

DMPA 含量对具有软段结晶性水性聚氨酯性能的影响

邓威, 傅和青, 黄洪

(华南理工大学, 广州 510640)

摘要: 采用预聚体分散法, 以 DMPA 作为亲水性单体, 合成了一系列具有软段结晶性水性聚氨酯乳液(WPU)。通过 FT-IR、粒径测量仪、接触角测量仪、XRD 等对乳液性能和涂膜性能进行了表征。实验结果表明: 乳液的粒径随 DMPA 含量的增加而减小, zeta 电位和黏度随之增大; 涂膜的接触角和断裂伸长率随 DMPA 含量的增加而减小, 拉伸强度随 DMPA 含量的增加而增加; 软段微区的结晶性能随着 DMPA 含量的增加而减小, 当 DMPA 质量分数增加至 5.6% 时, 软段微区表现出非晶态。

关键词: 水性聚氨酯; 结晶性; 力学性能

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)03-0051-04

Effect of DMPA Content on Properties of Soft Segment Crystallinity Waterborne Polyurethane

DENG Wei, FU He-qing, HUANG Hong

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A series of soft segment crystallinity waterborne polyurethane (WPU) were prepared through a pre-polymer process using dimethylol propionic acid (DMPA) as hydrophilic group. The properties of WPU dispersions and films were characterized by FT-IR, particle size analyzer, contact angle measuring instrument, and X-ray diffraction (XRD). The results of experiment showed that with DMPA content increase, the particle size of WPU decreases, zeta potential and dispersion viscosity increases; the contact angle and elongation at break of coating decrease with increase of DMPA content; the tensile strength increases with increase of DMPA content; the crystallinity of soft segment decreases with the increase of DMPA content; the amorphous state presents in the soft regions when the w_{DMPA} was above 5.6%.

Key words: waterborne polyurethane; crystallinity; mechanical properties

水性聚氨酯与溶剂型聚氨酯相比, 在耐水性、干燥速度等方面还存在一定差距, 但溶剂型聚氨酯由于含有高 VOC, 其使用越来越受到限制^[1]。以水为分散介质的水性聚氨酯, 由于其具有一系列优良的物理化学性能, 被广泛应用于涂料、胶粘剂和油墨等^[2-7]领域, 因而越来越受到人们的重视。水性聚氨酯是一种聚氨酯离子聚合物, 聚氨酯离子聚合物一个重要的特征是当分子链上嵌入足够量的离子基团时, 离子聚合物就可以分散在水中, 这是聚氨酯离子聚合物相比于传统溶剂型聚氨酯的最大不同点。众所周知, 对不同种类的亲水性单体, 存在着不同的最少亲水单体使用量使分散体能够稳定存在^[8]。另外这些离子、反离

子之间的相互作用和中和度也会影响水性聚氨酯的性能。笔者采用二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水性单体, 合成出了具有部分软段结晶性的水性聚氨酯, 重点研究了 DMPA 含量对水性聚氨酯粒径、黏度、力学性能和软段结晶性的影响, 该研究还未见有文献报道。

1 实验

1.1 原料

原料: 异氰尔酮二异氰酸酯(IPDI), 东莞市东豪树脂有限公司; 1,6-己二异氰酸酯(HDI), 东莞市东

收稿日期: 2011-08-09

作者简介: 邓威(1986—), 男, 湖北仙桃人, 华南理工大学硕士生, 主攻高分子聚合物。

豪树脂有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA),Perstop 公司;三羟甲基丙烷 (TMP),广州石化总厂;聚氧化丙烯二醇 (PPG2000),相对分子质量 2 000,羟值 56 mgKOH/g,广东嘉宝莉有限公司;聚己二酸-1,4 丁二醇酯(PBA2000),相对分子质量 2 000,东莞市东豪树脂有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),天津市科密欧化学试剂有限公司;三乙胺(TEA),分析纯,乙二胺(EDA),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;月桂酸二丁基锡,分析纯,广州化学试剂厂;丙酮,东莞市东豪树脂有限公司。

