

环氧树脂改性水性聚氨酯胶粘剂的合成与性能

谢伟, 许戈文, 周海峰, 纪学顺

(安徽大学化学化工学院, 安徽省绿色高分子重点实验室, 安徽 合肥 230039)

摘要:在用环氧树脂 E-51 和内交联剂 TMP 共同改性的水性聚氨酯胶粘剂中, 适当添加环氧树脂可得到稳定的乳液, 且综合性能较好。文中讨论了以共聚方式加入环氧树脂, 结合 DSC 和力学性能等方面的研究, 找出了合适的环氧树脂添加量为 4.0%~8.0%。用环氧树脂改性的水性聚氨酯涂膜具有硬度高, 耐水性好等特点。

关键词:聚氨酯; 环氧树脂; 改性; 共聚

中图分类号: TQ433.432 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2849(2007)06-0005-03

0 前言

聚氨酯以其分子结构中的软硬链段调节范围广、耐低温、柔韧性好和附着力强等优点, 广泛用于涂料、胶粘剂、弹性体及发泡材料等方面。但是单纯的水性聚氨酯(WPU)乳液在一些性能上还不能满足人们的需要, 如胶膜力学性能不佳, 耐化学性和耐水、耐溶剂性不好, 硬度低等。为了改善 WPU 乳液的涂膜性能及扩大 WPU 的应用范围, 就必须对 WPU 乳液进行适当的改性。

环氧树脂因具有良好的粘接性能、高模量、高强度和热稳定性等优点, 可直接参与 WPU 的合成反应, 用其对聚氨酯乳液进行改性, 能显著改善聚氨酯乳液的耐水性, 提高 WPU 胶膜的机械性能和耐水性等。目前常用的改性方法主要有共聚、共混、接枝和形成互穿网络等方法^[1]。本文采用 E-51 环氧树脂, 充分利用环氧中的羟基和环氧基共同参与反应的机理, 提高内交联程度, 从而合成性能优异的改性水性聚氨酯乳液。

1 实验部分

1.1 实验原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业品, 拜耳公司; 聚醚二元醇(N-210, 羟值 110 mg KOH/g), 工业品, 南京金陵; 一缩二乙二醇(DEG), 工业品, 天津市大港化工三厂; 环氧树脂 E-51, 工业品, 天津市合成材料研究所; 二羟甲基丙酸(DMPA), 工业品, 金州化工; 三羟甲基丙烷(TMP), 工业品, 上海协辰贸易有限公司; 三乙胺(TEA), 分析纯, 天津市化学试剂厂; 二月桂酸二丁基锡(T-12)、辛酸亚锡(T-9),

工业品, 虹鼎国际化工。

1.2 环氧树脂改性水性聚氨酯(EWPU)胶粘剂的合成

在干燥 N₂ 保护下, 将 N-210、IPDI 按计量加入三口烧瓶中并加入几滴 T-12 和 T-9 催化剂, 体系混合均匀后升温至 90℃左右反应 2 h; 再加入适量 DMPA 和 E-51, 70℃左右反应 1 h; 最后加入扩链剂 TMP 和 DEG, 并用丙酮调节体系的粘度, 在 60℃时反应至-NCO 含量不再变化, 降温至 40℃出料。将上述合成好的预聚体用 TEA 中和, 加水进行高速乳化, 得到水性聚氨酯乳液。减压蒸馏脱去溶剂丙酮即得产品(EWPU)。

1.3 分析与性能测试

1.3.1 胶膜的制备

将不同配比制得的环氧树脂改性水性 PU 乳液放置在自制的聚四氟乙烯板上, 室温成膜后放入 60℃的烘箱中干燥至恒重, 得到厚度约 1 mm 的胶膜, 然后置干燥器中备用。

