

低污染化发展

水性聚氨酯性能的影响因素研究

王安民

(青岛科技大学环境学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以聚四氢呋喃二醇(PTMG-1000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯2,4-二异氰酸酯(TDI)为主要原料,二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水性扩链剂,1,4-丁二醇(BDO)和乙二胺(EA)为小分子扩链剂,在不同条件下制备了系列水性聚氨酯分散体并制备胶膜。通过对胶膜硬度、吸水率以及附着力等的研究,分析分子结构及分散条件对乳液稳定性和胶膜性能的影响。

关键词:水性聚氨酯;乳液稳定性;硬度;耐水性

中图分类号:TQ633

文献标识码:A

文章编号:1007-9548(2009)07-0016-03

Study on Factors Influencing the Performance of Waterborne Polyurethane

WANG An-min

Abstract: Series of waterborne polyurethane dispersion and film therefrom are prepared under different conditions with poly (tetramethylene oxide) (PTMG-1000), isophorone diisocyanate (IPDI) and TDI as main materials, dimethylol propionic acid (DMPA) as hydrophilic chain extender, 1,4-butanediol (BDO) and ethylenediamine (EA) as micromolecular chain extender. The effects of molecular structure and dispersion conditions on the stability of emulsion and properties of emulsion film are analyzed by studying the hardness, water absorption, adhesion and etc. of the emulsion film.

Key words: waterborne polyurethane, stability of emulsion, hardness, water resistance

水性涂料是以水为分散介质的一类涂料,具有不燃、无毒、不污染环境、节省能源和资源等优点。水性聚氨酯涂料涂膜的硬度高、附着力强、耐磨蚀、耐溶剂性好,且性能方便可调。采用分子设计原理,结合新的合成和交联技术,有效控制涂膜聚合物的组成和结构,制备稳定、漆膜性能优异的水性聚氨酯是当今涂料界研究的热点^[1-4]。

本文以聚四氢呋喃二醇、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯2,4-二异氰酸酯为主要原料,二羟甲基丙酸为亲水性扩链剂,1,4-丁二醇和乙二胺(EA)为小分子扩链剂,按不同配比合成了系列水性聚氨酯分散体,通过对涂料稳定性和成膜物性能的测试分析来研究合成配方以及分散条件等因素对水性聚氨酯性能的影响。

1 试验部分

1.1 原料

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),天津瑞金特化学品有限公司,分析纯;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),1,6-己二异氰酸酯(HDI),2,2-双羟甲基丙酸(DMPA)、聚

四氢呋喃二醇(PTMG-1000),青岛新宇田化学品有限公司,化学纯工业品;丙酮,分析纯试剂,分子筛脱水;二丁基二月桂酸锡(DBTL)、三乙胺(TEA)、乙二胺(EA)和1,4-丁二醇(BDO)均为分析纯试剂。

1.2 试验仪器

自动控温水浴反应装置SD-202,郑州预华实验仪器厂;QFZ-型漆膜附着力试验机,天津材料试验机厂;DZF-6020型真空干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;QHQA型便携式铅笔划痕试验机,天津市中亚材料试验机厂。

1.3 原料的预处理

TDI:减压蒸馏,放于干燥器中备用;DMPA:真空干燥箱中于80℃真空干燥2h,然后置于干燥器中备用;丙酮:分子筛干燥;DBTL:分别配成0.1%和0.5%的丙酮溶液密封于棕色瓶中并置于阴凉处备用。

2 水性聚氨酯分散体的制备

2.1 合成配方

WPU-IT水性聚氨酯配方见表1;WPU-TDI和

WPU-IPDI 水性聚氨酯配方见表2。

表1 WPU-IT 水性聚氨酯配方

原材料	质量/g	原材料	质量/g
PTMG-1000	122.2	IPDI	44.46
TDI	17.4	DBTL	0.0005
DMPA	10.4	去离子水	560.0

表2 WPU-TDI 和 WPU-IPDI 水性聚氨酯配方

原材料	质量/g	原材料	质量/g
PTMG-1000	98.3	BDO	3.0
TDI 或 IPDI	52.2 或 63.8	DBTL	0.005
DMPA	9.05	去离子水	379.3/406.4

