

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.03.004

丙烯酸改性水性聚氨酯的制备与表征

王 露¹, 周爱军², 陈宪宏¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430073)

摘要: 以聚乙二醇、二羟甲基丙酸 (DMPA)、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为基本原料, 合成了水性聚氨酯 (PU) 预聚体, 并在此基础上加入适量丙烯酸, 制备出丙烯酸改性水性聚氨酯 (PUA)。对所得产物进行了表征与测试, 同时, 探讨了丙烯酸含量对水性聚氨酯性能的影响。研究表明: 丙烯酸成功地接枝到水性聚氨酯分子链上, 改性后的水性聚氨酯的耐热性能提高; 随着丙烯酸体积分数的增加, PUA 的断裂伸长率减小, 拉伸强度和吸水率显著提高。

关键词: 水性聚氨酯; 聚乙二醇; 丙烯酸; 改性

中图分类号: TQ325.7

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)03-0016-04

Preparation and Characterization of Acrylic-Modified Water Soluble Polyurethane

Wang Lu¹, Zhou Aijun², Chen Xianhong¹

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Acrylic acid modified water soluble polyurethane (PUA) was prepared on the basis of polyethylene glycol, 2,2-dimethylol propionic acid (DMPA), 2,4-diisocyanatotoluene (TDI) and acrylic acid as materials. Characterization and testing of the products and the influences of acrylic acid on the performance of PU were discussed. The results of Fourier-transform infrared spectroscopy demonstrate that acrylic acid is chemically tethered onto the molecular chains of PU. The PUA has better heat resistance property compared with PU by thermogravimetric analysis. With the increasing of the acrylic acid content, elongation at break of PUA decreases, and tensile strength and water absorption increase obviously.

Key words: water soluble polyurethane; polyethylene glycol; acrylic acid; modified

0 引言

普通的水性聚氨酯 (polyurethane, PU) 存在成膜时间长、力学性能不佳、热稳定性不好等缺点。为了改善上述不足, 需对其进行改性。其改性方法可分为改进单体和合成工艺、添加助剂^[1]、实施交联^[2]和优化复合^[3]4种, 其中以优化复合最为引人注目。

根据改性剂的不同, 可以将水性聚氨酯的优化复合改性分为: 环氧树脂改性、聚硅氧烷改性、丙烯酸改性^[4-5]、纳米材料复合改性等。丙烯酸改性水性聚氨酯除了能使产物兼具丙烯酸良好的耐候性与聚氨酯优良的耐磨性与力学性能外, 还能提高溶液的固含量和涂膜性能, 并降低能耗, 且该方法工艺简单,

收稿日期: 2012-08-20

作者简介: 王 露 (1992-), 女, 湖北武汉人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为材料加工工程,

E-mail: 1024233183@qq.com

通信作者: 陈宪宏 (1966-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教授, 博士生导师, 主要从事高分子复合材料方面的研究,

E-mail: 5519790@qq.com

条件易于控制, 无需大量的有机溶剂, 从而大大减轻了对环境的污染, 因而被认为是一种颇具前景的改性方法。

目前, 丙烯酸 (acrylic acid, PA) 改性水性聚氨酯的主要方法有: 共混^[6]、复合乳液共聚^[7]、接枝共聚、互穿网络聚合和核壳型聚合^[8]等。丙烯酸与 PU 共混改性虽然简单、经济, 但所得到的胶粒小, 体系稳定性较差, 对性能的改善效果有限。因此, 本研究以聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG)、2,4- 甲苯二异氰酸酯 (2,4-tolylene diisocyanate, TDI)、二羟甲基丙酸 (dimethylol propionic acid, DMPA)、三乙醇胺 (triethylamine, TEOA) 为基本原料, 以丙烯酸为改性剂, 制备丙烯酸改性水性聚氨酯, 并且初步探讨了丙烯酸的含量对产物的力学性能、吸水性能以及耐热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料及仪器

