

环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及其膜性能^{*}

赖小娟^{1,2} 李小瑞^{1,2**} 王 磊²

(¹教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 ²陕西科技大学化学与化工学院 西安 710021)

摘 要 以聚己内酯二元醇(CAPA)为软段,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为硬段,环氧树脂 E-44 为大分子交联剂,经相转化法合成了一系列环氧树脂改性负离子水性聚氨酯(EPPU)自乳化乳液,并制备了改性水性聚氨酯的固化膜.通过 FTIR、TGA 及接触角、力学性能测试对聚合物结构及其膜性能进行了研究.通过原子力显微镜(AFM)观察膜表面形态和表面粗糙度.乳液粒径及粒径分布通过动态激光光散射法(DLLS)测定.FTIR 分析表明环氧树脂的羟基和环氧基都参与了反应.TGA 表明,环氧树脂的加入可以提高聚氨酯的热稳定性.随着 $w(\text{E-44})$ 增大,改性聚氨酯膜的拉伸强度得到改善,断裂伸长率减小.随着 $w(\text{E-44})$ 增大,乳液粒径增大,薄膜的接触角增大,改性后的 PU 膜表面光滑度下降,拒水性增强.

关键词 聚氨酯, 环氧, 膜, 改性

聚氨酯以其分子结构的软硬度可调节范围广、耐低温、柔韧性好、附着力强等优点,广泛用于涂料、胶黏剂、弹性体、发泡材料等^[1-2].但是随着环保法规的日益严格和人们环保意识的逐渐增强,这种溶剂型聚氨酯的使用愈来愈受到限制,以水为分散介质的环保性水性聚氨酯(WPU)成为近年来聚氨酯树脂开发研究的方向.单纯的 WPU 乳液在一些性能上还不能满足人们的需求,如胶膜力学性能不佳,耐化学性和耐水、耐溶剂性不好,硬度较低^[3-5].为改善水性聚氨酯乳液及涂膜性能、扩大水性聚氨酯的应用范围,必须对 WPU 乳液进行适当的改性,如通过丙烯酸树脂改性或引入自交联结构等^[6-8].而环氧树脂具有高模量、高强度和耐化学性等优点^[9].本文采用 IPDI 和 HDI 按一定比例混合与聚酯二醇反应,再加入环氧树脂(EP)引入交联结构改性水性聚氨酯,以提高水性聚氨酯涂膜的机械性能、耐热性、耐水性和耐溶剂性等.通过控制反应条件,制备了稳定的环氧树脂聚氨酯嵌段共聚物微乳液,使之兼具有水性聚氨酯和环氧树脂的双重优点.研究了环氧树脂的用量对乳胶膜力学性能、热性能和表面性能及乳液粒径的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂

六亚甲基二异氰酸酯(HDI),工业品,新会皮

革化工厂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,新会皮革化工厂;聚己内酯二元醇(CAPA1000),工业品,新会皮革化工厂;环氧树脂(E-44),化学纯,天津市化学试剂一厂;二羟甲基丙酸(DMPA),化学纯,天津市化学试剂一厂;三乙胺(TEA),化学纯,天津市化学试剂一厂;乙二胺(EDA),化学纯,天津市化学试剂一厂;二月桂酸二丁基锡(T-12),化学纯,北京科华特种试剂开发中心.

1.2 EPPU 的合成

在带有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的干燥三口烧瓶中加入真空脱水后的 CAPA1000,二异氰酸酯(HDI/IPDI 固定比)和二羟甲基丙酸(DMPA).升温至设定温度后,加入催化剂 T-12.在 65℃ 反应一段时间后,加入占体系不同质量分数含量的 E-44 继续反应一段时间.再将反应体系降温至室温,加入一定比例的中和试剂 TEA,继续搅拌 20 min.待体系的 pH 稳定时,在高速搅拌下,向体系中慢慢加入 EDA 的水溶液进行反相乳化、扩链,制成 20% ~ 30% 不等固含量的半透明泛蓝光的环氧树脂改性聚氨酯水乳液.

