

木质素基环氧树脂改性水性聚氨酯的制备及其性能研究

来水利,葛茹月*,王 花,刘 筱,李晨辉

(陕西科技大学,教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,陕西 西安 710021)

摘要:将木质素磺酸钠(SLS)在氢溴酸作用下酚化改性使甲氧基转化为酚羟基,提高其反应活性并保留磺酸盐基团,并于碱性条件下加入环氧氯丙烷制得木质素基环氧树脂(LBER);将其作为交联改性剂添加至水性聚氨酯预聚体中,并成功制备出木质素基环氧树脂-水性聚氨酯乳液(LBER-WPU)。研究了 LBER 用量对分散液及胶膜性能的影响。结果表明,当 LBER 质量分数为 3%~4%时,分散液外观良好、粒径较小,具备 6 个月及以上储存期;胶膜拉伸强度最高可达 22MPa,较未改性水性聚氨酯(WPU-0)提高了约 2 倍,胶膜耐水性增强,热稳定性有明显改善。

关键词:水性聚氨酯;木质素磺酸钠;环氧改性;交联

中图分类号:O636.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0162-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.034

Preparation and properties of lignin-based epoxy resin modified waterborne polyurethane

LAI Shui-li, GE Ru-yue*, WANG Hua, LIU Xiao, LI Chen-hui

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Sodium lignosulfonate (SLS) is phenolated under the action of hydrobromic acid to convert its methoxyl into phenolic hydroxyl, which can improve its reactivity and retain its sulfonate group. Furthermore, lignin-based epoxy resin (LBER) is prepared by adding epichlorohydrin into the phenolated SLS under basic condition. LBER, as a crosslinking modifier, is added into the aqueous polyurethane pre-polymer to obtain lignin epoxy resin-waterborne polyurethane emulsion (LBER-WPU) successfully. The effects of LBER dosage on the properties of the dispersion solution and the film are further investigated. The results show that under a LBER dosage of about 0.3%–0.4%, the dispersion solution has better appearance and small particle size, and can be stored for 6 months or above, the tensile strength of the film can reach up to 22 MPa, about 2 times that of unmodified waterborne polyurethane (WPU-0). Both the water resistance and thermal stability of the film are enhanced.

Key words: waterborne polyurethane; sodium lignosulfonate; epoxy modification; cross-linking

近年来,随着环保法规对有机挥发物(VOC)的严格控制以及人们对高品质生活的追求,水性聚氨酯(WPU)以其绿色、环保、高效等优势被广泛应用于涂料、纺织印染、粘合剂、功能复合材料、建筑以及生物安全等领域^[1-4]。但单一的 WPU 存在分子质量小和耐水性、耐热性差等缺点,导致其应用受阻^[5-7]。研究发现,可通过交联改性来改善这些缺点^[8]。近年来,采用淀粉、木质素、植物油等天然可再生材料改性 WPU 日益受到关注^[9-11]。木质素是数量上仅次于纤维素,自然界唯一能提供可再生芳香基化合物的第 2 大天然高分子材料^[12-13]。其分

子结构中含有醇羟基、酚羟基、羰基、甲氧基、羧基等官能团,理论上可作为合成环氧树脂、聚氨酯、酚醛树脂等的原料^[14-16]。但由于其结构复杂、反应活性差、利用率低等,大多数木质素被廉价处理或直接排放入江河,不仅浪费资源而且污染环境^[17-19]。

笔者在酸性条件下对木质素磺酸钠酚化改性,使甲氧基转化为酚羟基,提高其反应活性并保留磺酸盐基团,并于碱性条件下加入环氧氯丙烷,制得木质素基环氧树脂(LBER),再利用其分子结构富含—OH的特性,将其接枝至聚氨酯大分子结构,制备出木质素基环氧树脂-水性聚氨酯乳液(LBER-

收稿日期:2019-04-09;修回日期:2019-12-22

基金项目:陕西省科技攻关项目(2015SF266);西安市科技计划项目(2017138SF/WM032)

作者简介:来水利(1965-),男,硕士,教授,研究方向为高分子材料,laisl@sust.edu.cn;葛茹月(1993-),女,硕士研究生,研究方向为高分子材料,通讯联系人,2864063397@qq.com。

