

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.02.003

聚酯型水性聚氨酯的制备与表征

王建龙, 王正祥, 薛继武

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以聚酯二元醇、甲苯二异氰酸酯、二羟甲基丙酸为主要原料, 通过自乳化法合成了聚酯型水性聚氨酯。采用红外光谱仪、差示扫描量热仪和热重分析仪等对产物的结构与性能进行了表征。结果表明: 随着 R 值 ($n(\text{—NCO})/n(\text{—OH})$) 的增加, 水性聚氨酯软硬段之间的微相分离程度加深, 耐热性能下降; 水性聚氨酯的热分解存在 3 个快速降解峰, 分别位于 190, 275, 360 °C 左右, 且随着 DMPA 添加质量的增加, 第一、二阶段的分解速率上升, 第三阶段的分解速率下降; 当 R 值为 1.25 左右, 二羟甲基丙酸的添加质量分数为 9% 左右时, 所合成的水性聚氨酯的综合性能最佳。

关键词: 水性聚氨酯; 表征; 热分析

中图分类号: TQ413.21+1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)02-0011-05

Preparation and Characterization of Polyester Waterborne Polyurethane

Wang Jianlong, Wang Zhengxiang, Xue Jiwu

(The School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Inbuilt emulsified waterborne polyurethane was synthesized via the reaction of polyester glycol with toluene diisocyanate and dimethylol propionic acid. The structure and properties of the products were characterized by FTIR, DSC and TGA etc. The results show that with the $R(n(\text{—NCO})/n(\text{—OH}))$ value increasing, the level of microphase separation increased, but the thermal resistance decreased. Three degradation stages were found in polyurethane dispersions, 190 °C, 275 °C, 360 °C, respectively. The first and second rate of weight loss stages increased as the DMPA content increased, while the third rate of weight loss stage decreased. The comprehensive performance of WPU was the best when the value of R was 1.25 and DMPA content was at about 9 %.

Keywords: waterborne polyurethane; characterization; TGA

0 引言

聚氨酯 (polyurethane, PU) 是以氨基甲酸酯键为特征基团的高分子材料^[1], 它由柔韧的软链段和刚性相对较好的硬链段嵌段而成。聚氨酯的综合性能优良, 软硬段可调范围较广, 已被广泛应用于涂料、胶黏剂、弹性体、密封胶、纤维、泡沫材料等

领域^[2-5]。然而, 传统的溶剂型聚氨酯在生产和施工过程中会产生大量的挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOC), 给环境和人类健康造成了很大的危害, 因此, 低 VOC 或零 VOC 的水性聚氨酯 (waterborne polyurethane, WPU) 制备技术得到了广泛的关注^[6-8]。

收稿日期: 2013-01-20

基金项目: 湖南省研究生科研创新基金资助项目 (CX2012B402), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目 (CX1206)

作者简介: 王建龙 (1986-), 男, 河北邢台人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料合成与改性,

E-mail: jianlong_coating@126.com

水性聚氨酯以水代替传统的有机溶剂,因而大大降低了VOC的排放量,符合发展绿色工业的“三前提”(资源、能源、无污染)及“四E”(经济、效率、生态、能源)原则,是一种极具潜力的“绿色材料”^[9-10]。因此,本文以水性聚氨酯预聚体的自乳化历程及水乳液的稳定机理为基础,采用自乳化法制备了聚酯型水性聚氨酯乳液。并将所得乳液于聚四氟乙烯板上流延成膜,且利用相应仪器对其结构与性能进行了表征;同时,采用线棒涂膜器在双向拉伸聚丙烯薄膜(biaxially oriented polypropylene, BOPP)上进行了涂覆,考察其应用性能。通过改变聚酯型水性聚氨酯乳液配方中各原料的添加量,考察了 R 值(即 $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 的物质的量之比)及亲水性扩链剂二羟甲基丙酸(dimethylol-propionic acid, DMPA)的添加量对产物耐热性能等的影响,以获取综合性能最佳的聚酯型水性聚氨酯产物。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