1.3 薄膜的制备

将水性聚氨酯乳液在聚四氟乙烯模具内流延成膜,自然干燥 3 天,置于烘箱内于 60℃ 干燥 12 h,成型后,于真空条件下干燥 12 h 后,冲压成标准哑铃试片.

^{*} 2008-10-28 收稿,2008-12-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 50473049 50673055)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

ydshen@sust.edu.cn

1.4 结构表征及性能测试

1.4.1 聚合物结构分析 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(德国 BRUKER 公司),溴化钾,涂膜法,溶剂为丙酮。

1.4.2 热失重分析(TGA) 采用德国 Netzsch 热失重分析仪 TG-209 F1 进行.升温速率为 10 K/min,气氛为 N_2 .温度测试范围为 25 ~ 500 $^{\circ}C$.

1.4.3 力学性能测定 使用承德市金建检测仪器有限公司生产的 XWW-20B 万能试验机.按国家标准 GB/T1040-1992 测量 EPPU 膜的拉伸强度(σ ,MPa)、断裂伸长率(ϵ ,%),拉伸速率为 100 mm/min.

1.4.4 乳液粒径及粒径分布 采用动态激光光散射(DLLS)测量乳液的粒径及粒径分布.仪器型号为 BI-200SM 动态激光光散射(美国 Brookhaven 公司);测定温度 25 $^{\circ}C$;测定角为 90 $^{\circ}$.

1.4.5 表面接触角测试 JJC-I 型润湿角测量仪(长春市光学仪器总厂),制成的水性聚氨酯薄膜放在抽真空的 30 $^{\circ}C$ 烘箱中处理 24 h,最后在 20 $^{\circ}C$ 下测量在固体薄膜表面上附着的纯液滴(水)的接触角 θ .每个样品测试 3 个点,共 6 次读数,取平均值.

1.4.6 原子力显微镜(AFM) 采用日本精工 SPA400-SPI3800N 原子力显微镜观察乳液膜表面形态和表面粗糙度.在轻敲模式下进行测试,通 N_2 .

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 1 中 E-44 的红外谱图中,3454 cm^{-1} 处为环氧树脂的羟基的特征峰,由于环氧树脂本身是多羟基物质,因此羟基吸收峰的面积比较大.915 cm^{-1} 和 831 cm^{-1} 处是环氧基团的特征吸收峰;PU 预聚体的 FTIR 谱图中,2266 cm^{-1} 处为预聚体端基异氰酸酯的 $-NCO$ 基特征峰,同时在 3333 cm^{-1} 处出现 $-NH$ 伸缩振动特征吸收峰和 1725 cm^{-1} 附近处出现氨基基中的 $C=O$ 伸缩振动峰,而 1242 cm^{-1} 附近处为氨基基中 $C-O-C$ 的伸缩振动峰,1535 cm^{-1} 附近是 $-OH$ 基与 $-NCO$ 基反应生成的氨基甲酸酯键($NHCOO$)的吸收峰.这些都表明 $-NCO$ 基与羟基发生反应,并生成负离子聚酯型聚氨酯.另在 EPPU 上,2266 cm^{-1} 处为异氰酸酯的 $-NCO$ 基特征峰消失,说明 $-NCO$ 基反应完毕.环氧基的特征峰(915 cm^{-1} 和 832 cm^{-1})消失,在

3454 cm^{-1} 处也未见环氧树脂 E-44 的羟基的特征峰.红外光谱分析表明环氧树脂的羟基和环氧基全部参与反应,且生成了环氧改性的水性聚氨酯结构.

