

腰果壳液制水分散多异氰酸酯

党晓容, 袁荞龙, 王得宁*

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 用精制后的商品腰果壳液以 1:1 的摩尔比与相对分子质量 (M_n) 为 1 000 的聚乙二醇反应得到带亲水和疏水链段的一端为羟基的表面活性剂, 用此表面活性剂封闭六亚甲基二异氰酸酯三聚体异氰脲酸酯的部分异氰酸根, 得到水可分散多异氰酸酯, 作为端羟基水性聚氨酯交联剂, 适用期为 5 h, 加入碳酸钙成膜后有很好的耐溶剂性和较高的断裂伸长率。

DANG X R

关键词: 腰果壳液; 水分散多异氰酸酯; 水性涂料; 非离子表面活性剂

中图分类号: TQ633 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)04-0059-04

WATER-DISPERSIBLE POLYISOCYANATE MADE FROM CASHEW NUT LIQUID

DANG Xiaorong YUAN Qiaolong WANG Dening

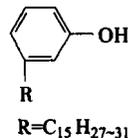
(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract A surfactant containing both hydrophilic and hydrophobic chain segments with terminal hydroxyl group at one end of the molecular chain was prepared by reacting refined commercial cashew nut liquid with polyethylene glycol at molar ratio of 1:1. Part of the $-NCO$ group of isocyanate in the trimerized hexamethylene diisocyanate was capped by such surfactant to obtain water-dispersible isocyanate (WPI), which could be used as a crosslinking agent for the hydrophilic polyurethane (PU) terminated with hydroxyl group. The pot life of the mixture of PU and WPI was 5 h. The crosslinked film, formed from this mixture by addition of nanometer calcium carbonate showed good resistance against acetone and very high rupture elongation.

Key words cashew nut liquid; water-dispersible polyisocyanate; water-borne coatings; non-ionic surfactant

水分散多异氰酸酯是双组分水性聚氨酯 (PU) 无公害涂料常用的交联剂^[1-5]。水分散多异氰酸酯的传统制备方法通常是先使二异氰酸酯三聚, 得到带 3 个异氰酸根的异氰脲酸酯^[6-7], 然后用一端为羟基的聚环氧乙烷-环氧丙烷醚封闭异氰脲酸酯上的一个异氰酸根^[8-9]。该聚醚的聚环氧乙烷链段具有亲水性, 可使异氰脲酸酯分散在水中, 聚环氧丙烷链段具有疏水性, 可对异氰脲酸酯上的另外两个异氰酸根起到保护作用, 防止它们过快地与水反应而生成沉淀。这种异氰脲酸酯水分散液的稳定时间要求为 4 h 左右。但是, 一端带羟基、分子链上含有环氧乙烷及环氧丙烷的聚醚需在高压釜中合成, 能耗高, 工艺复杂。本研究尝试使用腰果壳液为原料, 在常压下合成水分散多异氰酸酯。商品腰果壳液经过脱羧以后的产品 90% 以上为腰果酚^[10], 见右式:

腰果酚苯环上 15 个碳的长链具有疏水性, 只要向腰果酚上引入亲水链段就可得到一端为羟基的两亲型 (亲水亲油) 表面活性剂。该两亲表面活性剂上的羟基与异氰脲酸酯上的部分异氰酸根反应后就可使异氰脲酸酯分散在水中, 带 15 个碳的疏水长链可对其他异氰酸根起到保护作用, 防止它们过快地与水反应而达不到适用期。



收稿日期: 2004-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50073005)

作者简介: 党晓容 (1973-), 女, 陕西西安人, 讲师, 博士, 从事水性涂料的开发研究

* 通讯作者: 王得宁, 教授, 博士生导师, 研究领域为材料学; E-mail wangdening@hotmail.com

1 实验部分

1.1 原料

以高活性甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为原料的异氰脲酸酯, 按文献 [6] 合成, 以下简称 TDI 三聚体。以低活性六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 为原料的异氰脲酸酯, 按文献 [7] 合成, 以下简称 HDI 三聚体。聚乙二醇-200 (PEO-200), 聚乙二醇-800 (PEO-800), 聚乙二醇-1000 (PEO-1000), 平均相对分子质量 (M_n) 分别为 200、800 和 1000 化学纯, 中国医药集团化学试剂公司提供, 使用前重蒸脱水, 并用分子筛干燥。脱羧腰果壳液, 工业品, 海盐申达化工厂生产, 使用前脱水干燥。二月桂酸二丁基锡, 德国 Goldschmidt 公司生产, 直接使用。水性端羟基聚氨酯, 实验室自制, M_n 5000, 羟值 45, 平均官能度 4。

