

用蓖麻油合成聚氨酯乳液的研究*



靳东杰^{1,2}, 刘治猛¹, 蒋欣¹, 刘煜平¹, 哈成勇²

(1. 东莞理工学院 高分子研究室, 广东 东莞 523106;
2. 中国科学院 广州化学所, 广东 广州 510650)

JIN D J

LIU Z M

摘 要: 以蓖麻油与聚醚(N210, $M_n=1000$)、甲苯二异氰酸酯(TDI)为主要原料,以二乙烯三胺、环氧氯丙烷、马来酸酐等为亲水单体,通过丙酮法制得了稳定的水性聚氨酯乳液。探讨了聚合反应的机理,研究了亲水单体含量对聚氨酯乳液的粘度、稳定性、乳液成膜的干燥时间以及胶膜的耐水性的影响。结果表明,当亲水单体环氧氯丙烷和马来酸酐含量为 18.0% 时,可以制得稳定的含蓖麻油的水性聚氨酯乳液,并且胶膜具有良好的耐水性。

关键词: 蓖麻油; 聚醚多元醇; 聚氨酯乳液

中图分类号: TQ323.8; S65.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)01-0030-05

STUDY ON SYNTHESIS OF WATERBORNE POLYURETHANE EMULSION FROM CASTOR OIL

JIN Dongjie^{1,2}, LIU Zhimeng¹, JIANG Xin¹, LIU Yuying¹, HA Chengyong²

(1. Lab of Polymer Research, Dongguan University of Technology, Dongguan 523106, China;
2. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Stable waterborne polyurethane emulsions (CWPU) were synthesized with castor oil, polyether glycol (N210, $M_n=1000$) and toluene diisocyanate (TDI) as primary materials and diethylene triamine, epoxy chloropropane, maleic anhydride (MAH) as hydrophilic monomer by acetone process. Mechanism of polymerization and effects of epoxy chloropropane and MAH on viscosity, stability, drying time and water resistance of polyurethane emulsions or films were discussed. Results show that stable CWPU can be prepared by using hydrophilic monomers including epoxy chloropropane and MAH at 18.0% content, to form films of good water resistance.

Key words: castor oil; polyether glycol; waterborne polyurethane emulsion

聚氨酯乳液以水为分散介质,成本低,无污染,广泛应用于木材、皮革、涂料、粘合剂、涂饰剂和造纸工业助剂等领域,是一种很有发展前途的成膜材料。由于水性聚氨酯乳液无甲醛污染问题,其挥发性有机物(VOC)含量低,作为粘合剂对木材含水量无严格限制,产品耐候性极佳,因而在木材工业中颇受青睐^[1]。国内水性聚氨酯乳液的应用尚处于起步阶段。我国已加入 WTO,对出口产品的环保要求也日益提高,有

* 收稿日期: 2002-07-28

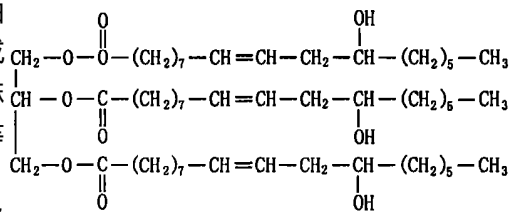
基金项目: 东莞市科技攻关项目(02030)

作者简介: 靳东杰(1978-),男,河北赵县人,硕士研究生,主要从事水性高分子材料研究。

* 通讯联系人

必要大力开发水性聚氨酯乳液。聚氨酯乳液具有优异的粘合性能和成膜性能,漆膜丰满度好,耐油、耐溶剂等。但是大多数品种的聚氨酯乳液的漆膜在耐水性方面还有不足之处,影响了在涂料等方面的广泛应用。漆膜耐水性的优劣与聚氨酯分子结构有关,作为涂料使用的聚氨酯乳液要求其成膜组分必须具有一定的耐水性^[2]。因此,研究开发具有良好耐水性能的水性聚氨酯已成为当前的研究热点。

蓖麻油是可再生的资源,价格低廉,来源丰富。蓖麻油存在于蓖麻的种子里,其含量为 35% ~ 57%,可以榨取或用溶剂萃取的方法制取蓖麻油。在溶剂型涂料领域,蓖麻油被广泛应用于聚氨酯^[3]、环氧树脂^[4]和不饱和聚酯^[5]等树脂的改性。蓖麻油是脂肪酸的三甘油酯,脂肪酸中 90% 是蓖麻油酸(9-烯基-12-羟基-十八酸),另有 10% 是不含羟基的油酯和亚油酸。其结构见右式:



蓖麻油的羟值 163 mgKOH/g,含羟基 4.94%,羟基摩尔数为 345。按羟值推算,可以认为蓖麻油中含三官能度的为 70%、二官能度的为 30%,羟基的平均官能度为 2.7^[6]。蓖麻油这种独特的结构为其改性聚氨酯提供了理论依据,三官能度蓖麻油可作为交联剂,二官能度蓖麻油可用于代替部分聚醚或扩链剂。此外,蓖麻油组分中长链非极性脂肪酸链赋予漆膜良好的疏水性能,同时给予高分子链良好的应力松弛,因而赋予涂层良好的柔软性和耐曲折性以及耐寒性。本研究用蓖麻油、聚醚以及甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,通过环氧氯丙烷引入非离子亲水基团、通过马来酸酐引入羧基阴离子亲水基团,合成了含蓖麻油的水性聚氨酯乳液(CWPU),并对亲水单体用量对乳液的稳定性、胶膜的耐水性以及干燥时间的影响做了初步探讨。

1 实验部分

1.1 原料

蓖麻油、丙酮、二乙烯三胺,CP,汕头市光化化工厂;聚醚 N-210($M_n=1000$),工业品,山东东大化学公司;甲苯二异氰酸酯(TDI)实验试剂,上海五联化工厂;环氧氯丙烷,AR,南京中原化工厂;马来酸酐,AR,上海试剂三厂;NaOH,AR,上海五联化工厂;去离子水,实验室自制。

1.2 聚氨酯乳液的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和氮气导管的四口圆底烧瓶中加入一定量的聚醚 N-210 和蓖麻油,在 120 °C 下减压脱水 2 h,冷却至室温,加入计算量的 TDI,升温至 80 °C,保温 4 h,直到 NCO 含量不再变化时停止反应,降温,加入丙酮稀释,得预聚体 A。

室温下在另一反应瓶中加入比例量的二乙烯三胺,滴加预聚体 A,约 40 min 内滴完;接着滴加适量的环氧氯丙烷-丙酮溶液(质量比 12),约 20 min 内滴完;然后滴加适量的马来酸酐-丙酮溶液(质量比 15),约 20 min 中内滴完,得到黄色乳状液。升温至 60 °C,保温反应 1.5 h,降温,加入定量的 NaOH 水溶液,搅拌 1 h,得到含丙酮的溶液或乳液,pH 值为 8~9。

在 55 °C 下减压抽取有机溶剂,得稳定的聚氨酯乳液,用去离子水调整固含量为 24% 左右,随亲水基团的含量变化,可得到稳定的聚氨酯乳液或溶液。

1.3 性能测试

1.3.1 乳液粘度 在 25 °C 下用 NDJ-1 型旋转粘度计测量。

1.3.2 乳液稳定性 室温下在离心机中以 4000 r/min 运转 10 min,立即观察乳液是否有分层聚沉的情况,主要考察其机械稳定性。

1.3.3 乳液固含量 按 GB 1725-79(89)测定。

1.3.4 成膜干燥时间 按 GB 1728-79(89)测定。

1.3.5 胶膜耐水性 取适量乳液均匀涂覆于玻璃板上,分别于室温和 100 °C 下干燥成膜,剪成 2 cm × 2 cm 的方形,称重(W_1),置于蒸馏水中浸泡 24 h,取出后用滤纸吸干上面的水分,称重(W_2),计算在水

中的吸水率。计算公式如下:

$$\text{吸水率} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 合成反应机理

本研究用蓖麻油、聚醚为含羟基化合物,与 TDI 本体反应,加入溶剂稀释后与多乙烯多胺反应,引入环氧氯丙烷和马来酸酐,用氢氧化钠中和后在水中乳化。经研究、测定产物的表现性能,其可能的反应过程如下:

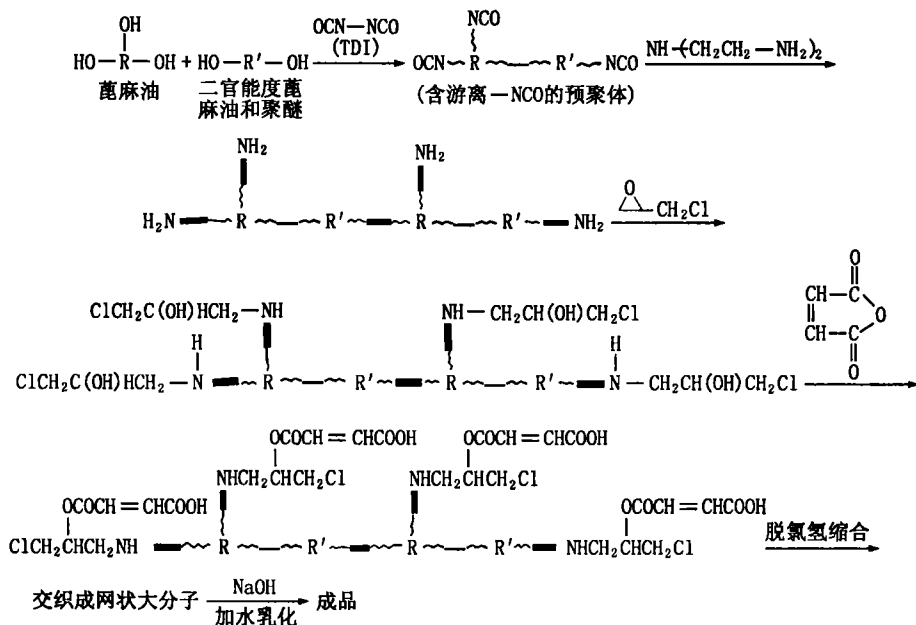


图 1 含蓖麻油的水性聚氨酯乳液的反应过程

Fig. 1 Reaction procedure of waterborne polyurethane emulsion containing castor oil

—为 $-\text{NH}-\text{CO}_2-$ 及烷基基团 $-\text{NH}-\text{CO}_2-\text{alkyl}$; \blacksquare 为 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}_2-$; 随着反应体系中环氧氯丙烷用量的不同,也可能以 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 的形式存在 along with the change of mass of epoxy chloropropane in the reaction system, it can present as $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$

2.2 亲水单体对聚氨酯乳液稳定性及粘度的影响

由于合成的水性聚氨酯是通过在主链上引入亲水性的非离子基团和阴离子基团得到的,因此,引入亲水基团的环氧氯丙烷(ECP)和马来酸酐(MAH)的含量将直接影响到乳液的稳定性。固定聚醚与蓖麻油的用量,按一定比例改变 ECP 和 MAH 的用量,随着亲水单体(ECP+ MAH)含量的不同,所得 CWPU 乳液的性能变化见表 1。

表 1 不同亲水单体用量对含蓖麻油的聚氨酯乳液稳定性的影响

Table 1 Effect of different dosage of hydrophilic monomer on stability of castor oil waterborne polyurethane emulsions(CWPU)

样品 samples	ECP+ MAH ¹⁾ / %	固含量/% solids	粘度/(mPa·s) ⁻¹ viscosities	稳定性 stabilities	外观 appearances
CWPU-19.0				全部聚沉 all coagulation	马上分层 gelation during emulsification
CWPU-22.0		23.7	569.0	少量聚沉 a few coagulation	黄色乳液 yellow emulsion
CWPU-38.0		24.2	32.93	无聚沉 no coagulation	浅黄乳液 pale yellow emulsion
CWPU-44.0		24.8	23.76	无聚沉 no coagulation	浅黄溶液 pale yellow liquid
CWPU-56.0		25.2	9.52	无聚沉 no coagulation	棕红溶液 red-brown liquid

1) ECP 环氧氯丙烷 epoxy chloropropane+ MAH 马来酸酐 maleic anhydride—亲水单体占聚氨酯的质量百分比 mass parts of ECP and MAH in CWPU.

