

酮肼交联及硅烷偶联水性聚氨酯的成膜机理及其性能研究*

赵 静 沈一丁** 赖小娟

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 陕西科技大学 西安 710021)

摘 要 用二乙醇胺(DEA)和双丙酮丙稀酰胺(DAAM)按 Michael 加成反应机理合成了一种新的聚氨酯扩链剂 DDP(*N*-[(1,1-二甲基-2-乙酰基)乙基]- β -二羟乙氨基丙酰胺). 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃二醇(PTMG1000)、二羟甲基丙酸(DMPA)、三羟甲基丙烷(TMP)等为主要原料,在用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)封端改性聚氨酯的基础上,采用自制含酮羰基二元醇 *N*-[(1,1-二甲基-2-乙酰基)乙基]- β -二羟乙氨基丙酰胺(DDP)和 1,4-丁二醇(BDO)作为扩链剂,制备了侧链含酮羰基的聚氨酯乳液. 通过外加己二酸二酰肼(ADH),制得室温自交联乳液. 利用衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)和核磁共振波谱(NMR)对扩链剂(DDP)和涂膜结构进行表征,ATR-FTIR 和 NMR 测试证实了 DDP 的生成并参与反应合成了聚氨酯及乳液成膜时酮肼交联反应的发生. 研究了 $n(-\text{NHNH}_2)/n(-\text{CO}-)$ 、 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 、DDP 含量对聚氨酯涂膜性能的影响. 结果表明,在己二酸二酰肼(ADH)的用量为 0 时,涂膜的吸水率随 DDP 含量的增加而增大; $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) > 1.40$ 时,聚氨酯难以乳化并且乳液稳定性变差;在最佳配比 $n(-\text{NHNH}_2)/n(-\text{CO}-) = 1$, $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.40$ 的条件下,DDP% 从 0 增大到 7.22% 时,涂膜的吸水率从 39.36% 降低到 18.92% 同时表现出很好的耐溶剂性能,交联度从 51.49% 上升至 90.23%,拉伸强度从 20.09 MPa 增大到 28.26 MPa,硬度达 2H. 热失重分析(TGA)表明酮肼交联结构的引入提高了涂膜的热稳定性.

关键词 高交联水性聚氨酯, 酮肼交联, 力学性能, 吸水率, 热稳定性

随着人们环保意识增强,环境友好的水性聚氨酯(WPU)的研究、开发日益受到重视,研究者对水性聚氨酯的结构和性能进行了大量的研究^[1~4]. 但相对于溶剂型聚氨酯来说,线型 WPU 往往存在耐水性、耐溶剂性及机械性能较差的缺点. 交联改性和有机硅改性是提高 WPU 性能的有效方法^[5~9]. 交联改性主要有内交联法和外加交联剂两种方法,向 WPU 大分子链上引入酮羰基,以酰肼作为交联剂可使 WPU 室温交联,故近年来成为国内外研究的热点^[10~13].

本文在采用三羟甲基丙烷(TMP)为内交联剂、有机硅氧烷(KH550)封端改性使之能够形成分子末端交联的基础上,采用自制含酮羰基二元醇 *N*-[(1,1-二甲基-2-乙酰基)乙基]- β -二羟乙氨基丙酰胺(DDP)^[14]代替部分 1,4-丁二醇作为扩链剂,制备了侧链含酮羰基的聚氨酯乳液. 在此乳液中加入外交联剂己二酸二酰肼(ADH),聚合物乳液成膜时,利用酮肼交联反应,使 WPU 在室温下能够自交联且交联度大,成膜具有光亮度高、硬度

高、耐水性和耐溶剂性好等特点,可望在水性 PU 漆制备中作为基本成膜组分.

1 实验部分

1.1 原料

聚四氢呋喃二醇(PTMG1000),工业品,广东盛方化工有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),二羟甲基丙酸(DMPA), γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550),均为工业品,由广东盛方化工有限公司提供;1,4-丁二醇(BDO),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;三羟甲基丙烷(TMP),化学纯,北京化工厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,天津市广成化学试剂有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮,分析纯,广东光华化学厂有限公司;己二酸二酰肼(ADH),工业级,协和发酵工业株式会社;三乙胺,分析纯,天津市红岩化学试剂厂;丙酮:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;*N*-[(1,1-二甲基-2-乙酰基)乙基]- β -二羟乙氨基丙酰胺(DDP),自制.

