

聚酯-聚氨酯分散体的制备与结构表征

周 铭^{1,2} 侯翠红¹ 蒋登高¹

(¹ 郑州大学化工学院 郑州 450002 ² 中化建常州涂料化工研究院 江苏常州 213016)

摘 要 采用由己二酸与乙二醇合成的弹性己酯为原料制备了聚酯-聚氨酯分散体,并用傅立叶红外光谱、扫描电镜对成膜物的表面形态和结构进行研究,发现分散体的成膜物形态随聚合物异氰酸酯指数的变化而变化。随异氰酸酯指数增大,成膜物表面逐渐呈现鱼鳞斑状。并研究了聚酯聚氨酯聚合物的热稳定性,其 DSC、TG/DTG 分析表明由于 H₂O 参与,扩链聚合物的起始分解温度远高于传统的溶剂型聚氨酯材料。

关键词 聚酯-聚氨酯分散体 制备 表面形态 热稳定性

Preparation and Structure Characterization of Polyester-polyurethane Dispersion

Zhou Ming, Hou Cuihong, Jiang Denggao

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

Abstract Polyester-polyurethane dispersion was prepared with the raw material of elastic hexaester synthesized by the reaction of adipic acid and glycol. The film pattern and structure were studied by FT-IR and SEM, the experimental results indicated that film pattern of the dispersion varied with the index of isocyanate. With the increment of index of isocyanate, the film surface was becoming fish-scale like gradually. Thermo-stability of the dispersion was also studied, its DSC, TG/DTG curves proved that the film decomposition temperature was higher than that of conventional solvent-based polyurethane owing to the chain extension of the participation of H₂O.

Key words Polyester-polyurethane dispersion, Preparation, Surface pattern, Thermo-stability

水性聚氨酯的卓越的机械性能,加上所具有的环保优势正受到国内外材料科学界的重视^[1]。目前对水性聚氨酯的研究从多元醇的结构来说正集中在两个体系内:聚醚型和聚酯型。聚醚型聚氨酯虽然耐酸碱、耐水性较好,但由于醚键对光的稳定性不好,因而在户外要求对光稳定的环境中,聚醚型聚氨酯的应用受到限制。目前国内外对水性聚氨酯的研究几乎都集中在聚醚型聚氨酯领域,这是由于聚醚型聚氨酯的合成反应较容易控制,分散体的储存稳定性好。然而与传统的溶剂型聚氨酯相比,聚醚型聚氨酯的综合性能差距比聚酯型大得多。聚酯型聚氨酯虽然在耐酸碱等方面不如聚醚型,其在酸碱存在时的水解稳定性稍差,但对光的稳定性很好,同时聚酯的机械强度高,作为在户外使用的汽车涂料、外墙涂料等领域,聚酯聚氨酯型分散体具有广阔的发展前景^[2,3]。

Schneider 等^[4]曾利用 TDI(甲苯二异氰酸酯)与混合聚酯多元醇反应生成的聚合物光泽与耐久

周 铭 男,40 岁,博士生,现从事高分子的合成及其在涂料中的应用。

河南省科技攻关重点项目

2002-12-09 收稿,2003-02-12 修回

学稳定性较好,但耐光性因 TDI 而受到限制。本文采用己二酸与乙二醇合成的线型聚酯(以下简称弹性己酯)为原料,利用含多官能团的二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水性组分,利用 DMPA、弹性己酯等与含异氰酸酯基的异佛尔酮二异氰酸酯反应,通过中和、扩链等过程合成具有成膜性能良好、储存稳定、耐光的聚酯型聚氨酯分散体。通过红外光谱、热分析、扫描电子显微术等手段对聚氨酯结构特征进行跟踪,并在此基础上讨论影响聚氨酯分散体结构形态的结构因素。

1 实验部分

1.1 主要原材料

二羟甲基丙烯酸(DMPA, 纯度 99%, 山东东营胜利油田), 使用前需经 120°C 5h 脱游离水处理; 弹性己酯数均分子量 1000, 纯度 100%, 羟值 49.6mg/g, 中化建常州涂料化工研究院生产; 乙二醇胺(试剂, 上海试剂三厂); 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业级, 进口; *N*-甲基吡咯烷酮(助溶剂及成膜助剂, 工业级, 进口)。

1.2 主要仪器及测试条件

红外光谱仪——Nicolet Instrument Corp. Fourier 变换红外光谱仪;

TD-DTG——NETZSCH Geratebau GmbH Thermal Analysis;

升温速率 10.0K/min; N₂ 为保护气体; 测温范围 30~600°C。

DSC——NETZSCH DSC204;