WPU),以期使二者充分发挥协同作用,制备出综合性能优异的 LBER-WPU 乳液,拓宽其应用范围。

1 实验方案

1.1 实验原料及试剂

聚酯二元醇(PCL, $M_w = 1\ 000$),工业级,济宁百川化工有限公司生产;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,西陇精细化工有限公司生产;六亚甲基二异氰酸酯(HDI),分析纯,江苏富力化工有限公司生产;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;三乙胺(TEA)、无水乙二胺(EDA)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 木质素基环氧树脂(lignin based epoxy resin, LBER)的制备

在装有搅拌、氮气和回流冷凝装置的三口瓶中,加入质量分数为15%的木质素磺酸钠水溶液和氢溴酸使其充分混合,升温至70℃后加入0.05 g的十六烷基三甲基溴化铵,继续升温至95℃反应4 h,除去未反应的氢溴酸和溶剂,将其置于60℃的真空干燥箱中烘干至质量不变,便可得到黑色酚化改性木质素磺酸钠(phenolic lignosulfonate, PLS)^[20-21]。

将上述质量分数为50%酚化改性木质素磺酸钠溶解于一定水中,加入装有搅拌、氮气和回流冷凝装置的三口瓶中,加热至60℃后滴加质量分数为25%的NaOH水溶液和0.05 g十六烷基三甲基溴化铵,反应3 h后去除溶剂和未反应的环氧丙烷;在氮气保护下加入甲苯使其充分溶解后再滴加质量分数为25%的NaOH溶液,在75℃反应3 h后去除溶剂便可得到棕红色木质素基环氧树脂(LBER)。

1.3 木质素基环氧树脂-水性聚氨酯(LBER-WPU)的制备

预处理:将PCL-1000聚酯二元醇置于微波并于120℃脱水处理30 min,含水率达0.15%/L;DMPA于80℃下减压干燥2 h;HDI、TEA、EDA、NMP分别用5A分子筛干燥处理。

将计量好的PCL、HDI加入到装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,滴加2~3滴DBTDL,加热至80~85℃后反应1.5 h;然后加入亲水扩链剂DMPA反应1 h,经二正丁胺法测定异氰酸根含量达到理论剩余摩尔数后^[22],加入LBER继续反应2 h,降温至40~45℃之后加入TEA反应0.5 h;最后加入滴有0.1 g EDA的去离子水高速剪

切乳化分散0.5 h,便可得到木质素基环氧树脂-水性聚氨酯乳液(LBER-WPU)。

改变LBER质量分数,设计乳液配方。LBER质量分数分别为0%、1%、2%、3%、4%、5%对应标号为WPU-0、LBER-WPU-1、LBER-WPU-2、LBER-WPU-3、LBER-WPU-4、LBER-WPU-5,具体配方如表1所示。

表1 不同LBER乳液配方表

编号	原料				
	$m(\text{PCL})/$ g	$m(\text{HDI})/$ g	$m(\text{DMPA})/$ g	$m(\text{LBER})/$ %	$m(\text{TEA})/$ g
WPU-0	13.52	4.88	0.97	0	0.78
LBER-WPU-1	13.52	4.88	0.97	1	0.78
LBER-WPU-2	13.52	4.88	0.97	2	0.78
LBER-WPU-3	13.52	4.88	0.97	3	0.78
LBER-WPU-4	13.52	4.88	0.97	4	0.78
LBER-WPU-5	13.52	4.88	0.97	5	0.78

注: $w(\text{LBER}) = m(\text{LBER})/m(\text{总})$,其中 $m(\text{总}) = m(\text{PCL}) + m(\text{HDI}) + m(\text{DMPA}) + m(\text{LBER})$ 。