1) 选用的主要试剂

甲苯-2,4-二异氰酸酯(toluene diisocyanate, 简称TDI),分析纯,由天津市化学试剂研究所生产;

聚酯二元醇(Pol-356, $M_n=2\ 000$),工业级,由青岛新宇田化工有限公司生产;

二羟甲基丙酸(dimethylol propionic acid, 简称DMPA),分析纯,由阿拉丁试剂有限公司生产;

三乙胺和1,4-丁二醇,均为分析纯,由天津市科密欧化学试剂有限公司生产;

二丁基二月桂酸锡(dibutyltin dilaurate, 简称DBTDL),化学纯,由成都今天化工有限公司生产;

丙酮,分析纯,由天津市化学试剂研究所生产。

2) 选用的主要仪器

傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Nicolet 380型,由美国热电-尼高力仪器公司生产;

差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC), Q20 V24.7 Build 119型;热重分析仪(thermo gravimetric analyzer, TGA), Q50 V20.10 Build 36型,均为美国TA仪器公司生产;

圆盘剥离试验机, BLJ-01A型,由济南兰光机电技术有限公司生产;

摩擦系数/剥离试验仪, FPT-F1型,由济南兰光机电技术有限公司生产;

台式离心机, LD5-2A型,由北京雷勃尔离心机

有限公司生产。

1.2 聚酯型水性聚氨酯的合成

利用蒸馏丙酮,将计量的Pol-356和TDI转移至装有温度计和搅拌器的三口瓶中,在一定温度和占体系总质量为0.5%DBTDL的催化作用下反应一定时间;然后加入亲水性扩链剂DMPA,并保温一定时间;滴加计量的1,4-丁二醇,继续反应,直至反应体系中的一NCO基团特征吸收峰消失;在室温条件下中和乳化,即得到聚酯型水性聚氨酯乳液。

为了制备综合性能最佳的聚酯型水性聚氨酯,在其合成过程中设置了3个 R 值,分别为1.25, 1.30, 1.35;对亲水性扩链剂二羟甲基丙酸的添加设置了5个质量分数,分别为7%, 8%, 9%, 10%, 11%。

1.3 胶膜的制备

将计量好的水性聚氨酯乳液倾倒在平整的聚四氟乙烯板上,使其流延成膜。自然凉置24 h后,置于真空干燥箱中,于50℃条件下干燥48 h,制备成厚约0.5 mm的薄膜,室温下存储于干燥器中备用。

1.4 表征与测试

1) 红外分析

将所制备的水性聚氨酯乳液涂抹于KBr片上,待乳液干燥后,利用傅里叶变换红外光谱仪对样品的结构进行表征。

2) 耐热性能表征

采用差示扫描量热仪和热重分析仪对所制备的WPU膜的耐热性能进行表征。试验过程中,升温速率为10℃/min,且在 N_2 气氛保护下进行测试。

3) 吸水率测试

对于所制备的WPU膜的吸水率测定,按照GB/T 1738—1989《绝缘漆漆膜吸水率的测定法》中的相关规定进行:取干燥后的涂膜(25 mm × 25 mm)准确称重,记为 W_0 ;再将涂膜于室温下在蒸馏水中浸泡24 h;取出浸泡后的涂膜,用滤纸吸去涂膜表面的水分,然后立即称取胶膜的质量,记为 W_1 。则WPU膜的吸水率 ΔM 为

$$\Delta M = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

4) T型剥离强度测试

对于制备的WPU膜剥离强度的测试,按照GB/T 2791—1995《胶粘剂T剥离强度试验方法 挠性材料对挠性材料》中的相关规定进行,且测试温度为25℃,拉力速度为100 mm/min,拉力为30 N。其具体操作方法如下:首先,将BOPP材料裁切成150 mm × 25 mm的小片,然后利用线棒涂膜器将其均匀涂胶2遍,再放入55℃的烘箱中。待涂膜上的溶剂挥发完

