

自交联型阳离子水性聚氨酯的合成与表征

易运红¹, 张力², 刘意¹ (1. 广东药学院, 广州 510006; 2. 华南师范大学, 广州 510006)

摘要: 合成了不同有机硅改性的阳离子聚氨酯乳液, 不同结构的有机硅的加入改善了漆膜的耐水性、耐酸碱及耐有机溶剂的性能, 改善了漆膜光泽和手感, 提高了漆膜耐热性, 改变了乳液的粒径, 提高了乳液的稳定性, 但是, 不同有机硅对产物性能的影响不同。红外光谱分析表明, 异氰酸酯已经完全反应, 产物中存在氨基甲酸酯。

关键词: 水性聚氨酯; 阳离子; 有机硅; 室温自交联; 自乳化

中图分类号: TQ630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2008)01-0028-04

Preparation and Characterization of Self-Crosslinked Cationic Waterborne Polyurethane

Yi Yunhong, Zhang Li, Liu Yi

(1. Guangdong Pharmaceutical University Guangzhou 510006 China

2. South China Normal University Guangzhou 510006 China)

Abstract: The title cationic waterborne polyurethane modified with various silicones were prepared. It was found that incorporation of silicone with different structures will improve the water resistance, acid/alkali resistance, solvent resistance, thermal stability of the coatings film, as well as the film gloss and touch-feeling. It also can change the emulsion particle size and improve the stability of emulsion. But different silicones will show different influence on properties of products. FT-IR analysis showed the NCO were reacted completely forming urethane.

Key Words: waterborne polyurethane; cation; silicone; ambient self-crosslinked; self-emulsification

0 引言

水性聚氨酯涂料难燃、无毒、低污染、易贮存、使用方便, 具有溶剂型聚氨酯的综合性能, 在聚氨酯研究领域已成为重要研究方向^[1-2]。近年来, 水性 PU 树脂成功地应用于皮革涂饰、纸张涂层、化学建材、汽车涂装等领域, 具有良好的市场前景^[3], 有逐步取代溶剂型聚氨酯的发展趋势。

阳离子水性聚氨酯用于聚氨酯阴极电泳涂料和皮革涂饰剂, 都可以显示其阳离子的优势。阳离子水性聚氨酯作为底层涂饰剂, 既可和带负电荷的革坯产生更好的粘合, 又可与阴离子的面层涂饰剂起强有力的联结效应, 使制革手感更柔软、丰满, 进一步提高皮革品质。

由于水性聚氨酯大多是热塑性的, 另外, 高相对分子质量的聚氨酯不能形成良好而稳定的水分散体, 所以传统的单组分水性聚氨酯涂膜的硬度、耐水性、耐溶剂性达不到溶剂型或双组分聚氨酯的水平, 为改进涂膜性能, 本研究采用有机硅改性, 得到室温自交联型的稳定的阳离子聚氨酯乳液, 漆膜光泽、耐水性、耐热性等都有改善。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI); 实验试剂; 聚乙二醇 (PEG); 进口分装; 聚丙二醇 (PPG); 乙二醇、二甲基乙醇胺、乙酸、二正丁胺、溴酚蓝、异丙醇; 分析纯; 有机硅: 南京裕德恒偶联剂厂。

1.2 实验过程

在装有冷凝管、搅拌棒的干燥三颈烧瓶中加入聚乙二醇、聚丙二醇和少量的催化剂, 再加入 TDI 在 60℃ 反应 2 h 至 -NCO 接近规定值, 加乙二醇扩链, 再反应 3.5 h 降温到 40℃, 加二甲基乙醇胺, 然后加入有机硅反应一定时间, 最后用乙酸中和, 在搅拌下加水乳化, 减压蒸馏出丁酮得到乳液。合成过程用丁酮调节黏度。