2,4- 甲苯二异氰酸酯, 工业级, 由武汉市中天化工有限公司生产; 聚乙二醇 2000, CP 级, 由国药集团化学试剂有限公司生产; 1,4- 丁二醇 (1,4- Butanediol, BD), 进口分装, 由天津科密欧公司生产; 2,2- 二羟甲基丙酸, 工业级, 由湖州长盛化工有限公司生产; 丙烯酸, CP 级, 由上海实验试剂有限公司生产; 偶氮二异丁腈 (azodiisobutyronitrile, AIBN), CP 级, 由广州市银茂贸易有限公司生产; 三乙醇胺, AR 级, 由天津市福晨化学试剂厂生产。

旋转蒸发仪, 由上海亚荣生化仪器厂生产; JB 系列强力搅拌机, 由上海标本模型厂生产; 真空泵, SHB-III 型, 由郑州长城科工贸有限公司生产; 傅里叶红外光谱分析仪, Magna-IR750FTIR 型, 由美国 Nicolet 公司生产; 热失重分析仪 (thermo-gravimetric analyzer, TGA), STA 409 PC Luxx 型, 由德国 Netzsch 公司生产。

1.2 样品的准备

1.2.1 水性 PU 的合成

- 1) 将 PEG 在 120 °C 温度下真空脱水 2 h, 备用。
- 2) 将计量好的脱水 PEG 和 TDI 加入装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的洁净四口烧瓶中, 在 80 °C 温度下反应 2 h, 再降温至 70 °C; 然后均匀滴加 BD 的丙酮溶液, 保温反应 1 h。接下来添加计量的 DMPA 丙酮溶液, 在 75 °C 条件下保温反应 7 h, 期间视黏度大小添加丙酮; 最后, 冷却到 40 °C 以下, 加入 TEOA 中和, 搅拌均匀后即得水性 PU 预聚物。

1.2.2 丙烯酸改性水性聚氨酯样品的制备

将所得水性 PU 预聚物一分为四, 在 70 °C 下保温 30 min。在 3 h 内分别均匀地滴加体积分数为 20%、

35%、40%、45% 的 PA 及 AIBN 的丙酮溶液, 滴加完后保温 1 h, 真空下脱除丙酮, 即得丙烯酸改性水性聚氨酯 PUA, 按顺序编号为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#]。

1.2.3 丙烯酸改性水性聚氨酯胶膜的制备

将制备好的改性水性聚氨酯溶液均匀地倒在聚四氟乙烯板上, 于室温下真空干燥 1 周, 制成厚度为 3 mm 的胶膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶红外光谱测试

FT-IR (Fourier test infrared spectroscopy), 采用溴化钾压片法制样。

1.3.2 热失重分析

热失重分析时, 样品质量为 10 mg 左右, 升温范围为室温 ~ 800 °C, 升温速率为 20 °C/min。

1.3.3 力学性能测试

力学性能测试按照 GB/T528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》中的要求进行; 硬度测试按 GB6742—1986《漆膜弯曲试验 (圆柱轴)》中的规定进行。

1.3.4 吸水性能测试

将待测试样投入水中, 每 2 h 进行称重, 每次称重前先用滤纸吸去试样表面的水分。吸水膨胀率 S_R 按下式计算:

$$S_R = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%, \quad (1)$$

式中: m_1 为吸水前试样的质量;

m_2 为试样吸水达到平衡状态时的质量。

所得结果按前述对应编号顺序依次记为: 1[#]-1, 2[#]-1, 3[#]-1, 4[#]-1。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是丙烯酸改性水性聚氨酯的红外光谱图。