1.4 胶膜的制备

将等质量的乳液倒入相同规格的聚四氟乙烯模具上,常温干燥24 h成膜后置于60℃的烘箱中烘至恒重,干燥保存。

1.5 结构表征及性能测试

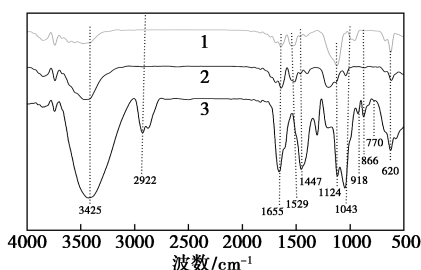
利用德国Bruker公司生产的VECTOR-22型傅里叶变换红外光谱仪表征PLS、LBER和LBER-WPU胶膜结构;利用英国Malvern公司生产的Mastersizer 2000型激光粒度分析仪测定乳液的粒径及粒径分布,测量温度为25℃,每个样品测量3次取平均值;通过离心加速沉降试验模拟乳液储存稳定性,以转速3 000 r/min离心15 min,若无沉降,可认为具有6个月的储存稳定期;耐水性测试(吸水率测试):剪取20 mm×20 mm的薄膜,真空中干燥12 h,称重记为 W_1 ,将其浸泡于去离子水中48 h后取出,用干燥滤纸吸干表面的水分,称重记为 W_2 ,则吸水率 $W_m = (W_2 - W_1)/W_1$;利用台湾高铁科技股份有限公司生产的TS2000-S型多功能材料试验机测试胶膜的机械性能,裁剪胶膜为10 mm×50 mm哑铃状胶膜样条,拉伸速率为20 mm/min,每个样品测量3次取平均值;利用美国TA公司生产的Q500型热重分析仪测定胶膜热稳定性,氮气氛围,升温速率为10℃/min,升温范围为20~600℃。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

2.1.1 改性木质素红外光谱分析

改性前后木质素磺酸钠和木质素基环氧树脂的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,木质素磺酸钠在 $3\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 处显示较强的—OH 伸缩振动峰, $1\ 655$ 、 $1\ 529$ 、 $1\ 447\ \text{cm}^{-1}$ 对应苯环骨架振动带, $1\ 124\ \text{cm}^{-1}$ 对应甲氧基中醚键的伸缩振动峰, $1\ 043\ \text{cm}^{-1}$ 对应磺酸基的伸缩振动峰。木质素磺酸钠经酚化改性之后,在 $1\ 124\ \text{cm}^{-1}$ 处甲氧基中醚键的伸缩振动峰明显减弱, $3\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 处—OH 伸缩振动峰增强,这是因为酚化改性主要是甲氧基脱落转变为酚羟基。在碱性条件下,向酚化改性的环氧树脂中加入环氧氯丙烷,从而制备出木质素环氧树脂,在 918 、 $770\ \text{cm}^{-1}$ 处出现环氧基和环酯基的伸缩振动峰,这是因为酚羟基和环氧氯丙烷发生环氧化反应后形成了环氧基,环氧基再与邻对位上的酚羟基以及侧链上的 α -羟基继续发生缩合反应,继而引入更多的亚甲基,在 $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰明显增强,进一步说明成功合成了木质素基环氧树脂。



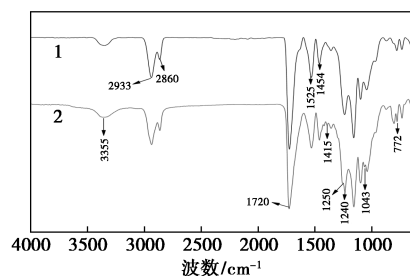
1—木质素磺酸钠;2—酚化木质素磺酸钠;3—木质素基环氧树脂

图 1 改性木质素红外光谱图

2.1.2 LBER 改性水性聚氨酯红外光谱分析

LBER 改性水性聚氨酯红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在 $2\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 左右未出现特征吸收峰,说明体系中—NCO 已完全反应。 $3\ 355\ \text{cm}^{-1}$ 左右显现出—OH 和—NH—的吸收峰, $2\ 933\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 860\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应—CH₃、—CH₂ 的伸缩振动峰, $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 对应 C=O 的吸收峰, $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 对应 C—O 的伸缩振动峰,说明体系中有氨基甲酸酯键的生成, $1\ 460$ 、 $1\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 附近分别为—CH₃ 和—CH₂ 的弯曲振动峰。在改性水性聚氨酯红外谱图中, $1\ 600$ 、 $400\ \text{cm}^{-1}$ 处出现苯环的特征吸收峰, $1\ 043\ \text{cm}^{-1}$ 为磺酸基团的振动吸收峰, $1\ 250$ 、

