)、三羟甲基丙烷(TMP)等因素变化对制备水性聚氨酯(WPU)环氧固化剂及其增韧效果的影响。结果表明:控制游离异氰酸酯基团用量为6.38%(wt,质量分数),二羟甲基丙酸用量为7%(wt,质量分数),三羟甲基丙烷用量为3.4%(wt,质量分数),其余物料按理论计算量投料,所制得的WPU环氧固化剂对水性环氧树脂固化物具有良好的固化增韧作用,明显好于其他弹性材料,制得的水性环氧树脂固化物的表干时间 $\leq 2\text{h}$,附着力达到1级,柔韧性为1mm,耐冲击强度($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$)为无裂纹和无剥落,耐酸性(72h)为无泡,耐碱性(72h)为无泡。

关键词 水性聚氨酯,水性环氧树脂,增韧作用,环氧固化剂

Study of the synthetic factor for waterborne polyurethane epoxy curing agent and its toughening effect on epoxy cured resin

Yang Kun¹ Li Xiaoyun¹ Li Ji¹ Niu Hao¹ Yao Liang² Wang Hongbin² Li Wanjie¹

(1.Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024;

2.Taiyuan Lubang Science and Technology Co., Ltd., Taiyuan 030008)

Abstract The influence factors about free isocyanate group($-\text{NCO}$), dimethylol propionic acid(DMPA) and three hydroxymethyl propane(TMP) on the preparation of waterborne polyurethane (WPU) epoxy curing agent and its toughening effect were studied, the structure of curing agent and the toughening effect for waterborne epoxy cured resin were analyzed by IR and DMA. The result showed: free isocyanate group content was 6.38wt%, dimethylol propionic acid content was 7wt%, three hydroxymethyl propane content was 3.4wt%, the amount of feed material was according to the theoretical calculation, the curing agent had good effect on curing and toughening of waterborne epoxy resin, obviously better than other elastic materials, the drying time of waterborne epoxy resin condensate was less than or equal to 2h, The adhesion was first level, the flexibility was 1mm, the impact strength ($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$) had not crack and spalling, acid resistance (72h) had not bubble, alkali resistance (72h) had not bubble.

Key words waterborne polyurethane, waterborne epoxy, toughening effect, epoxy curing agent

环氧树脂以其优异的综合性能,广泛用于粘合剂、防腐材料和复合高分子材料等领域^[1]。环氧树脂通常分为溶剂型、无溶剂型和水乳型,溶剂型含有大量有机溶剂,会给生态环境和人身健康造成危害^[2];无溶剂型体系黏度大,流动性差,渗透性低,施工操作不便,价格较贵^[3]。水乳型环氧树脂是工程应用领域追求的目标^[4],在许多方面替代了溶剂型和无溶剂型^[5]。但无论何种类型的环氧树脂固化物均存在质脆、韧性差的共同缺陷^[6],因此在工业应用

过程中往往要对环氧树脂进行增韧改性^[7],尤其对绿色环保的水性环氧树脂的增韧改性更为重要。本研究以WPU环氧固化剂为固化增韧剂,探讨了其制备过程中的主要影响因素以及对水性环氧固化物的固化增韧作用。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI,分析

作者简介:杨坤(1989-),男,硕士,研究方向为功能高分子。

联系人:李万捷(1957-),男,工学博士,教授,硕士生导师,主要从事水性聚合物研究。

纯),上海溶溶化工有限公司;聚四氢呋喃二醇(PTMEG,分析纯),上海德诺化工有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA)、三羟甲基丙烷(TMP)、乙二胺,均为分析纯,天津市光复科技发展有限公司;水性环氧乳液、水性环氧固化剂,太原市路邦科技有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电动漆膜附着力测试仪(QFD 型)、漆膜冲击测试仪(QCJ-50/100 型)、漆膜弹性试验器(QTX 型),天津市世博伟业化玻仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,8400 型),日本岛津公司;动态热机械分析仪(DMA 242 E 型),德国 NETZSCH 公司。

1.2 WPU 环氧固化剂的制备

称取相对分子质量为 1000 的 PTMEG 置于三口烧瓶中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃、真空度控制 -0.09MPa 条件下脱水 120min,降温至 70℃后加入 DMPA 搅拌混溶,然后再加入计量的 HMDI,将反应温度升温至 80℃,反应 180min,得到侧基含有羧基的聚氨酯预聚体;在上述聚氨酯预聚体中加入 TMP,于 80℃条件下进行支化反应 60min;将上述支化后的反应物降温至 60℃,加入三乙胺与羧基进行中和反应 30min;然后再加入乙二胺,在 60℃下与游离—NCO 进行封端反应 60min;接着加入单环氧缩水甘油醚与封端后的端氨基在 60℃条件下反应 50min,使端氨基仲氢化,最后加入水即制得 WPU 环氧固化剂,固含量为 50%~60%,胺值为 0.029~0.034mol/100g^[8]。