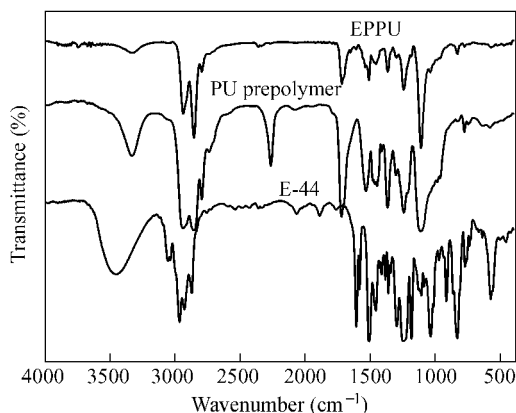


Fig. 1 FTIR spectra of WPU

2.2 热失重分析

图 2 和图 3 分别为合成产物的热失重曲线和 DTG 曲线.不同样品在升温速率 10 K/min 下的初始分解温度($T_{d,onset}$)和半分解温度($T_{d,1/2}$)见表 1.由图 2 可以看出,在温度较低(小于 200 $^{\circ}C$)时,PU 和 EPPU 的失重率都较小,为 1.56%,可能是高分子中小分子和微量溶剂的挥发导致.在温度范围 200 ~ 420 $^{\circ}C$,EPPU 的热分解温度比 PU 的高,由图 3 可知,EPPU 的最大失重速率温度提高,失重速率降低,说明环氧改性的聚氨酯最终热稳定性得到了提高.从表 1 可以看出,环氧改性水性聚氨酯的 $T_{d,onset}$, $T_{d,1/2}$ 都逐渐升高,膜的热稳定性增加.聚合物的热分解温度取决于大分子结构中各种基团的耐热性.一般来说,E-44 和聚氨酯预聚体发生共聚反应使聚氨酯弹性体的分子量提高,水性聚氨酯树脂中刚性苯环结构和比例增加,交联密

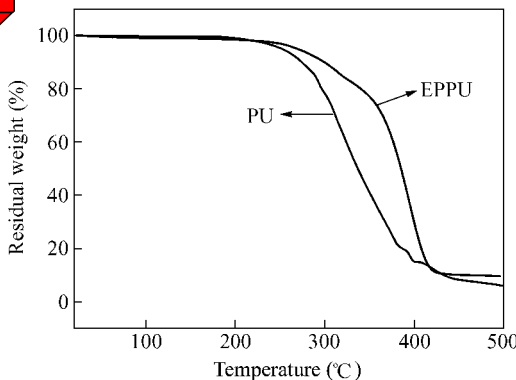


Fig. 2 TGA Thermograms of PU emulsion's cast films

度增大,均有利于提高热分解温度.

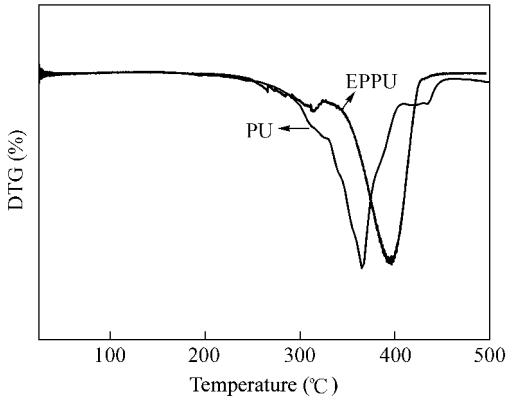


Fig. 3 DTG curves of PU emulsion's cast films

Table 1 Thermal degradation behaviour of the PU films

Samples	$T_{d,onset}$ (°C)	$T_{d,1/2}$ (°C)
PU	222.5	335.2
EPPU	233.9	383.6

2.3 力学性能分析

由图 4 可见,环氧树脂的含量由 5% 增大到 20% 时,改性聚氨酯涂膜拉伸强度得到大幅度的提高,从 1.3 MPa 增大到 5.4 MPa,断裂伸长率从 690% 逐渐减小至 345%,这主要是环氧树脂与聚氨酯交联所致.