升温速率: 20.0K/min; N₂ 为保护气体; 测温范围: -50~320°C

SEM——JEDL JSM-5600LV 日本电子株式会社; 加速电压: 20KV

1.3 聚酯-聚氨酯分散体的制备

在装有搅拌、温度计的 250mL 三颈烧瓶内通入 N₂, 并分别加入弹性己酯、IPDI、DMPA 28.7g、22.65g、4.21g, 升温至 93°C 并保持 2h。降温至 75°C 加入 *N*-甲基吡咯烷酮 17.89g, 搅拌 20min 后降温至 30°C 加入三乙胺 2.56g, 再持续搅拌 20min, 加入 102mL 去离子水。然后快速升温, 5min 后升至 75°C。加乙二醇胺 1.39g, 去离子水 20mL, 保温 1h, 得淡黄色乳液。样品编号为 A。

2 实验结果分析

2.1 聚氨酯分散体的红外结构分析

图 1 是利用上述工艺方法制得的聚合物 A 的红外光谱图。

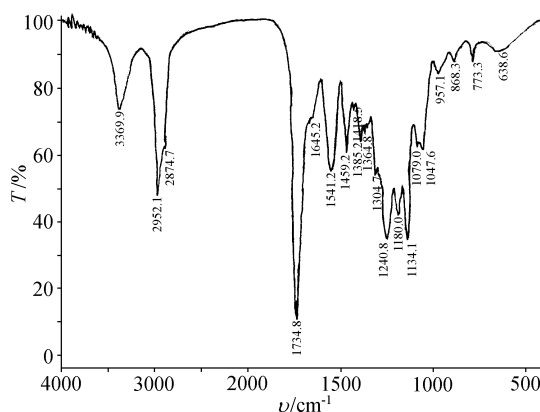
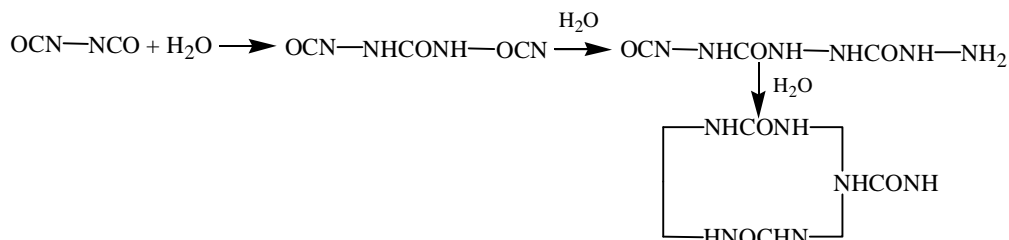


图 1 样品 A 的 FTIR 分析

Fig.1 FTIR analysis of sample A

从上述实验数据分析可以看出,扩链前,异氰酸酯指数 R_i (—NCO 与 —OH 的摩尔比) 为 2.04。加入二乙醇胺(以三个活性氢计算),则扩链后的 R_i 值为 1.41,不妨认为这些游离的 —NCO 与 H_2O 反应掉,因为红外谱图上并没有 —NCO 特征吸收峰存在,这样就存在反应:



反应过程中产生部分 —NHCONH— 键及聚合物合成初期生成的 —NHCO— 键,这些键之间形成的氢键反映在红外谱图上 3369.9cm^{-1} 处。

2.2 聚氨酯分散体成膜物的表面形态

利用扫描电子显微镜观察聚氨酯分散体成膜物的表面结构(成膜物在 70°C 烘 2h,然后经过喷金处理),如图 2 所示,涂膜表面呈细密的鱼鳞状。

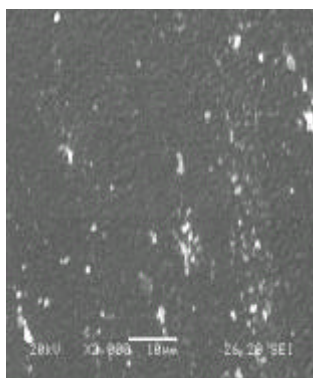


图 2 聚合物样品 A 的 SEM 照片
Fig.2 SEM photograph of polymer A

照片上的白色斑点为涂膜受污染引入的污染物颗粒。为了考察这种鱼鳞状产生的内在原因,调整不同异氰酸酯指数的配方组成。若扩链剂二乙醇胺按三个活性氢计算(不考虑 H_2O 的扩链反应,因为 —OH 和 —NH— 的活性明显高于 H_2O 的活性),扩链后若 R_i 分别为 1.94 和 1.16,反应工艺条件不变,得到的样品编号分别为 B、C,分散体涂膜的 SEM 结构见图 3 和图 4。

