

扩链剂对水性聚氨酯性能的影响

宋春梅^{1*} 庄小璐¹ 薛海丽¹ 谢美然¹ 张以群¹ 豆斌林²

(1 华东师范大学化学系, 上海, 200062;

2 上海电力学院环境工程系, 上海, 200090)

关键词: 水性聚氨酯 扩链剂 结构性能

水性聚氨酯是近年来得到广泛关注的环境友好的绿色纳米材料, 由于聚氨酯材料的耐化学品性、弹性、耐候性好, 可用于涂料、胶粘剂等领域。聚氨酯(PU)是嵌段聚合物, 所以扩链剂对 PU 的结构性能影响很大。扩链剂对聚氨酯弹性体、聚氨酯泡沫塑料的性能影响均有所报道^[1], 但扩链剂对水性 PU 的合成与性能影响研究很少^[2]。本文研究用聚酯二元醇、IPDI、DMPA 合成 NCO 为端基的 PU 预聚物, 再分别加入不同的扩链剂 1, 4 - 丁二醇(BDO)、2 - 甲基 - 1, 3 丙二醇 (Mpdol Gloycol, MPD) 以及乙二胺所合成的水性聚氨酯 PU(B)、PU(M)和 PUU(N)的性能。

扩链剂对水性聚氨酯分散液 PU 的影响

水性分散液性能测试: 动态光散射, 用 MALVERN AUTOSIZE 型粒度测量仪测量粒子大小及其分布; NDJ—79 型旋转式粘度计, 在恒定的转速下测定 25 时体系的表观粘度; PH 值测定, 用 PHS-3 型旋转粘度计测试。

水性 PU 的性能列于表 1。从表中可以看出, 当 DMPA%相同时, 用 BDO 和 MPD 扩链得到的水性 PU, 粘度小, 可以得到固含量比较高的水分散液, 颗粒粒径也很小, 为纳米级。用乙二胺扩链得到的水性 PU, 粘度大, 固含量比较低, 水分散液发蓝光, 颗粒比前两者更细。这几种水分散液放置稳定性均很好, 已经放置 2 年, 表观没有任何变化。

Table 1 The properties of dispersions.

Sample	Average particle diameter (nm)	NCO/(OH+(NH ₂))	pH value	Viscosity (cp)	Solid content	Solid appearance
PU(B)1a	77	1/1.3	7.41	35	30	Clear
PU(M)2a	60	1/1.3	7.51	30	30	Clear
PUU(N)3a	58	1/0.9	9.24	100	23	blue

Remarks: DMPA = 5% (wt.)

膜耐溶剂性、耐水性、硬度、附着力、抗冲击性的研究

膜性能测试: 示差扫描量热 (DSC) 分析, 用 2910 Modulated DSC 型分析仪测定, 升温速率为 20K/min, 扫描温度范围 - 100 ~ 300 ; 用天津材料试验机厂漆膜摆杆硬度实验仪按 GB/T1730—93 测试涂膜硬度; 用天津材料试验机厂漆膜

* 通讯联系人

附着力实验仪按 GB/T1720—79 测试涂膜附着力；涂膜耐溶剂性的测定，用蘸有丁酮的棉花球擦拭膜，直至膜变粘，记录擦拭次数，以表征其耐丁酮的性能；涂膜耐水性的测试，将 25×25mm 的膜在 25℃ 水中的浸渍 48 小时以后，用滤纸擦拭去表面的水珠，按 $\text{吸水率} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$ 计算吸水率，式中 W_1 、 W_2 分别为浸入水前后的试样的质量。

单组分及交联膜的性能见表 2。值得注意的是，以 MPD 为扩链剂 PU(M)2-a 的成膜硬度较 1,4-丁二醇 PU(B)1a 高，其原因是 MPD 分子中有一个甲基为侧基，导致主链不易旋转，分子链的刚性增加。用 MPD 扩链的 PU(M) 的玻璃化温度（为 -34.3℃）高于用 BDO 扩链的 PU(B) 的玻璃化温度（为 -37.1℃）。

用乙二胺扩链的 PUU(N) 强度最高，这是由于用乙二胺扩链，分子间形成脲氢键。用醇类扩链剂，分子间氨基氢键以及酯基形成分子间氢键。前者的氢键强度大于后者，对成膜后力学性能贡献更大，耐溶剂性和耐吸水性也更好。

表 2 表明用水可分散多异氰酸酯作交联剂得到的交联膜的各项性能亦以乙二胺扩链为最佳，其次为 MPD 扩链者。DSC 结果表明，交联膜的玻璃化温度提高，其中 PU 组分的近程有序加强，焓值增加，远程有序减少。

Table 2 The properties of films.

Samples	[Crosslinker NCO] / [Dispersion OH (or NH ₂)]	Hardness (S/S)	Adhesive grade	Solvent resistance (times)	Water Absorbance (wt.%)
PU(B)1a	0	0.11	1	2	210
PU(B)1b	1.5/1	0.35	1	60	20
PU(B)1c	2.0/1	0.66	1	140	10
PU(M)2a	0	0.12	1	2	180
PU(M)2b	1.5/1	0.52	1	70	15
PU(M)2c	2.0/1	0.78	2	200	7
PUU(N)3a	0	0.14	1	5	141
PUU(N)3b	1.5/1	0.69	1	79	11
PUU(N)3c	2.0/1	0.71	1	200	4
PUU(N)3d	3.0/1	0.89	1	400	3

Remarks : The impact strength of the films were 50cm. -a: the films without crosslinker ; -b , -c , -d: the crosslinked films. [Crosslinker NCO] / [Dispersion OH (or NH₂)]: the mole ratio of the NCO groups content of crosslinker and the OH (or NH₂) group in the dispersions.

(1) 在 BDO、MPB、乙二胺三种扩链剂中，用乙二胺扩链所得的水性聚氨酯分散液的平均粒径最小，粘度最高，单组分膜和交联膜的硬度、耐溶剂性、粘附力、抗冲击性能均好。(2) 用 MPD 扩链合成 PU(M) 的性能远胜过 BDO 扩链。

Reference

[1] Der-Jang Liaw, Journal of Applied Polymer Science, 1997, November, 66(7): 1251

[2] Chunmei Song, Qiaolong Yuan, Dening Wang, Colloid Polym Sci, 2004, 282: 642

The Effect of the Chain Extenders on the Properties of the Waterborne Polyurethane

Song Chunmei*, Zhuang Xiaolu, Xue Haili, Xie Meiran, Zhang Yiqun

(The Chemistry department, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract: The dispersions of polyurethane (PU(X)) using butyldiol(PU(B)1), methyl propyldiol(PU(M)2) or ethylenediamine(PUU(N)3) as chain extender, were prepared. The particle size and its distribution of different dispersions were studied by DLS (Dynamic Light Scattering). The particle diameter of the dispersion (PUU(N)3) is the smallest. The properties, such as the hardness, impact resistance, adhesion, solvent resistance, water resistance and long distance ordering, of the films were studied. When 2-methyl-1,3-propyl diol was extender of polyurethane, the properties of the films were not as good as those made from ethyldiamine (EDA) extender, but the cost was decreased sharply. The properties, such as hardness, solvent resistance and water resistance, of the crosslinked films were better than those without crosslinker. The films still had excellent toughness, adhesion and impact resistance. The properties of the films were improved with the increased percentage of crosslinker. The results of differential scanning calorimetry (DSC) showed that the glass transition temperature of the crosslinked films increased, the degree of ordering of polyurethaneurea decreased.

Keyword: Waterborne Polyurethane, Chain Extender, Properties