1.3.2 力学性能的测试

将胶膜裁切成长度为 30 mm, 中部宽为 3 mm 的哑铃状试片, 用 XLM-智能电子拉力试验机(济南兰光)测试, 拉伸速度为 250 mm/min。

1.3.3 拉伸剪切强度的测试

按 GB/T 7124-1986 进行测试, 仪器为岛津 AG-2000 型材料测试仪, 试样基材为钢板, 试样尺寸为长×宽×厚=100 mm×25 mm×1 mm, 搭接长度 12.5 mm。涂胶后晾置使水分挥发, 然后在 60~100℃

收稿日期: 2007-03-14; 修回日期: 2007-04-12。

作者简介: 谢伟(1982-), 安徽省蒙城县人, 在读硕士研究生, 主要从事水性聚氨酯树脂的研究。E-mail: myself1128@126.com

之间烘 24 h, 以备测试。

1.3.4 水分散体粘度的测试

用 NDJ-8S 数字显示粘度计, 测得各水分散体在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时的粘度。

1.3.5 红外光谱测定

将全反射红外光谱技术(ATR)应用于水性聚氨酯胶膜的检测。采用 Nexus-870 型 FT-IR 全反射红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司)测试。

1.3.6 DSC 测试

采用法国赛特拉姆公司 DSC141 型示差扫描量热仪。升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $-60 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

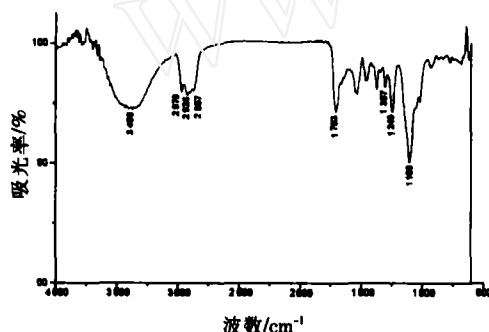


图1 EWPU 的红外光谱图

由图1可知, 3406 cm^{-1} 为 N-H 伸缩振动吸收峰; 2979 cm^{-1} 、 2926 cm^{-1} 、 2857 cm^{-1} 分别为 CH_3 、 CH_2 、 CH 的伸缩振动吸收峰; 1703 cm^{-1} 为酯羰基吸收峰; 而 3480 cm^{-1} 处的羟基峰和 2270 cm^{-1} 处的异氰酸酯特征峰消失, 这些都表明了, $-\text{NCO}$ 与 $-\text{OH}$ 几乎全部反应掉了。 1108 cm^{-1} 处为 C-O-C 吸收峰; 1245 cm^{-1} 为环氧树脂季碳原子的特征吸收峰; 不受其他基团影响的环氧基在 830 cm^{-1} 左右也没有出峰^[2]。由此可以看出: 环氧树脂参与了反应, 而且其环氧基也全部发生了开环反应, 从而达到了利用环氧树脂改性的目的。

2.2 $-\text{COOH}$ 基含量对乳液性能及胶膜力学性能的影响

水性聚氨酯是在聚氨酯的主链中引入亲水性的基团。在本文中, 则是引入亲水的 $-\text{COOH}$ 基团。

由表1中可以发现随着 $-\text{COOH}$ 含量的增加, 水性聚氨酯的粘度是逐渐增大的, 这主要是因为水性聚氨酯的亲水基团的增大, 从而引入了更多的 $-\text{COOH}$, 但是羧基本身又具增稠的性质; 另一方面, 分散粒子的尺寸越小, 数量就越多, 所以导致粘度出现增大的现象。而拉伸剪切强度是先增大, 在达到一定程度后就又降低了, 这是因为引入更多的羧基, 分子间的库仑

表1 $-\text{COOH}$ 的含量对 EWPU 乳液及胶膜性能的影响

$m(-\text{COOH})/\%$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	拉伸剪切强度/MPa	乳液外观
1.0	16	2.34	乳白色不透明
1.1	24	2.75	乳白色半透明
1.2	30	3.40	透明泛蓝光
1.3	40	2.83	透明泛蓝光