1.2 分析与测试

产物用美国 Nicolet 公司 460 型红外光谱仪 (透射) 进行结构表征。涂膜拉伸性能测试在 Instron 材料万能试验机上按 DIN53504 标准进行; 附着力按 GB 1720-79 (划圈法) 进行; 硬度按 GB/T 1730-93 (摆杆法) 进行。

涂膜耐水性测试: 将 25 mm × 25 mm 的交联 PU 膜在 25 °C 水中浸渍 48 h 后, 用滤纸拭去表面水珠。

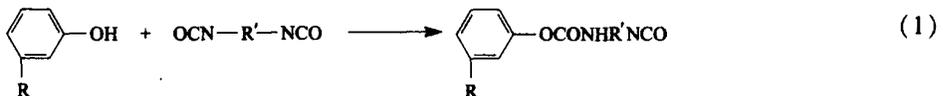
$$\text{吸水率} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\%$$

式中: W_1 —浸水前的试样质量; W_2 —浸水后的试样质量。

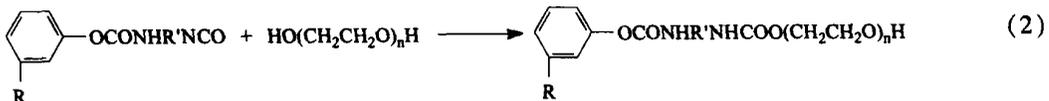
涂膜耐溶剂性测试: 用蘸有丙酮的棉花球擦拭交联膜 50 次, 观察膜是否变粘、发白。—NCO 含量按 ASTM D2572-80 采用二正丁胺滴定法测定。

1.3 水分散异氰脲酸酯的合成

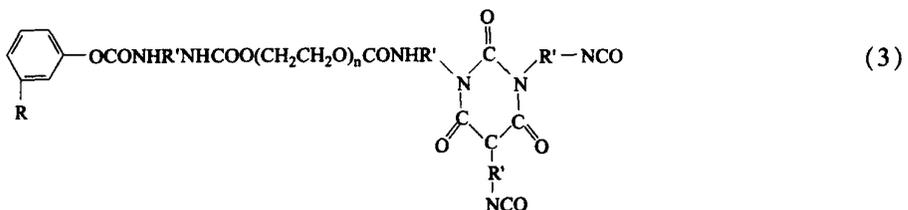
按文献 [11] 方法, 在常压下取 (260 ± 5) °C 馏分的脱羧腰果壳液 (经此精制后, 其腰果酚纯度最高), 在装有温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 在流动氮气保护下, 按摩尔比 1:1 加入二异氰酸酯和精制后的脱羧腰果壳液, 并加入 0.1% (质量分数) 的二月桂酸二丁基锡催化剂。控制反应温度为 55 °C, 反应过程取样测定 —NCO 含量。当 —NCO 含量 (质量分数) 达到初始反应混合物中的一半时得到式 (1) 所示的生成物:



再以 1:1 的摩尔比向生成物 (1) 中加入聚乙二醇 (PEO), 反应温度保持 55 °C, 当 —NCO 含量为零时, 停止反应, 得到一端为 —OH 基的两亲型表面活性剂, 见式 (2):



向装有异氰脲酸酯的四口烧瓶中按 —NCO 与 —OH 摩尔比为 1:3 加入表面活性剂, 和质量分数为 0.1% 的二月桂酸二丁基锡催化剂, 升温至 70 °C, 当 —NCO 含量降至原先的 2/3 时冷却出料, 得到水可分散异氰脲酸酯 (WPI), 见式 (3):



2 结果与讨论

2.1 产物表征

图 1 为两亲型表面活性剂、WPI 和 HDI 三聚体的红外谱图, 由谱带 a 可以看出 2270 cm^{-1} 处已不存在 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 2960 cm^{-1} 处为 NH 的伸缩振动, 1740 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 1600 、 1490 、 1450 cm^{-1} 为脱羧腰果壳液中苯环骨架振动, 700 cm^{-1} 处为取代苯环折叠振动。谱带 b 在 2270 cm^{-1} 附近有明显的 $-\text{NCO}$ 特征吸收峰, 但较 HDI 三聚体弱, 说明两亲型表面活性剂封闭了 HDI 三聚体上的部分 $-\text{NCO}$ 。需要说明的是, 商品脱羧腰果壳液中含有少量卡酚等带两个羟基的化合物, 所以最终产物的结构并不像式 (3) 所示的那么理想, 但按照文献 [11] 的方法精制后的腰果壳液中带两个羟基的化合物的含量大大低于 7.3%。所以产物的主要组分应当如式 (3) 所示。