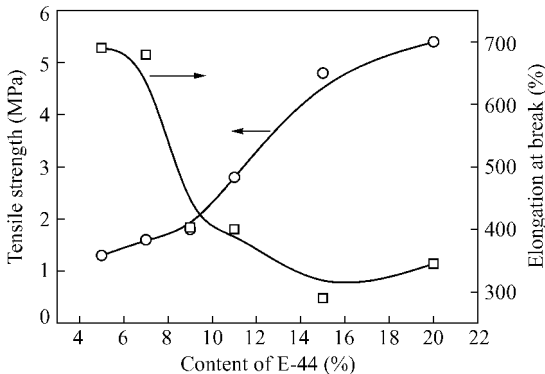
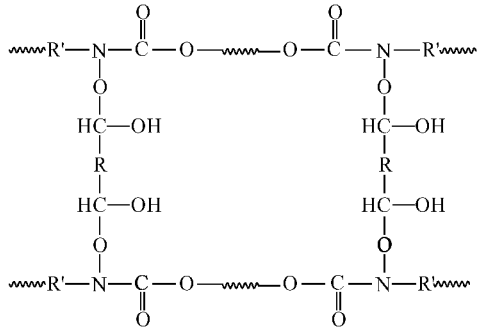


Fig. 4 Effects of E-44 content on the mechanical properties of EPPU films

PU 是一种嵌段聚合物,由软段和硬段交替组成.软段赋予膜的柔韧性和弹性,因而含较多软段的 PU 聚合物具有良好的伸长率和弹性,硬段赋予膜的强度,含有较多硬段的聚合物,具有较高的硬度、以及低伸长率.因而 PU 链段中硬段、软段及硬软段的相对比例对水性 PU 成膜物力学性能有明显的影

响.随着环氧树脂添加量增加,改性树脂的交联密度增大,断裂伸长率逐渐减小.



Scheme 1 Crosslinking structure of polyurethane and epoxy resin

2.4 粒径及粒径分布

图 5 是聚氨酯乳液经动态激光光散射仪测量的粒径及粒径分布图.纵坐标 $G(d)$ 为粒径区间分布,又称为微分布或频率分布,它表示一系列粒径区间中颗粒的百分含量.纵坐标 $C(d)$ 称为累计分布或积分分布,它表示小于某粒径颗粒的百分含量.其中 EPPU1 中 $w(E-44)$ 为 7%,EPPU2 中 $w(E-44)$ 为 11%.由图 5 可知,纯 PU 乳液的粒径很小且粒径分布较均匀.当 $w(E-44)$ 为 7% 时,平均粒径为 90 nm.当 $w(E-44)$ 由 7% 增加到 11% 时,平均粒径由 90 nm 增到 114.4 nm.根据热力学定律,聚合物分散到水中,在温度和压力不变的情况下,过程的自由焓变化为 $\Delta G = \sigma \Delta A$. ΔG 为负值时,过程才能自发进行; σ 为聚合物和水之间的界面张力; ΔA 为聚合物分散到水中后两相表面积的变化.分散过程的实现,意味着 $\Delta A > 0$,即 ΔA 为正值. σ 亦为正值,所以 $\Delta G > 0$,分散过程不能自发进行,须借助外功.当所施加外功相同时(搅拌速度 2000 r/min),要使 ΔA 增大即粒子分散度变细,界面张力必须低.对于亲水性好的聚合物,如纯水性聚氨酯, σ 小,相应的 ΔA 可以较大,粒径就小.而当亲水性差的 E-44 的相对含量增加而亲水性聚氨酯含量相对减少时,界面张力上升,导致分散粒子粒径变大.