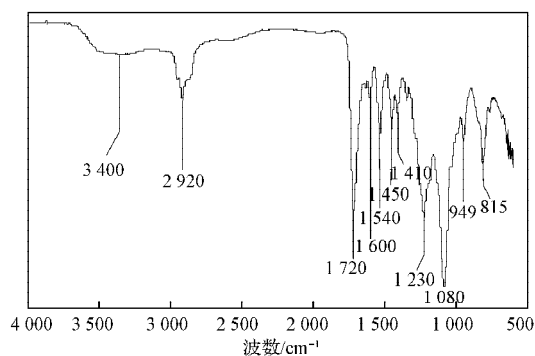


图 1 丙烯酸改性聚氨酯红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of the acrylic-modified polyurethane

由图 1 可知, 波数 3 400 cm^{-1} 附近和 1 540 cm^{-1} 为 N—H 的特征吸收峰, 波数 1 720 cm^{-1} 处为 C=O 基团

的特征吸收峰, $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 处为氨酯键中C—O—C的伸缩振动特征吸收峰, $1\ 600, 1\ 450, 760\ \text{cm}^{-1}$ 处均为苯环的特征吸收峰, 来源于TDI分子上的苯环。以上事实表明: 预聚过程中, —NCO基团与—OH基团发生了反应, 形成了氨酯键^[9]。 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处为C=C的伸缩振动特征吸收峰, $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处为C—H的面外弯曲振动特征吸收峰, 这说明丙烯酸已成功接枝到PU分子链上。

2.2 热失重分析

TGA是用来测试材料热稳定性的常用手段, 图2是改性前后水性聚氨酯的热失重图谱。

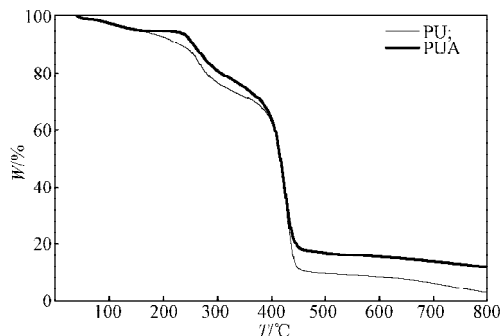


图2 PU和PUA热失重图谱

Fig. 2 TGA curves of PU and PUA

由图2可知, 改性前后水性聚氨酯的TGA曲线均大致可分为3个失重温区: 第I温区在30~250℃, 第II温区在250~420℃, 第III温区在420~450℃。

在第I温区的低温段, 样品PU与PUA失重情况完全一致, 两者只是在温度 $\geq 150\ ^\circ\text{C}$ 后才显示出差异(PUA曲线在PU曲线的上方)。这种情况一直持续到第II温区结束, PU开始出现明显的分解温度, 为 $150\ ^\circ\text{C}$, 而PUA则为 $250\ ^\circ\text{C}$, 约提高了 $100\ ^\circ\text{C}$ 。这表明丙烯酸单体引入PU分子链后, 提高了PU的热稳定性。这是由于丙烯酸引入PU分子链后, 一方面, 使得分子链的极性增大; 另一方面, 使得分子的空间位阻增大: 两者的共同影响致使分子链的柔顺性降低, 耐热性提高。

从第III温区开始, 试样因分子链的降解或分解, 开始呈现出急剧失重的过程, 且大致在 $450\ ^\circ\text{C}$ 分解或碳化完毕。

2.3 力学性能

PA体积分数对PUA的断裂伸长率和拉伸强度的影响分别如图3和图4所示。

由图3可以看出, 随着PA体积分数的增加, 改性水性聚氨酯的断裂伸长率显著降低, 从体积分数为20%时的990, 下降到体积分数为45%时的800, 下降幅度为19.2%。这可能是由于将PA引入到PU分子链上后, 引起了预聚物的分子结构不均, 致使PU分

