

硬段含量对阴/非离子型水性聚氨酯 性能影响的研究

魏 欣 于 丰 隋泽华 张 均 姜志国*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 以二羟甲基丁酸(DMBA)、聚乙二醇(PEG)为亲水单体,聚氧化丙烯二醇(PPG)为多元醇组分、甲苯二异氰酸酯(TDI)为异氰酸酯组分,采用预聚体法合成了一系列阴/非离子型水性聚氨酯(WPU)。通过万能材料试验机、傅里叶变换红外光谱仪、粒径测试、表面张力测试等分析表征手段研究了硬段含量对阴/非离子型 WPU 乳液及胶膜性能的影响。结果表明:随着硬段含量的提高,WPU 乳液粒径逐渐增加,黏度逐渐下降,表面张力逐渐增大;WPU 胶膜的拉伸强度逐渐提高,断裂伸长率逐渐减小。

关键词 硬段,水性聚氨酯,阴/非离子型

Influence of hard segment content on anionic/non-ionic waterborne polyurethane

Wei Xin Yu Feng Sui Zehua Zhang Jun Jiang Zhiguo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)

Abstract A series of anionic/non-ionic waterborne polyurethanes (WPU) were prepared through prepolymer method, and using dimethylolbutyric acid (DMBA) and polyethylene glycol (PEG) as hydrophilic chain extender, toluene diisocyanate (TDI) as isocyanate component, poly propylene glycol (PPG) as oligomer polyol component. The effects of hard segment content on properties of anionic/non-ionic polyurethane were studied by universal material testing machine, FT-IR, particle size analyzer and surface tension analyzer. The results showed that the particle size, the tensile strength and the surface tension increased with the increase of hard segment content, while the viscosity and the elongation at break decreased.

Key words hard segment, waterborne polyurethane, anionic/non-ionic type

水性聚氨酯(WPU)乳液是聚氨酯(PU)粒子分散在连续的水相中形成的二元胶体体系。WPU 以水为溶剂,降低了挥发性有机物向大气中的排放^[1],已被广泛应用于涂料^[2]、胶粘剂^[3]、皮革涂饰剂^[4]等领域。采用羧基(—COOH)作为亲水组分制备的 WPU 固含量低,其涂膜的耐水性和耐化学品性较差^[5]。磺酸盐型亲水扩链剂来源困难,含胺基的磺酸盐制备 WPU 工艺较复杂^[6]。采用非离子亲水扩链剂制备 WPU 时,亲水组分添加量大,成本高,WPU 涂膜硬度低^[7]。阴/非离子型 WPU 胶粒理论上具

有稳定的形态结构,反应容易控制,使用较少的亲水扩链剂也能使乳液得到良好的分散^[8]。

WPU 是柔性软段和刚性硬段交替连接的嵌段共聚物,硬段由各种异氰酸酯及小分子多元醇或胺类扩链剂构成,对材料的力学性能、耐热性等都有明显影响^[9]。但是,关于软硬段含量对阴/非离子型 WPU 性能的影响报道较少。因此,本研究以二羟甲基丁酸(DMBA)和聚乙二醇(PEG)为亲水单体,采用预聚体法制备了一系列 WPU,研究了硬段含量对阴/非离子型 WPU 性能的影响。

作者简介:魏欣(1993-),男,硕士研究生,主要从事水性聚氨酯胶粘剂及 3D 打印材料研究。

联系人:姜志国(1965-),男,博士,副教授,从事聚氨酯基功能高分子材料研究与应用开发。

1 实验部分

1.1 原料

聚氧化丙烯二醇 (PPG, 相对分子质量 2000), 工业级, 山东蓝星东大化工有限责任公司; 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 工业级, 日本三井化学; DMBA、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 1,4-丁二醇 (BDO)、PEG400, 均为分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 乙二胺 (EDA)、三乙胺 (TEA), 均为分析纯, 北京化学试剂公司; 丙酮 (ACE), 分析纯, 北京化工厂。