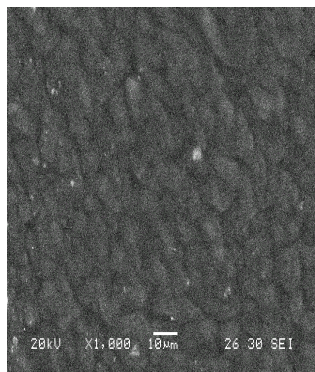


图 3 聚合物样品 B 的 SEM 照片
Fig.3 SEM photograph of polymer B

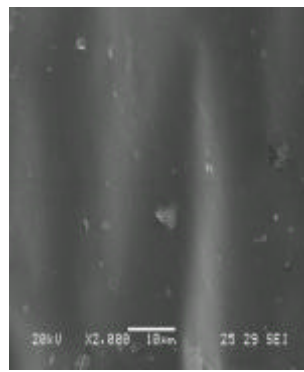


图 4 聚合物样品 C 的 SEM 照片
Fig.4 SEM photograph of polymer C

观察图 2~图 4 发现: 当 R_i 较小时, 涂膜平整光洁, 随着 R_i 增大平整度变差, 游离的 $-NCO$ 越多, 水参与反应的量越大, 生成的硬段越集中, 软、硬段的微相分离越明显。生成的聚合物分散体的颗粒易成球状, 粒子在成膜过程中, 虽然经挤压成膜, 但硬段微区的分子运动较困难, 这样不利于流平成膜, 因而在固化成膜后产生鱼鳞斑。为了考察聚酯-聚氨酯聚合物的热性能, 分别测定了 $R_i=1.16$ 时样品 C 的 DSC 与 TG/DTG 曲线, 如图 5 和图 6 所示。

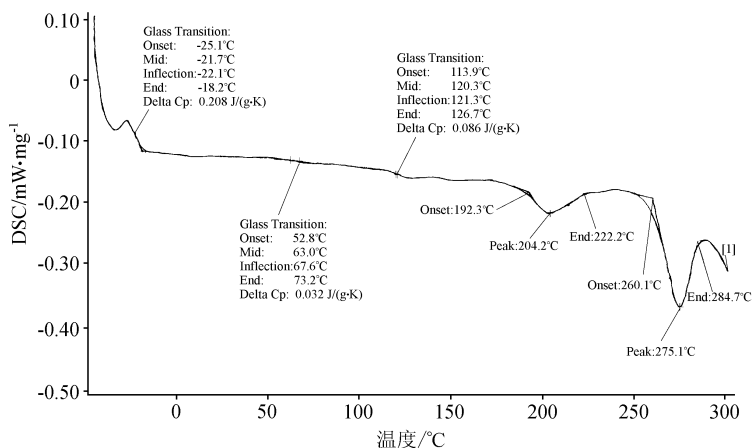


图 5 聚合物样品 C 的 DSC 照片

Fig.5 DSC analysis of sample C

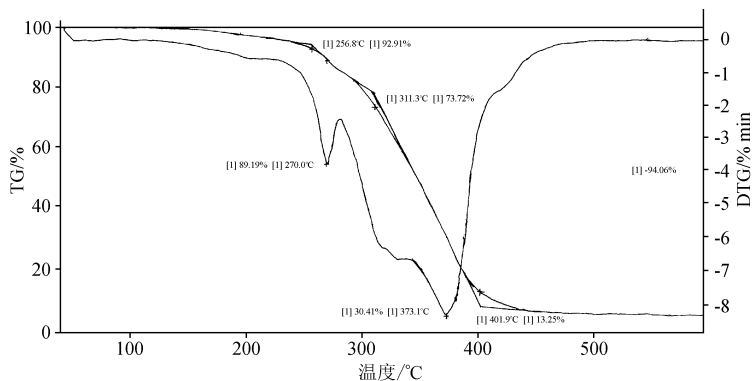


图 6 聚合物样品 C 的 TG/DTG 照片

Fig.6 TG/DTG analysis of sample C

从图 5 可以看出, 在分解温度之前出现四个玻璃化转变温度, 它们分别代表了聚合物链节上不同分子链段的玻璃化转变温度, 说明了在反应过程中生成了包括氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、取代脲等多种刚性链。204.2°C 附近的吸热峰表明硬段微区存在微结晶。在 TG/DTG 曲线上, 其微分热重 DTG 曲线亦证实了热分解存在四段不同的热稳定区。

3 结论

利用二乙醇胺对聚氨酯水分散体进行扩链, 当二乙醇胺的活性氢的当量数低于预分散体中的一 NCO 的当量数时, 过量的 $-NCO$ 与 H_2O 反应, 残余 $-NCO$ 越多, 即异氰酸酯指数 R_i 越大,

经水参与扩链后的高聚物微相分离程度越大。由于水的反应及分子之间氢键的存在使得聚合物分子的热稳定性大大提高, 热分解温度远远高于一般聚氨酯化合物(通常情况下, 溶剂型聚氨酯的热稳定温度在 150°C 左右), 而随着异氰酸酯指数的不断增加, 高聚物在成膜后的表面结构出现鱼鳞斑状, 涂膜的平整度变差。

参考文献

- [1] 杨昌跃, 陈 敏, 杨 丽 等. *Leather Chemcials*, 2000, 17(3): 24.
- [2] G Paul. Becker, Heinz-Peter Klein, Michael Schwab. *Modern Paint and Coatings*, March, 1996: 28.
- [3] S A Nagther, M A Shenoy, R N Jagtar. *Paintindia*, March, 2000: 16.
- [4] J S Wilma, E G Lyle. *Journal of Coatings Technology*, 1979, 51:654.