1.3 测试方法

(1) 漆膜耐水性的测定: 参照 GB/T 1733-1993

(2) 聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定: 根据 HG/T

作者简介: 易运红 (1979-), 女, 助教, 研究方向为新型聚合物材料。

表 1 有机硅含量对乳液外观、稳定性的影响

Table 1 The effect of the content of the silicone on the appearance and stability of the emulsions

乳液性能 及所用有机硅		w(有机硅) / %						
		0	1.89	3.13	4.91	6.63	7.73	8.82
乳液外观	Si-1	白色	白色	蓝光半透明	蓝光半透明	半透明	半透明	半透明
	Si-2	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色
CaCl ₂ 的质量 / g mL ⁻¹	Si-1	0.64	0.52	0.48	0.42	0.40	0.39	0.35
	Si-2	0.64	0.53	0.46	0.42	0.39	0.37	0.34
贮存稳定性	Si-1	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	有沉淀
	Si-2	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	有沉淀

为单氨基有机硅 起到封端的作用 分子链变短; Si-2为双氨基有机硅, 起到扩链的作用, 分子链比较长, 粒径大 乳液为白色。

由表 1可以看出, 随着有机硅(单氨基或双氨基)含量的增加, 乳液的耐电介质稳定性下降, 因为有机硅含有易水解基团, 在水溶液中容易水解成 Si-OH Si-OH脱水形成交联结构的高聚物, 这些高聚物相对分子质量大, 分子链互相缠绕。在电解质存在下, 电解质破坏乳液颗粒的双电层结构, 使颗粒容易合并, 颗粒增大。有机硅含量越高, 相互缠绕得越多, 在更少量的电解质存在下就可以沉降, 因此耐电解质稳定性也越差。当有机硅含量增加到 8.82%, 乳液的贮存稳定性不够好, 放置一定时间有机硅的 Si-O-R发生水解, 产生沉淀。

3.2 有机硅对漆膜耐性的影响

有机硅对漆膜耐水、酸、碱及有机溶剂性能的影响见表 2

表 2 有机硅对漆膜耐水、酸、碱、有机溶剂性能的影响
Table 2 The effect of the silicone on the water resistance, acid resistance, alkali resistance and organic solvent resistance of the films

介质	w(有机硅) / %		
	0	Si-1(6.83)	Si-2(6.83)
水浸泡 72 h	48	9	23
10% HC 浸泡 72 h	42	21	21
95% 乙醇中浸泡 72 h	44	脱落	1.2
120 汽油中浸泡 72 h	4.3	0.5	2.6
10% NaOH 浸泡 72 h	68	脱落	134

注: 表中数值为增加的质量分数。

由表 2可以看出, 加入有机硅后漆膜的耐水、酸、碱、有机溶剂性能均有提高, 原因是在成膜过程中 Si-OR的水解和交联, 使得膜的交联度提高, 膜对被附物的附着力增强。PU-Si-1漆膜的耐水性优于 PU-Si-2 可能是单氨基有机硅在分子链的末端, 成膜时膜表面 O-Si-O比较多, Si-O的憎水性和交联结构阻止水渗透到膜里层。

3.3 红外光谱

图 1有机硅聚氨酯的红外光谱 其中 3 307 cm⁻¹, 3 306 cm⁻¹是铵盐、氨基甲酸酯的吸收峰, 2 873 cm⁻¹, 2 869 cm⁻¹是甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1 724 cm⁻¹和 1 732 cm⁻¹是 C=O的伸缩振动吸收峰, 1 600 cm⁻¹和 1 602 cm⁻¹是氨基甲酸酯中 N-H的吸收峰, 1 538 cm⁻¹和 1 542 cm⁻¹是氨基甲酸酯的特征吸收峰,