子链的柔顺性降低。

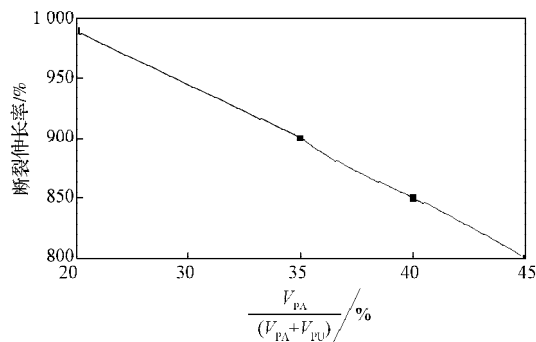


图3 $V_{\text{PA}}/(V_{\text{PA}}+V_{\text{PU}})$ 对断裂伸长率的影响

Fig. 3 The effect of the $V_{\text{PA}}/(V_{\text{PA}}+V_{\text{PU}})$ on elongation at break

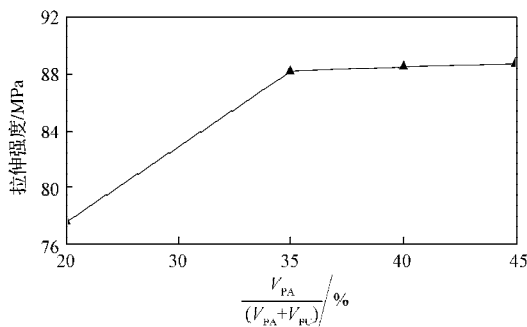


图4 $V_{\text{PA}}/(V_{\text{PA}}+V_{\text{PU}})$ 对拉伸强度的影响

Fig. 4 The effect of the $V_{\text{PA}}/(V_{\text{PA}}+V_{\text{PU}})$ on tensile strength

由图4可知, 随着体系中PA的体积分数的增加, PUA的拉伸强度呈现出先增大(体积分数 $\leq 35\%$), 然后基本保持不变(体积分数 $>35\%$)的变化趋势。这与产物的微结构有关。在本研究体系中, 分子的主链结构基本上是没有变化的, 变化主要集中在其侧链部分。由于PA的引入, 一方面, 使得PU分子的支化数目增加, 空间位阻增大; 另一方面, 因氢键作用的进一步增强, 在低的PA含量时, 导致PUA的拉伸强度增大。但当PA的体积分数 $>35\%$ 后, 因其在PU分子链中形成的支化数目达到了饱和, 继续增加PA的体积分数时对分子结构产生的影响就非常有限, 因此, 对其拉伸强度的影响效果就很小。张辉等人^[9]在研究影响聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液性能的因素时也发现了类似现象。

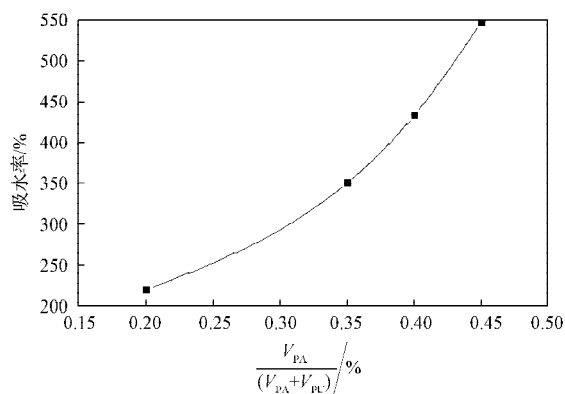
2.4 吸水性能测试

表1为PUA的吸水率测试结果。根据表1中的数据, 由公式(1)计算出PA含量对吸水率的影响结果, 如图5所示。由图5可以看出, 随着PA含量的增加, 产物的吸水能力显著增强。本研究中, 当PA的体积分数为45%时, PUA的吸水率最大, 为550%。原因是, 丙烯酸的加入将亲水基团引入体系中, 增强了其吸水性能, 且其含量越多, 吸水能力越强。

表1 吸水率测试结果

Table 1 The test results of water absorption

试样	时 间 /h						
	0	2	4	6	8	10	12
1 [#] -1	1.007	1.586	2.375	2.983	3.012	3.212	3.222
2 [#] -1	1.513	2.981	3.347	5.682	5.789	6.375	6.493
3 [#] -1	0.854	1.576	2.826	3.012	4.350	4.512	4.552
4 [#] -1	1.231	2.591	3.242	4.532	6.214	7.560	7.961

