



有机硅改性水性聚氨酯乳液的制备及性能

马 伟, 李树材, 贾旭敏

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 采用自乳化法合成了有机硅改性水性聚氨酯乳液. 通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 对其结构进行了表征. 分别讨论了有机硅和二羟甲基丙酸 (DMPA) 含量对乳液粒径、黏度及其涂膜的表面疏水性、力学性能、附着力、耐冲击性等性能的影响. 结果表明: 当有机硅含量为 10% 时, 有机硅改性水性聚氨酯的综合性最好; 同时, 降低 DMPA 含量可以提高涂膜的耐水性, 改善其综合性能.

关键词: 有机硅; 水性聚氨酯; DMPA; 性能

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510 (2008) 01-0006-04

Synthesis and Properties of Organosilicon Modified Waterborne Polyurethane Emulsion

MA Wei, LI Shu-cai, JIA Xu-min

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The organosilicon modified waterborne polyurethane was prepared by neutralization emulsification method. The structure of the organosilicon modified waterborne polyurethane was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The effects of the content of organosilicon and dimethylol propionic acid (DMPA) on the diameter, viscosity, hydrophobicity, mechanical properties, adhesion and impact resistance were discussed. The results show that the organosilicon modified waterborne polyurethane has better comprehensive functions when the percentage of organosilicon is 10%. Besides, the waterproofness of coating film can be enhanced by properly reducing DMPA content, and comprehension properties have also been improved.

Keywords: organosilicon; waterborne polyurethane; DMPA; property

水性聚氨酯以水为介质, 具有不易燃烧、无毒、无环境污染、节省能源等优点, 因而被许多研究人员所关注. 在有机溶剂排放量限制越来越严格的今天, 水性聚氨酯有取代溶剂型聚氨酯的趋势^[1]. 但其耐高温性、初黏性、耐水性较差, 限制了它的推广应用. 有机硅氧烷具有独特的化学结构, 其表面能较低, 因此在成膜过程中向表面富集, 赋予其改性聚合物涂膜优良的耐水、耐油污、耐候、耐高低温使用性能, 以及良好的机械性能, 成为当今研究的热点之一^[2-5]. 用有机硅氧烷改性水性聚氨酯, 既可以弥补有机硅氧烷的

不足, 又可以得到耐水、耐油污性能和耐高低温等综合性能优异的水性聚氨酯材料, 故用有机硅氧烷改性水性聚氨酯为一行之有效的办法.

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业品; 二羟甲基丙酸 (DMPA), 工业品; 聚酯二元醇, 工业品; 有机硅, 工业品; 三乙胺 (TEA), 分析纯, 用前 4Å 分

收稿日期: 2007-09-06; 修回日期: 2007-12-11

基金项目: 天津市科技攻关计划培育资助项目 (05YFPGX06400)

作者简介: 马 伟 (1983—), 男, 河南舞阳人, 硕士研究生.

子筛浸泡一星期;乙二胺(EDA),分析纯;N-甲基吡咯烷酮(NMP),工业品,用前4Å分子筛浸泡一星期。

1.2 有机硅聚氨酯乳液的制备

将有机硅与IPDI按一定的比例在氮气保护下80℃反应一段时间,制成主链含有有机硅的—OH封端的预聚物。然后将该预聚物与聚酯二元醇混合后加入到装有电动搅拌器、冷凝管、温度计和氮气通入口的四口烧瓶中,在氮气的保护下,80℃反应1h;然后加入DMPA(溶于NMP中),再反应一定时间,得到聚合物预聚体。温度降至50℃,加入适量丙酮降低体系黏度,加入TEA中和成盐,0.5h后冷却至10℃,加水乳化,同时加入EDA进行扩链反应1h,制得有机硅改性水性聚氨酯乳液。