以上述制得的 WPU 环氧固化剂替代部分水性环氧固化剂,与水性环氧乳液混合,在马口铁板上用线棒进行涂层,控制固化剂中的胺值和环氧乳液中的环氧值摩尔配合比为 1:1,在室温条件下进行固化反应,即制得水性环氧树脂固化物,1 周后测试各项性能。

1.3 样品的测试

采用电动漆膜附着力测试仪(QFD 型,天津市世博伟业化玻仪器有限公司)对样品的附着力进行测试。采用漆膜冲击测试仪(QCJ-50/100 型,天津市世博伟业化玻仪器有限公司)对样品耐冲击强度进行测试。采用漆膜弹性试验器(QTX 型,天津市世博伟业化玻仪器有限公司)对样品的柔韧性进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,8400 型,日本岛津公司)对样品进行测试。采用动态热机

械分析仪(DMA 242 E 型,德国 NETZSCH 公司)对样品的动态力学性能(DMA)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 —NCO 用量不同对水性环氧树脂固化物性能的影响

在 WPU 环氧固化剂的合成过程中,游离—NCO 用量的多少对最终游离胺的多少有密切关系,进而影响与环氧基团的固化速度和膜性能,因而在保持其他物料用量恒定的情况下,研究不同游离—NCO 用量条件下制备的 WPU 环氧固化剂对水性环氧树脂固化物的增韧效果,结果见表 1。从表 1 可知,随着游离—NCO 用量增大,水性环氧树脂固化物的表干时间缩短,涂膜的耐冲击性、柔韧性和附着力良好,这主要是随着体系中游离—NCO 增多,致使后期生成的 WPU 环氧固化剂中的胺基增多,因而与水性环氧树脂中的环氧基反应速率增大,导致水性环氧树脂固化物表干时间缩短,涂膜强度增大;但游离—NCO 过高时,会生成缩二脲等硬链段,反而会使附着力降低,综合考虑在预聚体的制备过程中选取游离—NCO 用量为 6.38%(wt,质量分数,下同)为宜,制得的水性环氧树脂固化物的表干时间 $\leq 2\text{h}$,附着力达到 1 级,柔韧性为 1mm,在冲击强度(1kg·50cm)条件下无裂纹、无剥落。

表 1 —NCO 用量不同对水性环氧树脂固化物性能的影响

—NCO 用量/%	表干 时间/h	附着力/ 级	柔韧性/ mm	耐冲击强度/ (1kg·50cm)
1.55	不易表干发粘	—	1	—
3.13	120	1	1	无裂纹、无剥落
4.74	72	1	1	无裂纹、无剥落
6.38	≤ 2	1	1	无裂纹、无剥落
8.04	≤ 2	2	1	无裂纹、无剥落

2.2 DMPA 用量不同对水性环氧树脂固化物性能的影响

在 WPU 环氧固化剂的制备过程中,亲水性的 DMPA 单体用量对所制备的 WPU 环氧固化剂的亲水性、增韧效果都会产生显著的影响,DMPA 不同用量制备的 WPU 环氧固化剂对水性环氧树脂固化物性能的影响见表 2。从表 2 可知,随着 DMPA 用量的增加,制得的 WPU 环氧固化剂的水溶液透明性增大,水溶性变好,附着力、冲击强度和柔韧性均达到良好效果,综合考虑,在合成 WPU 环氧固化剂预聚体时,DMPA 用量控制为 7%条件下,制得的

水性环氧树脂固化物的表干时间 $\leq 2\text{h}$,附着力达到 1 级,柔韧性为 1mm,在冲击强度($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$)条件下无裂纹、无剥落。

表 2 DMPA 用量不同对水性环氧树脂固化物性能的影响

DMPA 用量/%	表干时间/h	附着力/级	柔韧性/mm	冲击强度/ ($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$)	WPU 环氧 固化剂外观
5	5	2	1	无裂纹、无剥落	乳白色不透明
6	3	1	1	无裂纹、无剥落	白色不透明
7	≤ 2	1	1	无裂纹、无剥落	清色透明
8	≤ 2	1	1	无裂纹、无剥落	淡蓝色透明
9	≤ 2	1	1	无裂纹、无剥落	淡蓝色透明