毕后,用BLJ-01A型圆盘剥离试验机(兰光测试)加压,然后利用FPT-F1摩擦系数/剥离试验仪测定其剥离强度。

5) 乳液机械稳定性测试

通过离心机加速沉降试验模拟聚酯型水性聚氨酯乳液的贮存稳定性能。即将乳液样品置于离心机中,以3 000 r/min的速率离心沉降15 min,若无沉淀出现,则可认为该乳液的贮存稳定期为6个月。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1为试验所得水性聚氨酯的红外光谱分析图,其中a和b分别为扩链前后的水性聚氨酯预聚体的结构分析。

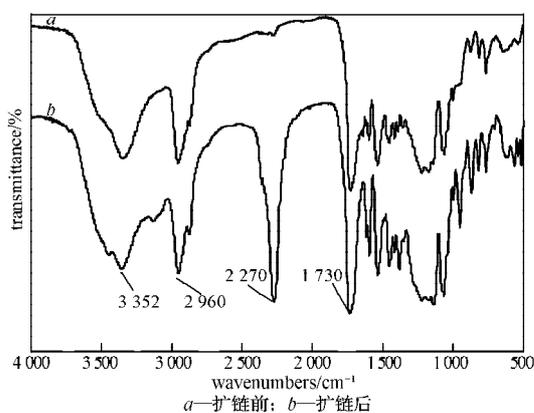


图1 样品的红外光谱分析

Fig. 1 The FTIR spectrum of the samples

图1所示扩链前(a)、后(b)的红外结构分析数据表明,水性聚氨酯经1,4-丁二醇扩链后,反应体系中—NCO基团的特征吸收峰(2 270 cm^{-1})基本消失,这说明体系中—NCO的反应基本完全。水性聚氨酯预聚体结构中,形成了大量的氨基甲酸酯基团,其中—NH的吸收谱带在3 352 cm^{-1} 处,C=O的吸收谱带在1 730 cm^{-1} 处,2 960 cm^{-1} 左右处为甲基和亚甲基中C—H的特征吸收峰,符合水性聚氨酯结构应有的红外吸收特征。当水性聚氨酯被中和乳化后,剩余的少量—NCO将与水发生反应,生成疏水性脲键基团,使得生成的产品中游离的—NCO含量降低至零,从而使得合成的水性聚氨酯的性能较稳定、无毒、环保^[11-12]。