2.2 合成路线

合成路线见图1。

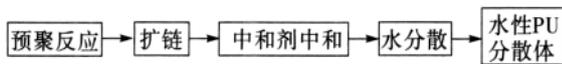


图1 合成路线

2.3 水性聚氨酯基体用树脂的合成步骤

(1)预先烘干试验仪器,将聚合反应的油浴温度控制在80℃,通氮气。

(2)称量一定量的PTMG-1000、TDI或IPDI等原料,加入到三口烧瓶中,同时注意观察瓶内反应温度的变化并记录,在必要条件下(约0.5h内当所记录的反应温度未出现明显的峰值变化时)滴加一定量的催化剂DBTL,记录试验温度,搅拌转速控制在280r/min。

(3)向反应釜中投入一定量的DMPA及反应溶剂丙酮进行扩链封端反应,反应温度为60℃,搅拌转速为280r/min。

2.4 乳液的分散

称量一定量的聚氨酯基体用树脂,将其投入250mL的四氟乙烯材料烧杯中,用过量5%的三乙胺中和,并用丙酮调节到特定的固体含量,保持设置的转速,并在不同的分散温度条件下以不高于50mL/h的速率将去离子水滴入乳液相中进行乳化。滴加完去离子水后,立即加入相应量的扩链剂,并使其在强烈的搅拌下充分地扩链均匀(约10min),得到聚氨酯乳液。

2.5 漆膜的制备

首先将准备好的铁板用砂纸打磨掉其表面的金属镀层,用去离子水清洗2遍,用吹风机吹干,再放入干燥箱中充分干燥后取出。取一定量的乳液在处理过的铁板上流涎成膜,待表干后放入烘箱中,在120℃下焙烘90min,常温下静置1周即得所需的膜。

2.6 性能测试

2.6.1 乳液粒径测定

用英国Malvern公司的Zetasizer 3000HSA型激

光粒度分析仪测定。

2.6.2 乳液膜耐水性测试

取一定量的聚氨酯乳液注入模具中,使其形成厚度为2mm的乳液层,然后在80℃的鼓风干燥机中固化5h,使其形成充分干燥的胶膜,称量(m₀),然后在室温条件下,浸入到100mL的去离子水或有机溶剂中24h后取出,用滤纸吸干其表面的水分或溶剂后再称量(m),按下式计算吸水率或吸溶剂率:

$$\text{吸水率(吸溶剂率)} = [(m - m_0) / m_0] \times 100\%$$

2.6.3 乳液膜附着力测定

将涂好的胶膜放到QFZ-型漆膜附着力试验机上,测定附着力。

2.6.4 乳液膜硬度的测定

将胶膜用QHQA型便携式铅笔划痕试验机按正确的方法测定。

2.6.5 贮存稳定性的测定

将分散好的乳液在室温条件下密封静置30d,然后在此期间间隔一定的时间观察其在容器内的沉淀情况。

3 结果与讨论

3.1 反应温度的选择

反应温度是水性聚氨酯树脂制备中一个重要的控制因素,一般来说,随着反应温度的升高,异氰酸酯与各类活泼氢化合物的反应速率加快。但并不是反应温度越高越好,当温度过高时,异氰酸酯基团与氨基甲酸酯或脲键反应,产生交联键。另外,温度太高时(如110℃),—NCO含量迅速达到理论值,同时大量放热使预聚反应难以控制而凝胶。当反应温度太低时,反应速率较慢,放热平和容易控制,但周期太长、效率低。80℃下的预聚反应温度是比较恰当的,反应时间适中也易于控制预聚反应^[5]。

3.2 不同原料的乳液稳定性的比较

因反应原料的链段长短、空间位阻以及极性不同,不同性质的原料比例不同,对水性聚氨酯的性能产生不同的影响。表3为不同的原料对比对聚氨酯乳液稳定性的影响。

由表3可以看出,WPU-IPDI型乳液稳定性较差,WPU-IT乳液稳定性较其它2种好。这主要是因为WPU-IT与其它配方相比,IPDI与TDI在总量中占的比例最小,且反应有梯度,因此所得乳液粒子的软段部分占的比例大,在聚氨酯乳液相反转过程中,预聚体中羧基含量大,亲水性增强,该链段容易获得更强的运动能力,有利于相反转过程的进行,从而增强了预聚体在水中的分散性,使乳液的稳定性好^[6]。

