

·研究简报·

聚氨酯环氧树脂乳液互穿聚合物网络结构与性能研究*

游晓亮 夏修□ 王 芳 朱 伟 汤嘉陵**

(四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 分别以聚四氢呋喃(PTMG)和聚己二酸丁二酯(PBA)为聚氨酯(PU)软段,制备了高环氧树脂(EP)含量的 PU/EP 乳液互穿聚合物网络(LIPN).通过红外光谱,动态力学分析,原子力显微镜等研究了不同类型软段对 LIPN 结构与性能的影响.结果表明,LIPN 结构已经形成,PU 与 EP 间无化学键结合.以 PBA 为 PU 软段制备的 LIPN 中 PU 与 EP 相容性更好,分相程度相对低,互穿程度高,导致 EP 对 PBA 软段运动的限制作用较强,EP 含量的变化对 LIPN 的玻璃化转变温度影响更大.研究样品的力学性能和溶剂溶胀性能发现,PBA 为软段制备的 LIPN 均优于以 PTMG 为软段制备的 LIPN,水溶胀率等有大幅减小,表现出明显的互穿协同效应.

关键词 水性聚氨酯,环氧树脂,软段

水性聚氨酯(PU)具有良好的综合性能,又具有无污染、运输安全、环境友好等特点,随着环保要求的日益提高越来越受到研究者的重视^[1,2],在建筑、家具、汽车、皮革、纺织等领域应用广泛.但相比有机溶剂性聚氨酯还存在一些性能上的不足,如耐水性差等问题,这是由于水性聚氨酯大多含有亲水扩链剂所致^[3,4].利用 PU 和环氧树脂(EP)制备乳液互穿聚合物网络(LIPN)可兼顾物理共混和化学共聚两种改性方法的优点,能明显改善水性 PU 的性能^[5],是一种很有前景的 PU 改性方法.合成水性 PU 时所用到的软段种类很多,根据软段结构主要分为聚醚型和聚酯型.不同结构的软段对 PU 性能影响很大,已有较多报道^[6,7],但对 LIPN 性能的影响研究很少.本文分别制备了含聚醚型(聚四氢呋喃)软段和聚酯型软段(聚己二酸丁二酯)的 LIPN,研究了软段结构的不同对 LIPN 结构与性能的影响.

1 原料

甲苯二异氰酸酯(TDI),甘肃银光化学工业集团有限公司,工业级;聚己二酸丁二酯(PBA2000),上海高桥石化公司,工业级;聚四氢呋喃(PTMG2000),上海高桥石化公司,工业级;双酚 A 型环氧树脂(E-44),甘肃蓝星树脂有限责任公司,工业级;二羟甲基丙酸(DMPA);N,N-二甲基甲酰胺(DMF);三乙胺(TEA);乙二胺(EDA);二月桂酸二丁基锡(DBTDL).

2 PU/EP LIPN 的制备

将一定 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 比例的 TDI 与 PBA 或 PTMG 加入三口烧瓶中,在 83℃ 反应 2 h,降温至 55℃,将计量好的 DMPA 与 DMF 加入反应体系中,并加入适量丙酮降黏,滴加少量 DBTDL 搅拌均匀,扩链 3~4 h 直至 NCO 达到规定值,然后降温至 20℃ 以下,加入不同质量分数的 EP,搅拌混合均匀后,加入 TEA 中和成盐,室温下在去离子水中剪切乳化 1.5 h 左右,成膜时在乳液中加入计量 EDA,自然干燥后于 80℃ 后固化 2 h.为保证乳液乳化性能,随 EP 含量增加 PU 配方略有不同,分别制备了以 PBA 或 PTMG 为 PU 软段,EP 质量分数为 10% (PBA-LIPN10 和 PTMG-LIPN10)、20% (PBA-LIPN20 和 PTMG-LIPN20)、30% (PBA-LIPN30 和 PTMG-LIPN30)、40% (PBA-LIPN40 和 PTMG-LIPN40)、50% (PBA-LIPN50 和 PTMG-LIPN50)的 LIPN.

3 分析测试

红外光谱(FT-IR)测试采用 Nicolet 560 型傅立叶红外光谱仪;力学分析采用 Instron 4301 万能测试机,拉伸速率为 100 mm/min;原子力显微镜分析(AFM)采用 SPI4000 型原子力显微镜;动态力学分析(DMA)使用 Q800 型动态热机械分析仪,测定频率 1 Hz,升温速率 3 K/min.耐水性和耐溶剂性分析是将样品涂膜在 20℃ 时水、丙酮、甲苯中浸泡 24 h 后计算质量增加的百分率.