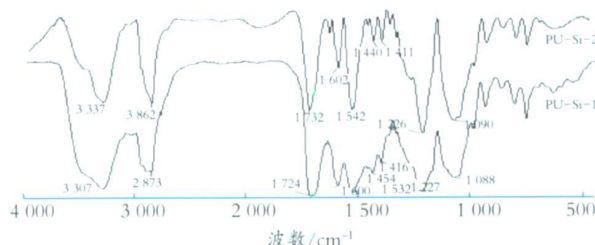


图 1 有机硅聚氨酯漆膜的红外光谱
Fig 1 The FTIR of the silicone modified PU films

1 600 cm⁻¹, 1 538 cm⁻¹, 1 454 cm⁻¹和 1 602 cm⁻¹, 1 542 cm⁻¹, 1 449 cm⁻¹也可能是苯环的骨架振动吸收峰, 1 227 cm⁻¹, 1 088 cm⁻¹和 1 226 cm⁻¹, 1 090 cm⁻¹是 C-O-C Si-O-S的吸收峰。2 200~2 300 cm⁻¹之间的 NCO的特征吸收峰消失, 说明-NCO已经完全反应。

3.4 有机硅对漆膜热稳定性的影响

3.4.1 有机硅含量对漆膜热稳定性的影响

有机硅含量及种类对漆膜热稳定性的影响如图 2图 3所示。

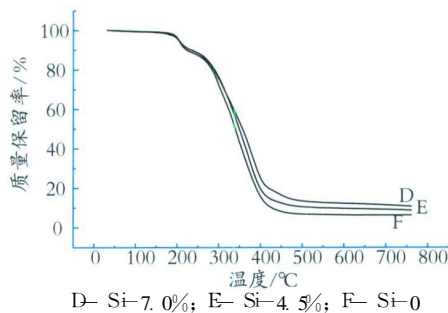


图 2 有机硅含量对漆膜热稳定性的影响
Fig 2 The effect of the content of silicone on the heat-resistance of the films

从图 2可以得知, 有机硅的加入改善了漆膜的热稳定性, 有机硅用量增加, 热稳定性提高。

3.4.2 有机硅种类对漆膜稳定性的影响

有机硅种类对漆膜热稳定性的影响见图 4 不同温度下的失质量率见表 3

由图 4可见, PU-Si-1, PU-Si-2漆膜在 30~700 °C范围有 3个失质量峰: 200 °C左右硬段氨基甲酸酯和脲的降解; 300 °C左右, 软段聚醚的分解; 大约 400 °C, 有机硅的降解。

(下转第 40 页)

3 结 语

(1) 采用 $m(\text{AlO}_3) : m(\text{CC897}) = 3 : 1$ 配制复配类型乳化剂, 且乳化剂质量占单体质量的 3.0% 时, 乳液聚合过程较为稳定, 乳液抗钙离子稳定性好。

(2) 采用 A174 作为聚合用有机硅单体, 用量不大于单体质量的 20% 时, 聚合过程较为稳定。

(3) 采用聚有机硅氧烷为核和聚丙烯酸酯为壳的聚合工艺, 调节乳液的 $\text{pH} = 7.0$ 并加入水解抑制剂, 乳液聚合过程生成的凝胶少, 涂膜完整、透明。

参考文献

- [1] CHENGYOU KAN, QING YUAN, MINGCUNWANG, et al. Synthesis of silicone-acrylate copolymer latexes and their film properties [J]. *Polymers for Advanced Technologies* 1996, 7(2): 95-97.
- [2] 王艳, 张保利, 朱柯, 等. 丙烯酸有机硅共聚物乳液聚合及性能研究 [J]. *涂料工业*, 2000, 30(10): 1-5.
- [3] OSTERHOLTZ F D, POHLER R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review [J]. *Journal of Adhesion Science Technology* 1992(6): 127-149.