* 2010-01-11 收稿,2010-03-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 20876093,50973057)、陕西省 13115 重点项目(项目号 2007E118)和陕西科技大学研究生创新基金资助;** 通讯联系人,E-mail: ydshen@sust.edu.cn

1.2 室温自交联水性聚氨酯的制备

1.2.1 含酮羰基水性聚氨酯乳液的制备 先将 PTMG 在 120℃、4 kPa 条件下真空脱水 2 h,密封保存备用. 向带有搅拌装置的有氮气保护的三口烧瓶中加入 0.012 mol PTMG、0.05 ~ 0.08 mol IPDI 和少量 NMP 搅拌均匀并升温至 80℃ 反应 3 h,降温至 70℃,随后加入 0 ~ 0.011 mol DDP、0.015 mol DMPA、0.007 ~ 0.019 mol BDO 和 0.004 mol TMP,恒温反应 2 h(反应过程中可加入适量丙酮调节体系的黏度),降至室温,加入 0.018 mol KH550 和 TEA 反应 30 ~ 60 min 后,强力搅拌下加去离子水高速乳化,制得含酮羰基的聚氨酯乳液.

1.2.2 室温自交联聚氨酯的制备 取一定质量上述含活性酮羰基聚氨酯乳液,然后加入 ADH,室温搅拌使其溶解.

为了考察 DDP 和 ADH 用量对聚氨酯涂膜性能的影响,第一步合成了只用 BDO 作为扩链剂的 PU₀ 和用不同量 DDP 替代等当量的 BDO 的 PU₁、PU₂、PU₃ 等. DDP 的质量分数(占聚氨酯单体)分别为 0%、1.89%、4.81%、7.22%,然后再取一定量的乳液例如 PU₁ 按照一定的官能团配比加入不同量 ADH,使 PU₁ 乳液中酮羰基与 ADH 的酰肼基的摩尔比为 1:0、4:1、2:1、1:1、1:2.

1.3 涂膜的制备

称取固定质量的乳液分别倒入聚四氟乙烯模板中,室温干燥成膜,将制得的胶膜放入烘箱中于 50℃ 下烘 24 h,得厚度约 1 mm 的透明的膜. 放入干燥器中备用.

1.4 涂膜性能测试与表征

1.4.1 结构表征 使用德国 Bruker 公司的 V70 型傅立叶变换红外光谱仪,采用衰减全反射法对样品进行结构分析.

使用德国 Bruker 公司的 ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪测定 DDP 的核磁共振氢谱.

1.4.2 吸水率、吸丙酮率的测定 将胶膜裁成 30 mm × 30 mm 的正方形试样,准确称量其质量(*m*₁)后浸泡在去离子水或丙酮中,24 h 后取出,用滤纸迅速擦干表面的液体,准确称量胶膜的质量(*m*₂),胶膜的吸水率或吸丙酮率(*S*)为 $S = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$.

1.4.3 胶膜性能的测试 拉伸强度及断裂伸长率的测定是将乳胶膜制成 45 mm × 10 mm 哑铃状,使用 WHT-210A 型台式测厚仪测量胶膜的平均厚度,用台湾高铁科技股份有限公司产 TS2000-S 型多功能材料试验机进行拉伸测试. 测试条件为室温,拉伸速率 100 mm/min.

涂膜的铅笔硬度和耐冲击性分别按照 GB/T 6739-1996、GB/T1732-93 进行测试.

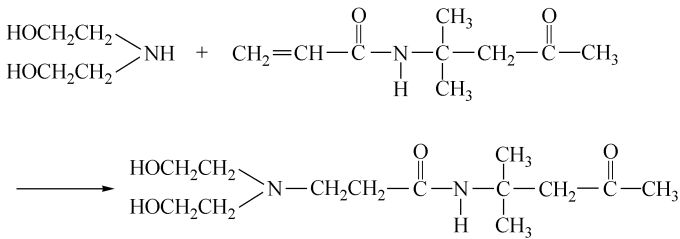
1.4.4 涂膜交联度的测定 称取质量为 *W*₁ 的胶膜,以丙酮为溶剂在索氏提取器中回流 24 h,取出室温干燥后称重 *W*₂,交联度的计算方法为交联度(%) = $W_1 / W_2 \times 100\%$.