从表3也可以看出,IPDI型水性聚氨酯比TDI型

耐变黄性更好,这是由它们的结构决定的。

表3 原料配方与乳液的关系

产 品	分散温度/°C	转速/r·min ⁻¹	乳液外观及稳定性
WPU-IT	0	1 200	乳液呈乳白微黄色,半透明,泛蓝光,无沉淀
WPU-IT	20	1 200	乳液呈乳白色,半透明,泛蓝光,无沉淀
WPU-TDI	0	1 200	乳液呈浅黄色,半透明,泛蓝光,有少量沉淀
WPU-TDI	20	1 200	乳液呈浅黄色,半透明,泛蓝光,无沉淀
WPU-IPDI	0	1 200	乳液呈乳白色,半透明,泛蓝光,有沉淀
WPU-IPDI	20	1 200	乳液呈乳白色,半透明,泛蓝光,有少量沉淀

3.3 异氰酸酯种类对胶膜硬度的影响

异氰酸酯种类对胶膜硬度的影响见表4。

表4 样品胶膜的硬度

产 品	分散温度/°C	转速/r·min ⁻¹	硬度
WPU-IT	0	1 200	2H
WPU-IT	20	1 200	2H
WPU-IPDI	0	1 200	2H
WPU-IPDI	20	1 200	3H
WPU-TDI	0	1 200	3H
WPU-TDI	20	1 200	4H

由表4可以看出,总体上WPU-TDI型水性聚氨酯胶膜要比WPU-IT型和WPU-IPDI的硬度大,从结构上讲,这主要是由于芳香族异氰酸酯具有刚性苯环,以及生成的氨基甲酸酯键赋予聚氨酯较强的内聚力,因此其硬段的内聚能大,具有更好的机械性能。而脂肪族异氰酸酯的内聚力较小,所得水性聚氨酯的成膜物硬度低。

从分散方面讲,分散温度、转子转速都影响胶膜的硬度,分散温度高、转速大所得胶膜的硬度就大,由于这些因素的存在,才使得WPU-TDI的机械性能、胶膜的硬度等都比WPU-IT要好一些。

3.4 分散温度对胶膜耐水性的影响

分散温度对胶膜耐水性的影响见表5。

从表5可以看出,分散温度影响胶膜的吸水性。分散温度越高吸水性越大,转子转速越高,吸水性越小。这是因为在较低的温度和较高转速条件下乳化有利于制得在合适的范围内粒径细小的稳定乳液,降低了吸水率。

3.5 异氰酸酯对附着力的影响

异氰酸酯对附着力的影响见表6。

表5 WPU-IT与WPU-TDI胶膜的吸水性比较

产 品	分散温度/°C	转速/r·min ⁻¹	吸水率/%
WPU-IT	0	1 200	28.7
WPU-IT	20	1 200	29.6
WPU-IT	40	1 200	30.8
WPU-IT	20	1 700	23.7
WPU-TDI	0	1 200	18.4
WPU-TDI	20	1 200	19.7
WPU-TDI	40	1 200	22.9

表6 WPU-IT与WPU-TDI胶膜附着力的对比

产 品	分散温度/°C	转速/r·min ⁻¹	附着力/级
WPU-IT	0	1 200	1
WPU-IT	20	1 200	2
WPU-IT	40	1 200	2
WPU-IT	20	1 700	2
WPU-TDI	0	1 200	1
WPU-TDI	20	1 200	1
WPU-TDI	40	1 200	1

从表6可以看出,WPU-TDI的附着力要比WPU-IT的附着力好。这主要是由于WPU-TDI的硬段的相对分子量更大一些,其机械性能好,附着力等性能也得到了提高。从分散角度分析,分散温度也影响其附着力,分散温度低,附着力好,因分散温度低时,可使得聚合物分子链间更加容易地形成氢键,使得聚合物的结晶性提高,并产生适度的相分离,有利于乳液膜附着力等性能的提高。

3.6 异氰酸酯对乳液分子粒径的影响

从图2和图3可以看出,WPU-IT型水性聚氨酯在40°C,1 200 r/min下分散所得乳液分子的平均粒径约为43.6 nm;WPU-TDI型水性聚氨酯在0°C,1 200 r/min下分散所得乳液分子的平均粒径约为39.4 nm。2种乳液的分子粒径都在50 nm以下,极少量分子的分子粒径在100 nm以上。因此,这2种乳液都是半透明、泛蓝光的,乳液的稳定性好。