收稿日期 2007-11-05 (修改稿)

(上接第 30 页)

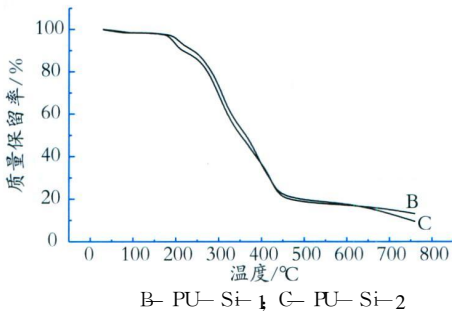


图 3 有机硅种类对漆膜热稳定性的影响

Figure 3 The effect of the kinds of the organosilicone on the heat-resistant of the films

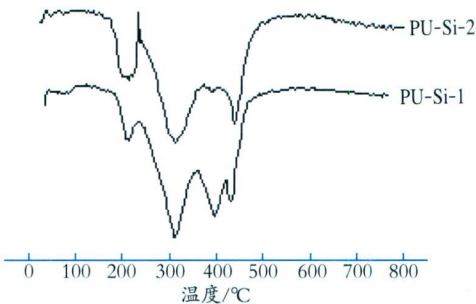


图 4 PU-Si 的微商热分析

Figure 4 DSC analysis of PU-Si-2

由图 4 和表 3 可以看出, 漆膜达到相同失质量率, PU-Si-1 对应的温度比 PU-Si-2 高, 说明 PU-Si-1 比 PU-Si-2 的热稳定性好。一方面, 有机硅的加入, 成膜时发生轻度交联, 交联能够提高材料的热稳定性。另一方面, Si-C 的键能大, 需要在较高温度下才能打开, 因此能够提高材料热稳定性。PU-Si-1 比 PU-Si-2 的热稳定性好, 可能因为单氨基有机硅反应后在分子链的末端, 成膜交联时表面

含有有机硅交联结构比较多, 这些热稳定性比较好的部分保护了内层材料。

表 3 不同失质量率对应的温度

Table 3 The differences of the temperature according to certain weightlessness of the films

失质量率 /%	温度 /°C		
	F(Si=0)	B(PU-Si-1)	C(PU-Si-2)
10	221.2	239.4	222.8
20	282.9	283.2	274.1
30	303.5	330.0	321.0
40	323.7	363.4	351.5
50	338.7	388.3	387.5

注: 样品 B、C 采用混和聚醚预聚, 有机硅含量 7.7%。

5 结 语

有机硅能够改善阳离子水性聚氨酯漆膜的耐水、酸、碱、有机溶剂性能, 改善漆膜的光泽、热稳定性等, 但由于 Si-CR 的水解、交联, 乳液稳定性下降, 综合考虑乳液的稳定性和漆膜的性能, 有机硅含量不大于 8% 为宜。红外光谱分析表明, -NCO 已经完全反应生成氨基甲酸酯。

参考文献

- [1] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 559-560.
- [2] 李坚, 王春明. 扩链剂对阳离子聚氨酯乳液性能的影响 [J]. *中国胶粘剂*, 1996, 5(1): 5-7.
- [3] 周铭, 周海青. 水性聚氨酯研究进展 [J]. *涂料工业*, 2001, 32(2): 27-31.

收稿日期 2007-08-08 (修改稿)

《涂料与颜料标准汇编》2007 版

本套汇编按照系统完整的原则汇集了全部现行涂料、颜料产品与检验方法标准以及相关标准, 是目前同类书籍最新版本。本书全套共 6 本 730 元。联系电话: (0519) 83299376 全国涂料工业信息中心叶超美。

《涂料与颜料标准汇编 涂料产品 建筑涂料卷 2007》、《涂料与颜料标准汇编 涂料产品 通用涂料卷 2007》、《涂料与颜料标准汇编 涂料产品 专用涂料卷 2007》、《涂料与颜料标准汇编 颜料产品和试验方法 颜料卷 2007》、《涂料与颜料标准汇编 涂料试验方法 涂膜性能卷 2007》、《涂料与颜料标准汇编 涂料试验方法液体和施工性能卷 2007》