1.4.5 胶膜的热分析 采用德国 Netzsch 热失重分析仪 TG-209 F1 进行测试. 氮气氛围,升温速度为 10 K/min,升温区间为 20 ~ 600℃.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

Michael 加成反应合成扩链剂 DDP:



活泼的酮羰基可在酸性条件下与酰肼基发生缩合反应. 在室温自交联聚氨酯乳液中,由于大量水和三乙胺的抑制作用,ADH 基本以分子态存

在. 成膜时,随着水分和三乙胺的挥发,体系成为弱酸性,酰肼与聚氨酯分子链上的酮羰基发生的交联反应如下页所示.

Table 1 Chemical shifts (δ) of ¹H-NMR spectra for the crosslinker DDP

Atom number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
¹ H-NMR(δ)	2.02 s	—	2.90 s	1.24 s	—	—	2.14 t	2.64 t	2.47 t	3.48 m

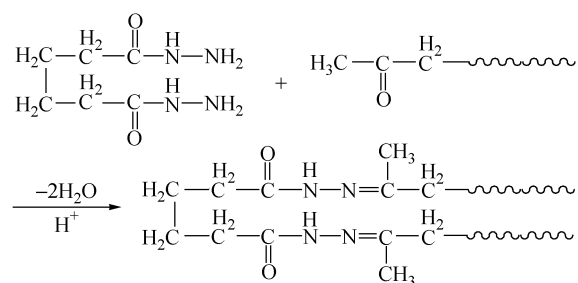


图 1(a) 为自制扩联剂 DDP 的红外谱图, 分子结构中有期望功能基团的特征吸收峰存在. 1058 cm^{-1} 处为伯羟基 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 3312 cm^{-1} 处宽而强的峰为缔合羟基的伸缩振动吸收峰, 1659 cm^{-1} 、 1557 cm^{-1} 附近为酰胺 I、II 带特征吸收峰, 1710 cm^{-1} 处是酮羰基特征峰 (1362 cm^{-1} 附近是叔胺基团 C—N 键的伸缩振动峰); 图 2 和表 1 分别是 DDP 的核磁共振氢谱及其各类质子的化学位移值. 由图 2 和表 1 中 $\delta = 2.14$ 及 $\delta = 2.64$ 的三重峰表明双键已被打开, 合成产物中有 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 结构存在. 叔胺和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 结构的生成证实合成了 DDP.

图 1(b) 为己二酸二酰肼的红外谱图, 3314 cm^{-1} 处分别是肼基 (N—H) 的伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰, 1640 cm^{-1} 处为酰肼基 C=O 的伸缩振动吸收峰; 从图 1(c)、(d)、(e) 3 条谱线可以看出, 在 2270 cm^{-1} 处均无吸收峰, 说明未交联改性和交联改性后的聚氨酯涂膜中的 $-\text{NCO}$ 已经完全参与反应, 3310 和 1531 cm^{-1} 处分别为氨基甲酸酯中 N—H 键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 1730 cm^{-1} 处为氨基酯基中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 这说明体系中的 $-\text{NCO}$ 和 $-\text{OH}$ 反应生成了氨基酯基. $2980 \sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 为 CH_3 、 CH_2 、 CH 伸缩振动吸收峰, 1080 cm^{-1} 处的两重峰是水性聚氨酯中硅氧键水解缩合^[15]形成的 Si—O—Si 与聚醚 (C—O—C) 叠加的结果, 表明硅氧烷实现了封端改性; 图 1(d) 与 (a) 相比, 最显著的变化是 3312 cm^{-1} 处缔合羟基峰的消失, 表明 DDP 分子上的羟基参加了反应; 比较图 1(e) 和 (d), 酰胺 I 带明显增强, 可能的原因是系统中有亚胺基团 ($-\text{N}=\text{C}$) 生成, 亚胺基团的红外特征吸收峰在 1660 cm^{-1} 附近^[16], 该峰与酰胺 I 带重合; 图 1(e) 与 (b) 相比, 3314 cm^{-1} 处肼基 ($\text{NH}_2\text{NH}-$) 的伸缩振动峰消失, 说明肼基反应完全; 对照图 1(e) 和 (d), 1710 cm^{-1} 处脂肪族酮羰基的吸收峰减弱. 酰肼基团和酮羰基吸收峰的消失以及酰胺 I 带的增强 (即亚胺基团吸收峰的产生), 证实了

乳液成膜过程中酮肼反应可以发生.

