

扩链剂对水性聚氨酯脲与聚甲基丙烯酸甲酯复合体系 结构和性能的影响*

徐 强 景 浩 胡春圃 应圣康**

(华东理工大学材料工程学院 上海 200237)

摘 要 分别用乙二胺(EDA)和水作为扩链剂制备了聚氨酯脲-聚甲基丙烯酸甲酯(PUA)水分散液.借助DSC、DMA、FTIR研究了扩链剂对PUA的结构和性能的影响.结果表明在EDA扩链体系中,虽然聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚酯软段以及扩链剂与异氰酸酯生成的硬段均有一定程度的相容性,但由此合成的PUA仍具有多相结构;水扩链体系只有一个较宽的二级转变区,各相之间有较程度的混合.由EDA扩链合成的PUA在耐溶剂、耐水性及拉伸强度等方面优于水扩链体系.两种扩链剂体系所得PUA的性能差异,主要与二者和异氰酸酯反应生成的脲键密度不同,导致不同的微相结构有关.

关键词 聚氨酯脲, 丙烯酸酯, 水分散液, 扩链剂, 结构, 性能

随着人们环保意识的增强,聚丙烯酸酯和聚氨酯水分散液已广泛用于制备水性涂料.常用的聚丙烯酸酯涂料的优点是耐候性好、较好的外观和相对低的成本,但水性聚丙烯酸酯涂料的耐化学性和机械性能较差.水性聚氨酯体系具有优异的耐溶剂、耐磨性以及较好的柔韧性,但成本较高.为了开发价格适宜而性能优异的水性涂料,近年来有专利报道了混杂型聚氨酯-聚丙烯酸酯(PUA)水性涂料^[1],然而有关的基础研究工作较少.Hirose等^[2]对PUA体系的结构与性能关系进行了初步研究;Bechara和Frank^[3]研究了PUA体系的乳液特性和涂膜性能;Hegedus^[4]对PUA混杂分散液涂膜的表面形态及性能进行了研究.本文报道不同扩链剂对PUA的结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚酯二元醇(羟值为46mgKOH/g),实验室合成.异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(工业品,德国HÜL公司生产).二羟甲基丙酸(DMPA,工业品,瑞士PERSTOP公司生产).其他原料均为化学纯试剂.

1.2 复合型PUA水分散液和膜的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和氮气导管的250mL四口烧瓶中,按一定比例加入聚酯、

IPDI及DMPA.升温至 $90 \pm 2^\circ\text{C}$,反应4~5h后,分析预聚物的一NCO含量,当其与理论值接近时,降温至 50°C 以下,加入一定量的甲基丙烯酸甲酯及成盐剂,再搅拌30~40min后,制得预聚体/单体混合物(P/M).在强烈搅拌下,将P/M分散于水中,然后加入扩链剂乙二胺(EDA)及引发剂偶氮二异丁腈,升温使预聚体扩链形成聚氨酯脲(PUU)并使甲基丙烯酸甲酯聚合,制得复合型PUA水分散液.文中除注明外,EDA的用量均为所形成的PUU的2.84%;用水为扩链剂时P/M分散于大量水中,故其用量是过量的.将合成的PUA分散液涂在Teflon板上,室温下干燥48h后即得PUA膜(以下简称PUA),其组成如表1,详细的合成过程已申请中国发明专利^[5].

Table 1 Sample formulations and designations

Designation	a	b	c	d(3)	2	1
Polyol	PNA*	PNA	PNA	PNA	PNA	PNA
Diisocyanate	-	IPDI	IPDI	IPDI	IPDI	IPDI
DMPA/polyol(mol ratio)	-	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17
NCO/OH(mol ratio)	-	1.6	1.6	1.6	2.0	2.5
EDA/PUU×100%	-	2.84	-	2.84	4.30	5.92
PUU/PMMA(m/m)	-	-	70/30	70/30	70/30	70/30

* Poly(neopentyl adipate): $M_n = 2.44 \times 10^3$

1.3 PUA的结构和性能测定

将 $25 \times 25\text{mm}$ 的PUA膜在 25°C 水中浸渍48h后,用滤纸拭去表面水珠.按下式计算吸水

率:

$$\text{吸水率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

式中 W_1 、 W_2 分别为浸入水前后的试样质量. 用蘸有丙酮的棉花球擦试 PUA 膜, 直至膜变粘, 记录擦试次数, 以表征其耐丙酮性能.