1.3 分析测试

1.3.1 红外光谱表征

将乳液成膜,使用VECTOR-22FTIR型红外光谱仪对特征官能团进行表征。

1.3.2 黏度测定

将乳液配制成一固含量,在室温下用NXS-11A型旋转黏度计测定。

1.3.3 粒径测定

将待测样品配制成极稀溶液,置于样品池中,使用90 Plus Particle Analyzer测量乳液的粒径。

1.3.4 吸水率的测定

将待测乳液配置成统一的固含量,然后将乳液流延在平置的载玻片上,室温下放置24h后成膜。将制得的涂膜在60℃下通风干燥24h恒重后称量,然后在室温下放入蒸馏水中浸泡24h后取出,用滤纸吸干表面水痕后称重,按下式计算涂膜的吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{m - m_0}{m_1 - m_0}$$

式中: m_0 ——载玻片质量;

m ——涂膜24h吸水后的质量;

m_1 ——涂膜烘干后的载玻片和涂膜总质量。

1.3.5 水接触角的测定

采用JY-15型接触角测定仪测试。将去离子水滴于薄膜表面1min后进行读数,每个样品选相互距离5mm的3个点,取平均值。

1.3.6 拉伸性能

按GB/T1402-92标准,将涂膜制成标准的哑铃型试样,使用RGT-5KN型电子拉力机以50mm/min的速度拉伸,测定其拉伸强度和断裂伸长率。

1.3.7 涂膜附着力

采用GB/T1720-1979测定。

1.3.8 涂膜铅笔硬度

采用GB/T6739-1996测定。

1.3.9 涂膜耐冲击性能

采用GB/T1732-1993测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1为有机硅含量为0和10%的试样红外光谱谱图。图1(a)中 3355 cm^{-1} 处为N—H的伸缩振动峰,N—H的变形振动峰出现在 1555 cm^{-1} 处,而酯基中C=O的伸缩振动峰出现在 1734 cm^{-1} 处,这表明该反应合成了水性聚氨酯乳液。与图1(a)相比,图1(b)中 1239 cm^{-1} 处为Si—CH₃的对称变形振动峰, 803 cm^{-1} 处为Si—CH₃的摇摆振动峰, 1166 cm^{-1} 处的峰值明显加强,说明Si—O—Si与C—O的峰值在此重叠,这表明有机硅参与了反应,合成了有机硅改性水性聚氨酯乳液。

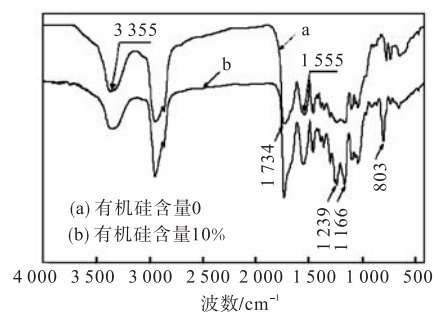


图1 试样的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of samples

2.2 有机硅含量对体系性能的影响

2.2.1 有机硅含量对乳液粒径与黏度的影响

有机硅含量对乳液粒径和黏度的影响见图2。

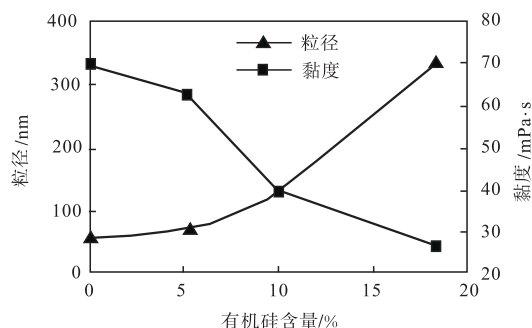


图2 有机硅含量对乳液粒径和黏度的影响

Fig. 2 Effect of organosilicon concentration on particle size and viscosity

乳液粒径随有机硅含量的增大而增大。这是因为有机硅含量越多,聚合物疏水性越强,水合越困难,

乳液微粒越不容易分散, 粒径越大. 体系的黏度与乳胶粒子在受到剪切时的变形情况有关. 随有机硅含量的增大, 乳胶粒子粒径逐渐增大, 在剪切应力的作用下越易剪切变形, 黏度逐渐降低.

2.2.2 有机硅含量对涂膜表面疏水性的影响

有机硅对涂膜表面疏水性的影响如图 3 所示. 有机硅含疏水基团, 其用量越大, 水分子不易吸附并进入涂膜内部, 致使涂膜吸水率下降. 然而, 有机硅与水性聚氨酯溶解度参数相差较大, 相容性较差, 当有机硅含量过某一定值时, 聚合物中出现微相分离, 成膜性变差, 吸水率反而增大. 有机硅疏水性较强, 其含量越多, 涂膜表面的疏水性也就越强, 接触角也就相应地增大.