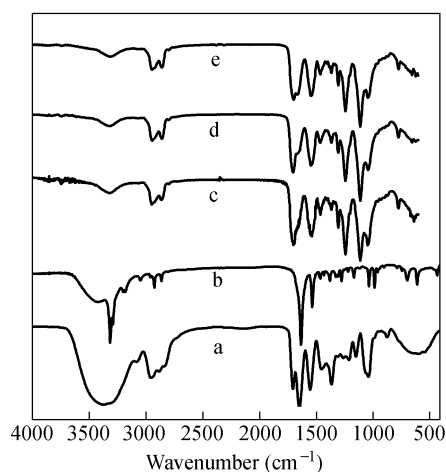


Fig. 1 ATR-FTIR spectra of the samples

a) The synthesized crosslinker DDP; b) ADH; c) Polyurethane film without carbonyl group; d) Polyurethane film with carbonyl group; e) Polyurethane film with ketone-hydrazide crosslinking structure

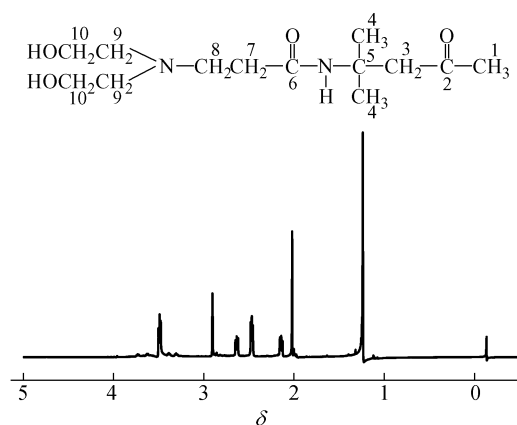


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of the crosslinker DDP

2.2 室温交联剂含量对乳胶膜性能的影响

对一定的含活泼酮羰基聚氨酯乳液, 交联剂己二酸二酰肼的加入量直接影响其涂膜的交联密度. 为了考察交联剂己二酸二酰肼加入量对涂膜性能的影响, 准确称取等量的 PU_2 乳液, 基于酮羰基/酰肼基官能团物质的量之比, 改变 ADH 的加入量, 制备系列涂膜, 涂膜的性能如图 3 和图 4 所示.

从图 3 和图 4 可以看出, 当 $n(-\text{NHNH}_2)/n(-\text{CO}-)$ 从 0 到 1:1 时, 聚氨酯涂膜的吸水率和吸丙酮率明显下降, 吸水率从 32.42% 降低到 14.28%, 吸丙酮率由 50.11% 降低至 33.93%, 改善了涂膜的耐水性和耐溶剂性能; 而涂膜的拉伸

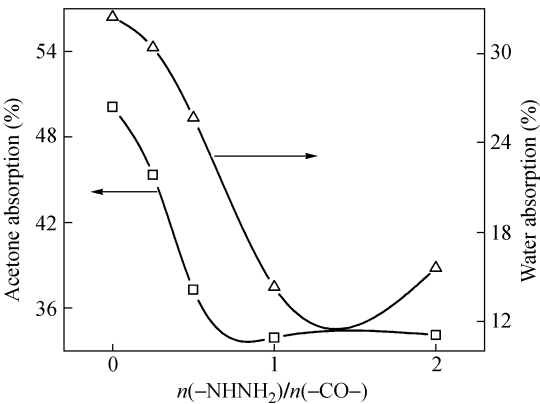


Fig. 3 Influence of hydrazide and ketonic ratio on the medium-resistance properties of films

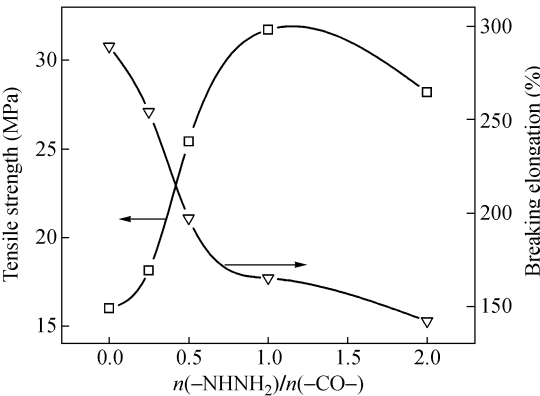


Fig. 4 Influence of hydrazide and ketonic ratio on the mechanical properties of films

强度则由 15.99 MPa 提高至 31.72 MPa,断裂伸长率降低,涂膜的透明性较好,硬度达到 H. 然而 $n(-NHNH_2)/n(-CO-)$ 增大到 2 时,涂膜的吸水率略有上升,拉伸强度下降,涂膜的透明性变差. 这表明成膜时确实发生了交联反应,随着交联剂用量的增加,交联密度增大,交联也越充分,膜的耐水性、耐溶剂性、拉伸强度和硬度越好. 交联剂过量时,涂膜透明性下降,这是因为酮羰基含量一定时,过量的交联剂无法参与反应,随着水分的蒸发从体系中析出,从而影响涂膜的透明性,并且对膜的吸水率、吸丙酮率和拉伸强度也有影响. 本实验确定 $n(-NHNH_2)/n(-CO-)$ 为 1.