用 DSC2010(TA Instrument, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$) 和 DMA983 型(TA Instrument, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$) 测定试样的各种热性能及动态力学性能. 试样的氢键行为用 FTIR 仪(Bio Rad FTS 45/GC, 分辨率 4cm^{-1}) 表征, 它们的拉伸性能用 Instron 材料万能试验机按 DIN53504 测定.

2 结果与讨论

2.1 PUA 的结构

PUA 是 PUU 与聚丙烯酸酯的复合物, 其中的 PUU 既有多元醇软段和异氰酸酯与扩链剂反应生成的硬段, 还有 PUU 大分子链中自带的羧酸盐基团, 因此 PUA 的微相结构较为复杂. 图 1 和 2 列出聚酯多元醇、纯 PUU 以及不同 PUA 的 DSC 曲线, DSC 的扫描结果如表 2 所示. 图 1 表明, 聚酯多元醇的 DSC 曲线上除 -44°C 出现玻璃化转变外, 在 16°C 附近还出现一个小的吸热峰, 可能这种聚酯多元醇中存在少量结晶有关. PUU 中呈现出两个 T_g , 其中 T_{g1} 与软段的 T_g 相比有较大幅度的升高, 而 T_{g2} 与 PU 或 PUU 中硬段模型化合物的 T_g (200°C 左右)^[6] 相比有大幅度的下降. 由此可见, 在这类聚酯型 PUU 中, 软段和硬

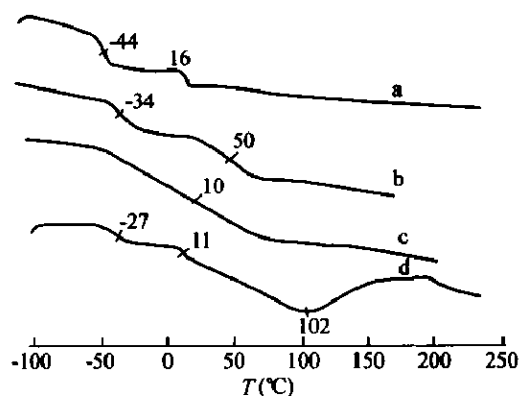


Fig. 1 DSC curves of different samples

- a) Polyester polyol
- b) Polyurethaneurea (PUU)
- c) PUA with water as extender
- d) PUA with EDA as extender

段虽然有一定的相容性, 但仍有部分微观相分离的结构. 图 2 和表 2 显示出, 由不同 EDA 用量合成的 PUA 也出现两个 T_g , 并在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 范围内出现较宽的吸热峰 (T_s), 后者与硬段有序结构的解离有关^[7]. 上述 DSC 扫描结果表明, PUA 的 T_{g1} 均高于纯 PUU, 而 EDA 含量较低的 PUA 的 T_{g2} 又比纯 PUU 低; 此外, 实测的 T_{g1} 、 T_{g2} 与 T_s 均随 EDA 含量增加而升高, 显然与体系中存在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和由不同用量 EDA 导致不同的 PUU 硬段含量有关. 看来在这种 PUU/PMMA 复合体系中, PMMA 与聚酯软段以及由扩链剂-异氰酸酯形成的硬段均有一定的相容性, 使 PUA 的 T_{g1} 升高而 T_{g2} 下降. 由于 PMMA 的 T_g (111°C)^[8] 较纯硬段低得多, 因此它们与硬段相容后使 T_{g2} 进一步下降. 随复合体系中硬段含量增加 (即 EDA 用量增多), 有较多的硬段进入 PUU 的软段连续相, 故 T_{g1} 升高; 与此同时硬段微区的有序结构更趋于完整, 使 T_s 上升, 相应的混合相中硬段含量也增多, 导致 T_{g2} 升高.

