

双氨基扩链型水性聚氨酯胶黏剂的合成

葛铁军^{1,2,3} 吕贤明^{1,2*} 徐志华^{1,2} 毛洪雨^{1,2} 赵越^{1,2} 宋亚南^{1,2}

(1.沈阳化工大学塑料工程研究中心,沈阳 110142;2.辽宁省高分子工程技术研究中心,沈阳 110142;
3.沈阳化大康平塑编研究院,沈阳 110142)

摘要 以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚丙二醇(PPG)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)等为原料合成了聚氨酯预聚体,通过 *N*-(β -氨基乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH792)对聚氨酯预聚体进行双氨基扩链,之后中和乳化成水性聚氨酯(WPU)胶黏剂。采用红外光谱对加 KH792 与未加 KH792 的水性聚氨酯结构进行表征,测试了加入不同量 KH792 的乳液流变、乳液粒径以及胶膜的吸水率和力学性能,采用热失重对乳胶膜的耐热性能进行分析。结果表明:随着 KH792 加入量增加,制得的水性聚氨酯乳液凝胶温度先增加后减小,乳液粒径变大,胶膜的吸水率降低;KH792 用量为 3%(wt,质量分数)条件下制得的水性聚氨酯胶膜的拉伸强度最高达到 16.6MPa,断裂伸长率为 490%,失重 5%条件下分解温度达到 268℃。

关键词 水性聚氨酯,无毒,*N*-(β -氨基乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH792),扩链,性能

Synthesis of WPU adhesive with double amino chain

Ge Tiejun^{1,2,3} Lv Xianming^{1,2} Xu Zhihua^{1,2} Mao Hongyu^{1,2} Zhao Yue^{1,2} Song Yanan^{1,2}

(1.Plastic Engineering Research Center of Shenyang University of Chemical Engineering, Shenyang 110142;2.Liaoning High Polymer Engineering Technology Research Center, Shenyang 110142;3.Shenyang University of Chemical Technology and Kangping Plastic Weaving Institute,Shenyang 110142)

Abstract A polyurethane prepolymer was synthesized from toluene diisocyanate(TDI), polypropylene glycol (PPG), 2,2 dimethylolpropionic acid(DMPA) etc.as raw materials.Waterborne polyurethane (WPU) was synthesized by neutralizing and emulsifying the polyurethane prepolymer that was double-amino chain expanded using *N*-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyl trimethoxy silane (KH792).The WPU structure of adding KH792 and not adding KH792 were characterized by infrared spectroscopy.The rheological properties of the emulsion with different amounts of KH792,the particle sizes of the emulsion,the water absorption and mechanical properties of the films were tested.The heat resistance of the latex films were analyzed by thermogravimetry.The results showed that the gel temperature of the emulsion by increasing the amount of KH792 was increased first and then decreased,the particle sizes of the emulsion became larger,and the water absorption of the films were decreased.The the highest tensile strength of latex film adding 3wt% KH792 was up to 16.6MPa,the elongation was 490%,and the decomposition temperature reached 268℃ when the weight loss was 5%.

Key words waterborne polyurethane,non-toxic,KH792,chain extension,performance

水性聚氨酯是以水替代有机溶剂的新兴高分子材料,具有易加工、无毒和环保等优点,受到人们广泛关注^[1],然而以水为分散介质的聚氨酯胶黏剂存在吸水率高、耐热性和胶膜力学性能差等缺点^[2-3],使其广阔的应用前景和发展潜力受到限制,如何提高其综合性能,对生产节能环保产品具有重大意义^[4]。

合成水性聚氨酯最常用的方法是自乳化法,在聚氨酯链段中引入亲水性基团,使乳液能更稳定的分散在水中,但引入亲水性扩链剂的聚氨酯乳液在干燥成膜后具有一定的吸湿性,吸水率较大,并且耐热性、胶膜力学性能差,为改善其综合性能采用最多的方法是有机硅改性和交联改性^[5]。然而有机硅改

基金项目:辽宁省重点研发计划指导计划项目(2017304004)