2.3 $n(NCO)/n(OH)$ 对涂膜性能的影响

聚氨酯是一种嵌段聚合物,由软段和硬段交替组成. 软段赋予膜柔韧性和弹性,硬段赋予强度和硬度. 只有合适的 $n(NCO)/n(OH)$,才能使涂膜具有足够的韧性和强度,从而达到最佳的机械性能.

固定 COOH% 和 DDP%, 改变 $n(NCO)/n(OH)$, 对 $n(NCO)/n(OH)$ 不同的涂膜性能进行比较,结果如图 5 和图 6 所示(涂膜中 $n(-NH-NH_2)/n(-CO-)=1:1$).

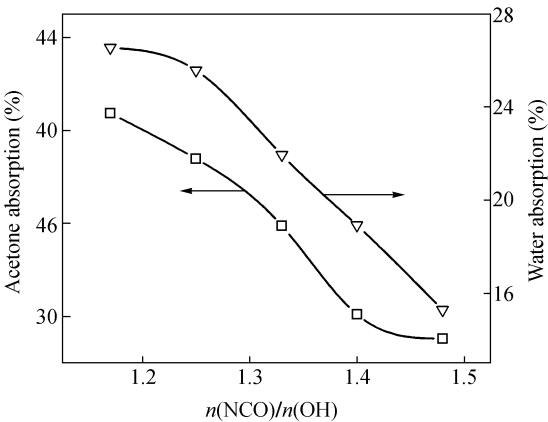


Fig. 5 Influence of $n(NCO)/n(OH)$ on the medium-resistance properties of films

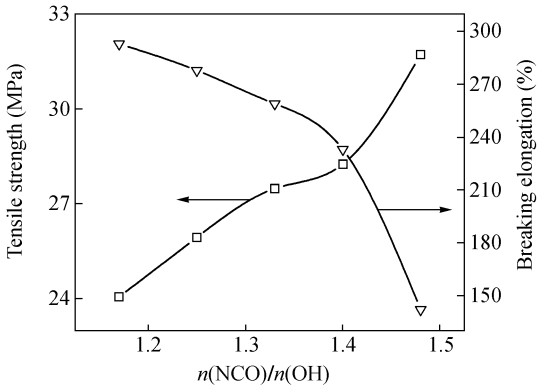


Fig. 6 Influence of $n(NCO)/n(OH)$ on the mechanical properties of films

由图 5 和图 6 知,随着 $n(NCO)/n(OH)$ 的增大,涂膜的吸水率、吸丙酮率分别降低了 11.28% 和 9.69%,膜的拉伸强度增大了 7.65 MPa,硬度达到 2H,而断裂伸长率减小,耐冲击性能下降. 这是因为随着 $-NCO$ 含量的增大,生成的氨基甲酸酯基、脲基和缩二脲基增多,取代脲的极性大,脲键链段疏水性强,故涂膜的吸水率会下降. $-NCO$ 残余量增加,乳化时生成的取代脲增多,脲基和缩二脲基又属刚性链段,能提高涂膜的硬度,但对树脂基料的弹性破坏较大,导致抗冲击性下降. 并且 $n(NCO)/n(OH)$ 过大,增大聚氨酯预聚体的乳化难度,使乳液稳定性变差,离心后产生分层现象. 对照本实验所制得的乳液,综合考虑,选择 $n(NCO)/n(OH)$ 值在 1.4 比较合适.

2.4 扩链剂 DDP 含量对涂膜性能的影响

固定 $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.40$, $-\text{COOH}\%$, 用不同量 DDP 替代等当量的 BDO 作为扩链剂制备系列聚氨酯涂膜. 涂膜性能列于表 2.