力和氢键作用都增加了, 容易形成粘接强度大的接头, 但是当 $-\text{COOH}$ 的含量达到一定程度之后, 硬链段含量过高, 分子链的运动困难反而不利于粘接强度的提高^[3]。所以当羧基含量为 1.2% 时, 性能最佳。

2.3 E-51 的加入量对性能影响

在 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值和 DMPA 含量不变的情况下, 采用 E-51 环氧树脂改性, 用改变环氧树脂含量的办法, 合成不同的水性聚氨酯乳液, 然后测定其性能(见表2)。

表2 E-51 含量对 EWPU 性能的影响

$m(\text{E-51})/\%$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	硬度/双摆	拉伸强度/MPa	吸水率/%	乳液外观
2	18	0.32	7.5	75.1	微透明
4	21	0.40	8.2	62.4	微透泛蓝光
6	25	0.54	9.6	50.7	微透泛蓝光
8	30	0.65	10.4	43.9	乳白色
10	37	0.73	11.0	36.0	乳白, 有微量颗粒

由表2可知, 随着 E-51 含量的增大, 粘度和胶膜的硬度都随之呈上升的趋势, 胶膜的拉伸强度从 7.5 MPa 增大到 11.0 MPa , 但是乳液的外观先由微透明到微透并且泛蓝光, 再到最后的乳白, 出现微量颗粒。这是因为随着环氧树脂的增加, 一方面聚氨酯的交联度提高, 而亲水基团的含量不变, 这样就降低了聚氨酯的亲水性, 从而使分散颗粒变大, 稳定性下降; 另一方面, 随着交联度的增大, 当受到外力作用时, 将会阻止分子链间的相对滑移, 从而使拉伸强度大幅度提高, 同时也提高了乳液中不挥发组分的含量^[4]。所以, 适宜环氧树脂的含量应为 4.0%~8.0%。

2.4 E-51 的加入量对 EWPU 拉伸剪切强度的影响

同样, 在 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值和 DMPA 含量不变的情况下, 用 E-51 环氧树脂改性后的水性聚氨酯胶粘剂胶膜的力学性能也大幅度地提高了(见图2)。

随着 E-51 质量分数从 2% 增大到 10%, 剪切强度由 2.75 MPa 增至 3.50 MPa , 最后随着环氧树脂的增加, 几乎不再发生更大的变化。这是因为环氧树脂本身是多羟基化合物, 在共聚合反应中, 聚酯中的 $-\text{OH}$ 能打开体系中的环氧基团, 从而把环氧树脂引入聚氨酯的分子链中, 使得聚氨酯的微相呈交联

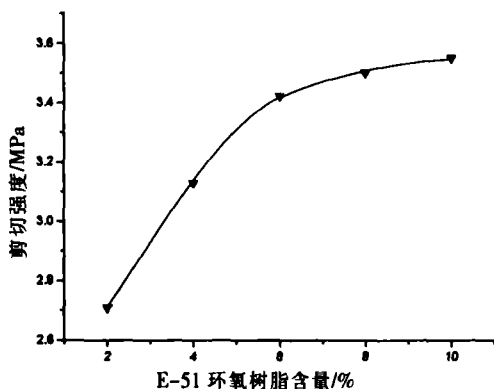


图2 E-51 环氧树脂含量对 EWPU 剪切强度的影响

网状结构。并且随着环氧树脂加入量的增加,交联点密度越大,交联网链数越多。但另一方面,过多的加入将会使体系粘度增加,导致内聚力过大而不利于剪切强度的提高,而且乳化也很困难甚至凝胶,所以应该选择合适的投料量^[5]。

2.5 DSC 分析

在不改变 $n(\text{-NCO})/n(\text{-OH})$ 和 -COOH 含量的情况下,观察 E-51 含量对 EWPU 影响的 DSC 热分析(见图3)。