* 2008-11-04 收稿,2008-12-30 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: tangjl1963@163.com

4 FT-IR 分析

图 1(a)为两种 PU/EP LIPN 样成膜的红外谱图,可以看出,3450 cm^{-1} 处 PTMG 和 PBA 羟基峰已经消失;同时,1537 cm^{-1} 附近是—OH 基与—NCO基反应生成的氨基甲酸酯(—NHCOO)的吸收峰,表明—NCO 基与羟基反应完毕并生成氨基甲酸酯基.在 1297 cm^{-1} 处出现了环氧树脂中季碳原子的特征吸收峰,却未出现 913 cm^{-1} 环氧基团特征峰,说明环氧树脂已经引入到样品体系中并且与 EDA 并发生开环反应形成交联网络.在 2130 cm^{-1} 附近没有□唑烷酮峰,说明环氧基团未与异氰酸基团反应.根据本文的制备工艺,EP 是在 PU 扩链结束后,反应物降到 20℃ 时加入的,此时 EP 中的仲羟基与剩余的一NCO 基反应活性很低,搅拌均匀后立刻乳化,由于—NCO 基与水的反应活性较强,乳化过程中过量的一NCO 基与水完全反应生成脲键使 PU 分子链进一步增长,而在后期成膜时加入的 EDA 将只负责固化 EP, LIPN 中 PU 与 EP 间无化学键结合,通过图 1(b)可以证明此点.从 PU 空白样乳液乳化 1 h 后的 IR 中可以看出,2266 cm^{-1} 过量的一NCO 基的吸收峰已经消失,说明与水反应完全,过量 TDI 与 EP 的丙酮溶液在常温放置 1h 后的红外谱图中可以看出 EP

的仲羟基吸收峰(3478 cm^{-1})未消失,913 cm^{-1} 处环氧基团吸收峰也未消失,说明—NCO 基在本文制备条件下不与 EP 的仲羟基和环氧基反应.

5 DMA 分析

IPN 技术的本质是两种聚合物网络分子链间相互贯穿形成不可逆的物理缠结,从而起到有效的强迫互容作用,使得两组分在宏观尺度形成均一体系.此时所形成的 IPN 将在两组分的玻璃化转变温度(T_g)间只形成一个 T_g .

图 2 分别为 PBA-LIPN 与 PTMG-LIPN 的损耗模量 E'' 随温度变化曲线图.可以看出,两种软段形成的 LIPN 在 EP 含量较低时都只有一个 E'' 峰,即只有一个 T_g ,说明两组分完全在分子尺度互穿^[8],宏观上形成均一体系.但随着 EP 质量分数增加到 30%~40% 后,在 50~120℃ 处出现另外一个 E'' 小转变平台,EP 含量越高,高温处的 E'' 峰越强,可能是由于较高含量 EP 不能完全分散在 PU 中,或分散不均匀,有一部分 EP 发生分相,聚集.在交联固化时,局部出现高含量 EP 形成的“密网”,表现出环氧树脂的特点.对比 PBA/PTMG 两种软段形成的 LIPN 发现,用 PTMG 作为软段时,随 EP 含量增加高温 E'' 平台出现的更早更强,而 PBA-LIPN 则出现较晚.说明 PBA 为软段合成的 PU 与 EP 形成的网络互穿效果要好于以 PTMG 为软段合成的 PU.这主要是由于 PBA 与 EP 的相容性明显要好于 PTMG 与 EP 的相容性,这可以从几种物质的溶度参数看出,如 PBA 的溶度参数为 22.3, PTMG 为 17.7,而 EP 为 21.4.表 1 为加入 EDA 固化后各样品的 T_g , PTMG 中醚键易旋转,具有较好的低温柔顺性,而 PBA 极性大,结晶性高,氢键强,故 PTMG 为软段时制备的纯 PU 和 LIPN 的 T_g 都远远低于 PBA 为软段制备的样品.随 EP 质量分数的增大, PBA-LIPN 的 T_g 提高很多,而 EP 对 PTMG-LIPN 的 T_g 影响却很小,对比 PTMG-LIPN 和相应的 PU 空白样发现, T_g 几乎不变,可能是由于 PTMG 与 EP 相容性差导致分相, EP 对 PTMG 软段的运动制约较小.另一方面 PBA 与 EP 的相容性相对好而制备出的 LIPN 互穿程度更高, EP 交联刚性网对 PU 软段的运动具有更高的制约作用,但这种制约作用并不是通过化学键结合起到的,而是由于组分间达到分子尺度的互穿,表现出的一种强烈的互穿协同效应.