Table 2 The effects of DDP content on the properties of films

Films	DDP mass fraction (%)	Water absorption (%)	Acetone absorption (%)	Tensile strength (MPa)	Breaking elongation (%)	Pencil hardness	Crosslinking degree (%)
PU ₀	0	39.36	44.89	20.09	289	HB	51.49
'PU ₁	1.89	39.89	44.45	19.07	297	HB	55.84
PU ₁	1.89	35.28	40.26	21.67	276	H	70.64
'PU ₂	4.81	43.64	39.16	20.26	285	HB	58.69
PU ₂	4.81	31.52	35.56	25.90	256	H	81.76
'PU ₃	7.22	48.18	37.23	22.30	266	H	63.47
PU ₃	7.22	18.92	31.82	28.26	233	2H	90.23

'PU: polyurethane modified only with DDP; PU: polyurethane modified with DDP and ADH, $n(-\text{NHNH}_2)/n(-\text{CO}-) = 1$

由表 2 可见,与涂膜 PU₀, 'PU ('PU 在成膜时未加交联剂己二酸二酰肼,与对应的 PU₁, PU₂, PU₃ 所用聚氨酯乳液相同)相比,PU 胶膜的吸水率、吸丙酮率和交联度均有改善,特别是对涂膜耐水性的提高尤为突出,且吸水率随 DDP 含量的增加而显著下降. 与 PU₀ 涂膜相比,PU 涂膜的拉伸强度普遍提高,断裂伸长率均有所降低,硬度增大. 其中 PU₃ 涂膜的性能最佳,与 PU₀ 涂膜相比,涂膜的吸水率从 39.36% 降低到 18.92%,交联度从 51.49% 上升至 90.23%,硬度到达 2H. 这一结果表明成膜时确实发生了交联反应,且随着自交联单体用量的增加,交联密度越大,交联也越充分,涂膜形成了三维网状结构. 三维网状结构的形成使得聚氨酯大分子链结合更紧密,小分子难以渗入,因而吸水率和吸丙酮率下降;交联充分的涂膜在被拉伸时,表现出优异的抗拉伸性能,由于大分子链间的交联束缚了分子链的滑移,使其断裂伸长率变化较小. 比较涂膜 PU₀, 'PU₁, 'PU₂, 'PU₃ 可以看出,在不加室温交联剂时,DDP 的引入反而会使涂膜的吸水率增大,且 DDP 含量对拉伸强度和交联度没有明显的影响. 这可能是因为加入 DDP,增加了聚氨酯主链上带极性基团(酮羰基、酰胺基)的短支链数量,一方面这些支链的引入妨碍了聚氨酯硬段彼此靠拢和氢键形成,减弱了分子间的物理交联^[17],因此表现为吸水率增大,另一方面由于侧链相互缠绕或形成氢键在一定程度上使聚氨酯分子链彼此更加紧密,但分子间的这种物理作用在外力(如拉伸、回流)的作用下会变得及其微弱,甚至消失,所以 DDP 含量的增加对拉伸强度和交联度没有明显的影响.

2.5 涂膜的热性能

未加交联结构改性的聚氨酯涂膜 a 和引入酮

肼交联结构的聚氨酯涂膜 b 的 TGA 和 DTG 曲线如图 7 和图 8 所示.

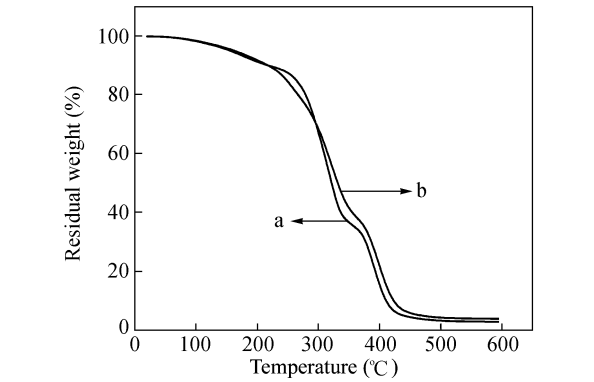


Fig. 7 TGA curves of polyurethane with different structure
a) Polyurethane without ketone-hydrazide crosslinking structure PU₀; b) Polyurethane modified with ketone-hydrazide crosslinking structure PU₃

Table 3 TGA data of polyurethane films with different structures

Weight loss rate (%)	Temperature(°C)	
	PU ₀	PU ₃
10	207	212
30	295	295
40	307	319
60	334	357
80	392	405

