

文章编号:1673-9981(2010)04-0437-04

木器用双羟丙基封端聚硅氧烷改性 水性聚氨酯涂料的研究

曹广达, 罗穗莲, 刘超栋, 石光, 林德辉, 詹小超

(华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯、聚碳酸酯多元醇、二羟甲基丙酸、双羟丙基封端聚硅氧烷(HO-PDMS)等为原料,合成了聚硅氧烷-聚氨酯(HO-PDMS)的嵌段共聚物,对得到的产物进行了结构表征.对改性前后体系的涂膜性能进行了比较,结果表明:HO-PDMS能显著提高水性聚氨酯的耐水性,当HO-PDMS的质量分数为3%时,水性聚氨酯的综合性能较好,但硬度稍有下降.

关键词:水性聚氨酯;双羟丙基封端聚硅氧烷改性;耐水性;木器涂料

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

水性聚氨酯以水为分散介质,具有低毒、不易燃烧、不污染环境、节能、安全可靠等优点,但由于在分子结构中引入了一COOH、—OH等亲水基团,使得其耐水性能较溶剂型PU涂料要差很多,限制了它在某些领域的应用^[1].如何提高水性聚氨酯的耐水性是当今研究的热点.

目前,有机硅改性水性聚氨酯主要以聚硅氧烷链上的活性基团与—NCO—反应,形成聚氨酯与聚硅氧烷的接枝或嵌段共聚物^[2].虽然聚硅氧烷具有优异的憎水性,但它的力学性能和表面附着力较差,因此,在改性水性聚氨酯时期望在不过度牺牲WPU的机械性能的情况下提高其耐水性.

本文采用双羟丙基封端聚硅氧烷改性水性聚氨酯,利用有机硅做扩链剂将其引进到聚氨酯的主链上,制备聚氨酯-有机硅嵌段共聚物.对产物进行一系列的结构分析,同时探讨HO-PDMS的用量对乳液的稳定性、耐水性和机械性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级;聚碳酸酯二元醇(PCDL) $M_n=1000$,工业级;双羟丙基封端聚硅氧烷(HO-PDMS),工业级;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级;一缩二乙二醇(DEG),分析纯;三乙胺(TEA),分析纯;二月桂酸二丁基锡(DBT),工业级;丙酮,分析纯.

1.2 合成工艺

在有控温、搅拌和冷凝装置的三口瓶中,加入计量的IPDI,HO-PDMS和少量的二丁基二月桂酸锡(催化剂),在45℃反应一段时间后,加入计量的PCDL;升温至80℃.加入DEG和DMPA,恒温1h后冷却至45℃.加入TEA中和成盐;反应过程中加入少量丙酮调节粘度.最后出料乳化,减压蒸馏丙酮,得到改性的水性聚氨酯乳液.以未添加HO-PDMS的未改性水性聚氨酯作为对照.计量比参见表1.

收稿日期:2010-10-11

作者简介:曹广达(1992—),男,广东人,学生.

表1 HO-PDMS含量对乳液性能的影响

| 试样编号 | 配比 $x(\text{IPDI}) : x(\text{PCDL}) : x(\text{HO-PDMS})$ | 分子量 $/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 粒径 $/\text{nm}$ | 吸水率/% | 6个月后的外观 |
|------|---|--|--------------------|-------|---------|
| S0 | 6 : 1 : 0 | 5687 | 46.2 | 296 | 透明 |
| S2 | 6 : 0.98 : 0.02 | — | 51 | 237 | 透明 |
| S3 | 6 : 0.97 : 0.03 | — | 65 | 169 | 透明 |
| S6 | 6 : 0.94 : 0.06 | 9586 | 73.9 | 154 | 透明 |
| S8 | 6 : 0.92 : 0.08 | 8720 | 65.9 | 141 | 透明 |
| S10 | 6 : 0.90 : 0.10 | 9181 | 74.9 | 98 | 透明 |
| S12 | 6 : 0.88 : 0.12 | 4371 | 138.7 | 94 | 半透明 |
| S14 | 6 : 0.86 : 0.14 | 不稳定 | — | — | 有沉淀 |

1.3 涂膜性能测试

1.3.1 吸水率

取适量的乳液涂在聚四氟乙烯板上,在45℃下干燥24h,准确称重(m_1)后浸泡在水中,24h后取出,用滤纸迅速擦去表面的水分,准确称量胶膜的质量(m_2),计算其吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

1.3.2 结构分析

采用Spectrum-1730型傅立叶变换红外光谱仪,分析产物结构.采用DSC200PC型示差扫描热分析仪, N_2 气氛,升温速率为10℃/min,温度范围为-150~100℃,测定涂膜玻璃化转变温度 T_g .

1.3.3 粒径分析

采用Mastersize2000激光散射粒度仪对乳液的粒度进行分析,得到体积平均粒径 D .