1.2 步骤

1.2.1 水性聚氨酯乳液的制备

将 PPG2000 和 PBA2000 在 120 ℃,真空减压脱水 1.5 h 备用。在氮气保护下,在装有搅拌器、温度计、冷凝管的四口烧瓶中,加入 IPDI, HDI, PPG2000 和 PBA2000,逐渐升温至 85 ℃,保温反应。取样用正丁胺滴定法测定反应物中 NCO 基团的含量。当达到理论值后,降温至 75 ℃,加入溶有 DMPA 的 NMA 溶液,在 75 ℃下反应一段时间,然后加入 TMP 继续反应,直到残余的 NCO 含量达到设定值,反应过程中加入适量的丙酮调节体系的粘度,加入 TEA 中和,最后冷却至 45 ℃以下得到 PU 预聚物。在高速剪切下加入去离子水高速分散,然后加入 EDA 继续分散,即得到水性聚氨酯乳液,其配方见表 1。

表 1 水性聚氨酯配方

Tab.1 The recipe of waterborne polyurethane

样品	NCO/OH	DMPA 质量分数	TMP 质量分数
		/ %	/ %
PU1	1.75	5.6	1.5
PU2	1.75	5.1	1.5
PU3	1.75	4.6	1.5
PU4	1.75	4.1	1.5
PU5	1.75	3.6	1.5

1.2.2 水性聚氨酯胶膜的制备

将定量的 WPU 乳液倒入玻璃皿中(干膜厚度约为 1 mm),于室温下干燥 7 d 后,在 50 ℃恒温干燥箱内干燥 24 h,冷却后将膜取下放入干燥箱中备用。

1.3 分析与测试

1.3.1 聚合物的红外表征

采用傅里叶红外光谱仪(Perkin-Elmer spectrum-2000)表征,乳液在铁片上成膜干燥后进行测量,波数测定范围为 450~4 000 cm⁻¹。

1.3.2 乳液粒径和 zeta 电位测定

用 Malvern 粒度分析仪测定水性聚氨酯分散体的平均粒径,测定范围 0.6~600 nm;同时用该仪器测定分散体的 zeta 电位。

1.3.3 乳液黏度测定

按照 GB/T 2794—1995 测定乳液的黏度。黏度计为 Brookfield RVDL-II + 型旋转黏度计。

1.3.4 接触角测定

将 WPU 乳液均匀涂在载玻片上,待干燥后,使用 JC2000C1 静滴接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)于室温下测量其对应的接触角。

1.3.5 涂膜拉伸强度和断裂伸长率测定

拉伸性能测试采用 Instron 3367 型试验机,英国 Instron 公司。样品有效长度 30 mm;厚度约 1 mm;宽度约 10 mm。测试条件:25 ℃,拉伸速率 100 mm/min。

1.3.6 XRD 分析

采用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,在实验条件为:铜靶,40 kV,40 mA,步长 0.02 度,扫描速度 17.7 秒/步下,测试 WPU 胶膜的 X 射线衍射谱。

2 结果与讨论

2.1 WPU 的红外表征

WPU 的红外谱图见图 1,可以清楚地看到,NCO 在 2 270 cm⁻¹ 处的特征吸收峰和—OH 在 3 480 cm⁻¹ 处的特征吸收峰均消失,而在 3 347 cm⁻¹ 左右处和 1 730 cm⁻¹ 左右处分别出现了一NH 和 C=O 的伸缩振动特征吸收峰,表明 NCO 与—OH 反应生成了氨基甲酸酯。

2.2 不同 DMPA 含量对 WPU 乳液性能的影响

在保持 NCO/OH 比值、TMP 含量、聚酯聚醚质量比、扩链剂含量一定时,通过改变 DMPA 质量和聚酯与聚醚的含量来改变 DMPA 质量分数。DMPA 含量(质量分数)对水性聚氨酯乳液性能的影响见图 2。从图 2a 可以看出,随着 DMPA 含量的增加,胶粒

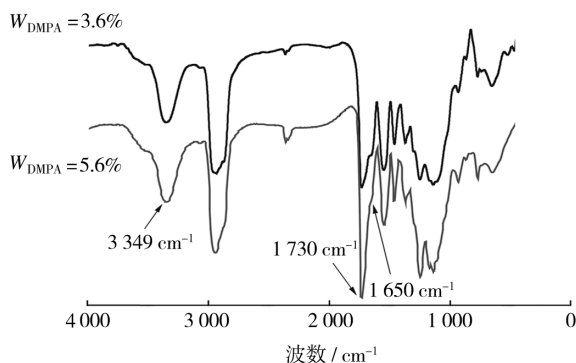


图1 不同 DMPA 含量(质量分数)的 WPU 红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the waterborne polyurethane with different content of DMPA