从表 1 可见,随着亲水单体含量的增加,乳液的稳定性逐渐增强,可在离心机中以 4 000 r/min 离心分离 10 min 无凝胶聚沉。CWPU 乳液的粘度由亲水单体含量为 12.0% 的 569 mPa·s 降低为 36.0% 的 9.52 mPa·s。预聚物分散在水中以后,疏水的分子链受亲水基团的挤压卷曲,形成乳胶颗粒的核,带有阴离子和非离子的亲水基团则位于颗粒表面,朝向水中。由于颗粒不停地作布朗运动以及正负离子相伴而生,在颗粒表面形成一个双电层,产生了电动势,这种电动势阻止了颗粒之间的相互接近而凝聚,起到了类似乳化剂的作用。此外,分子链上含有的 $(-O-CH_2-CH(OH)-CH_2)_n-Cl$, 与水分子形成氢键,也减小了颗粒之间凝聚的机会,促进了乳液的稳定性。当亲水单体含量太低,则颗粒表面带有的亲水基团数目少,不足以使其稳定分散到水中。因此,随着亲水单体含量的增加,乳液稳定性增强。由表 1 可以看出,乳液粘度随亲水单体的含量减小而增大,与常规方法制备的水性聚氨酯不同,以二羟甲基丙酸(DM-PA)作为扩链剂,随亲水单体用量的增加,聚氨酯乳液粘度增大^[7]。产生差别的原因可能是由于非离子单体的存在与水形成氢键,在一定程度上破坏了双电层,使电凝滞效应减弱,二者共同作用又增加了与水的共溶性,使得乳液的粘度随亲水单体用量的增加而减小。

2.3 亲水单体对水性聚氨酯干燥时间的影响

水性乳液涂膜的干燥时间与其成膜机理有关,成膜过程包括如下 3 个阶段^[8]: 1) 水分挥发,水基分散体浓缩; 2) 水分挥发,水基分散体进一步浓缩,粒子相互接触产生堆积,失去运动能力,在水/空气界面张力的推动下粒子相互融合; 3) 分散体粒子间的分子链相互扩散,形成有一定机械性能的均相膜。CWPU 的成膜时间见图 2。

从图 2 可见,CWPU 成膜的表干时间随着亲水单体含量增加而延长,CWPU 由亲水单体含量为 12.0% 时的 140 min 延长为 36.0% 时的 205 min。而实干时间在亲水单体含量为 24.0% 时达到最小值,增加或减少都会延长干燥时间。一般来说,水分的挥发是影响干燥时间的主要因素,水分子在 3 种形式存在:游离水,含量最多;结合水,含量次之;凝胶水,含量最低。由于加水乳化前,体系为油相系统,随着水的加入,发生相反转。乳化时疏水链首先接触水,相反转时会有一部分水随着疏水链的卷曲被包裹在聚氨酯乳胶粒中,这部分水的含量与亲水单体有关。亲水单体增加,相反转所需时间短,凝胶水含量低。表干时间主要与游离水的挥发速度有关,也在一定程度上受到结合水的影响。因此,表干时间差别不大,且随着亲水单体含量减少而缩短;实干时间主要由结合水和凝胶水决定,其中凝胶水起主要作用。凝胶水的挥发包括两个过程:凝胶水扩散到乳胶粒子表面形成氢键;氢键断裂时水分挥发到空气中。亲水基团含量减少,含有的凝胶水增多,挥发所需时间长,而随亲水基团含量减少,结合水含量少,挥发所需时间就短。所以,二者共同作用的结果使体系随亲水单体含量增加,实干时间先增大,接着降低,在 24% 处出现极小值,之后实干时间随亲水单体含量增加而增大。

2.4 亲水单体对水性聚氨酯膜耐水性的影响

由于引入了交联基团,采用两种办法测量 CWPU 膜的吸水率。一种为室温成膜后直接测量,另一种为室温成膜后在 110 °C 下烘 4 h,以增强膜的交联,提高耐水性。亲水单体(ECP+ MAH)的含量不同,对膜耐水性的影响见表 2。

由表 2 可知,亲水单体含量越高,漆膜的吸水率越大。CWPU 漆膜吸水率由亲水单体含量为 36.0% 的溶胀降低到含量为 12.0% 时的 11.6%。从结构上看,聚氨酯分子链上含有酯基、醚键、亚甲基、羟基和羧基阴离子等,这些离子中的羟基和羧基阴离子和水的亲和性最强,吸附水的能力最强。所以亲水基团越多,膜吸附的水就越多,耐水性就差。其原因可以从吸水机理解释。