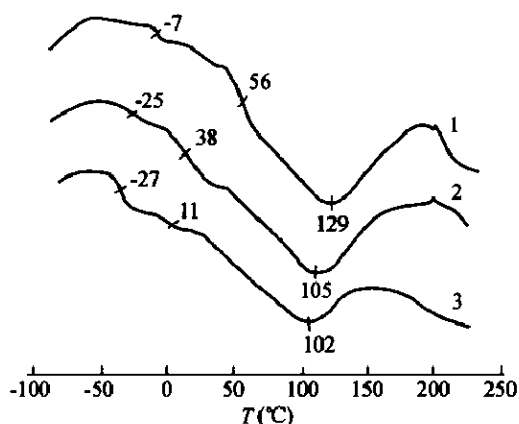


Fig. 2 DSC curves of PUA prepared with various amount of EDA

EDA level: 1) 5.92%; 2) 4.30%; 3) 2.84%

Table 2 DSC scan results for different PUAs*

Type of extender	Content of extender (%)	T_{g1} ($^\circ\text{C}$)	T_{g2} ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)
EDA	2.84	-27	11	102
EDA	4.30	-25	38	105
EDA	5.92	-7	56	129
H ₂ O			10	

* Polyester polyol: $T_g = -44^\circ\text{C}$; PUU: $T_{g1} = -34^\circ\text{C}$, $T_{g2} = 50^\circ\text{C}$

图 3 列出分别用 EDA 和水扩链所得 PUA 的 DMA 曲线, 其中用 EDA 扩链的 PUA 的 $\tan\delta$ 曲

线在 -28°C 和 10°C 时分别出现两个转变峰,对应于两个 T_g ,且在 $100\sim110^{\circ}\text{C}$ 范围内 $\tan\delta$ 突增,表明材料失去弹性,出现了分子间的相对滑移,即硬段的有序结构被破坏,与上述 DSC 的扫描结果吻合.

图 1 的 DSC 扫描曲线和图 3 的 DMA 测定结果均表明,用水为扩链剂所合成的 PUA 仅出现 1 个较宽的二级转变峰,按此测得的 T_g 为 10°C 左右(见表 1).由此可见,水扩链体系中各相之间的相分离不明显,与 Hegedus^[4] 报道的结果一致.两种扩链剂所合成的 PUA 的结构差异,主要是由反应历程的差异造成的.EDA 与异氰酸酯反应时,每个 EDA 分子可生成两个脲键,而水只能生成一个脲键.这种脲键密度的差异可导致 PUA 中不同的氢键化程度,从而表现出不同的微相结构.图 4 是分别用水和 EDA 扩链所得 PUA 的 FTIR 图谱.可以看出,用 EDA 扩链时, N—H 伸缩振动向低波数方向移动(水扩链时为 3350cm^{-1} , EDA 扩链时为 3340cm^{-1}),证实 EDA 扩链体系有较强的氢键缔合作用. EDA 扩链体系

同时在 $1660\sim1687\text{cm}^{-1}$ 处出现三个小峰,可归属为羰基(包括 PUU 及 PMMA 大分子链上的羰基)与氢原子(主要是脲键上的氢)形成氢键的结果.

2.2 PUA 的性能

图 5 列出由不同扩链剂所制备的 PUA 的耐水性及耐溶剂性能,其中用 EDA 扩链的 PUA 的耐水性及耐溶剂性较好. EDA 的用量对 PUA 的耐水性及耐溶剂性能也有很大的影响,如图 6 所示.上述实验数据表明,聚氨酯脲中的硬段微区在 PUA 的耐水性及耐溶剂性方面起主要作用.