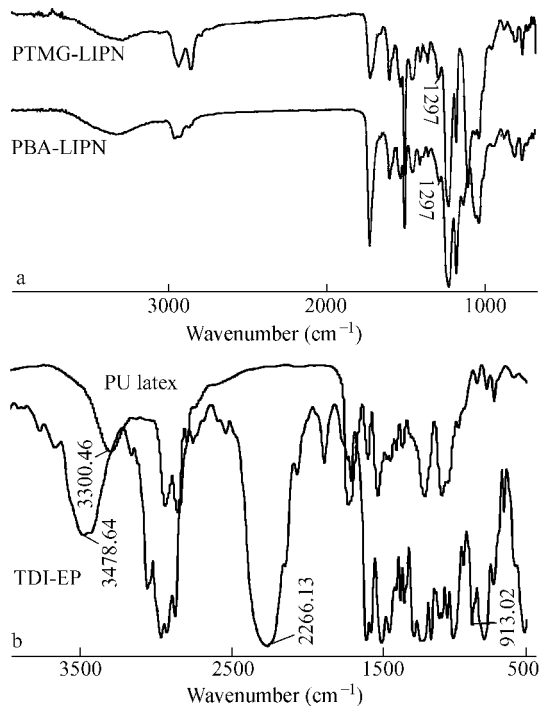


Fig. 1 FTIR spectra of films

a) Samples of PTMG-LIPN and PBA-LIPN; b) Samples of TDI and EP reaction at room temperature for 1 h

6 AFM 分析

采用原子力显微镜连续测定 LIPN 成膜中分子间力的力场分布,研究相的分散程度及相容情况.考察样品表面在相对“平坦”的情况下不同模量组分的相所在区域^[9],图 3 分别为 PTMG-LIPN 和 PBA-LIPN 膜的原子力显微镜相像经傅立叶变换得到的结果,观察范围为 1000 nm.根据 AFM 敲击模式测试原理,其中凸起的部分为高模量的 EP 相,凹下的部分为低模量的 PU 相.可以看出,在 PTMG-LIPN 的 AFM 图中 EP 含量 30%的情况下凸起部分已经较为明显,说明已经发生局部分相,而 PBA-LIPN 相区尺寸小,相对均匀,几乎达到两组分在分子尺度连续互穿,表面平整度较高.这可归因于 PBA 与 EP 更好的相容性.这与图 2 中 PTMG-LIPN 在 EP 含量达到 30%时出现的 E'' 转变平台相对较强相吻合.

Table 1 Glass transition temperature of samples					
EP contents		T_g ($^{\circ}\text{C}$)			
(%)	PBA-PU	PBA-LIPN	PTMG-PU	PTMG-LIPN	E44
10	-38.79	-36.84	-67.49	-70.14	60.86
20	-38.79	-34.95	-69.00	-72.03	
30	-42.01	-28.64	-69.25	-69.76	
40	-41.38	-36.58	-72.41	-73.22	
50	-40.12	-30.41	-72.78	-73.28	

