

丙烯酸海松酸型水性聚氨酯的合成及性能研究



WANG Hong-xiao

王宏晓^{1,2}, 商士斌^{1,2*}, 宋湛谦^{1,2}, 徐徐^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室;
国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室,
江苏 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院 林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 用丙烯酸海松酸聚酯多元醇(AAPP)、聚醚 N-210 及甲苯二异氰酸酯为原料, 合成了丙烯酸海松酸型水性聚氨酯(AAWP), 对所得产品进行了红外光谱、热失重、镜面光泽、摆杆硬度、耐冲击强度、附着力、柔韧性、耐水性测试和表征。结果表明: 当丙烯酸海松酸聚酯多元醇的加入量为丙烯酸海松酸聚酯多元醇与聚醚 N-210 总质量的 40% 时, 产品的综合性能优良, 分别达到: 镜面光泽为 131.6, 摆杆硬度为 0.80, 耐冲击强度为 80 kg·cm, 热失重 5% 时的温度 260.3 °C, 耐水合格, 柔韧性为 0.5 mm, 附着力 1 级。

关键词: 丙烯酸海松酸; 聚酯多元醇; 水性聚氨酯

中图分类号: TQ351.471

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)S0-0029-04

Synthesis and Properties of Acrylpimanic Acid-based Waterborne Polyurethane

WANG Hong-xiao^{1,2}, SHANG Shi-bin^{1,2}, SONG Zhan-qian^{1,2}, XU Xu^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Acrylpimanic acid-based waterborne polyurethane (AAWP) was prepared from acrylpimanic acid polyester polyols (AAPP), polyether glycol (N-210) and toluene diisocyanate. The properties of the products were characterized by FI-IR spectra, thermogravimetric analysis (TGA), testings on specular glossiness, pendulum hardness, impact strength, adhesion, flexibility and water-resistance. The results indicated that when the dosage of acrylpimanic acid polyester polyols is 40% (relative to total weight of acrylpimanic acid polyester polyols and polyether glycol), acrylpimanic acid-based waterborne polyurethane has good performances with specular glossiness of 131.6, pendulum hardness of 0.80, impact resistance of 80 kg·cm, 5% weight-loss temperatures of 260.3 °C, adhesion of the first grade and flexibility of 0.5 mm.

Key words: acrylpimanic acid; polyester polyols; waterborne polyurethane

水性聚氨酯是指聚氨酯溶解于水或分散于水中而形成的一种聚氨酯树脂, 它以水为分散介质, 具有不燃、气味小、不污染环境、节能、操作加工方便等优点。单一的水性聚氨酯也存在一些缺点, 例如: 制备水性聚氨酯的过程中要在聚氨酯的分子链上引入亲水链接或侧挂的离子基团使其能够分散在水中, 这导致水性聚氨酯的耐水性差; 合成水性聚氨酯的原料以线性分子为主, 这导致水性聚氨酯的耐热性不足^[1]。针对这些问题, 国内外学者进行了大量改性研究, 常用的改性方法有丙烯酸酯改性^[2]、环氧改性^[3]、有机硅改性^[4]等, 利用天然可再生的生物质资源改性水性聚氨酯性能的方法越来越受到人们的重视^[5-7]。松香是我国林产化学工业最重要的产品, 年产量 70 多万吨, 居世界第一位。它具有稠合多脂环刚性结构, 刚性大、耐热性强, 如果把它引入水性聚氨酯中, 势必将提高其耐热性、光泽、硬度等性

收稿日期: 2009-05-11

基金项目: 国家林业局 948 创新项目(2006-4-C03); 浙江省科技计划项目(2008E20012)

作者简介: 王宏晓(1982-), 男, 河南郑州人, 硕士生, 从事天然资源加工与利用

* 通讯作者: 商士斌, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质资源化学与利用研究; E-mail: shangsb@hotmail.com。

能^[8-10]。郭文杰等^[11]直接应用松香改性水性聚氨酯胶黏剂,提高了水性聚氨酯胶黏剂的黏接性能,而把松香引入水性聚氨酯分子骨架中还未见相关报道。作者以松香为原料制备丙烯酸海松酸聚酯多元醇(AAPP),然后用合成的AAPP与聚醚N-210复配,制备了丙烯酸海松酸型水性聚氨酯(AAWP),对所得产品进行了红外光谱、镜面光泽、摆杆硬度、耐冲击强度、热失重、附着力、柔韧性、耐水性测试与表征。结果表明合成的丙烯酸海松酸型水性聚氨酯具有光泽高、硬度大、耐热耐水性好等优良特性。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