环氧树脂虽然利于提高 WPU 的热稳定性和力学性能,但环氧树脂用量过多,由于分子链具有

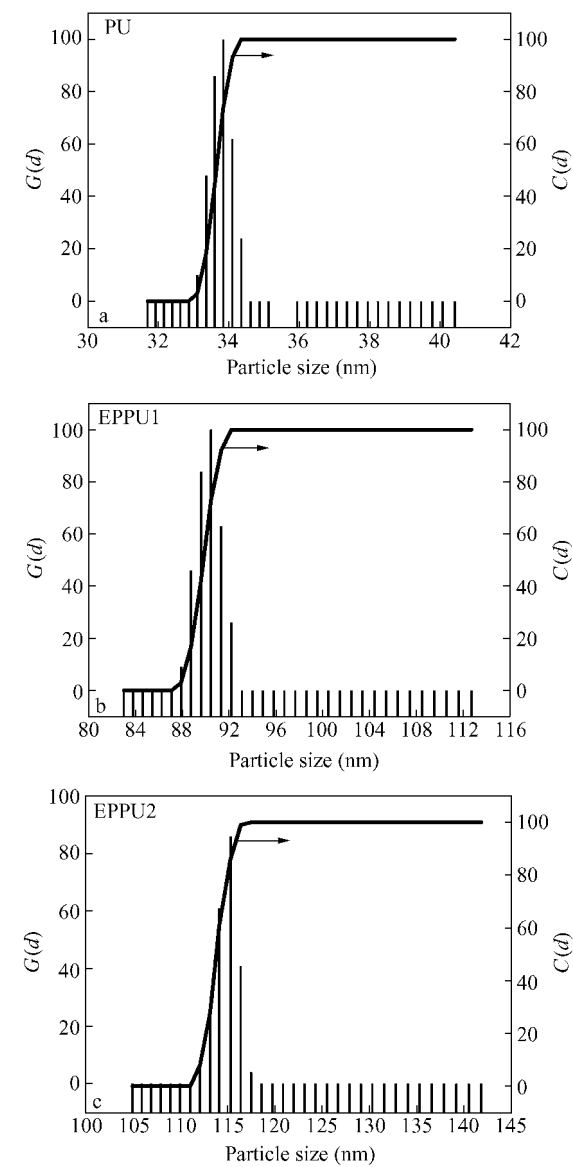


Fig. 5 Particle size and distribution of polymer emulsions
a) Polyurethane ;b) EPPU1 with 7% E-44 ;c)EPPU2 with 11% E-44

较强的疏水性,预聚体的乳化变得困难,乳液粒径变大,外观和贮存稳定性变差.另外,随着 w (E-44) 增加,改性树脂的交联密度增大,断裂伸长率逐渐减小,膜的柔韧性下降.因此,综合考虑,实际应用中较佳的 E-44 质量分数加入量为 10% .

2.5 表面接触角测试

图 6 是不同质量分数含量的 E-44 改性聚氨酯薄膜的表面水接触角.表 2 是 w (E-44) 及其薄膜水接触角的数值.由此可知,环氧树脂对聚氨酯的接触角影响比较大.未加环氧树脂和已加环氧树脂的聚氨酯膜相比,前者接触角明显小于后者.图 6(d) 为未改性水性聚氨酯膜的水接触角示意图, $\theta < 90^\circ$, 说明其是亲液的,即水可润湿 PU 膜 ;

而系列 EPPU 膜的水接触角 $\theta > 90^\circ$, 说明是憎液的,即液体不润湿固体.薄膜拒水性增强.另外,随着 E-44 含量的增大,接触角呈增大的趋势,也就说明,环氧树脂对聚氨酯的抗水性影响较大,随着其含量的增大,聚氨酯的抗水性在增强.