1.3.4 力学性能

将乳液流延在用聚四氟乙烯裁成的哑铃形模具上,室温下成膜,然后在45℃下烘24h.用塑料球压痕硬度计对涂膜进行硬度测定.采用万能材料拉伸试验机,在室温下,拉伸速率为100mm/min,测定胶膜的拉伸强度.

2 结果与讨论

2.1 HO-PDMS含量对乳液性能的影响

从表1中我们可以看出,加入HO-PDMS对乳液的外观和稳定性是有影响的,随着HO-PDMS用量的增加,外观由透明泛蓝光转变为不透明,稳定性逐渐变差.由于聚硅氧烷本身具有良好的耐水性,用

HO-PDMS改性聚氨酯有望提高涂膜的耐水性.随着HO-PDMS加入量的增大,涂膜的吸水率持续下降.在加入量较低时,涂膜的吸水率随HO-PDMS的增加,降低的速率很快,继续增加HO-PDMS,涂膜的吸水率变化不大,当HO-PDMS的加入量到10%后,吸水率基本没有什么变化.

2.2 产物的红外光谱分析

未改性和改性后的乳液烘干成膜,用甲苯抽提24h后再溶于丙酮进行红外分析.经甲苯提纯后的改性树脂的红外谱图如图1所示,由图1可见,在波数1092 cm^{-1} 附近有特性吸收峰,此为C—O官能基;1049 cm^{-1} 的峰主要是C—O键的伸缩振动吸收;3353 cm^{-1} (N—H的伸缩振动峰)和1717 cm^{-1} (C=O的伸缩振动峰)的存在,表明有氨基甲酸酯生成.1258 cm^{-1} 的是 CH_3 —Si的特征吸收峰,794 cm^{-1} 也是Si— CH_3 吸收峰,1051 cm^{-1} 是Si—O—Si吸收峰,说明HO-PDMS接在聚氨酯链段上形成了聚硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物.

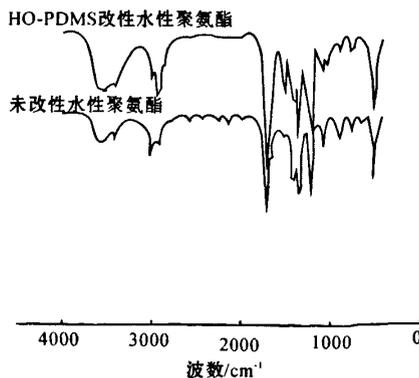


图1 改性和未改性的水性聚氨酯的红外谱图

2.3 树脂的示差热扫描分析

对于嵌段或接枝共聚材料,玻璃化转变温度的数目取决于材料中两种组分的相容性,如果相容性好,可形成均相体系,则只有一个 T_g ^[3]. 涂膜的差热扫描分析曲线如图 2 所示. 改性后的聚氨酯有两个玻璃化转变温度,原因之一就是由于硬、软段间的极性差异造成了微相分离.

在 $-20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$,未改性的聚氨酯有许多结晶熔融峰,它属于软段的结晶吸热峰. 因为聚氨酯软段中 PCDL 由于其分子间作用力较大,分子链长容易形成规整排列而结晶,但它受到共聚物中其它组分和固化过程的影响,可能形成不同尺寸的微晶或不同有序的排列,在 DSC 图上表现为不同的熔融温度及热焓^[4]. 改性后,在这个温度范围内,结晶熔融峰明显变弱了,因为加入有机硅产生了相分离,破坏了软段的结晶,使其结晶度下降. 在 12% 含硅量的 WPU 中,熔融峰几乎消失,说明几乎没有结晶,只有少量的微晶存在.

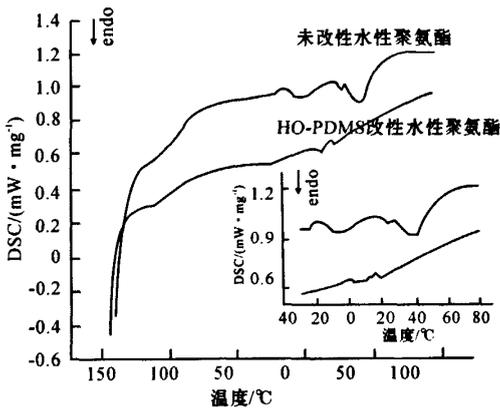


图 2 涂膜的差热扫描分析曲线

2.4 HO-PDMS 含量对涂膜力学性能的影响

聚氨酯具有软段和硬段微相分离结构,使得它具有优良的机械性能. 在聚硅氧烷改性聚氨酯的嵌段物中,一般认为存在两种微相分离形态,一种是软段与硬段的微相分离,这种微相分离程度随软段用量的增大而增加;另外一种为聚硅氧烷软段与聚酯软段的微相分离^[5].