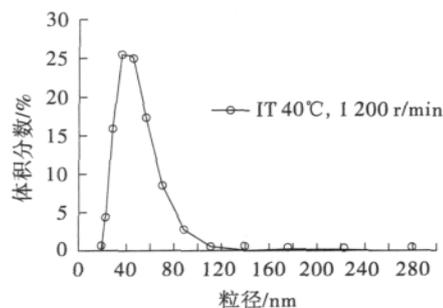


图2 WPU-IT粒径及其分布

(下转第21页)

4 应用实例

用磷酸锌改性的锌基重防腐粉末涂料与纯聚酯粉末涂料配合,采用双涂层技术,应用于徐州市政工程——故黄河青年桥栏杆的保护,表面预处理采用喷砂除锈至 Sa2 级,2005 年 7 月安装至今表面完好如初(见图 1)。用改性三聚磷酸铝改性的锌基重防腐粉末涂料与户外金属粉末涂料配合,采用双涂层技术,应用于山东东港高速公路护栏,前处理采用抛丸除锈至 Sa2.5 级,2007 年安装至今表面完好(见图 2)。



图 1 徐州青年桥



图 2 东港高速公路

5 结语

随着经济的发展,技术的进步,环保法规的健全,传统的电镀、热镀锌等高污染、高能耗的防腐工艺将逐渐被淘汰,脱脂、酸洗、磷化等化学处理工艺也时常受到环保约束。锌基重防腐粉末涂料具有长效防腐性能,可取代热浸镀锌,应用前景广阔。对其进行改性以增强其防腐性能、拓展其应用空间将是锌基重防腐粉末涂料的发展方向。磷酸盐、三聚磷酸铝等防锈颜料可有效提高其防腐性能、扩大前处理应用范围,是目前改性研究的重点方向。

参考文献:

[1] 环氧锌基重防腐粉末涂料及其制备方法 [P]. 中国专利.ZL200410041101.X

[2] 虞兆年. 防腐蚀涂料和涂装 [M]. 北京: 化学工业出版社 1994 :73,36.

[3] 化学工业部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册耐腐蚀金属材料及防护技术[M].北京: 化学工业出版社 1990 :962.

[4] 刘国杰. 纳米材料改性涂料[M]. 北京: 化学工业出版社,

2008 :157.

[5] 刘宝俊. 材料的腐蚀及其控制[M].北京: 航空航天大学出版社,1989 :55.

[6] 晁兵, 鹿存才, 陆东方. 防锈颜料在粉末涂料中的应用[J]. 中国涂料, 2008(10) :48-51.

收稿日期:2009-01-08

(上接第 18 页)

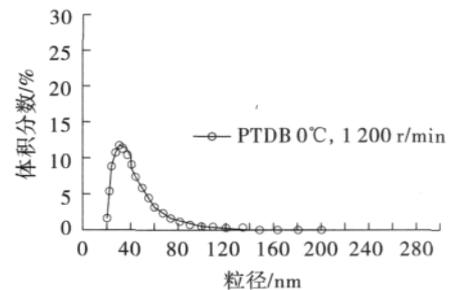


图3 WPU-TDI粒径及粒径分布

4 结论

本文选用 IPDI、PTMG、DMPA 等为原料,用自乳化法制备了水性聚氨酯乳液,通过试验及分析,得出结论:合成水性聚氨酯乳液为半透明、泛蓝光,乳液稳定性好。WPU-IT 型水性聚氨酯比 WPU-TDI 型和 WPU-IPDI 型的稳定性更好,WPU-TDI 型水性聚氨酯胶膜比 WPU-IT 型和 WPU-IPDI 型的硬度大、附着力好。分散温度越高,胶膜的硬度越大,而附着力稍差;WPU-IT 型水性聚氨酯比 WPU-TDI 型的吸水性大,分散温度越高,吸水性越大。

参考文献:

[1] 瞿金清, 陈焕钦. 水性聚氨酯涂料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2) :43-46.

[2] 陈养民, 李文安. 水性聚氨酯合成工艺研究进展[J]. 化工时刊, 2006, 20(2) :70-72.

[3] 刘林, 陈旭东, 张永志, 等. 水性聚氨酯涂料的原料、制备及应用[J]. 广州化工, 2005, 33(1) :41-45.

[4] 吴海平, 马建明, 任志勇. 中国水性聚氨酯市场现状与展望[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(6) :5-6.

[5] 曹红菊. 水性聚氨酯漆的制备与性能研究 [J]. 涂料工业, 2001(7) :31-34.

[6] 周玉青, 陈苏. 水性聚氨酯乳液制备研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2001(10) :26-28.

收稿日期:2009-03-23