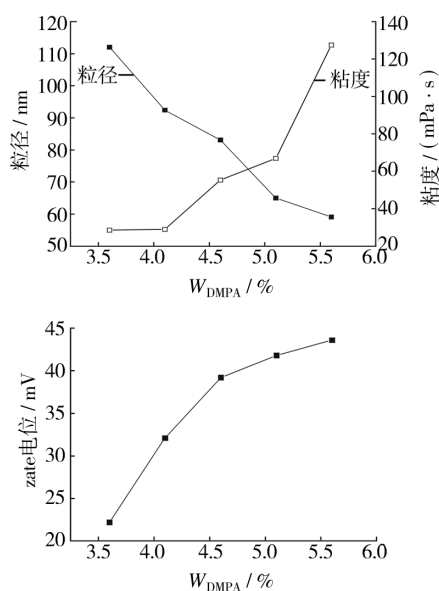


图2 DMPA 含量(质量分数)对 WPU 分散体性能的影响

Fig. 2 Effect of DMPA content on properties of WPU dispersion

的平均粒径由 112 nm 减小至 59.1 nm,黏度由 28.6 mPa·s 增加至 127.5 mPa·s;从图 2b 中看到,zeta 电位随之逐渐增加,由 22.2 mV 增加至 43.6 mV。这主要是因为随着 DMPA 含量的增加,乳胶粒径减小,则粒子数越多,粒子间的平均距离越小,因此任何 2 个粒子进入相互吸引区的机会迅速增加,位移困难,黏度增加^[9]。另外,粒子粒径减小导致粒子的双电层厚度增加,从而使得 zeta 电位增加。

2.3 DMPA 含量对胶膜拉伸性能的影响

DMPA 质量分数对水性聚氨酯胶膜拉伸性能的影响见图 3。从图 3 中可以看出,随着 DMPA 含量的

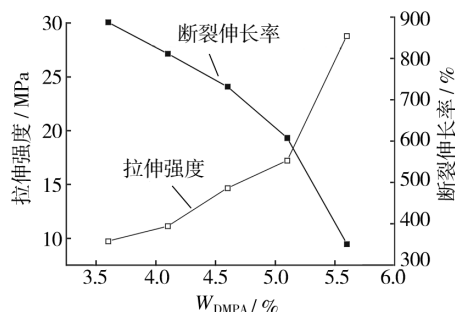


图3 DMPA 含量(质量分数)对 WPU 胶膜力学性能的影响

Fig. 3 Effects of DMPA content on mechanical properties of WPU film

增加,胶膜的拉伸强度逐渐增加,而断裂伸长率逐渐减小。这表明 WPU 胶膜的拉伸性能与 DMPA 含量有关。这是由于一方面,随着 DMPA 含量的增加,分子链中硬段含量增加,使得胶膜硬度增加,从而导致拉伸强度增加;另一方面,DMPA 含量的增加使得分子链之间的库仑力和氢键之间的相互作用力增加^[10]。

2.4 DMPA 含量对胶膜耐水性的影响

DMPA 含量对胶膜耐水性的影响见图 4,随着

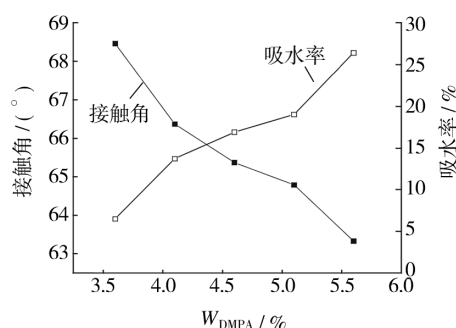


图4 DMPA 含量(质量分数)对 WPU 胶膜表面性能的影响

Fig. 4 Effects of DMPA content

on surface properties of WPU film

DMPA 含量的增加,WPU 胶膜的水接触角由 68.5° 逐渐减小到 63.3°,而吸水率随之由 6.5% 增加至 26.4%。由此可知,随着 DMPA 含量的增加,胶膜的亲水性增强。胶膜的水接触角与其所含极性基团的大小、数目及体积有关,还与粒子表面的离子基团浓度有关。所以,随着 DMPA 含量的增加,WPU 乳液粒子表面—COO—含量也随之增加,使得胶膜表面的离子基团浓度提高,因此水滴更容易在胶膜表面铺展,从而使得胶膜的水接触角减小。DMPA 含量增

加,使胶膜亲水性增强,因此胶膜的吸水率随之增加。

2.5 XRD 分析

聚氨酯是一种嵌段聚合物,由硬段和软段组成。当硬段和软段分别各自聚集在一起时能形成各自的结晶微区,聚氨酯材料的结晶微区表现为材料 X 射线衍射曲线上的结晶衍射峰。不同 DMPA 含量的水性聚氨酯胶膜 XRD 曲线见图 5。由图 5 可知,所有的