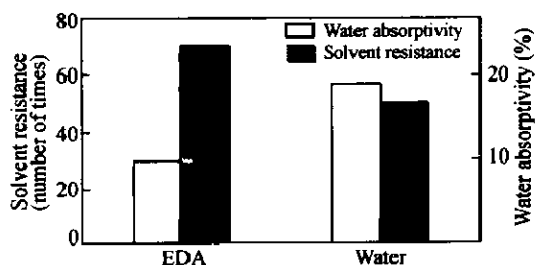


Fig. 5 Comparison of EDA and water as extender in the respect of solvent and water resistance properties

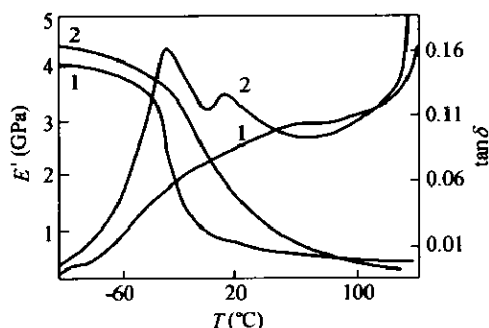


Fig. 3 DMA curves of PUA film

- 1) Water as extender
- 2) EDA as extender

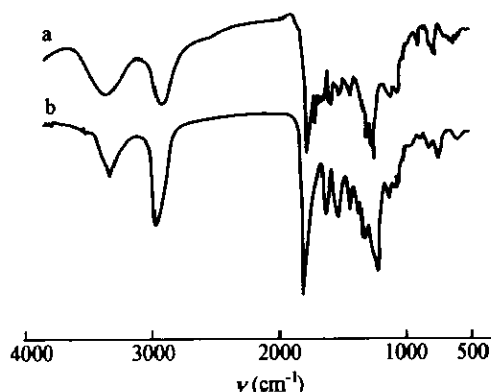


Fig. 4 FTIR curves of PUA films

- a) EDA as extender
- b) Water as extender

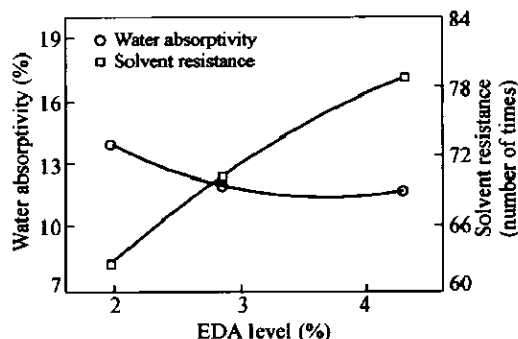


Fig. 6 Influence of EDA contents on solvent and water resistance properties of PUA film

图 7 列出用不同 EDA 量合成的 PUA 的拉伸性能.对于纯聚氨酯体系而言,随扩链剂用量增

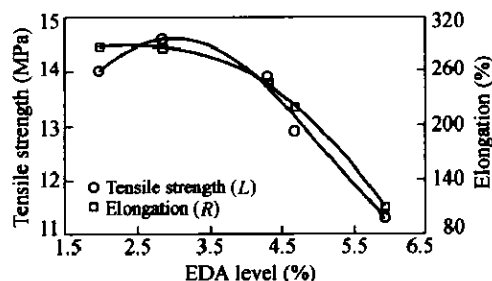


Fig. 7 Tensile properties of PUA films prepared with various contents of EDA

大,硬段含量增多,材料的拉伸强度应增大.然而图 7 显示出,EDA 用量在一定范围内,PUA 的拉伸强度变化不大,EDA 用量大于 4.3% 时,拉伸强度和延伸率都降低.这种结果可能与 PUA 的微相结构有关.EDA 用量低于 4.3% 时,PUA 中的各相(软段相、硬段相及 PMMA 相)之间的相容程度较大(如图 2 中 EDA 用量为 2.84% 时, $T_{g2} - T_{g1} = 38^{\circ}\text{C}$,而 EDA 用量为 5.92% 时 $T_{g2} - T_{g1} = 63^{\circ}\text{C}$),较好的相界面连接导致较高的拉伸强度.EDA 用量超过 4.3% 时,各相之间相容性变差,相界面易产生缺陷,导致应力集中,因此拉伸强度下降.