$770\ \text{cm}^{-1}$ 对应环氧基的特征吸收峰,由此说明改性后的木质素基环氧树脂已成功接枝到水性聚氨酯大分子结构上。



1—WPU-0;2—WPU-3

图 2 LBER 改性水性聚氨酯红外光谱图

2.2 乳液稳定性及粒径分析

LBER-WPU 乳液稳定性及外观如表 2 所示, LBER-WPU 乳液粒径分布图如图 3 所示。由表 2 和图 3 可以看出,随着体系中 LBER 质量分数的提高,乳液粒径不断增大,但是 PDI 指数整体较小,乳液外观由浅红透明泛蓝光变为红棕色透明泛蓝光,最后变为红棕色半透明泛蓝光,乳液流动性和稳定性也随之减弱。这是因为 LBER 为红棕色稍黏稠产物,随着 LBER 的加入,乳液外观会逐渐变为红棕色,另外, LBER 分子结构富含—OH,当质量分数较

表 2 LBER-WPU 乳液稳定性及外观

编号	外观	流动性	稳定性	固含量/%
WPU-0	透明泛蓝光	良好	>6	35
LBER-WPU-1	浅红透明泛蓝光	良好	>6	35
LBER-WPU-2	浅红透明泛蓝光	良好	>6	35
LBER-WPU-3	红棕色透明泛蓝光	良好	>6	35
LBER-WPU-4	红棕色半透明泛蓝光	稍粘稠	>6	35
LBER-WPU-5	红棕色半透明泛蓝光	粘稠	<6	30

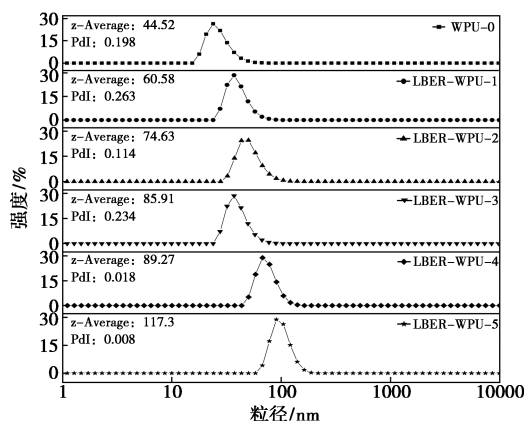


图 3 LBER-WPU 乳液粒径分布图

小时,分子链上离子含量的增多会使得亲水性增加,有助于预聚体在水中的分散,使粒径减小;但是当 LBER 质量分数过高时,体系中交联程度过大会使得分子间缠绕增强,黏度增大,乳化时相转移变得困难,从而使粒径相应增大,此外,体系中亲水基团—OH 含量的增多而产生的颗粒水膨胀性也会导致粒径增大。

2.3 胶膜耐水性分析

LBER 质量分数对 LBER-WPU 吸水率的影响如表 3 所示。

表 3 LBER 质量分数对 LBER-WPU 吸水率的影响

$w(\text{LBER})/\%$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
吸水率/%	12.7	11.2	8.6	7.5	7.2	8.3

由表 3 可以看出,胶膜的吸水率随 LBER 质量分数的增多呈现先减小后增大的趋势,当 LBER 质量分数较小时,聚合物分子质量增大,分子链间通过化学键相互缠绕形成近似网状的交联结构,从而提高了胶膜的致密性,孔隙率减少,抗形变能力提高,抵御水分子侵蚀的能力提高。并且 LBER 本身为大分子网状结构,引入量的增多也有助于提升胶膜的耐水性;但是当 LBER 质量分数进一步增大时,交联程度过大会使阻碍硬段之间的彼此靠近,削弱分子间的静电力使氢键难以形成,分子间孔隙增大,使得水分子自由进出聚合物内部的能力增强,耐水性减弱,另外, LBER 质量分数的增多也会导致聚合物分子链结构上亲水基团—OH 含量增多,胶膜亲水性增强,耐水性下降。