作者简介:葛铁军(1964-),男,硕士,教授,主要从事高分子材料的加工与改性研究。

联系人:吕贤明(1992-),男,硕士,主要从事高分子材料的加工与改性研究。

性使聚氨酯软硬段产生严重的不相容性^[6],存在大量微相分离,使其胶膜性能下降,乳液稳定性差,所以最常用的改性方法是交联改性。但传统的交联改性交联密度不均匀,易团聚,并且出现交联不完全的情况,为突破传统的交联方式,本研究以双氨基扩链的形式引入硅烷,在聚氨酯链段上间断实现水解缩合交联,使乳液更稳定,交联分布更均匀,以此来提高胶膜的耐水性、耐热性以及力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙二元醇(PPG,工业级)、甲苯二异氰酸酯(TDI,分析纯)、丙酮(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*N*-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(KH792),二月桂酸二丁基锡,均为分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺(TEA)、1,4-丁二醇(BDO),均为分析纯,百灵威科技有限公司。

恒温油水浴锅(XMTE-7000型),上海申顺生物科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6090型),上海一恒科学仪器有限公司;旋转蒸发仪(RE-2000B型),上海亚荣生化仪器厂;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicole-5DX型),美国 Nicole 公司;热重分析仪(TGA-Q50型),美国 TA 仪器公司;扫描电子显微镜(SEM, EVO10型),德国卡尔蔡司公司;旋转流变仪(DHR-2型),TA 仪器公司;动态光散射仪(ELS-Z型),日本 OTSUKA 公司;万能材料试验机(Instron 5567型),美国 Instron 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 水性聚氨酯胶黏剂乳液的制备

首先称取聚丙二元醇(分子量 2000, PPG),采用旋转蒸发仪(RE-2000B型,上海亚荣生化仪器厂)在 120℃, 0.1MPa 条件下,旋转蒸发脱水 2h,除水后加入装配有冷凝管、氮气通入管和机械搅拌器的 500mL 三口烧瓶中,将三口烧瓶采用恒温油水浴锅(XMTE-7000型,上海申顺生物科技有限公司)85℃均匀搅拌,加入 TDI 反应至理论值(由二正丁胺法测定)后降温至 75℃,加入亲水性扩链剂 DMPA 和 3~5 滴催化剂二月桂酸二丁基锡反应 2h,反应结束后加入小分子扩链剂 BDO,反应 1h 后降温至 35℃,缓慢加入 KH792 反应 1h,若反应物黏稠可加入适量处理好的丙酮(加入 5A 级分子筛去水 7d)降粘,然后加入三乙胺中和,搅拌速度升至 2000r/min,加入一定量去离子水使其高速乳化分

散 1h,最后减压蒸馏蒸除丙酮,得到水性聚氨酯胶黏剂乳液。

1.2.2 水性聚氨酯胶膜的制备

称取一定量乳液均匀涂抹在已经干燥好的聚四氟乙烯磨具板中,室温条件下风干 24h,之后采用真空干燥箱(DZF-6090型,上海一恒科学仪器有限公司)60℃干燥 10h,取出胶膜,自然冷却,即制得水性聚氨酯胶膜,备用。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicole-5DX型,美国 Nicole 公司)分析样品的特征峰。采用热重分析仪(TGA-Q50型,美国 TA 仪器公司)在 N₂ 保护条件下对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, EVO10型,德国卡尔蔡司公司)观察胶膜的微观相区。采用旋转流变仪(DHR-2型,TA 仪器公司)对样品进行测试。采用动态光散射仪(ELS-Z型,日本 OTSUKA 公司)对粒径变化进行观察。采用万能材料试验机(Instron 5567型, Instron 美国公司)对样品进行测试。

水性聚氨酯胶膜的吸水率测试。将制得的水性聚氨酯胶膜裁成 2cm×2cm×0.3cm 的片状试样,在水中浸泡一定时间后将薄膜表面的水用吸纸吸去残留的液体,称量湿膜质量,由式(1)计算水性聚氨酯胶膜的吸水率。

$$\text{吸水率} = [(W_2 - W_1) \div W_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 为浸泡前干膜的质量, g; W_2 为浸泡后湿膜的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