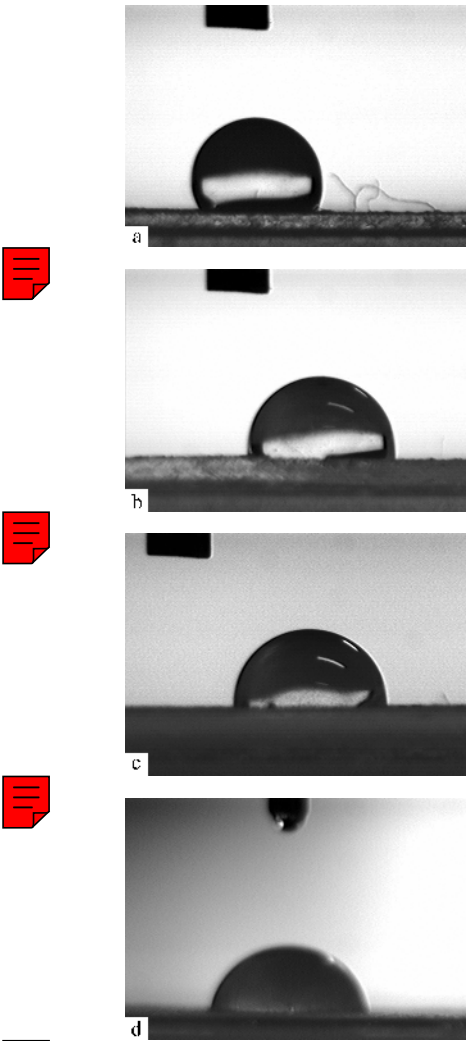


Fig. 6 The water contact angle of EPPU films
a) 15% E-44 ;b) 10% E-44 ;c)7% E-44 ;d) 0% E-44

Table 2 The variation of contact angle with w (E-44)				
Samples	a	b	c	d
w (E-44) (%)	15	10	7	0
Water contact angle ($^\circ$)	115.99	98.49	91.19	78.00

图 7 是用原子力显微镜观测到的聚氨酯膜表面形态.由图 7 可以看出,随着 E-44 的加入,改性后的 PU 膜表面光滑度下降,呈现纳米尺度的沟槽和凹凸结构.由于在纳米尺寸低凹的微表面可以吸附气体分子并使其稳定附着,故在宏观物表面上形成了一层稳定的气膜,使水不能与表面直接接触,从而使表面拒水性增强.这一宏观结果可以用 Wenzel^[10] 公式来解释.

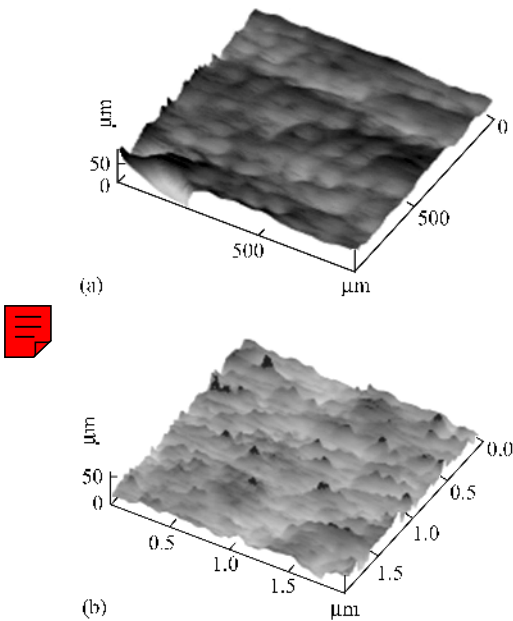


图 7 AFM images of films
a) Film of pure polyurethane emulsion ; b) Film of polyurethane emulsion with 7% E-44