原料:松香,工业一级,尤溪县利隆林产化工有限公司;聚醚N-210,工业级,江苏金栖聚氨酯有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),工业级,上海巴斯夫化工有限公司;二羟甲基丙酸、二甘醇、丙酮、三乙胺、二月桂酸二丁基锡,均为市售分析纯试剂。

仪器:IS10型傅立叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司;QZX-60A镜向光泽计,QBY-II自动记数摆式硬度计;QCJ-120漆膜冲击器;QFD电动漆膜附着力试验仪,天津建议试验机有限公司;409PC型同步热分析仪,德国耐驰公司。

1.2 丙烯酸海松酸聚酯多元醇(AAPP)的合成

向装有机械搅拌器、回流冷凝装置、温度计的四口烧瓶中加入1 000 g松香和5 g对苯二酚,缓慢升温,当升温至230℃时,从加料漏斗中缓慢地滴加220 g丙烯酸,加完后保温2 h,将温度降至170℃左右出料制得丙烯酸松香。参照文献[12]分离提纯丙烯酸松香,得500 g丙烯酸海松酸。

将适量丙烯酸海松酸和二甘醇加入到反应器中,通入N₂保护,在220℃下反应到酸值小于40 mg/g时,开始抽真空,缓慢提高真空度,定期检测酸值,当酸值小于3 mg/g时,降温出料制得丙烯酸海松酸聚酯多元醇(AAPP),羟值95.44 mg/g,酸值2.98 mg/g。

1.3 丙烯酸海松酸型水性聚氨酯(AAWP)的合成

将AAPP与聚醚N-210复配,在100~120℃下真空脱水2~3 h,冷却后加入TDI和催化剂二月桂酸二丁基锡在85℃反应2 h,然后加入二羟甲基丙酸在85℃反应1 h,再加入丙酮和二甘醇在60℃反应4~5 h,冷却至25℃,加入三乙胺中和后剧烈搅拌下分散在水中,最后真空脱除丙酮制得丙烯酸海松酸型水性聚氨酯(AAWP)。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 漆膜的制备 据GB/T 1727-1992,将制备的AAWP置于玻璃板、马口铁板、聚四氟板上,室温下水平静置2 d,待水分缓慢挥发后,放入烘箱中于100℃下干燥至质量恒定,制得漆膜。

1.4.2 红外光谱表征 将乳液制成膜,使用IS10型傅立叶变换红外光谱仪以全反射的模式对特征官能团进行表征。

1.4.3 漆膜的热重分析 采用409PC型同步热分析仪测定,用样品失重5%时的温度表征水性聚氨酯的耐热性^[6]。

1.4.4 漆膜镜面光泽、摆杆硬度、耐冲击强度 分别按GB/T 1743-1979、GB/T 1930-2007、GB/T 1729-1993测定。

1.4.5 漆膜耐水性 根据GB/T 1733-1993,把漆膜浸泡在水中,观察漆膜的变化情况,如果24 h内漆膜有发白或起泡现象,则漆膜耐水性不合格,如果24 h内漆膜没有发白和起泡现象,则漆膜的耐水性合格^[13]。

1.4.6 漆膜附着力、柔韧性 分别按GB/T 1720-1979和GB/T 1731-1993测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1为丙烯酸海松酸聚酯多元醇及丙烯酸海松酸型水性聚氨酯的红外光谱图。图1中AAPP

3438.35 cm^{-1} 为 —OH 的特征吸收峰, 1728.87 cm^{-1} 为酯基中 C=O 的特征吸收峰;图 1 中 AAWP 2270 cm^{-1} 附近无特征吸收峰,说明 AAPW 成膜后无游离 —NCO 存在;羟基的 3438.35 cm^{-1} 特征吸收峰消失,取而代之的是 3306.32 cm^{-1} 为 N—H 的伸缩振动吸收峰, 1715.80 cm^{-1} 为氨基酯基中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1531.96 cm^{-1} 为 —CO—NH— 的变形振动吸收峰,说明有氨基甲酸酯的生成^[14]。

2.2 AAPP 加入量对漆膜性能的影响

为了探讨松香的引入对水性聚氨酯性能的影响,在反应体系中总的异氰酸酯指数 —NCO/—OH 不变的条件下,改变 AAPP 加入量(AAPP 占 AAPP 和聚醚 N-210 总质量的质量分数),合成不同的水性聚氨酯,测定水性聚氨酯固化成膜后漆膜的镜面光泽、摆杆硬度、耐冲击强度、热失重、耐水性、柔韧性、附着力等性能。