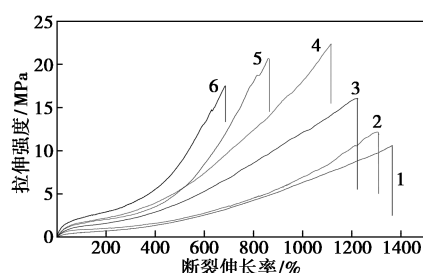
2.4 力学性能分析

LBER-WPU 膜的力学性能如表 4 所示, LBER-WPU 胶膜应力-应变图如图 4 所示。

表 4 LBER-WPU 膜的力学性能

编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
WPU-0	10.7	1375.1
LBER-WPU-1	12.2	1302.4
LBER-WPU-2	16.4	1219.8
LBER-WPU-3	22.3	1158.9
LBER-WPU-4	20.8	862.5
LBER-WPU-5	17.5	685.7

由表 4 和图 4 中可以看出,随着改性木质素 LBER 质量分数的提高,胶膜的拉伸强度先增大后



1—WPU-0; 2—LBER-WPU-1; 3—LBER-WPU-2;

4—LBER-WPU-3; 5—LBER-WPU-4; 6—LBER-WPU-5

图 4 LBER-WPU 胶膜应力-应变图

减小,断裂伸长率不断下降,其中拉伸强度最高可达 22.3 MPa,相比于 WPU-0 提高了约 2 倍。这是因为改性木质素 LBER 中富含—OH,在与聚氨酯反应的同时将支化点引入聚氨酯主链形成部分网状结构,并且在一定条件下, LBER 与 LBER 之间也会形成局部交联结构,从而使聚合物中存在体型结构分子,在受到外力作用时,阻碍分子链间相互滑动,另外, LBER 的加入也会在体系中引入苯环、环氧树脂等刚性结构,从而使胶膜的拉伸强度变大,断裂伸长率变小;但是 LBER 质量分数过大,会使体系交联程度过大,分子间作用力减弱,软硬段间的微相分离增大,胶膜的拉伸强度随之降低。

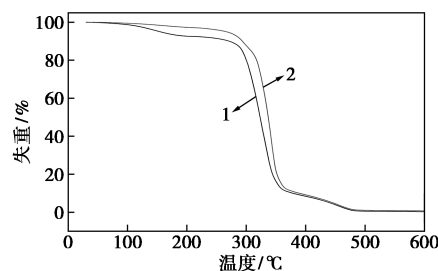
2.5 TGA 分析

WPU-0 和 LBER-WPU-3 胶膜的热重曲线如图 5 所示,热稳定性数据如表 5 所示。

表 5 WPU-0 和 LBER-WPU-3 的胶膜热稳定性数据

编号	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$	$T_{80\%}$
WPU-0	271.3	300.1	323.2	344.2
LBER-WPU-3	293.4	317.4	336.9	351.6

注: $T_{10\%}$ 、 $T_{20\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{80\%}$ 分别为样品热分解质量损失为 10%、20%、50%、80%时的温度。



1—WPU-0; 2—LBER-WPU-3

图 5 WPU-0 和 LBER-WPU-3 的胶膜热稳定性

由表 5 和图 5 可以看出,聚氨酯热分解主要分为 3 个阶段:首先是胶膜中水分以及低沸点溶剂的

挥发;然后是硬段中脲基甲酸酯和氨基甲酸酯以及热稳定性较差的脂肪族部分的分解;最后是构成软段的多元醇的分解。显然 LBER-WPU-3 的热稳定性好于 WPU-0,当热分解质量损失为 10%时,LBER-WPU-3 和 WPU-0 对应温度分别是 271.3、293.4℃,提升了 8.1%,在 WPU-0 热分解质量损失一半时,LBER-WPU-3 仅损失 28%,这是因为 LBER 的加入使得体系交联密度增大,氢键缔合作用增多,形成网状结构或半互穿网络结构,软硬段相容性提高,在热分解过程中需要吸收更多的热量来解离分子间的氢键作用和交联网状结构,因此提高了胶膜的耐热性。