2.3 TMP 用量对水性环氧涂膜性能的影响

TMP 在 WPU 环氧固化剂的制备过程中起到至关重要的作用,三官能团的 TMP 可使 WPU 环氧固化剂生交联,形成三维网状结构,从而提高水性环氧树脂固化物的综合性能,在保持游离—NCO 用量为 6.38%,DMPA 用量为 7%条件下,TMP 用量不同对水性环氧树脂固化物性能的影响见表 3。从表 3 可知,随着 TMP 用量增大,水性环氧树脂固化物的附着力、耐水性和耐酸性均变好;但 TMP 用量过大,支化过程中消耗掉的游离—NCO 基团增大,使后期胺值降低,表干时间会延长,因而 TMP 用量控制在 3.4%为好,制得的水性环氧树脂固化物的表干时间为 $\leq 2\text{h}$,附着力达到 1 级,柔韧性为 1mm,耐冲击强度($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$)为无裂纹、无剥落,耐酸性(72h)为无泡,耐碱性(72h)为无泡。

表 3 TMP 用量不同对水性环氧树脂固化物性能的影响

TMP 用量/%	表干时间/h	附着 力/级	耐冲击强度/ ($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$)	柔韧性/ mm	耐酸性/ 72h	耐碱性/ 72h
0.00	≤ 2	5	无裂纹、无剥落	1	起泡	起泡
1.36	≤ 2	3	无裂纹、无剥落	1	微泡	微泡
2.72	≤ 2	2	无裂纹、无剥落	1	无泡	无泡
3.40	≤ 2	1	无裂纹、无剥落	1	无泡	无泡
4.08	7	1	无裂纹、无剥落	1	无泡	无泡
5.44	发粘	1	无裂纹、无剥落	1	—	—

2.4 不同增韧剂对水性环氧树脂固化物性能的影响

不同增韧剂对水性环氧树脂固化物性能的影响见表 4。从表 4 可知,在相同用量条件下,WPU 环氧固化剂不仅对水性环氧树脂固化物的增韧效果较好,而且涂膜的附着力、冲击强度、耐酸和耐水性均表现出良好的性能,制得的水性环氧树脂固化物的

摆杆阻尼硬度为 0.61,附着力为 1 级,柔韧性为 1mm,耐冲击强度($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$)为无裂纹,耐酸性为 5d 未起泡,耐水性为 7d 未起泡。

表 4 不同增韧剂对水性环氧树脂固化物性能的影响

增韧材料	摆杆 阻尼 硬度	附着力/ 级	耐冲击 强度/ ($1\text{kg}\cdot 50\text{cm}$)	柔韧性/ mm	耐酸性	耐水性
WPU 环氧 固化剂	0.61	1	无裂纹	1	5d 未起泡	7d 未起泡
VAE 乳胶	0.62	4	无裂纹	1	4d 后起泡	5d 后起泡
苯丙乳液	0.65	1	有少量裂纹	2	2d 后起泡	5d 后起泡
纯丙乳液	0.63	1	有少量裂纹	2	2d 后起泡	5d 后起泡

2.5 WPU 环氧固化剂的 FT-IR 分析

WPU 预聚体(a)和 WPU 环氧固化剂(b)的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,WPU 预聚体(见谱线 a)在 2279cm^{-1} 处为 WPU 预聚体中的—NCO 基团的特征吸收峰,而谱线 b 中—NCO 的特征峰消失,说明乙二胺与—NCO 基团发生了封端反应, 1100cm^{-1} 和 1527cm^{-1} 特征峰说明 WPU 环氧固化剂为聚醚型,主链具有柔韧性。

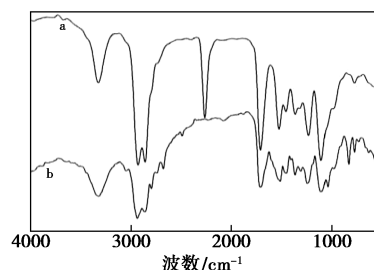


图 1 WPU 预聚体(a)和 WPU 环氧固化剂(b)的 FT-IR 谱图

2.6 水性环氧树脂固化物的动态力学性能(DMA)分析

水性环氧树脂固化物的 DMA 谱图见图 2。从图可以看出,在 46°C 条件下,水性环氧树脂固化物

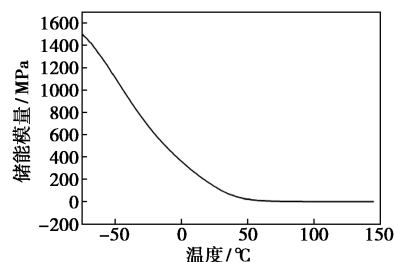


图 2 水性环氧树脂固化物的 DMA 谱图

(下转第 196 页)