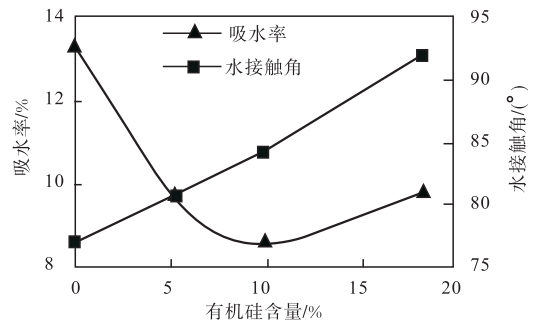


图 3 有机硅含量对涂膜表面疏水性的影响

Fig. 3 Effect of organosilicon concentration on hydrophobicity of samples

2.2.3 有机硅含量对涂膜机械性能的影响

有机硅含量对涂膜机械性能的影响见表 1.

表 1 有机硅含量对涂膜机械性能的影响

Tab.1 Effect of organosilicon concentration on mechanical properties

有机硅含量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	附着力	铅笔硬度	耐冲击性/cm
0	10.11	558.6	1	2B	>50
5.3	19.73	513.4	1	HB	>50
10.0	21.40	474.0	1	H	>50
18.4	11.85	281.3	3	H	>50

由表 1 可见, 有机硅含量越大, 体系的拉伸强度先增大后降低, 断裂伸长率和附着力降低, 铅笔硬度增大, 耐冲击性合格. 有机硅用量越多, 在合成有机硅预聚物时, 消耗的 IPDI 含量也就越大. IPDI 引入到分子链后作为硬段, 用量越大, 分子的刚性越强, 拉伸强度和铅笔硬度增大, 断裂伸长率降低. 同时, 分子链刚性增强, 硬度增大, 不利于分子链向基材的扩散和渗透, 附着力降低. 然而, 有机硅含量过大时, 体系发生微相分离, 涂膜强度降低.

2.3 DMPA 含量对体系性能的影响

为了进一步提高有机硅改性后的水性聚氨酯的耐水性, 改善其综合性能, 在有机硅含量为 10%、其他反应条件一定的情况下, 改变 DMPA 含量, 制备一系列有机硅改性水性聚氨酯乳液, 并对其性能进行了研究.

2.3.1 DMPA 含量对乳液粒径与黏度的影响

DMPA 含量对乳液粒径和黏度的影响如图 4 所示. 由图 4 可知, DMPA 含量增加, 乳液粒径逐渐减小. 亲水性单体 DMPA 用量的增加对粒径有两个方面的影响: 一方面, DMPA 用量增加为体系提供了更多的亲水基团, 增加了分子链的亲水性, 提高了聚合物分子的水合作用, 减少了分子链间的相互缠结, 有利于其微细分散, 使乳胶粒数目增加, 粒径相应减小; 另一方面, DMPA 含量的增加导致总双电层厚度

和粒子流体动力学体积增加, 粒径增大. 但前者的影响较后者显著, 所以, 亲水性单体 DMPA 含量对粒径的影响结果是随着亲水单体含量的增加粒径逐渐减小. 当固含量相同而改变亲水单体含量时, 黏度的变化主要来自双电层的电凝滞效应, 因此, 随亲水单体 DMPA 用量的增加, 对水中反离子的吸附增强, 形成的扩散双电层排斥力增大, 电凝滞效应增强, 粒子流体动力学体积增加, 黏度变大. 另外, 随粒子平均粒径的减小, 乳胶粒数目增多, 乳胶粒子相互之间的摩擦阻力变大, 也会使黏度上升.