图5 $V_{PA}/(V_{PA}+V_{PU})$ 对吸水率的影响Fig. 5 The effect of $V_{PA}/(V_{PA}+V_{PU})$ on water absorption

3 结论

- 1) PA 被成功地接枝到水性 PU 分子链上;
- 2) PUA 的耐高温性能优于 PU, 开始出现明显的分解温度, 比 PU 提高了约 100 °C;
- 3) 随着丙烯酸含量的增加, PUA 的断裂伸长率减小, 拉伸强度逐渐增大; 吸水率随丙烯酸含量的增加而增大, 在丙烯酸的体积分数为 45% 时, PUA 的吸水率达最大值, 为 550%。

参考文献:

- [1] 蔡斯让, 郭宁, 张瑞珠, 等. 丙烯酸酯接枝共聚改性聚氨酯乳液的结构与性能[J]. 涂料工业, 2002(6), 12-14.
Cai Sirang, Guo Ning, Zhang Ruizhu, et al. Structure and Performance of Acrylate Grafting Modified Polyurethane Emulsion[J]. Paint & Coatings Industry, 2002 (6): 12-14.
- [2] 黄洪, 傅和青, 邓艳文, 等. 环氧树脂与丙烯酸酯复合改性水性聚氨酯的合成研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 584-586.

2006, 20(4): 584-586.

Huang Hong, Fu Heqing, Deng Yanwen, et al. Synthesis of Waterborne Polyurethane Modified by Epoxy Resin and Acrylic Ester[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(4): 584-586.

- [3] 李伟, 胡剑青, 涂伟萍. 有机硅改性水性聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液的研究[J]. 涂料工业, 2007, 37(7): 36-38.

Li Wei, Hu Jianqing, Tu Weiping. Research on Silicone Modified Waterborne Polyurethane-Acrylate Emulsion[J]. Paint & Coatings Industry, 2007, 37(7): 36-38.

- [4] 靳东杰, 刘治猛, 哈成勇. 聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯的制备[J]. 高分子通报, 2003(1): 71-77.

Jin Dongjie, Liu Zhimeng, Ha Chengyong. The Preparation of Aqueous Polyurethane Modified with Acrylic Copolymer [J]. Polymer Bulletin, 2003(1): 71-77.

- [5] 李璐, 瞿金清, 杨卓如. 丙烯酸改性水性聚氨酯涂料的研制[J]. 合成材料老化与应用, 2002, 31(2): 7-9.

Li Lu, Qu Jinqing, Yang Zhuoru. Study on Aqueous Polyurethane Paints Modified by Polyacrylate Emulsion [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2002, 31 (2): 7-9.

- [6] 李芝华, 李国莱, 尹志民, 等. 聚氨酯水分散体结构分析[J]. 涂料工业, 1999(4): 3-6.

Li Zhihua, Li Guolai, Yin Zhimin, et al. Structural Analysis of Aqueous Polyurethane Dispersion[J]. Paint & Coatings Industry, 1999(4): 3-6.

- [7] 王建田, 周杨, 刘治球. 丙烯酸改性水性聚氨酯的研究[J]. 化工设计通讯, 2008, 34(4): 57-60.

Wang Jiantian, Zhou Yang, Liu Yequi. Study on Acrylic Modified Water Polyurethane[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2008, 34(4): 57-60.

- [8] Masakazu Hirose, Zhou Jianhui, Katsutoshi Nagai. The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 38(1): 27-34.

- [9] 张辉, 沈慧芳, 张心亚, 等. 影响聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液性能的因素[J]. 化工学报, 2005, 56(9): 1777-1782.

Zhang Hui, Shen Huifang, Zhang Xinya, et al. Factors Affecting Performance of Polyurethane-Acrylate Hybrid Emulsion[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2005, 56(9): 1777-1782.

(责任编辑: 廖友媛)