2.2 胶膜的热性能分析

2.2.1 R值对水性聚氨酯膜微相分离的影响

R值分别为1.25, 1.30, 1.35, DMPA的添加质量分数为9%时,试验合成的WPU所对应的差热分析结果如图2所示。

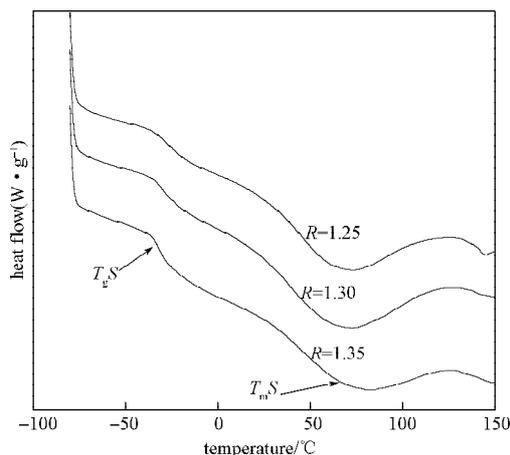


图2 水性聚氨酯胶膜的差热分析

Fig. 2 DSC analysis of the WPU films

图2所示数据表明,随着R值的增大,水性聚氨酯软段的玻璃化转变温度 T_g 没有出现漂移现象(在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右)。这是因为:玻璃化温度主要是由软段相结构的规整性决定的,R值的变化并没有打乱其结晶性能,因此没有出现波动。但R值对水性聚氨酯的熔融温度 T_m 的影响较明显(由原来的 $73.32\text{ }^\circ\text{C}$ 漂移至 $82.92\text{ }^\circ\text{C}$)。这是因为:R值的提高,使得体系中刚性较强的硬段含量随之增加,硬段结构彼此缔合,其聚集能力逐渐增大,硬段微区中形成了更多的氢键结构,导致硬段分子间的作用力增大,从而使熔点向高温方向漂移。

2.2.2 R值对水性聚氨酯膜耐热性能的影响

图3为试验所得R值对水性聚氨酯膜耐热性能影响的TG-DTG(thermal gravity analysis, differential thermal gravity)分析。

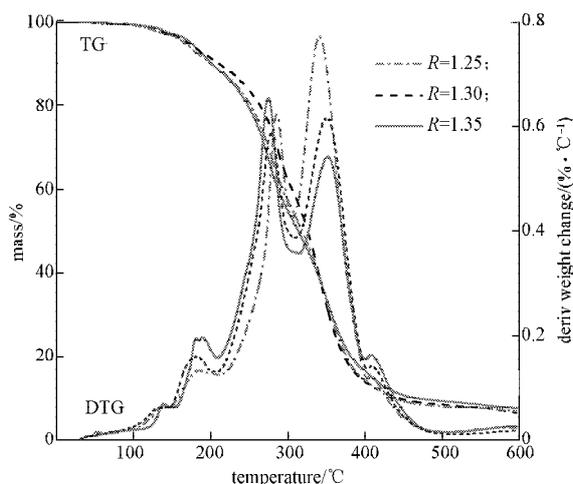


图3 R值与水性聚氨酯胶膜耐热性能的关系

Fig. 3 The relationship between R value and TGA curves of WPU films

图3中所示的数据表明,水性聚氨酯膜样品均

在 190 °C 左右时出现了不同程度的热降解, 出现了 3 个快速降解区 (190 °C 左右、275 °C 左右和 360 °C 左右), 且随着 R 值的增加, 水性聚氨酯膜的热稳定性呈现出缓慢减弱的趋势; 起始分解温度随 R 值的逐渐增加而减小。这是由于: 当 R 值变大时, 水性聚氨酯膜分子中硬段的含量相对增加, 硬段分子链结构中耐热性较差的氨基甲酸酯基团开始分解, 当温度升高到 275 °C 左右时, 硬段区域中的氨基甲酸酯和脲键基团开始快速分解, 最后快速分解的是软段中的酯键^[13-15]。

2.2.3 DMPA 含量对水性聚氨酯膜耐热性能的影响

选取 R 值为 1.25, 改变 DMPA 的添加质量分数, 研究 DMPA 含量对水性聚氨酯膜耐热性能的影响, 图 4 所示为添加不同质量分数 DMPA 时所得 WPU 膜的 TG-DTG 曲线。

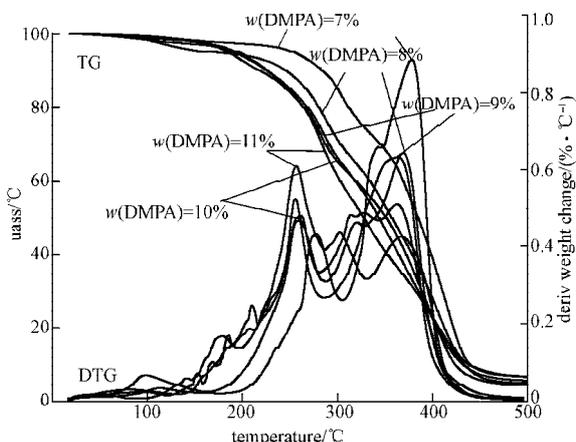


图 4 DMPA 添加质量分数对 WPU 热分解性能的影响
Fig. 4 The TG-DTG of WPU films with different content of DMPA