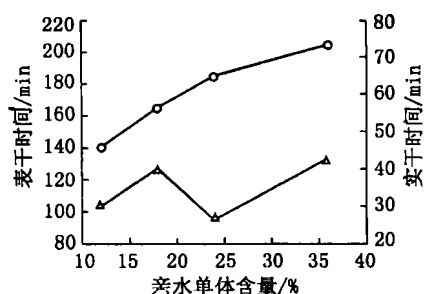


图 2 亲水单体含量对 CWPU 成膜干燥时间的影响

Fig. 2 Effect of different dosage of hydrophilic monomer on the drying-time of CWPU's films
 —○—表干时间 surface drying time;
 —△—实干时间 bulk drying time

表 2 亲水单体对聚氨酯膜耐水性的影响

Table 2 Effect of different dosage of hydrophilic monomer on water-resistance of films

样品 samples	ECP+ MAH / %	浸水后胶膜形态 waterlogged glue film form	室温吸水率/ % water absorption rate at room temp.	110 °C 吸水率/ % water absorption rate at 110 °C
CWPU-2	12.0	不变 no change	11.6	3.4
CWPU-3	18.0	微白 dusky white	48.7	14.0
CWPU-4	24.0	发白 whitening	116.0	45.0
CWPU-5	36.0	溶胀 swelling	溶胀 swelling	62.0

聚氨酯的吸水机理: 首先是水分子的渗入和扩散, 由于极性基团容易与水缔和, 在水分子作用下, 削弱树脂分子间的相互作用, 分子间距离增大, 导致树脂溶胀, 甚至溶解。因此, 聚氨酯吸水时, 很快达到一个峰值, 接着发生溶解或溶胀。由上所述, 若提高聚氨酯的耐水性, 必须引入交联基团, 使聚氨酯膜的耐水性大大提高。由表 2 可以看出, 在合成 PU 过程中引入了二乙烯三胺交联, 加入合适含量的亲水基团, 能得到耐水性很好的胶膜, 还可以看出在成膜后升温到 110 °C, 保温 4 h, 膜的耐水性显著改善, 亲水单体含量为 12.0% 的 CWPU 乳液的吸水率由 11.6% 降低为 3.4%。说明膜在 110 °C 加热时, 存在于膜中少量的键合水被脱除, 导致分子链不易滑动, 水分子不易由外向内渗透, 使膜的耐水性提高。

3 结论

以蓖麻油为原料, 合成了具有良好稳定性的水性聚氨酯, 主要考察了亲水单体对乳液粘度、稳定性、干燥时间以及膜的耐水性的影响。

3.1 乳液稳定性随亲水单体含量的增加而增强, 乳液粘度随之降低。

3.2 表干时间随着亲水单体含量减少而缩短; 实干时间在亲水单体含量为 24% 时达到最小值。

3.3 亲水单体越多, 膜的吸水率越高。加热成膜, 能明显提高耐水性。

3.4 用蓖麻油、聚醚作原料, 控制亲水单体含量为 18%, 通过在主链上引入亲水性的非离子基团和阴离子基团, 可以得到耐水性良好、稳定的含蓖麻油的水性聚氨酯乳液。

参考文献:

- [1] 李康球. 木材工业用胶粘剂在持续发展[J]. 中国胶粘剂, 1998, 7(3): 35-37.
- [2] 杨昌跃, 陶敏, 等. 耐水解聚酯型 PU 水乳液的合成与性能研究[J]. 皮革化工, 2000, (3): 24-27.
- [3] 马嵩, 马荣堂, 等. 聚丙烯酸丁酯/蓖麻油聚氨酯半互穿弹性体网络研究[J]. 高分子学报, 1992, (4): 444-450.
- [4] 高南, 于志钢, 等. 聚氨酯/聚甲基丙烯酸酯离聚型互穿网络聚合物网络的研究[J]. 涂料工业, 1994, (1): 8-12.
- [5] 梁春群, 谢洪泉. 蓖麻油聚氨酯/不饱和聚酯互穿网络聚合物作伪带锈涂料的性能[J]. 涂料工业, 1993, (2): 1-3.
- [6] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] 丁莉, 臧云. 水性聚氨酯胶粘剂结构与性能的研究[J]. 功能高分子学报, 1999, 17(3): 95-99.
- [8] VISSCHERS M, LAVEN J, et al. Forces operative during film formation from latex dispersions[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(4): 311-323.