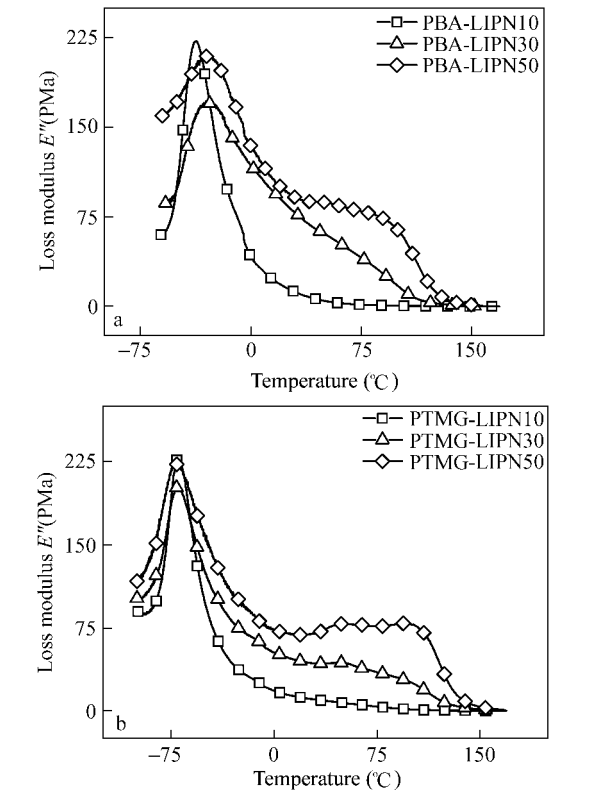


Fig. 2 The effects of soft segments on the loss modulus curves of the LIPN
a) PBA-LIPN; b) PTMG-LIPN

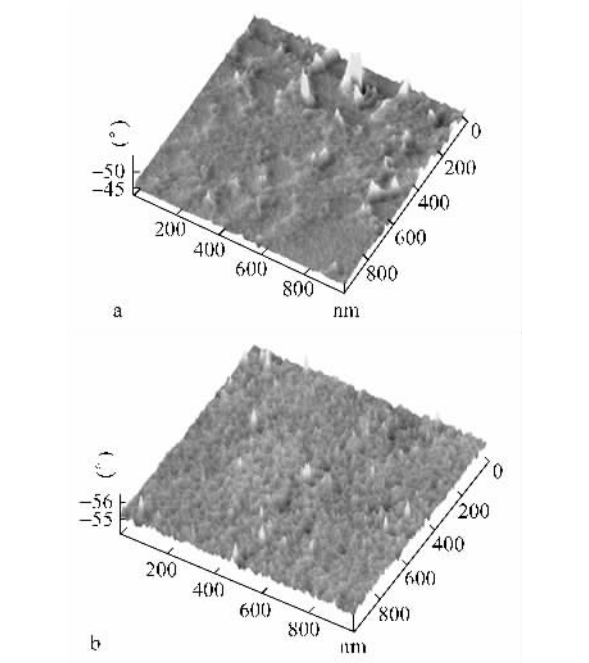


Fig. 3 AFM images of LIPN films
a) PTMG-LIPN30; b) PBA-LIPN30

7 力学性能分析

图 4 为 PBA-LIPN 和 PTMG-LIPN 的力学性能曲线.由图可见,在任意 EP 含量时,PBA-LIPN 的模量和拉伸强度都高于 PTMG-LIPN,而断裂伸长率稍低,这与纯 PU 性能一致^[10].因为 PBA 中酯键的内聚能(12.2 kJ/mol)比 PTMG 中的醚键内聚能(4.2 kJ/mol)大,使模量上升,聚酯中羰基更容易和 N—H 基团产生氢键,软段间的分子作用力大,软硬段混杂程度高,相互作用较强,限制了链段运动,使得拉伸强度高而断裂伸长率小.随着 EP 含量的提高,EP“刚”而“密”的交联网限制 PU 分子链的运动,并且逐渐减弱了材料的冷拉行为,使材料的模量上升,但同时脆性增加,断裂伸长率和拉伸强度都下降.由于 PBA 结构上的原因,原本制备出的 PU 拉伸强度大大高于用 PTMG 制备的 PU,但由于和 EP 相容性好,互穿程度高,EP 对其制约作用更强,导致高 EP 含量下 PBA 丧失其结构优势,拉伸强度下降更快.在 EP 含量到达 50% 时二者的力学性能差距已经很小,体现出同样的环氧树脂交联网的性质.

8 溶胀性能分析

材料在使用过程中可能遇到各种溶剂的侵蚀,溶剂分子渗入材料会明显降低的使用性能,研究材料在溶剂中的溶胀率可以间接反应材料的耐溶剂性能,本文分别选取典型的无机极性溶剂