由图 8 可见,涂膜 a 和 b 在 20 ~ 600℃ 范围内都有 2 个失质量峰,300℃ 左右为氨基甲酸酯和脲键等硬段和聚醚的分解峰;400℃ 附近是有机硅氧烷的热分解峰. 比较涂膜 a 与 b 的微分热失重曲线,涂膜 a 分解速率的两个极值分别是 82% 和 68%,而经交联改性后分别降至 61% 和 64%;并且相同的质量损失速率所对应的温度均有提

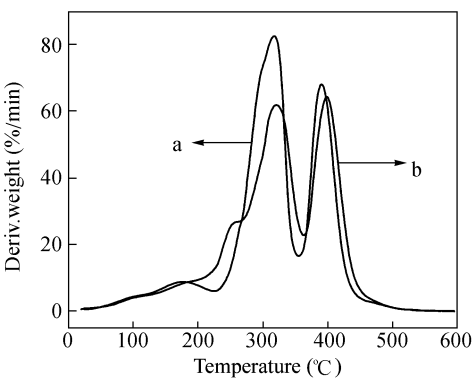


Fig. 8 DTG curves of polyurethane with different structure
a) Polyurethane without ketone-hydrazide crosslinking structure PU₀; b) Polyurethane modified with ketone-hydrazide crosslinking structure PU₃

高。

由图 7 和表 3 看出,在 105℃ 以下涂膜 a、b 基本无质量损失. 当失重率大于 30% 时,涂膜达到相同的失质量率,涂膜 b 对应的温度比涂膜 a 高,说明 b 比 a 的热稳定性好. 乳液成膜时发生酮肼交联反应,生成的亚胺键(C=N)键能大,需要在较高的温度下才能打开,因此引入酮肼交联体系的自交联型 PU 耐热性优于非交联型 PU,提高了材料的耐热性,但提高幅度不大. 涂膜的热稳定性

与交联结构含量的多少有待进一步研究.

3 结论

- (1) 制备了含有活泼酮羰基的水性聚氨酯,并向其中加入己二酸二酰肼,制得了室温自交联的聚氨酯乳液. ATR-FTIR 分析证实了 DDP 的引入和乳液成膜时酮肼交联反应的发生.
- (2) 固定 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 和 DDP%, 当 $n(-\text{NHNH}_2-)/n(-\text{CO}-)$ 从 0 到 1/1 时,涂膜的透明性好,涂膜的吸水率从 32.42% 降低至 14.28%,吸丙酮率由 50.11% 降低至 33.93%,拉伸强度则由 15.99 MPa 提高至 31.72 MPa,硬度达到 2 H.
- (3) 固定 COOH% 和 DDP%, 当 $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.4$ 时,聚氨酯预聚体容易乳化,乳液稳定性好,涂膜的吸水率、吸丙酮率分别降低了 11.28% 和 9.69%,膜的拉伸强度增大了 7.65 MPa,硬度达到 2 H.
- (4) 当 $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.40$,DDP% 从 0 增大到 7.22% 时,涂膜的吸水率从 39.36% 降低到 18.92%,交联度从 51.49% 上升至 90.23%,拉伸强度增大到 28.26 MPa,硬度达到 2 H. 涂膜热失重测试表明酮肼交联结构的引入,提高了涂膜的热稳定性.

REFERENCES

1 Xu Qiang(徐强),Jing Hao(景浩),Hu Chunpu(胡春圃),Ying Shengkang(应圣康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(5): 545~549

2 Lu Xiushang(鹿秀山),Hao Guangjie(郝广杰),Guo Tianying(郭天瑛),Song Moudao(宋谋道),Zhang Banghua(张邦华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6):821~825

3 Yang Dongya(杨冬亚),Hu Chunpu(胡春圃),Zhang Zhiping(张志平),Ying Shengkang(应圣康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(3):461~466

4 DeckerC,Masson F,Schwalm R. Macromol Mat Eng,2003,288(1):17~28

5 Zhang Qingsi(张庆思),Zhu Xiaoli(朱晓丽),Li Tianduo(李天铎),Liu Leili(刘磊力),Zhang Meng(张萌),Yu Yitao(于一涛). Petrochemical Technology(石油化工),2007,36(8):839~845

6 Asif A,Shi W F. Polym Adv Technol,2004,15(11):669~675

7 Wang N G,Zhang L N,Gu J M. J Appl Polym Sci,2005,95(2):465~473

8 Mequanint K,Sanderson R. J Appl Polym Sci,2003,88(4):893~899

9 Bao Liang(鲍亮),Xu Hongyao(徐宏耀),Wu Zhenyu(吴振玉),Fang Min(方敏),Guang Shanyi(光善仪). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),2007,23(2):251~253