KH792 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,在 3288cm⁻¹和 3360cm⁻¹处的 2 个吸收峰分别对应伯胺基团(—NH₂)的伸缩振动峰和仲胺基团(—NH—)的伸缩振动峰,2840cm⁻¹和 2940cm⁻¹处的吸收峰为—CH₂—和—CH₃的伸缩振动峰,1070cm⁻¹处的吸收峰对应于 Si—O—C 的伸缩振

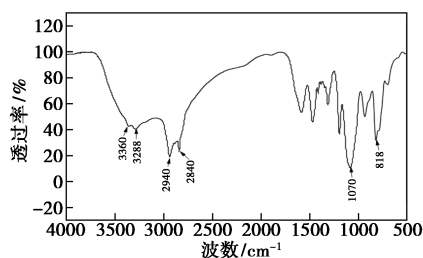


图1 KH792 的 FT-IR 谱图

动, 818cm^{-1} 处的吸收峰对应 —C—Si— 的伸缩振动峰, 由此证明其结构为 KH792。

添加 KH792 前后水性聚氨酯的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出, 1730cm^{-1} 处的强吸收峰对应的是氨基甲酸酯基结构中 C=O 的伸缩振动峰, 3320cm^{-1} 处的吸收峰对应的是氨基甲酸酯结构中 N—H 的伸缩振动峰, 2950cm^{-1} 、 2870cm^{-1} 处 2 个连续的峰对应 $\text{—CH}_2\text{—}$ 和 —CH_3 的吸收峰, 由此证明合成产物是聚氨酯; 添加 KH792 后水性聚氨酯在 2270cm^{-1} 处对应的 —NCO 特征峰消失, KH792 的 3288cm^{-1} 处对应的 —NH_2 的特征吸收峰和 3360cm^{-1} 处对应的 —NH— 的吸收峰消失, 说明氨基与异氰酸酯基完全反应, KH792 充分起到了扩链的作用, 1100cm^{-1} 附近出现了较强的 Si—O—Si 网状骨架吸收峰^[7], 并且在 1228cm^{-1} 处对应 C—O—C 伸缩振动吸收峰的峰强明显增强, 这是因为 C—O—C 与 Si—O—Si 吸收峰重叠所致, 说明胶膜发生了水解缩合实现了交联化。

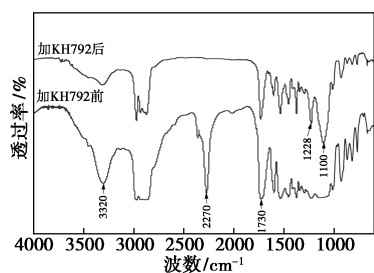


图 2 添加 KH792 前后水性聚氨酯的 FT-IR 谱图

2.2 热失重分析

KH792 不同用量水性聚氨酯膜的 TG 谱图见图 3。KH792 不同用量水性聚氨酯膜失重 5% 的分解温度见表 1。从图 3 和表 1 可知, KH792 用量为 3% (wt, 质量分数, 下同) 条件下, 水性聚氨酯膜的物质分解达到 5% 时的温度 ($T_d 5\%$) 为 268°C , 比未添加 KH792 扩链的膜 $T_d 5\%$ 有显著升高, 说明 KH792 扩链后对水性聚氨酯的耐热性具有显著增强效果。由于聚氨酯预聚体端基的 —NCO 与 KH792 的氨基进行加成反应, 引入的甲氧基硅烷水解缩合生成了 Si—O—Si 交联网状结构, 分子链作用力增强^[8], Si—O 键能远大于 C—O 键能, 在温度过高条件下, 扩链后的交联结构化学键不易断裂, 起到耐热保护作用, 从而导致水性聚氨酯的耐热性大幅度提高, 但随着 KH792 用量过多, 硬段含量增加, 聚氨酯软硬段存在不相容性, 使聚氨酯产生较大的微相分离^[9], 影响其热稳定性, 导致后期的分解温度大幅度下降。