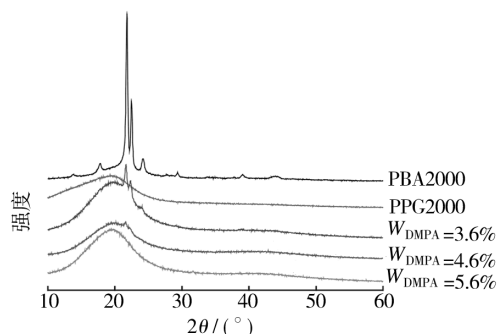


图 5 不同 DMPA 含量(质量分数)的 WPU 胶膜的 XRD 谱图

Fig. 5 The XRD images of WPU films with different DMPA content

曲线在 20° 附近都有一个很宽的衍射峰,这与图中 PPG2000 的衍射峰相对应。由此可以推断图 5 中曲线 20° 附近出现的衍射峰对应为聚氨酯中 PPG2000 组成的软段所构成的非晶态结构。从图 5 中还可以看出,曲线在 22° 附近出现 2 个较小的结晶衍射峰(除曲线 $W_{\text{DMPA}} = 5.6\%$ 外)。这 2 个结晶峰与图中 PBA2000 所对应的结晶峰相吻合,由此可知,由 PBA2000 组成的软段形成了软段结晶微区。并且随着 DMPA 含量的增加,这 2 个结晶衍射峰强度逐渐减弱,直至 DMPA 质量分数为 5.6% 时,结晶衍射峰完全消失。这是由于随着 DMPA 含量增加,硬段含量增加,导致分子链之间的氢键作用增强,从而使得软硬段之间的相容程度增加而相分离程度减少,阻碍了软段间的相互聚集,使得软段相有序程度下降,因此软段结晶微区减少。从图 5 中看不到硬段微区在 50° 左右^[11]的结晶衍射峰,这主要是因为 TMP 分子链为非线型结构,加入 TMP 后硬段微区的规整度被严重削弱,因此硬段微区表现为非晶态。

3 结论

采用预聚体分散法以 DMPA 作为亲水性单体,合成了一系列具有软段结晶性水性聚氨酯乳液,对乳

液和涂膜性能的研究表明:乳液的粒径随着 DMPA 含量的增加而减小,黏度和 zeta 电位随之增加;胶膜拉伸性能和耐水性分析表明,随着 DMPA 含量的增加,胶膜的拉伸强度增加而耐水性变差;XRD 分析表明,当 DMPA 质量分数小于 5.1% 时,软段微区表现出部分结晶态,而当 DMPA 含量继续增加,会导致软段微区结晶破坏而表现为非晶态。

参考文献:

- [1] 邓威,黄洪,傅和青. 改性水性聚氨酯胶黏剂研究进展[J]. 化工进展,2011,30(6):1341-1346.
DENG Wei, HUANG Hong, FU He-qing. Progress of Modification of Waterborne Polyurethane Adhesive[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(6):1341-1346.
- [2] PATHAK S S, SHARMA A, KHANNA A S. Value Addition to Waterborne Polyurethane Resin by Silicone Modification for Developing High Performance Coating on Aluminum Alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65:206-216.
- [3] PION F, KISHORE K J, SHAIK A, et al. Preparation and Characterization of Waterborne Hyperbranched Polyurethane-urea and Their Hybrid Coatings[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49:4517-4527.
- [4] 郭文杰,傅和青,司徒粤,等. 环氧大豆油改性水性聚氨酯胶黏剂[J]. 包装工程,2008,29(8):1-4.
GUO Wen-Jie, FU He-qing, SITU Yue, et al. Water Polyurethane Adhesive Modified by Epoxy Soybean Oil[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(8):1-4.
- [5] 郭文杰,傅和青,李付亚,等. 多重改性水性聚氨酯的力学性能和粘接性能研究[J]. 高校化学工程学报,2009,23(2):246-251.
GUO Wen-Jie, FU He-qing, LI Fu-ya, et al. Study on the Mechanical and Adhesive Properties of Waterborne Polyurethane with Multiple[J]. J of Chemical Engineering of Chinese University, 2009, 23(2):246-251.
- [6] 张国锋,王君涵,魏安娜. 新型水性导电油墨的制备与性能研究[J]. 包装工程,2010,31(21):92-95.
ZHANG Guo-feng, WANG Jun-han, WEI An-na. Preparation and Development of Environmental-friendly Ink Based on Analysis of Life-cycle Environmental Research[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(21):92-95.
- [7] 方长青,张茂荣,任鹏刚,等. 聚氨酯基水性油墨的研究[J]. 包装工程,2009,30(4):45-47.