10 Wang Aidong(王爱东),Zeng Jun(曾俊),Wang Wusheng(王武生),Chen Jianbing(陈建兵). Leather Chemicals(皮革化工),2005,22(3):13~18

11 Wu Qingyun(吴庆云),Yang Jianjun(杨建军),Wang Xiaojun(王小君),Zhang Jianan(张建安),Wu Mingyuan(吴明元),Qu Xianchao(瞿贤超),Cui Guoting(崔国庭). Journal of Anhui University Natural Science Edition(安徽大学学报(自然科学版)),2009,33(4):75~80

12 Chou Shiqi(仇诗其),Zhang Xudong(张旭东),Liao Yangfei(廖阳飞). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2008,25(11):

1339 ~ 1344

- 13 Irle C, Blum H, Kremer W. US patent, C08g, 6063861. 2000-05-16
- 14 Zhang Qingsi (张庆思), Zhu Xiaoli (朱晓丽), Li Junying (李俊英), Li Peng (李鹏), Zhang Jianghua (张江华), Li Baohai (李宝海). Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2004, 21(11): 1123 ~ 1126
- 15 Wang Wusheng (王武生), Pan Caiyuan (潘才元), Zeng Jun (曾俊), Ruan Deli (阮得礼), Zhong Feng (钟峰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (3): 319 ~ 324
- 16 Lu Quanyong (卢泉涌), Deng Zhenhua (邓振华). Applied Infrared Spectroscopic Analysis (实用红外光谱解析). Beijing (北京): Electronic Industry Press (电子工业出版社), 1989. 161 ~ 177
- 17 Oertel G. Polyurethane Handbook (聚氨酯手册). Beijing (北京): China Petrochemical Press (中国石油化工出版社), 1985. 25

FILM-FORMING MECHANISM AND PROPERTIES OF KETONE HYDRAZINE CROSSLINKED AND SILANE COUPLED WATERBORNE POLYURETHANE

ZHAO Jing, SHEN Yiding, LAI Xiaojuan

(Key laboratory of Auxiliary Chemistry & technology for Chemical Industry,
Ministry of Education Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract A new crosslinker for polyurethane, DDP (*N*-[(1,1-dimethyl-2-acetyl)ethyl]- β -dihydroxyethylamino propanamide), was synthesized by Michael reaction between diethanolamine (DEA) and diacetone acrylamide (DAAM). Self-crosslinkable aqueous polyurethane emulsion containing active keto groups was obtained using isophorone isocyanate (IPDI), poly(tetramethylene oxide) (PTMG1000), dimethylol propionic acid (DMPA) and trimethylol propane (TMP) as main materials, both dihydroxyketone *N*-[(1,1-dimethyl-2-acetyl)ethyl]- β -dihydroxyethylamino propanamide (DDP) and 1,4-butanediol (BDO) as chain expanders, γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) as end capping agent and then adipic acid dihydrazide (ADH) was added into the emulsion. The structures of the crosslinker DDP and films were characterized by ATR-FTIR and NMR. The tests results confirm the formation and reaction of DDP. The result of ATR-FTIR also shows that the crosslinking reaction between ketone group and the hydrazine group has happened during the film curing. The effects of $n(\text{—NHNH}_2)/n(\text{—CO—})$, $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ and DDP content on the properties of the films were studied. The results show that, water absorption of polyurethane films without adipic dihydrazide (ADH) increases with the increase of DDP content; it is difficult to emulsify polyurethane polymer and the stability of the emulsion is deteriorated significantly in the case of $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) > 1.40$. Under the optimal ratios ($n(\text{—NHNH}_2)/n(\text{—CO—}) = 1$, $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.40$), when DDP content increases from 0% to 7.22%, water absorption of the films decreases from 39.36% to 18.92% also with higher performance in solvent resistance, crosslinking degree increases from 51.49% to 90.23%, tensile strength increases from 20.09 MPa to 28.26 MPa, pencil hardness is 2H. Thermogravimetric analysis (TGA) indicates that the Ketone-Hydrazide crosslinking structure can improve thermal stability of the films.

Keywords Highly crosslinking aqueous polyurethane, Ketone-Hydrazide crosslinking, Mechanical properties, Water absorption, Thermal stability