3 结论

(1)通过 FT-IR 测试表明,木质磺酸钠在氢溴酸与催化剂作用下,甲氧基脱落转化为酚羟基,并于碱性条件下加入环氧氯丙烷,在酚羟基处引入环氧基,成功制得木质素基环氧树脂(LBER);将 LBER 作为交联改性剂成功接枝在聚合物大分子结构上。

(2)经 LBER 改性的水性聚氨酯乳液的外观良好、粒径较小,经离心测试储存稳定性可达 6 个月及以上。

(3)通过对胶膜机械性能测试表明,LBER 的添加使胶膜交联程度增加,拉伸强度增大,断裂伸长率减小,其中拉伸强度最高可达 22.3 MPa,相比 WPU-0 提高了约 2 倍,耐水性及耐热性均明显得到提升。

参考文献

- [1] Kuan H C, Ma C C M, Chang W P. Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite [J]. *Composites Science & Technology*, 2005, 65(11): 1703-1710.
- [2] Jeon H T, Jang M K, Kim B K, *et al.* Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 302(1): 559-567.
- [3] 颜财彬,傅和青.水性聚氨酯的改性研究进展[J].*化工进展*, 2011, 30(12): 2658-2664.
- [4] 周明吉,矫庆泽,赵芸.水性聚氨酯的改性研究进展[J].*现代化工*, 2011, 31(s2): 36-39.
- [5] 李金玲,王宝辉,李莉,等.纳米改性水性聚氨酯的研究进展[J].*涂料工业*, 2010, 40(8): 70-72.
- [6] Ma X Y, Zhang W D. Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 4(5): 055009.
- [7] And H T L, Lin L H. Waterborne polyurethane/clay nanocomposites: Novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(18): 6133-6141.
- [8] Zhang Y, Zhou H, Li W, *et al.* Preparation and characterization of castor oil-based waterborne polyurethane crosslinked with 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1, 3-propanediol [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(47): 45532.
- [9] 杜峰,方显力,项尚林.内交联型淀粉改性水性聚氨酯固沙剂的制备[J].*环境科学与技术*, 2012(12): 165-168.
- [10] 任龙芳,贺齐齐,强涛涛,等.木质素改性水性聚氨酯胶膜的制备与性能[J].*高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 143-148.
- [11] 徐晨浩,王洁,黄自知,等.纳米纤维素的制备及其对水性聚氨酯的增强作用[J].*精细化工中间体*, 2015, 45(6): 52-56.
- [12] 吴坤,张世敏,朱显峰.木质素生物降解研究进展[J].*河南农业大学学报*, 2000, 34(4): 349-354.
- [13] 吴宇雄,周尽花,曾明光,等.聚氨酯/木质素-丙烯酸酯复合乳液研究[J].*中南林业科技大学学报*, 2009, 29(4): 102-104.
- [14] Cui G, Fan H, Xia W, *et al.* Simultaneous enhancement in strength and elongation of waterborne polyurethane and role of star-like network with lignin core [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 109(1): 56-63.
- [15] 路瑶,魏贤勇,宗志敏,等.木质素的结构研究与应用[J].*化学进展*, 2013, 25(5): 838-858.
- [16] 陶用珍,管映亭.木质素的化学结构及其应用[J].*纤维素科学与技术*, 2003, 11(1): 42-55.
- [17] Alonso M, Oliet M, F Rodriguez, *et al.* Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins [J]. *Biore-source Technology*, 2005, 96(9): 1013-1018.
- [18] 张占业,穆环珍,黄衍初,等.木质素及其改性物在环境污染防治中的应用研究[J].*农业环境科学学报*, 2006, 1(S1): 360-364.
- [19] 崔国娟,张伟超,钱美盈,等.以木质素为核的大星型网络增强增韧的水性聚氨酯材料[C]//全国高分子学术论文报告会, 2007.
- [20] 郭红霞,李春生,谭惠芬,等.木质素磺酸钠的酚化改性及其环氧树脂的制备[J].*北京工业大学学报*, 2012(2): 300-304.
- [21] 赵斌元,李恒德,胡克鳌,等.木质素基环氧树脂合成及其表征[J].*纤维素科学与技术*, 2000, 8(4): 21-28.
- [22] Lei L, Xia Z, Ou C, *et al.* Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 88: 155-163. ■