图 4 所示数据表明, 所用水性聚氨酯膜样品普遍存在 3 个快速失重区。第一个快速失重区在 190 °C 左右, 为硬段中氨基甲酸酯热分解区域, 是材料内部小分子的失重; 275 °C 左右为聚氨酯分子中氨基甲酸酯键和脲键基团的失重区; 而 360 °C 左右的热降解为 WPU 中软段的分解。

从图 4 中可以看出, 在 DMPA 的添加质量分数为 7%, 8%, 9%, 10%, 11% 时, 胶膜各阶段的分解速率均出现规律性的变化, 即第一、二分解阶段的分解速率逐渐加速, 第三阶段的分解速率不断降低。这是由于 DMPA 含量的提高, 使得分子中硬段含量不断上升, 软段含量相对下降。

2.3 DMPA 含量对水性聚氨酯机械性能的影响

选取 R 值为 1.25, 改变体系中 DMPA 的添加质量分数, 研究 DMPA 的含量对水性聚氨酯膜机械性能的影响。表 1 所列为试验所得亲水性基团对水性聚

酯机械性能的影响结果。

表 1 DMPA 对 WPU 机械性能的影响

Table 1 Properties of the WPU affected by DMPA

DMPA 添加质量分数 / %	外观	吸水率 / %	乳液的机械稳定性	T 型剥离强度 / (kN·m ⁻¹)	
				最大值	平均值
7	乳白色沉淀	42.5	沉淀	0.421 8	0.393 1
8	白色乳液	32.8	少量絮状沉淀	0.470 7	0.432 9
9	半透明蓝光乳液	8.9	无沉淀	0.565 4	0.465 8
10	半透明蓝光乳液	29.2	无沉淀	0.537 0	0.467 5
11	透明乳液	56.3	无沉淀	0.577 5	0.539 6

表 1 中的相关数据表明, 随着 DMPA 添加质量分数的增加, 乳液的稳定性逐渐提高, 外观也由乳白色逐渐转为透明; 吸水率呈现出先降低后迅速升高的变化趋势。当 DMPA 的添加质量分数为 7% 时, 所制备的乳液较粗糙, 乳液离心后出现沉淀, 表明乳液的稳定期不到 6 个月, 稳定性较差, 因而在成膜过程中, 粒子与粒子之间就会有微小的缝隙, 从而使得水分子容易渗透进入胶膜, 造成胶膜的耐水性能较差。当 DMPA 的添加质量分数增加到一定程度后, 所合成的水性聚氨酯会形成稳定的乳液, 这时, 随着 DMPA 添加质量分数的增大, 水性聚氨酯膜的吸水率从最小逐渐增大。因为这时形成的羧酸胺离子浓度会增加, 离子的水化作用增强, 导致水性聚氨酯膜的吸水率增大。而 DMPA 添加质量分数的提高, 使得硬段含量相应增大, 而硬段含量的提高通常会使得膜的硬度增加, 内聚力和黏接力亦得到提高。所以, 在一定范围内, T 型剥离强度随着 DMPA 含量的增大而逐渐增大。

3 结论

1) DSC 分析表明, 随着 R 值的增大, 水性聚氨酯软硬段的微相分离程度加大。

2) 由热重分析可知: R 值越大, 制备的水性聚氨酯的耐热性能越差; 随着 DMPA 含量的增加, 第一、二分解阶段的分解速率上升, 而第三分解阶段的分解速率下降。

3) R 值为 1.25 左右, DMPA 的添加质量分数为 9% 左右时, 所合成的水性聚氨酯的外观为半透明蓝光乳液, 吸水率较低, 离心稳定性测试无沉淀, T 型剥离强度适中, 因而综合性能最佳。

参考文献:

- [1] Mihail Ionescu. Chemistry and Technology of Polyols for

- Polyurethanes[M]. Shrewsbury, U K: Rapra Technology Limited, 2005: 1-12.
- [2] Vioin P Joshi. Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-Urea Copolymers[D]. India: The University of Pune, 2009.
- [3] Biman Ghosh. Water-Borne Polyurethane Dispersions[J]. Paintindia: PU Dispersions, 2006, 4: 67-76.
- [4] Chen Jingjing, Zhu Chuanfang, Deng Hongtao, et al. Preparation and Characterization of the Waterborne Polyurethane Modified Nanosilica[J]. Polymer Research, 2009, 16: 375-380.
- [5] 卿宁, 张晓镭, 俞从正, 等. 有机硅共聚改性水性聚氨酯 PU-SI 的制备及性能研究[J]. 中国皮革, 2001, 30(17): 10-14.
Qing Ning, Zhang Xiaolei, Yu Congzheng, et al. Preparation and Characterization of PU-SI Waterborne Polyurethane Modified with Organosilicon[J]. China Leather, 2001, 30(17): 10-14.
- [6] Pérez-Limiñana, Angeles M, Ará n-A í s, et al. Influence of the Hard-to-Soft Segment Ratio on Adhesion of Water-Borne Polyurethane Adhesive[J]. Adhesion Science, 2007, 21(8): 755-773.
- [7] Tsutomu Tawa, Shinzaburo Ito. Preparation and Reactions of Hydrophilic Isocyanate Micelles Dispersed in Water[J]. Colloid Polymer Science, 2005, 283: 731-737.
- [8] 顾丽争, 王正祥, 王建龙. 正交试验优选水性聚氨酯合成的最佳工艺条件[J]. 包装学报, 2012, 4(1): 44-47.
Gu Lizheng, Wang Zhengxiang, Wang Jianlong. Optimum Technology Condition Elected by Orthogonal Experiment for Synthesis of Waterborne-Polyurethane[J]. Packaging Journal, 2012, 4(1): 44-47.
- [9] 徐世崇. 水性聚氨酯分散体的制备及注意事项[J]. 化工新型材料, 2010, 38(5): 131.
Xu Shichong. The Preparation and Announcements of Polyurethane Dispersions[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(5): 131.
- [10] Zhu Xiaoli, Jiang Xubao, Zhang Zhiguo, et al. Preparation and Characterization of Waterborne Polyurethanes Modified with Bis(3-(1-Methoxy-2-Hydroxy-Propoxy) Propyl) Terminated Polysiloxanes[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29(2): 259-266.
- [11] Jhon Youngkuk, Cheong Inwoo, Kim Junghyun. Chain Extension Study of Aqueous Polyurethane Dispersions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 197: 71-78.
- [12] El Miloud Maafi, Lan Tighzert, Fouad Malek. Synthesis and Characterization of New Polyurethanes: Influence of Monomer Composition[J]. Polymer Bulletin, 2011, 66: 391-406.
- [13] Liu Dan, Zeng Shaomin, Yao Chang, et al. Synthesis and Properties of Hyperbranched Aqueous Poly(Urethane Urea) Via A2 +bB2 Approach[J]. Polymer Bulletin, 2009, 63: 213-224.
- [14] Cristiane C Santos, Marcia C Delpech, Fernanda M B Coutinho. Thermal and Mechanical Profile of Cast Films from Waterborne Polyurethanes Based on Polyether Block Copolymers[J]. Materials Science, 2009, 44: 1317-1323.
- [15] 李爱玲, 熊金平, 左禹, 等. 聚氨酯胶粘剂的热分解动力学[J]. 物理化学学报, 2007, 23(10): 1622-1626.
Li Ailing, Xiong Jinping, Zuo Yu, et al. Thermal Decomposition Kinetics of Polyurethane Adhesive[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(10): 1622-1626.

(责任编辑: 廖友媛)