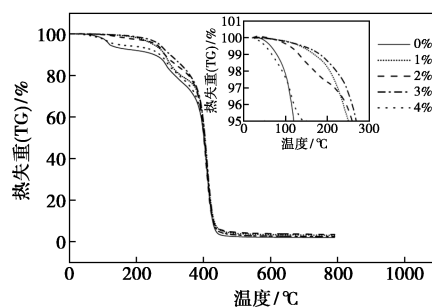


图 3 KH792 不同用量水性聚氨酯膜的 TG 谱图

表 1 KH792 不同用量水性聚氨酯膜失重 5% 的分解温度

	KH792 用量/%				
	0	1	2	3	4
失重 5% 分解温度/ $^\circ\text{C}$	119	250	259	268	142

2.3 流变性能分析

水性聚氨酯乳液的动态温度曲线见图 4。从图可以看出, 随着温度升高, 水性聚氨酯乳液会发生固化交联, 储能模量 G' 和损耗模量 G'' 会发生显著的变化, G' 、 G'' 的交点为体系的凝胶点^[10], 随着 KH792 的加入, G' 、 G'' 的凝胶点的温度呈先升高后降低态势, 在 KH792 用量为 2% 条件下, 凝胶温度最高达到 98°C , 在 KH792 用量为 3% 条件下, 水性聚氨酯乳液的凝胶温度为 65°C , 这是因为在加入一定量 KH792 条件下, KH792 的甲氧基发生水解缩合生成 Si—O—Si 键, 替代了 Si—O—C , 体系耐热性能增强, 需要在更高的温度条件下使其发生凝胶化; 而在 KH792 用量为 4% 条件下, 交联密度过大, 分子链段较大, 温度升高会使其瞬间凝胶, 所以凝胶温度呈先升高后降低的趋势。

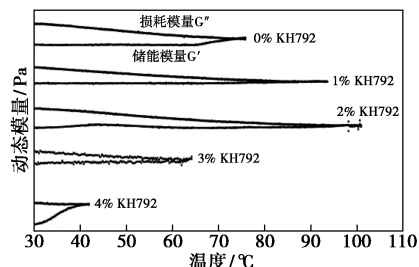


图 4 水性聚氨酯乳液的动态温度曲线图

2.4 粒径分析

水性聚氨酯乳液粒径变化趋势图见图 5。从图可以看出, 随着 KH792 的加入, 水性聚氨酯乳液的粒径呈上升趋势, 一方面硬段异氰酸酯基与 KH792 的氨基反应, 聚氨酯硬段刚性链段含量增加, 刚性增加分子链柔顺性随之下降, 从而使其末端距变大, 粒

径增大;另一方面,由于 KH792 扩链,形成三维网状交联体系,导致体系的粒径体积增大^[11-13],充分说明 KH792 起到了扩链作用,并且从图中可以明显看出,随着温度的变化,加入不同量 KH792 的水性聚氨酯乳液的粒径基本稳定,交联密度均一,未发生大量团聚,而且无沉淀,乳液稳定性良好。

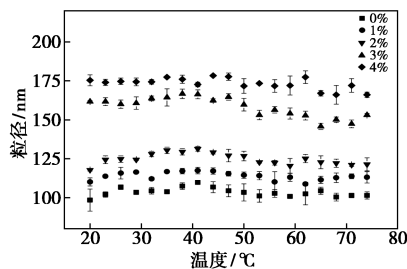


图 5 水性聚氨酯乳液粒径变化趋势图

2.5 吸水率分析

KH792 不同用量对水性聚氨酯胶膜吸水率的影响见表 2。从表 2 可知,采用 KH792 的扩链,随着 KH792 用量的增加,水性聚氨酯胶膜的吸水率呈下降趋势,在 KH792 用量为 3%,吸水时间分别为 24h、48h、72h 条件下,制得的水性聚氨酯胶膜的吸水率分别为 7.51%、11.19%、12.52%,这主要是引入的三甲氧基链段易于水解缩合生成 Si—O—Si 键实现交联,硅氧链段疏水性强,表面能低,并且随着 KH792 用量的增加,交联密度增加,也会导致胶膜吸水率降低,使耐水性有所提高。