Wenzel 提出了液体在粗糙表面的接触角公式：

$$\cos \theta' = \gamma \cos \theta$$

式中， θ 为液体在该材料的光滑表面的接触角； θ' 为液体在该材料的粗糙表面的接触角； γ 为粗糙

因子，定义为粗糙表面的实际面积与光滑表面的面积之比。由于 γ 恒大于 1，因而由公式可知，材料的粗糙度既使亲水性材料的亲水性增加，又使疏水性材料的疏水性增加。

根据 Wenzel 公式，表面粗糙度的增加以及表面低凹部位空气的附着均能增加水滴在膜表面的接触角，故提高了拒水的效果。

3 结论

合成了一系列环氧树脂改性水性聚氨酯的自乳化乳液，并制备了一系列环氧树脂改性水性聚氨酯的固化膜。研究表明，(1) 红外光谱分析表明环氧树脂的羟基和环氧基均参与了发应。(2) 环氧树脂的加入增强了胶膜的力学强度，E-44 使改性聚氨酯膜的拉伸强度得到改善，断裂伸长率逐渐减小，膜的水接触角增大。(3) E-44 与聚氨酯的反应使大分子交联密度增大，有利于提高热分解温度。(4) EPPU 乳液的 DLLS 测试结果表明，乳液的粒径很小，随 w (E-44) 的增加，乳液粒径逐渐变大。当 E-44 用量过大时，由于分子链具有较强的疏水性，乳液的稳定性受到影响。较佳的 E-44 质量分数加入量为 10%。

REFERENCES

- 1 Welder W, Tang W, Winter H H, MacKnight W J, Farris R J. *Macromolecules*, 1995, 28 :512 ~ 516
- 2 Shimizu H, Shiraki H. US patent, US 6881788. 2005-04-19
- 3 Monteiro E E C, Fonseca J L C. *Polymer Testing*, 1999, 18 :281 ~ 286
- 4 Coutinho F M B, Delpech M C. *Polym Test*, 1996, 15 :103 ~ 113
- 5 Wang N G, Zhang L N, Lu Y S. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43 :3336 ~ 3342
- 6 Sundar S T, Ganga R. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(6) :1109 ~ 1115
- 7 Lai J Z, Chen P J, Yeh J T, Chen K N. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(2) :550 ~ 558
- 8 Chaaroen C, Kanoh S, Yamada T, Kaoru S H, Sugano T. *Marcromol Symp*, 2004, 216(1) :229 ~ 239
- 9 Qu Jinqing(瞿金清), Chen Huanqin(陈焕钦). *J Chem Eng Chin Univ(高校化学工程学报)*, 2002, 16(5) :570 ~ 574
- 10 Wenzel R N. *Ind Eng Chem*, 1936, 28(8) :988 ~ 994

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF WATERBORNE POLYURETHANES MODIFIED BY EPOXY RESIN

LAI Xiaojuan^{1,2}, LI Xiaorui^{1,2}, WANG Lei²

⁽¹⁾ Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education,

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract A series of anionic waterborne polyurethane emulsion modified by epoxy resin were successfully prepared by the reaction of polycaprolactone diols (CAPA), isophorone isocyanate (IPDI), hexamethylene-1,6-diisocyanate (HDI) and epoxy resin (E-44) as crosslinker. Solidified films of the waterborne polyurethane were prepared by casting emulsions on Teflon surfaces. Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and thermogravimetry analysis (TGA) were used to characterize the structure of the polyurethane. The mechanical properties and water contact angle of the cast films were also measured. The surface roughness and surface morphology of the films of waterborne polyurethanes were observed by atomic force microscopy (AFM). The particle size and distribution of the resultant polymer emulsions was tested by the dynamic laser light scattering (DLS). FTIR indicates that epoxy group and hydroxyl group of E-44 both reacted with the polyurethane prepolymer. TGA indicates that the crosslink of E-44 with polyurethane increased thermal stability of the modified polyurethanes. It was found that the tensile strength of films of modified polyurethane increased and the elongation at break decreased with increasing E-44 content, the water contact angle increases with increasing w (E-44), the smoothness of solidified films of waterborne polyurethane decrease when modified by E-44, resulting in water repellence functions. DLS showed that the particle size of emulsion increased with increasing w (E-44). In order to obtain stable polyurethane emulsions and solidified films of waterborne polyurethanes with improved mechanical properties, the proper w (E-44) is 10%.

Keywords Polyurethane, Epoxy resin, Film, Modified