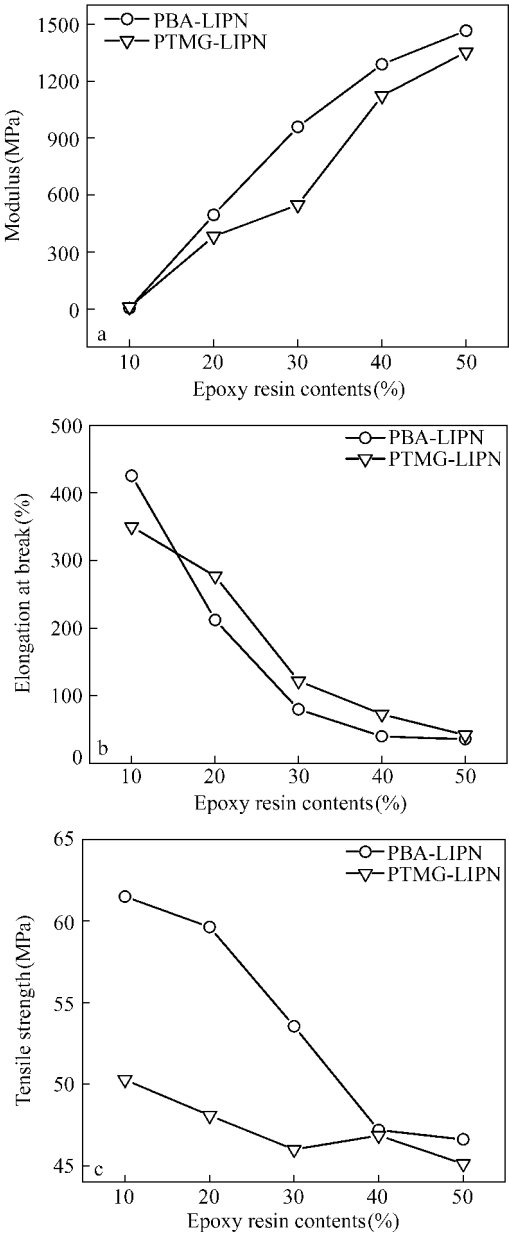


Fig. 4 Mechanical properties of the LIPN films
a) Modulus-epoxy resin contents curve; b) Elongation at break-epoxy resin contents curve; c) Tensile strength-epoxy resin contents curve

阻止水分的渗透,使 PBA-LIPN 的吸水率小于 PTMG-LIPN,另外,PBA 中酯键的极性大,与 EP 相容性好,互穿程度高,协同效应更强,使 PBA-LIPN 耐丙酮性和耐甲苯性都比 PTMG-LIPN 好.

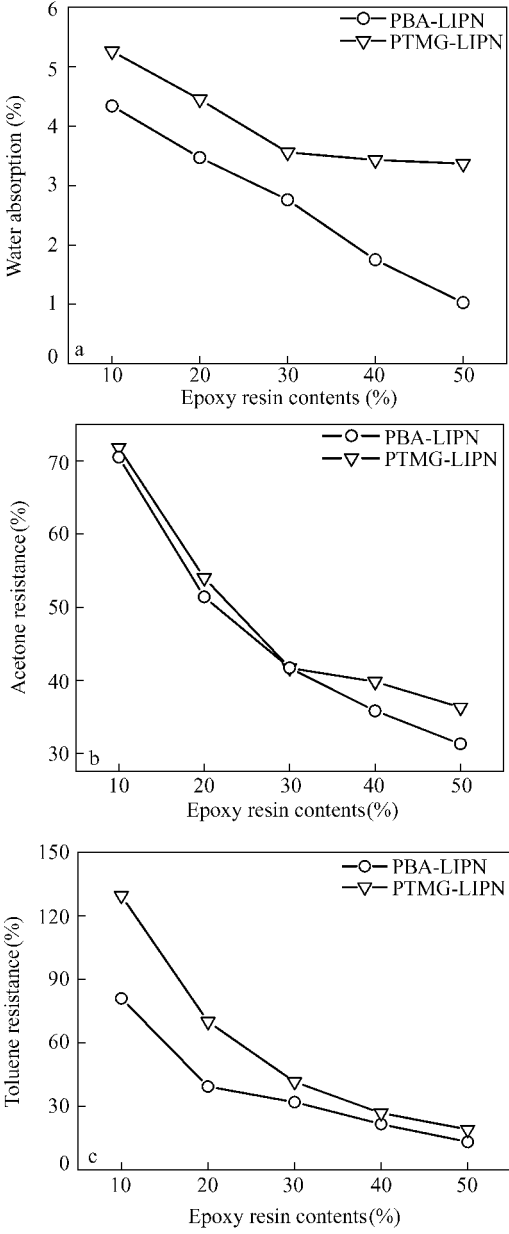


Fig. 5 Solvent resistance of the LIPN films
a) Water absorption-epoxy resin contents curve; b) Acetone resistance-epoxy resin contents curve; c) Toluene resistance-epoxy resin contents curve