2.2.1 漆膜镜面光泽 AAPP 加入量对漆膜镜面光泽的影响见图 2(a)。由图 2(a)可以看出:AAPP 加入量为 0 时,漆膜的镜面光泽最低,其它加入量对应的镜面光泽度都比该点的高,说明松香的引入能够提高水性聚氨酯的镜面光泽度。

2.2.2 漆膜摆杆硬度 AAPP 加入量对漆膜摆杆硬度的影响见图 2(b)。由图 2(b)可以看出:随着 AAPP 加入量的增加,产品的摆杆硬度也不断增加。说明松香的引入能够提高水性聚氨酯的硬度。这是由于松香具有稠合多脂环刚性结构,随着 AAPP 加入量的增加,水性聚氨酯分子链上的刚性结构不断增加,硬度也随之提高。

2.2.3 漆膜耐冲击强度 AAPP 加入量对漆膜耐冲击强度的影响见图 2(c)。由图 2(c)可以看出:随着 AAPP 加入量的增加,产品的耐冲击强度逐渐降低。这是由于水性聚氨酯分子链上的刚性结构增加,分子的柔韧性降低,耐冲击强度稍有降低,但都为合格产品(根据 ISO 6272-2:2002 规定,漆膜耐冲击强度大于 $50\text{ kg}\cdot\text{cm}$ 时即为合格)。

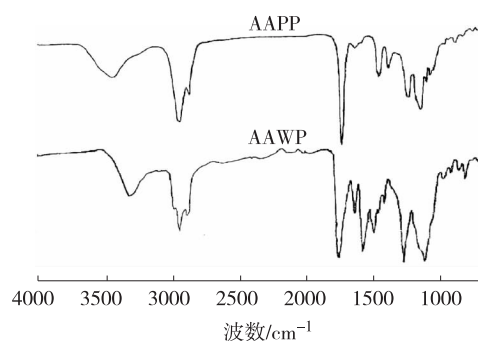


图 1 丙烯酸海松酸型水性聚氨酯的红外光谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of acrylic pine acid-based waterborne polyurethane

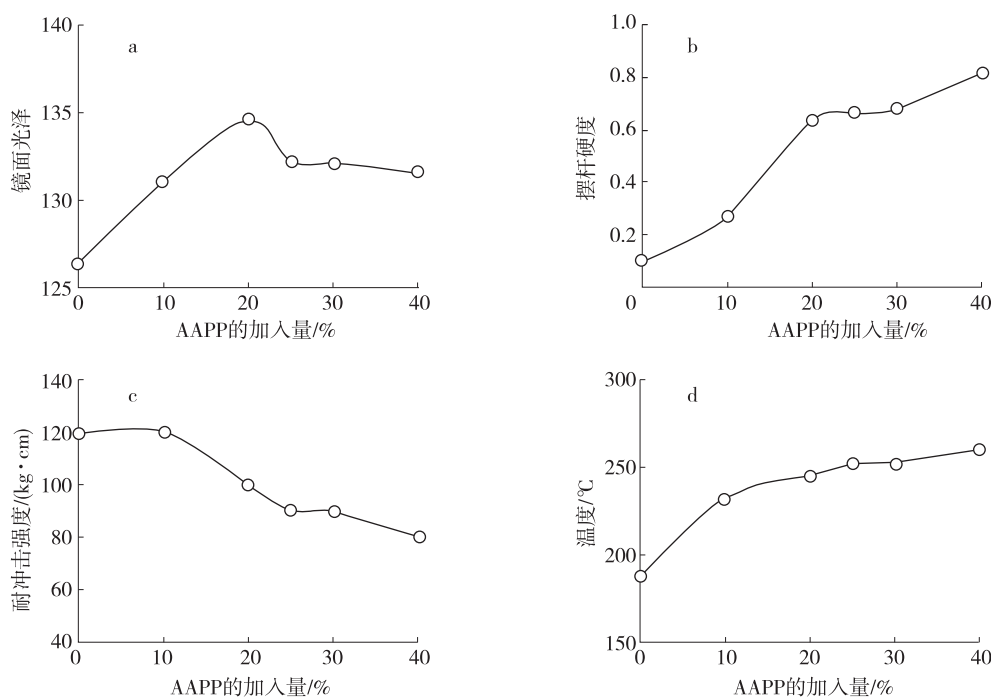


图 2 AAPP 加入量对漆膜性能的影响
Fig. 2 Effects of AAPP amount on film performances

2.2.4 漆膜失重5%时的温度 AAPP加入量对漆膜失重5%时的温度的影响见图2(d)。由图2(d)可以看出:随着AAPP加入量的增加,产品热失重5%时的温度逐渐提高,当AAPP加入量为40%时热失重5%,此时的温度达到260.3℃,说明由于松香稠合多脂环结构,刚性大,耐热性强,将其引入水性聚氨酯中,水性聚氨酯的耐热性能明显得到了改善。