1.2 WPU 乳液的制备

向三口烧瓶中加入计量 PPG, 在 110~120℃、-0.095MPa 真空条件下脱水处理 2~3h, 测定水分质量分数小于 0.1% 时, 停止抽真空。在氮气保护下, 降温至室温, 然后加入计量 TDI、DMBA 及预聚体质量 1% 的 DBTDL, 升温并于 75~80℃ 条件下反应至体系的异氰酸根 (NCO) 含量达到理论值。降温加入一定比例的 PEG、BDO 及预聚体质量 10% 的 ACE, 于 75℃ 恒温反应, 至 NCO 含量再次达到理论值。降温至 40℃ 加入适量 ACE, 搅拌使其完全溶解, 降温至 30℃ 左右后, 加入一定量 TEA, 搅拌中和 15min, 按需要的固含量加入去离子水, 以 1800 r/min 转速高速分散, 加入 EDA 与乳液中剩余—NCO 继续反应 30min, 减压蒸馏除去 ACE, 得到 WPU 乳液。

实验过程中总异氰酸根指数固定在 1.25, 亲水性扩链剂质量分数为 9.0%, DMBA 与 PEG400 质量比为 1:1, 在其他工艺条件相同的情况下, 改变硬段含量, 得到一系列固含量在 38% (质量分数) 左右的 WPU 样品。

1.3 胶膜的制备

将制得的 WPU 乳液在聚四氟乙烯板上流涎成膜, 常温下干燥 4d 后, 把胶膜放入真空干燥箱中于 50℃ 干燥 24h, 然后逐步升温至 80℃ 保温 4h, 降温至 50℃ 取出。

1.4 测试与表征

采用 Zeta 电位及纳米粒度分析仪 (ZetaPALS 型, 美国布鲁克海文仪器公司) 测定乳胶粒的水合粒径及粒径分布。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, FT-IR Nicolet iS5 型, Thermo Scientific 公司) 对阴/非离子型 WPU 胶膜的特征官能团进行表征。采用黏度计 (NDJ-8S 型, 上海精密科学仪器

公司) 测定黏度, 测试温度 25℃。采用全自动表面张力仪 (QBZY-1 型, 上海方瑞仪器有限公司) 测定样品表面张力, 测试温度 25℃, 每个样品测 3 次, 取平均值。

按照 GB/T 528—2009 测定样品拉伸强度和断裂伸长率, 测试结果为 3 个平行试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 硬段含量对阴/非离子型 WPU 乳液性能的影响

硬段含量对阴/非离子型 WPU 乳液性能的影响见表 1。由表可知, 随着硬段含量的增加, WPU 乳液由透明泛蓝光逐渐变为不透明, 粒径逐渐增大。对 WPU 乳液而言, 其粒径主要由亲水基团含量、分子链软硬度和预聚体黏度决定。在相同的剪切力作用下, 分子链越硬越不容易被分散为更细的粒子。由于实验中亲水基团含量和预聚体黏度保持不变, 所以影响粒径的主要因素来自于分子链的软硬度。随着硬段含量的增加, 分子链的刚性增加, 难以分散, 粒径增大。由表 1 还可以看出, 随着硬段含量的增加, WPU 乳液的黏度逐渐下降。这是因为随着硬段含量的增加, WPU 乳液粒径增加, 导致粒子的双电层厚度减小, 双电层厚度的减小导致粒子的水化层变薄, 乳液粒子与水分子之间的相互作用减弱, 因此乳液的黏度下降。

表 1 硬段含量对阴/非离子型 WPU 乳液性能的影响

硬段 含量/%	外观	固含量/ %	粒径/ nm	黏度/ (mPa·s)	稳定性
30	透明泛蓝光	38.6	91.8	115	>6 个月
35	半透泛蓝光	38.5	97.8	98	>6 个月
40	微透泛蓝光	38.1	100.9	85	>6 个月
45	乳白色	37.8	111.1	63	>6 个月
50	白色	37.6	174.1	30	>3 个月

注: 硬段含量指异氰酸酯和扩链剂占反应体系的质量分数。

2.2 硬段含量对阴/非离子型 WPU 乳液表面张力的影响

硬段含量对阴/非离子型 WPU 乳液表面张力的影响见表 2。由表可知, 随着硬段含量的增加, 阴/非离子型 WPU 乳液表面张力逐渐增加, 这与粒径测试结果相吻合。这是因为当体系发生相反转形成乳液时, 因为亲水性羧基分布到乳胶粒表面, 当硬段含量增加时, 乳液粒径增加, 单位表面能排列的粒子数量减少, 即单位表面的羧基数量减少, 水与空气