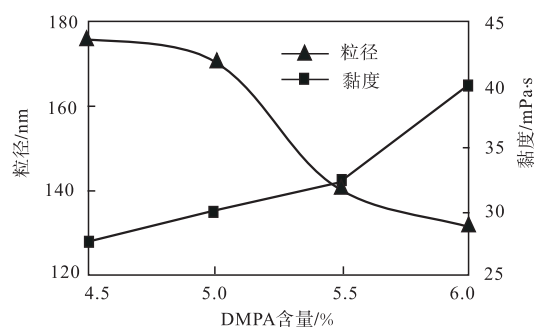


图 4 DMPA 含量对乳液粒径和黏度的影响

Fig. 4 Effect of DMPA concentration on particle size and viscosity

2.3.2 DMPA 含量对涂膜表面疏水性的影响

DMPA 含量对涂膜表面疏水性的影响见图 5.

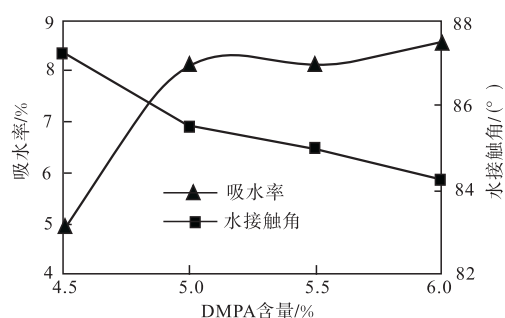


图5 DMPA含量对涂膜表面疏水性的影响

Fig. 5 Effect of DMPA concentration on hydrophobicity of samples

图5表明,随着DMPA含量的减小,涂膜的吸水率显著降低。从结构上分析,DMPA含量增加,分子

链上的亲水基团增多,在其成膜的过程中,亲水链段极性基团聚集形成亲水微区的体积越大,亲水微区易于与水形成氢键而使涂膜发生溶胀,从而导致涂膜的吸水率增大,水接触角降低。

2.3.3 DMPA含量对涂膜机械性能的影响

DMPA含量对涂膜机械性能的影响见表2。由表2可见,随DMPA含量的增大,涂膜的拉伸强度和铅笔硬度增大,断裂伸长率降低,附着力和耐冲击性较好。这是因为DMPA在反应过程中形成有机硅改性水性聚氨酯的硬段,用量增大,分子链中的硬段含量也增加,生成的硬段微区的分子内氢键与库仑力作用也增强,内聚能密度增大,分子链的柔顺性下降,致使涂膜拉伸强度升高,断裂伸长率降低。

表2 DMPA含量对涂膜机械性能的影响

Tab. 2 Effect of DMPA concentration on mechanical properties

DMPA 含量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	附着力	铅笔硬度	耐冲击性/cm
4.5	14.16	549.3	1	HB	>50
5.0	17.44	521.9	1	HB	>50
5.5	19.08	504.7	1	H	>50
6.0	21.40	474.0	1	H	>50

3 结论

(1) 红外光谱分析表明合成了有机硅改性水性聚氨酯乳液。

(2) 随着有机硅含量的增大,乳液粒径增大,黏度降低。当有机硅含量为10%时,涂膜表面的疏水性较强,综合性能较好。

(3) DMPA含量对有机硅改性水性聚氨酯乳液性能有显著的影响。DMPA含量越大,乳液的粒径减小,黏度增大;涂膜的拉伸强度和铅笔硬度增大,断裂伸长率降低。

参考文献:

[1] Jhon Y K, Cheong I W, Kim J H. Chain extension study

of aqueous polyurethane dispersions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179 (1): 71—78.

[2] 黄勤,张剑秋,封玉凤. 高含量有机硅改性水性聚氨酯乳液的制备及性能研究 [J]. 涂料工业, 2006, 36 (9): 26—29.

[3] 侯孟华,刘伟区,陈精华. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的研制 [J]. 聚氨酯工业, 2005, 20 (1): 30—33.

[4] Yilgor I, Yilgor E, Erenturk B, et al. Effect of structural variations on the synthesis and structure-property behavior of segmented silicone-urethane and copolymers: I. Polymer synthesis [J]. Polymer Preprints, 2004, 45 (1): 561—562.

[5] Sheth J P, Yilgor I, Yilgor E, et al. Effect of structural variations on the synthesis and structure-property behavior of segmented silicone-urethane and copolymers II. Structure-property behavior [J]. Polymer Preprints, 2004, 45 (1): 563—564.