2.2.5 漆膜的耐水性、柔韧性、附着力

表1为AAPP加入量对漆膜的耐水性、柔韧性、附着力的影响。由表1可以看出:随着AAPP加入量的增加,水性聚氨酯的耐水性随之增加,这是由于松香的引入可降低水性聚氨酯漆膜的表面张力,增大漆膜与水的接触角,从而降低水分子的渗入与扩散速率^[15]。用松香改性后的水性聚氨酯产品的柔韧性和附着力良好。

表1 AAPP加入量对漆膜耐水性、柔韧性和附着力的影响

Table 1 Effects of AAPP amount on water-resistance, flexibility and adhesion of film

AAPP加入量/% AAPP amount	耐水性 water resistance	柔韧性/mm flexibility	附着力 adhesion
0	不合格 unqualified	0.5	1级 the first grade
10	不合格 unqualified	0.5	1级 the first grade
20	不合格 unqualified	0.5	1级 the first grade
25	合格 qualified	0.5	1级 the first grade
30	合格 qualified	0.5	1级 the first grade
40	合格 qualified	0.5	1级 the first grade

综合以上AAPP的各项性能指标,当AAPP的加入量40%时,产品的性能优良,分别如下:镜面光泽为131.6,摆杆硬度为0.80,耐冲击强度为80 kg·cm,热失重5%时的温度为260.3℃,耐水性合格,柔韧性为0.5 mm,附着力1级。

3 结论

3.1 松香的稠合多脂环结构的引入,增加了水性聚氨酯的硬度和光泽;克服了单一的水性聚氨酯耐热性差、耐水性不足的问题,所得产品具有光泽高,硬度大,耐热耐水性好等优点。

3.2 当丙烯酸海松酸聚酯多元醇(AAPP)的加入量为丙烯酸海松酸聚酯多元醇与聚醚N-210总质量的40%时,产品的综合性能优良,分别如下:镜面光泽为131.6,硬度为0.80,耐冲击强度为80 kg·cm,热失重5%时的温度260.3℃,耐水性合格,柔韧性为0.5 mm,附着力1级。

参考文献:

- [1] 许文戈. 水性聚氨酯材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [2] BUFFEL M, VANMIEROPP N, DEVEAUX A. Drive towards waterborne systems[J]. Asia Pacific Coatings Journal, 2006, 19(1):12-13.
- [3] 高双之, 贾梦秋, 毛永吉, 等. 水性聚氨酯的环氧共聚改性研究[J]. 现代化工, 2006, 26(增刊):258-261.
- [4] 孙多先, 贾海东, 郭长海, 等. 水性聚氨酯包封原生SiO₂纳米复合材料的制备及表征[J]. 现代化工, 2003, 23(1):41-43.
- [5] LU Y, TIGHZERT L, BERZIN F, et al. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 61(2):174-182.
- [6] 杜辉, 殷宁, 赵雨花, 等. 蓖麻油基聚醚多元醇的制备及其表征[J]. 聚氨酯工业, 2008, 23(5):39-41.
- [7] 郭文杰, 傅和青, 司徒粤, 等. 环氧大豆油改性水性聚氨酯胶粘剂[J]. 包装工程, 2008, 29(8):1-3, 9.
- [8] 商士斌. 马来海松酸型耐热绝缘漆合成研究[D]. 北京:中国林业科学研究院博士学位论文, 1995.
- [9] 谢晖, 程芝. 丙烯酸海松酸型聚氨酯涂料的研制[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(3):67-73.
- [10] 谢晖. 丙烯酸改性松香合成聚氨酯涂料的研究[D]. 南京:南京林业大学博士学位论文, 1997.
- [11] 郭文杰, 傅和青, 黄洪, 等. 包装复合膜用松香改性水性聚氨酯胶粘剂[J]. 包装工程, 2007, 28(1):33-34, 48.
- [12] 赵立辉, 赵小华, 温佩. 丙烯酸改性松香的合成工艺研究[J]. 皮革与化工, 2008, 28(4):9-12.
- [13] 邓湘华, 曾景艳, 周治明. 一种高性能水性聚氨酯分散体及其应用:中国, CN 101265318A[P]. 2008-09-17.
- [14] 常建华, 董绮功. 波谱原理及分析[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [15] 赵建设, 刘治猛, 贾德民. 水性聚氨酯耐水性改性研究进展[J]. 粘接, 2008, 29(8):38-42.