图 8 是分别用水和 EDA 扩链所得 PUA 的应力-应变曲线.可以看出,用水扩链所得的 PUA 被拉伸时出现屈服现象;而用 EDA 扩链形成的 PUA,应力随应变增大,直至断裂.这表明,由

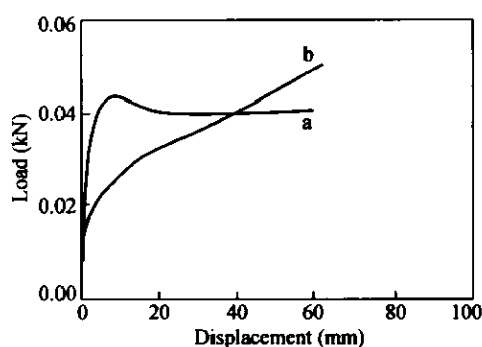


Fig. 8 Stress-strain curves of PUA films

a) Water as extender

b) EDA as extender

EDA 扩链所制得的 PUA 材料具有硬弹性材料的拉伸特征^[9],而水扩链体系则表现出一般玻璃态高聚物材料的拉伸特征.

REFERENCES

- 1 Rechar G C, Razmik V B. US Pat, C081,4927876. 1990-05-22
- 2 Hirose M, Kadowaki F, Zhou J. Progress in Organic Coatings, 1997, 31:157~160
- 3 Bechara I B, Frank B. Modern Paint & Coating, 1997, 3:34~37
- 4 Hegedus C R. Journal of Coating Technology, 1996, 68:29~46
- 5 Ying S K(应圣康), Hu C P(胡春圃), Xu Q(徐强), Jing H(景浩). CN Pat, 99113749. 3. 1999-05-31
- 6 Hu C W. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27:2167~2174
- 7 Chen N P, Chen Y L, Wang D N, Hu C P, Ying S K. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46:2075~2080
- 8 Djomo H, Widmaier J M, Meyer G C. Polymer, 1983, 24:1415~1421
- 9 He M. J(何曼君), Chen W X(陈维孝), Dong X X(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai: FuDan University Press, 1990. 305~306

INFLUENCE OF CHAIN EXTENDERS ON THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF WATER-BORNE POLYURETHANEUREA-POLYMETHYLMETHACRYLATE

XU Qiang, JING Hao, HU Chunpu, YING Shengkang

(*Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237*)

Abstract Ethylenediamine (EDA) and water were used respectively as the chain extender in the preparation of polyurethaneurea-polymethylmethacrylate (PUA) hybrid aqueous dispersions. The relationship between the structures and physical properties for dried films of these water-borne PUAs was studied by means of DSC, DMA and FTIR. The testing results of DSC and DMA show that there is only one broad glass transition peak in the PUA prepared with water as extender exhibiting a compatible system while there are two glass transition temperatures in the film made with EDA as extender giving rise to phase separated morphology. Furthermore, as consistent with the DSC scan results and DMA measurements, the experimental results of FTIR indicate that there are stronger hydrogen bonding effect and much higher urea bond density in the EDA system than in the water system. In this case, the different morphologies for these two multi-component systems should be expected. A yield phenomenon appeared in the stress-strain curve of PUA prepared with water as extender while it was not observed in the EDA counterpart. The PUA synthesized with EDA as extender is superior to the water counterpart in solvent and water resistance as well as tensile strength, which could be related with the morphologies for such two extender systems studied in this paper.

Key words Polyacrylate, Polyurethaneurea, Aqueous dispersion, Chain extender, Structure, Property