的接触增加,导致乳液表面张力增加。

表2 硬段含量对阴/非离子型 WPU 乳液表面张力的影响

项目	硬段含量/%				
	30	35	40	45	50
表面张力/(mN·m ⁻¹)	35.9	36.9	37.0	39.0	40.7

2.3 FT-IR 分析

阴/非离子型 WPU 胶膜的 FT-IR 谱图见图 1。由图可以看出:3300cm⁻¹处为氨基甲酸酯或脲键上 N—H 的伸缩振动峰;2800~3000cm⁻¹处为—CH₂—、—CH₃ 的伸缩振动吸收峰;在 2240~2270cm⁻¹ 区域没有—NCO 的特征吸收峰,说明 WPU 体系中的—NCO 已经完全参与了反应;1720cm⁻¹ 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰;1560~1620cm⁻¹ 处为羧酸盐的特征峰;1530cm⁻¹ 处为仲酰胺的 N—H 面内弯曲振动吸收峰;1461cm⁻¹ 处为—CH₂—、—CH₃ 的伸缩振动吸收峰;1110cm⁻¹、935cm⁻¹ 处为 C—O—C 的特征吸收峰。上述分析表明成功合成阴/非离子型 WPU。

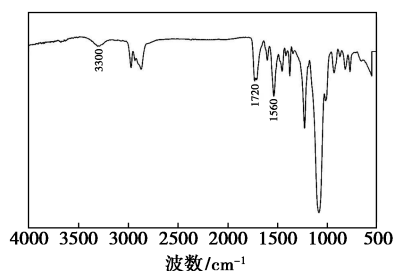


图1 阴/非离子型 WPU 胶膜的 FT-IR 谱图

2.4 力学性能分析

硬段含量对阴/非离子型 WPU 胶膜力学性能的影响见图 2。由图可知,随着硬段含量的提高,WPU 胶膜的拉伸强度逐渐增加,断裂伸长率逐渐

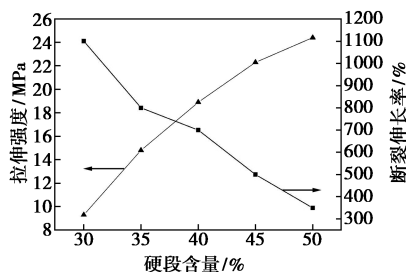


图2 硬段含量对阴/非离子型 WPU 胶膜力学性能的影响

下降。这是因为随着硬段含量的增加,分子链中刚性基团如氨基甲酸酯、苯环含量增多,硬链段形成氢键的能力加强,硬链段容易聚集,与软链段的微相分离效果好,胶膜的力学性能提高,表现为拉伸强度提高,而断裂伸长率下降。

3 结论

(1)随着硬段含量的增加,阴/非离子型 WPU 乳液由透明泛蓝光逐渐变为白色不透明,粒径由 91.8nm 增至 174.1nm,乳液黏度由 115mPa·s 降至 30mPa·s,表面张力由 35.9mN/m 增至 40.7mN/m。

(2)随着硬段含量的增加,阴/非离子型 WPU 胶膜的拉伸强度由 9.3MPa 提高至 24.4MPa,断裂伸长率由 1100%降至 350%。

参考文献

- [1] Zhang J L, Wu D M, Yang D Y, et al. Environmentally friendly polyurethane composites: preparation, characterization and mechanical properties[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(2): 128-134.
- [2] 吴琦,魏珂瑶,吉虎,等.水性聚氨酯涂料改性研究新进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 15-16.
- [3] Rahman M M, Lee W K. Properties of isocyanate-reactive waterborne polyurethane adhesives: effect of cure reaction with various polyol and chain extender content[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6): 3767-3773.
- [4] 李海涛,廖兵,李朋娟,等.环氧树脂蓖麻油双重改性水性聚氨酯皮革涂饰剂的合成与性能[J]. 精细化工, 2015, 32(5): 565-570.
- [5] García-Pacios V, Costa V, Colera M, et al. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2): 136-146.
- [6] 康平平,宋文生,回金楷,等.磺酸盐型水性聚氨酯分散液的合成与性能[J]. 涂料工业, 2010, 40(8): 52-55.
- [7] 张海龙,杨伟平,黄毅萍,等.新型非离子水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2011, 41(6): 46-50.
- [8] 韩颜庭,董伟,陈政,等.高固含量聚醚/聚酯型阴/非离子水性聚氨酯性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(1): 24-29.
- [9] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

收稿日期:2017-07-12

修稿日期:2018-11-04