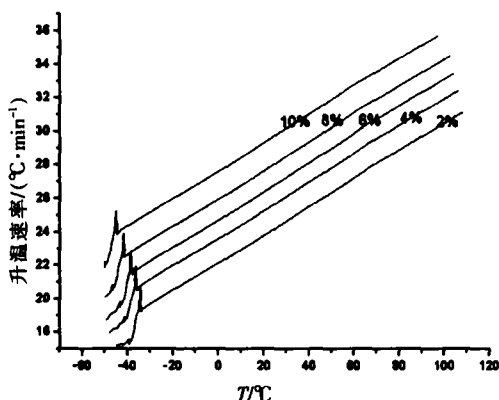


图3 不同含量 E-51 改性 WPU 的 DSC 图

由图3可以看出,随着 E-51 量的增加,软链段的玻璃化温度逐渐向低温方向偏离,这是因为投料量越大,交联密度也就越大,从而使聚氨酯的硬链段含量增加,硬链段间的聚集能力和有序氢键化也逐渐增

大,形成了更高的有序结构,较长的序列长度有利于硬链段的规整排列活动,硬链段微区间的紧密堆积和更多的氢键会形成尺寸较大的有序微区,使得聚醚软链段难于进入硬链段相中,从而使软链段分子运动受硬链段的约束程度随 E-51 的增加而逐渐减小,导致软链段的玻璃化转变温度逐渐向低温迁移^[9]。

3 结论

(1)采用共聚的方法,能够得到稳定的乳液和综合性能好的环氧树脂改性水性聚氨酯分散体。

(2)以 E-51 环氧树脂改控制得的水性聚氨酯分散体,其涂膜力学性能均得到提高。但环氧树脂用量较高时将导致体系的粘度增加,且过高的粘度使体系难以乳化,因此合适的环氧树脂用量约为 4%~8%。

(3)通过对胶膜的力学性能测试可知,随着 E-51 含量的增加,胶膜的拉伸强度增大,拉伸剪切强度也随之增大,但是到了一定的程度后,增幅变小。

(4)通过对胶膜的 DSC 性能测试可知,随着 E-51 含量的增加,软链段玻璃化温度向低温偏移,提高了微相分离程度。

参考文献

- [1] 樊小景,李小瑞.水性聚氨酯的化学改性及应用[J]. 中国皮革,2006,35(11):45-49.
- [2] 许戈文,熊潜生,王彤.水性环氧改性聚氨酯涂料的研制[J]. 涂料工业,1998,28(11):30-32.
- [3] 项尚林,陈瑞珠,李莹,等.内交联型复合薄膜用水性聚氨酯胶粘剂的研制[J]. 包装工程,2006,27(2):39-43.
- [4] 吴晓青,卫晓利,邱圣军.环氧树脂改性水性聚氨酯的合成工艺与性能研究[J]. 应用基础与工程科学学报,2006,14(2):153-159.
- [5] 郭俊杰,张宏元.环氧改性水性聚氨酯胶粘剂在复合薄膜中的应用[J]. 塑料工业,2005,33(11):53-55.
- [6] 陈维涛,李树材.水性聚氨酯结构与微相分离的研究[J]. 涂料工业,2005(6):13-15.

Character and synthesis for epoxy resin modified waterborne polyurethane

XIE Wei, XU Ge-wen, ZHOU Hai-feng, JI Xue-shun

(College of Chemistry and Chemical Engineering & The Key Laboratory of Environment-Friendly Polymer Materials of Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: Which put suitable epoxy resin into the waterborne polyurethane adhesive by E-51 epoxy resin and inner cross-linked agent TMP modified together, can be obtained stable the emulsion and better properties. The article discussed mainly to add the epoxy resin with the copolymerization method, and discovered the appropriate content of the epoxy resin between 4.0%~8.0% in the research of mechanics performance and DSC. There are the properties of high hardness, water resistance and so on for waterborne polyurethane by the modified epoxy resin.

Keywords: polyurethane; epoxy resin; modified; copolymerization