(水)和有机极性(丙酮)及非极性溶剂(甲苯)测试材料的溶胀率.图 5 分别为 PBA-LIPN 和 PTMG-LIPN 的吸水率、耐丙酮性和耐甲苯性曲线.本文所制备的线性 PU 可以直接溶于丙酮,而随着 EP 的加入,LIPN 的耐水性和耐溶剂性都好于纯 PU,这是由于 EP 形成的“刚”而“密”的交联网限制了溶剂的渗透与溶胀,对比两种软段发现,对于吸水率,一方面由于 PTMG 中醚键易与水形成氢键,另一方面 PBA 结晶性高,有利于限制孔隙的形成,

9 结论

通过改变 PU 软段制备了结构不同的 PU/EP LIPN,结果表明,PU 与 EP 间无化学键交联,两组分在分子尺度达到互穿.相比于 PTMG,以 PBA 为 PU 软段制备的 LIPN 中,PU 和 EP 相容性更好,两

组分互穿程度更高,“密”而“刚”的 EP 网络对 PBA 软段的运动限制作用更强,EP 含量变化对 LIPN 的结构与性能影响更强烈.随 EP 含量增加 PBA-LIPN 分相结构增加较少,玻璃化转变温度提高明

显,模量大幅增加,力学性能优异,水溶胀率和有机溶剂溶胀率均较小,说明 PBA-LIPN 互穿效果要优于 PTMG-LIPN,表现出更强烈的互穿协同效应.

REFERENCES

1 Noble K L. Prog Org Coatings, 1997, 32(1-4): 131 ~ 136
2 Bao H, Zhang Z P, Ying S K. Polymer, 1996, 37(13): 2751 ~ 2754
3 Wei X, Ying Y, Yu X H. J Appl Polym Sci, 1998, 70(8): 1621 ~ 1626
4 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
5 Sperling L H, Mishra V. Polym Adv Technol, 1996, 7(4): 197 ~ 208
6 Lu Xiushan(鹿秀山), Hao Guangjie(郝广杰), Guo Tianying(郭天瑛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 821 ~ 825
7 Wang C B, Cooper S L. Macromolecules, 1983, 16(5): 775 ~ 786
8 Xia Xiuyang(夏修紘), Zheng Jianwei(郑建伟), Wang Wei(王惟), Tang Jialing(汤嘉陵). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2008, 24(2): 14 ~ 18
9 Chen H Y, Cheung Y W, Hiltner A. Ploymer, 2001, 42(18): 7819 ~ 7830
10 Xu Gewen(许戈文). Waterborne Polyurethane(水性聚氨酯材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007. 150 ~ 151

STUDIES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYURETHANE-EPOXY
RESIN LATEX INTERPENETRATING POLYMER NETWORK

YOU Xiaoliang, XIA Xiuyang, WANG Fang, ZHU Wei, TANG Jialing
(College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The polyurethane (PU) latex interpenetrating polymer networks (LIPN) with high contents of the epoxy resin (EP) were prepared, using polytetrahydrofuran glycol (PTMG) and polybutylene adipate (PBA) as soft segments respectively. The structure and properties of the samples with different soft segments were investigated by FTIR, DMA and AFM. The results revealed that the LIPN had formed and with no chemical bond between PU and EP. PU and EP had higher interpenetrating properties in LIPN and lower degree of phase separation with the increase in the content of EP when using PBA as the soft segments because the better compatibility between EP and PBA. The PU samples generally had a higher tensile strength when using PBA as soft segments compared to the samples using PTMG as soft segments, but because PBA and EP had higher interpenetrating properties, the samples showed obviously synergistic effect of IPN, the moving of PBA soft segments were limited more by epoxy resin compared with that of PMTG soft segments, resulting in the tensile strength of LIPN samples with high contents of the epoxy resin decline faster, in the same time the glass transition temperature of the LIPN samples has also rising faster. The solvent resistance of the LIPN using PBA as soft segments is vastly superior to that of the samples using PTMG as soft segments.

Keywords Polyurethane, Epoxy resin, Soft segment