HO-PDMS 含量对涂膜力学性能的影响如图 3 所示. 从图 3 可以看出:随着 HO-PDMS 加入量的

增加,涂膜的拉伸强度总体上呈下降的趋势. 较少量的 HO-PDMS 改性对于涂膜的机械性能影响不大,由于有机硅的极性弱、分子间作用力小、柔顺性好,随着少量 HO-PDMS 加入量的增加,会引起拉伸强度的下降. 当其含量为 3% 时,产生了适当程度的微相分离,对拉伸强度的提高是有利的,使涂膜的拉伸强度瞬时升高. 但微相分离过大甚至出现宏观的相分离,则会引起聚合物材料力学性能的急剧变差. 当 HO-PDMS 含量大于 8% 时,微相分离的效果越来越明显,引起宏观的相分离,此时拉伸强度和断裂伸长率都急剧下降. 因此 HO-PDMS 加入量为 3% 时,涂膜的机械性能最佳.

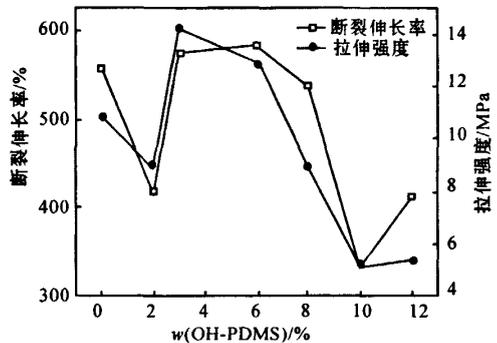


图 3 HO-PDMS 含量对涂膜力学性能的影响

HO-PDMS 的含量对涂膜硬度的影响如图 4 所示. 从图 4 可以看出,随着 HO-PDMS 含量的增加,涂膜的硬度逐渐下降. 因为 HO-PDMS 作为软段,极性弱、分子间作用力小、柔顺性好,所以涂膜的硬度会随着有机硅含量的增加而降低.

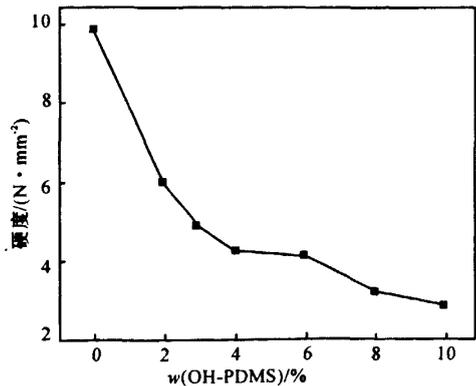


图 4 HO-PDMS 含量对涂膜硬度的影响

3 结论

通过红外分析,证明了 HO-PDMS 已经嵌段到聚氨酯主链上,实验合成出水性聚氨酯-有机硅嵌段共聚物。HO-PDMS 能显著地提高水性聚氨酯的耐水性。DSC 分析和力学性能结果是聚氨酯链段与聚硅氧烷链段间存在明显相分离,从而影响水性聚氨酯-有机硅嵌段共聚物的力学性能,其中 3% 含量的 HO-PDMS 使得聚氨酯软段和聚硅氧烷软段产生适当的相分离,此时树脂的力学性能达到最佳。

参考文献:

- [1] 鲍亮,徐洪耀,吴振玉,等. 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性水性聚氨酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007,23(20):250-253.
- [2] 侯薇,陈龙,王安之,等. DMBA 的合成及在水性聚氨酯中的应用研究[J]. 聚氨酯工业,2007,22(2):13-16.
- [3] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,1991.
- [4] 蒋红梅. 聚硅氧烷/聚氨酯嵌段共聚物的制备、结构与性能及动力学研究[D]. 上海:上海交通大学化学化工学院,2007.
- [5] HERNANDEZ R, WEKSLER J, PADSALGIKAR A. Microstructural organization of three-phase polydimethylsiloxane-based segmented polyurethanes[J]. Macromolecules, 2007,40(15):5441-5449.
- [1] 鲍亮,徐洪耀,吴振玉,等. 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改

Study on water-borne polyurethane modified with two-hydroxypropyl-terminated polysiloxane for wood coatings

CAO Guang-da, LUO Sui-lian, LIU Chao-dong, SHI Guang, LIN De-hui, ZHAN Xiao-zhao
(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The block copolymer of water-born polyurethane and polysiloxane was synthesized by IPDI, PC-DL, DMPA, HO-PDMS and other materials. A series of structure testings were done for the modified aqueous polyurethane. And through the comparison of performance between modified and unmodified emulsions, the HO-PDMS can markedly enhance the water resistance of the polyurethane. When the mass content of the HO-PDMS is at 3%, the modified films display well performance, but hardness decreased slightly.

Key words: water-born polyurethane; two-hydroxypropyl-terminated polysiloxane modified; water resistance; wood coatings