(下转第 112 页)

布、涂布量、涂料种类(主要是树脂涂层和涂料涂层)以及是否进行超级软压光对纸张的印刷适性有非常大的影响。纸张的白度主要影响白点周围的浅色,光泽度对黑色和高饱和色的影响最大,纸张对油墨的吸收性和纸张的粗糙度对色彩复制的色差影响较大。采用不同类型、不同物理性能的纸张将导致油墨和纸张间的相互作用,以及纸张的光学性能有很大的区别,因此,在喷墨印刷中,要产生高质量且复制较为精确的颜色样品,不但对印刷设备和工艺有较高的要求,同时与印刷材料及其各项性能参数有着密切的关系。

由于条件的限制,除了 Epson Stylus PRO 7880C 喷墨打印机及其打印耗材外几乎没有其他设备可供选择和比较,这是实验的局限性,还有在色彩管理过程中一些经验性参数的设置只使用了默认固定设置,没有使色彩管理的最大功能发挥出来,这也可以作为今后研究的方向。

参考文献:

- [1] 戚永红,周世生. 均匀色彩空间及色差公式的发展简述[J]. 印刷世界,2003(9):16—18.
QI Yong-hong, ZHOU Shi-sheng. Development Brief of Uniform Color Space and Chromatic Aberration[J]. Print World, 2003(9):16—18.
- [2] 王德静. 我国数字印刷的现状与发展分析[J]. 经济研究导刊,2010(17):261—262.
WANG De-jing. Current Situation and Development Analysis of China's Digital Printing[J]. Economic Research Guide, 2010(17):261—262.
- [3] 刘浩学. CIE 均匀颜色空间与色差公式的应用[J]. 北京印刷学院学报,2003,11(3):3—8.
LIU Hao-xue. The Application of CIE Uniform Color Space and Its Color Difference Formula[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2003,11(3):3—8.
- [4] 郑元林,杨淑蕙. CIE1976LAB 色差公式均匀性的研究[J]. 包装工程,2005,26(2):48—49.
ZHENG Yuan-lin, YANG Shu-hui. Research on Uniformity of CIE 1976 LAB Color Difference Formula[J]. Packaging Engineering, 2005,26(2):48—49.
- [5] 刘武辉,胡更生,王琪. 印刷色彩学[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
LIU Wu-hui, HU Geng-sheng, WANG Qi. Printing Color Science[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009.
- [6] 黄敏. 基于彩色印刷样品的颜色复制研究[D]. 北京:北京理工大学,2008.
HUANG Min. Color Reproduction Research Based on Color Printing Samples[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology, 2008.
- [7] CIE Technical Report: Improvement to Industrial Colour-Difference Evaluation[R]. CIE Publ. No. 142, 2001.
- [8] 胡威捷. 现代颜色技术原理及应用[M]. 北京:北京理工大学出版社,2007.
HU Wei-jie. Theory and Application of Modern Color Technology [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2007.
- [9] FANG Chang-qing, ZHANG Mao-rong, REN Peng-gang, et al. Study on the Water-based Ink Prepared from Polyurethane[J]. Packaging Engineering, 2009,30(4):45—47.
- [10] DIETERICH D. Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties[J]. Progress in Organic Coatings, 1981,9:281—340.
- [11] 李晓萱,何国平,伍胜利. 水性聚氨酯的硬段结晶与粘接性能[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(3):71—74.
LI Xiao-xuan, HE Guo-ping, WU Sheng-li. Hard-segment Crystallinity of Aqueous Polyurethanes and Their Use as Adhesives[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009,25(3):71—74.
- [8] RAHMAN M M, KIM Han-Do. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups (I)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102:5684—5691.
- [9] 卫晓利,张发兴,肖忠良. 高固含量低黏度聚氨酯微乳液的制备及性能研究[J]. 高分子学报,2009(1):28—34.
WEI Xiao-li, ZHANG Fa-xing, XIAO Zhong-liang. Preparation and Properties of High-solid Content and Low-viscosity Polyurethane Microemulsions[J]. ACTA Polymerica Sinica, 2009(1):28—34.

(上接第 54 页)