2.2 水分散方法

方法一: 在三口烧瓶中先加水, 高速搅拌的同时将制备好的 WPI 加入三口烧瓶中。

方法二: 在三口烧瓶中先加入 WPI 高速搅拌的同时加水。

表 1 水分散方式的影响

Table 1 Results of different water dispersion methods

水可分散异氰酸酯 WPI	水分散方式 water dispersion	分散结果 dispersion results
TDI 基三聚体 TDI trimer based	WPI 加入水中 WPI into water	难分散 difficult
TDI 基三聚体 TDI trimer based	水加入 WPI 中 water into WPI	不分散 undispersible
HDI 基三聚体 HDI trimer based	WPI 加入水中 WPI into water	蓝色乳液 blue emulsion
HDI 基三聚体 HDI trimer based	水加入 WPI 中 water into WPI	难分散 difficult

由表 1 可见, 在水分散试验中, 向水中加 WPI 的分散方法较向 WPI 中加水的方法为佳。其主要原因是 WPI 的粘度比较高, 将其分散于水中时, 混合物起始粘度较小, 分散较容易进行。而将水加入高粘度的 WPI 中, 混合物起始粘度过高, 分散困难。为此, 在低粘度端羟基聚氨酯水分散液与 WPI 交联剂混合时, 采用了将后者缓缓加入前者的方法。以 TDI 三聚体为基础的 WPI 交联剂因其 $-\text{NCO}$ 基团活性过高, 混合后不久就发生沉淀, 而以 HDI 三聚体为基础的水可分散多异氰酸酯与端羟基聚氨酯水分散液混合后, 外观为泛蓝光的白色乳液, 可稳定 5 h 符合施工要求, 故选用 HDI。

2.3 聚乙二醇 (PEG) 平均相对分子质量 (M_n) 对 WPI 水分散体稳定性的影响

用 1000 r/min 的高速离心法考察以 HDI 三聚体为基础的 WPI 水分散体的稳定性。

从实验可以看出, 在 PEO 的 M_n 为 200 时不稳定, 800 时稳定 5 min, 1000 时, 所得 WPI 稳定性最好, 达 30 min, 此时, 水分散体为泛蓝光的白色乳液。这说明 PEO 的 M_n 较高时, 两亲型表面活性剂的分子链柔性较高, 一则有利于水分散, 二则有利于腰果壳液疏水段对异氰酸根的保护 (见图 2)。但是, 当

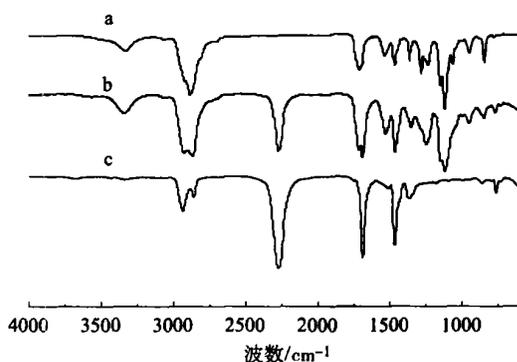


图 1 表面活性剂 (a)、水可分散异氰酸酯 (b) 和 HDI 三聚体 (c) 的红外图谱

Fig 1 FT-R spectra of the surfactant (a), the water dispersible isocyanurate (b) and the HDI trimer (c)

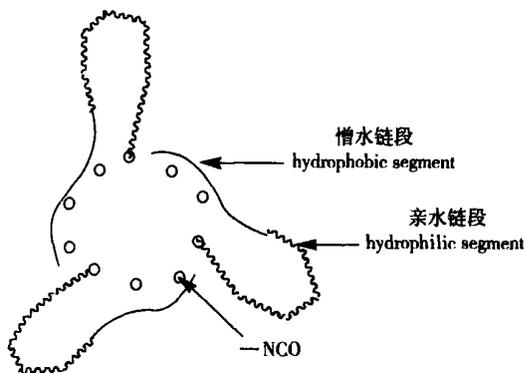


图 2 WPI 在水中的示意图

Fig 2 Schematic diagram of WPI dispersed in water

PEO 的 M_n 过高时, WPI 亲水性过强, 不利于对 $-NCO$ 基团的保护; 过高的 PEO M_n 还会因 PEO 的结晶而使 WPI 成为固体, 无法在水中分散。本研究取 PEO M_n 为 1 000。