表 2 KH792 不同用量对水性聚氨酯胶膜吸水率的影响

KH792 用量/%	吸水率/%		
	24h	48h	72h
0	10.12	13.21	15.66
1	8.77	12.09	14.17
2	8.49	11.44	13.28
3	7.51	11.19	12.52
4	7.21	10.64	10.98

2.6 力学性能分析

KH792 不同用量水性聚氨酯胶膜的力学性能曲线见图 6。从图可以看出,KH792 扩链可以明显改变水性聚氨酯胶膜的拉伸强度和断裂伸长率,随着 KH792 用量增加,水性聚氨酯胶膜的拉伸强度呈先提高后降低态势,这是因为 KH792 用量增加,会带动整个体系的交联密度增加,使拉伸强度提高;随着 KH792 用量增加,水性聚氨酯胶膜的断裂伸长率呈逐渐降低态势,这是因为 KH792 的加入使分子链硬段含量过高,胶膜的脆性增加,分子链的柔顺性下降,从而导致水性聚氨酯胶膜的断裂伸长率

降低,这是因合成水性聚氨酯乳化时 KH792 中的三甲氧基发生水解,成膜过程实现缩合交联,生成了 Si—O—Si 三维体系所致;在 KH792 用量为 3% 条件下,水性聚氨酯胶膜的拉伸强度最高达到 16.6MPa,断裂伸长率为 490%;在 KH792 用量大于 3% 条件下,加入过量的 KH792 会增加水性聚氨酯基团原子之间的氢键和 Si—O—Si 交联结构的作用,使体系出现较为严重的微相分离,KH792 加入量越大,相分离越严重,严重影响了胶膜的力学性能,使体系性能下降,另外 KH792 属于较软的单体,使胶膜内增塑作用增强,在 KH792 用量超过一定范围后,内增塑作用占主导地位,因此在 KH792 用量大于 3% 条件下,水性聚氨酯胶膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈下降趋势。

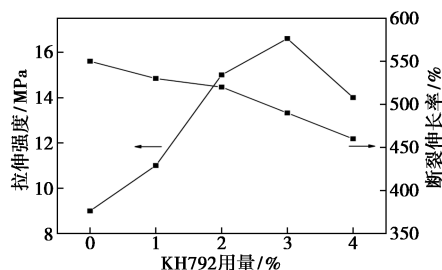


图 6 KH792 不同用量水性聚氨酯胶膜的力学性能曲线图

3 结论

(1)采用 KH792 进行双氨基扩链合成了水性聚氨酯胶黏剂,KH792 在聚氨酯链段上间断的实现水解缩合交联,交联分布更均匀,乳液更稳定,以此提高了水性聚氨酯胶膜的耐热性、耐水性以及力学性能。

(2)采用双氨基扩链制得的水性聚氨酯乳液的粒径增加,乳液稳定性好,凝胶温度先增加后降低,在 KH792 用量为 3% 条件下,水性聚氨酯乳液的凝胶温度为 65℃,在 KH792 用量为 2% 条件下,水性聚氨酯乳液的凝胶温度最高达到 98℃。

(3)乳液干燥后的水性聚氨酯胶膜随着 KH792 用量的增加,吸水率下降,KH792 用量为 3% 条件下制得的水性聚氨酯胶膜的拉伸强度最高达到 16.6MPa,断裂伸长率为 490%,失重 5% 条件下的分解温度最高达到 268℃。

参考文献

- [1] 肖林久,蔡政,刘冬雪,等.聚己内酯三醇型水性聚氨酯胶黏剂的合成及性能[J].化工新型材料,2015,43(2):71-74.

(下转第 114 页)