2.4 以腰果壳液制得的 WPI 交联 PU 膜性能

表 2 列出了经上述 WPI 改性水性 PU 得到的交联膜的性能。

表 2 交联 PU 膜性能

Table 2 Film properties of crosslinked PU

添加剂 adducts	强度 / MPa tensile strength	断裂伸长率 / % elongation at rupture	吸水率 / % water absorptivity	硬度 hardness	粘附力 / 级 adhesion power / grade	耐丙酮性 / 次 acetone resistance / times
WPI($-NCO: -OH$ 1:3)	6.10	431.2	69.8	0.72	1	> 50
3% $CaCO_3$ (纳米级 nano sized)	9.51	402.6	58.2	0.82	2	> 50
3% $CaCO_2$ (纳米级 nano sized)	8.50	438.9	169.9	0.79	1	< 20

由表 2 可以看出, 用脱羧腰果壳液制得的 WPI 用作水性 PU 交联剂, 耐溶剂性能和伸长率突出, 但强度偏低, 加入少量超细 $CaCO_3$ 或 SiO_2 后强度可大幅度提高, 断裂伸长率变化不大, 但 SiO_2 表面存在 $-OH$ 基团, 故吸水率和耐溶剂性能欠佳。使用超细 $CaCO_3$ 的效果较好。

3 结论

3.1 商品腰果壳液在常压 (260 ± 5) $^{\circ}C$ 下精馏精制后与聚乙二醇加成, 可得主成分为一端带羟基的两亲型(亲水亲油)表面活性剂, 用该表面活性剂封闭六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 三聚体的部分 $-NCO$ 基团可得到水可分散的异氰酸酯, 用作端羟基水性聚氨酯的交联剂。

3.2 聚乙二醇平均相对分子质量 (M_n) 以 1 000 为佳, 所得水可分散异氰酸酯 (WPI) 稳定性最好, 达 30 min。

3.3 将所得 WPI 在搅拌条件下缓慢加入水性聚氨酯中, 得到白色乳液的稳定期为 5 h, 满足施工要求。

3.4 加入少量纳米级的碳酸钙, 成膜后耐溶剂性很好, 断裂伸长率高。

参考文献:

- [1] ROSTHAUSER J W, MARKUSCH P. Aqueous compositions for use in the production of crosslinked polyurethanes [P]. US Patent 4 925 885 1986.
- [2] NACTKAM P K, SCHWINDT J. Aqueous polyurethane stoving laquers and the use thereof for the production of lacquer films and coatings [P]. US Patent 4 608 413 1986.
- [3] VOLKER M. New resin systems for high performance waterborne coatings [J]. Progress in Organic Coatings 1993 (22): 237-277.
- [4] JAMES W R, KLAUS N. Waterborne polyurethanes [J]. J of Coating Fabrics 1986 (16): 39-79.
- [5] LONG F, KOU B. Advance of waterborne polyurethane [J]. China Coating Industry 1996 (3): 31-37.
- [6] GERHARD H, et al. A process for the production of polyisocyanates containing isocyanurate group [P]. BP Patent 1 506 373, 1976.
- [7] GERHARD G, ERWIN W. Prepare polyisocyanates by alkylated isocyanate [P]. US Patent 3 330 828 1966.
- [8] COOGAN R G, VARTAN-BOGHOSIAN R. Aqueous dispersions of a non ionic water dispersible polyurethane having pendent polyoxyethylene chains [P]. US Patent 5 043 381 1991.
- [9] LAASH, JOSEF H R, WAMPRECHT C. Polyether-modified polyisocyanate mixtures having improved dispersibility in water [P]. US Patent 6 426 414 2002.
- [10] 刘磊, 王得宁. 以脱羧腰果壳液制表面活性剂 [J]. 林产化学与工业, 2001 21(1): 29-33.
- [11] 林金火, 胡炳环, 陈文定. 腰果壳液的蒸馏及其馏分的色-质谱连用分析 [J]. 林产化学与工业, 1991 11(1): 33-39.