

# 水性聚氨酯的环氧共聚改性研究

高双之, 贾梦秋, 毛永吉, 徐正彬

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**采用环氧树脂(EP)对水性聚氨酯(WPU)进行改性,通过自乳化法合成了 EP 改性的 WPU。探讨了 EP 的加入方式、用量以及亲水剂等因素对 WPU 乳液和涂膜性能的影响。结果表明交联反应显著提高了乳液膜的硬度及其耐水性、力学性能。用二羟甲基丁酸(DMBA)替代二羟甲基丙酸(DMPA)作亲水剂制备的改性 WPU 乳液,其乳液性能、涂膜的硬度及其耐水性能更佳。

**关键词:**水性聚氨酯;环氧树脂;二羟甲基丁酸;改性

中图分类号:O633.13;TU56

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0258-04

## Study on water-borne polyurethane modified by epoxy resin

GAO Shuang-zhi, JIA Meng-qiu, MAO Yong-ji, XU Zheng-bin

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A water-borne polyurethane emulsion (WPU) has been synthesized by introducing epoxy resin E-44 via self-emulsification. The effects of epoxy feeding mode, content and hydrophilic reagents on the WPU emulsion and films' properties were studied. Compared with non-modified polyurethane, the results show that the hardness, water resistance and mechanical properties are greatly improved with epoxy resin, and mechanical properties, hardness and water resistance of the films are better by using dimethylolbutyric acid (DMBA) versus dimethylolpropionic acid (DMPA)

**Key words:** waterborne polyurethane; epoxy resin; dimethylolbutyric acid; modification

水性聚氨酯(WPU)作为一种环保型材料,现已成为最重要材料之一<sup>[1]</sup>,它能够选用不同结构的多异氰酸酯和多元醇反应以改变长链的结构,利用不同的反应条件来调节分子量的分布、大小以及交联密度等,可在很大的范围内变化其特性,以满足不同的需要<sup>[2]</sup>。但由于其分子中引入了亲水基团,使得涂层的耐水性、耐溶剂性、耐热性和光泽等较差<sup>[3]</sup>,需要加以改性。目前世界各国最普遍的方法是采用各种丙烯酸酯类单体接枝共聚改性的方式对 WPU 进行后处理<sup>[4]</sup>,这种方法虽可在一定程度上改善水性聚氨酯的耐水性及机械性能,但其乳液交联密度低,且交联程度会影响乳液的稳定性,耐水性及其他机械性质仍然不如传统的溶剂型聚氨酯。环氧树脂(EP)具有出色的粘接能力、高模量、高强度、优良的附着力、低收缩率和耐化学性好等优点,并可直接参与水性聚氨酯的合成反应,提高水性聚氨酯涂膜的机械性能、耐水性等<sup>[5-6]</sup>。笔者探索了水性聚氨酯的合成工艺,合成出水性聚氨酯的分散体,通过改变亲水剂,引入内交联剂三羟甲基丙烷、环氧树脂 E-44 等进行乳液共聚,达到对水性聚氨酯结构的交联改性的目的。研究了 EP 用量及加入方法对 WPU

的影响,并在此基础上,通过改变亲水剂,制备了环氧共聚改性的聚氨酯乳液,提高了涂膜的耐水性和机械性能等。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和试剂

碳化二亚胺-尿酸亚胺改性 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-100HL),工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;聚酯多元醇(JW2044),相对分子质量约 2000,工业级,无锡市新鑫聚氨酯有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,进口;二羟甲基丁酸(DMBA),工业级,进口;三羟甲基丙烷(TMP),分析纯,天津市博迪化工有限公司;三乙醇胺,分析纯,天津市化学试剂三厂;二月桂酸二丁锡,分析纯,北京中联化工试剂三厂;丙酮,分析纯,阿托兹精细化工有限公司;环氧树脂 E-44,工业级,岳阳石化总厂环氧树脂厂。

### 1.2 水性聚氨酯合成及改性

先将聚酯多元醇(JW2044)加入装有温度计、搅拌器的 500 mL 四口烧瓶中,加热至 120℃,抽真空,减压脱水 2.5 h。降温至 40℃,在干燥氮气保护下,

收稿日期:2006-03-08

作者简介:高双之(1975-),男,硕士;贾梦秋(1964-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事材料学和应用电化学领域的研究,通讯联系人,010-64449549, jiamq@mail.buct.edu.cn。

加入 MDI-100HL, 升温至 60℃, 加入催化剂, 反应 1 h。加入计量的 DMPA 和 EP, 继续反应, 用二正丁胺滴定法判断反应终点。达到终点后加入计量的 TMP, 反应至 NCO 基达到规定值。在反应过程中, 如果黏度过大, 加少量丙酮调节黏度, 制得预聚体。然后降温至 35℃, 加入计量好的三乙醇胺, 搅拌均匀后, 在较高速剪切搅拌的过程中, 缓慢中和。然后, 在高速剪切搅拌下, 加入蒸馏水进行乳化。最后减压脱去丙酮, 制得 EP 改性的 WPU 共聚乳液。在试验过程中 NCO 基和 OH 基的摩尔比为 1.2:1。

### 1.3 分析测试

**耐水性测试:** 将胶膜裁成 3 cm × 3 cm 的小块 (厚度约 4 mm), 称重 ( $m_1$ ), 放入自来水中浸泡 24 h 后取出, 用滤纸吸干表面水分, 称量 ( $m_2$ ), 计算吸水率 =  $[(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\%$ 。

**硬度测试:** 将乳液均匀涂布于干燥的玻璃板上, 置于阴凉处 48 h 后, 采用 QBY 型摆杆硬度计进行测定。

**拉伸强度及断裂伸长率的测试:** 将漆膜制成哑铃状试条, 用 XL-500 型万能试验机测定拉伸强度和伸长率, 夹具分离速度为: 50 mm/min。

**红外光谱分析:** 美国 P-E783 型红外光谱仪 (KBr) 压片, 测定范围 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧树脂对聚氨酯的影响

#### 2.1.1 环氧树脂加入方式的影响

环氧树脂 E-44 加入方式不同, 乳液粒子的结构不同, 得到的涂膜性能也有所不同。改性过程中, 采用了 3 种加料工艺: EP 与 JW2044 在反应初期加

入到反应器(方式 1); EP 与 DMPA 在反应中期一起加入到反应器中(方式 2); EP 与 TMP 在反应后期一起加入到反应器中(方式 3), 结果见表 1。

表 1 环氧树脂加入方式的影响

加入方式	改性前	方式 1	方式 2	方式 3
乳液外观	蓝色透明	乳白色 不透明	浅蓝色 不透明	浅蓝色 不透明
黏度/s	14.1	22.1	19.8	18.6
硬度	0.45	0.78	0.73	0.71
吸水率/%	31.24	6.75	7.52	8.33
拉伸强度/MPa	7.81	13.60	12.35	11.90
伸长率/%	379.35	198.23	247.02	288.30

注: EP 加入量为 EP 用量与乳液固含量之比, EP 加入量为 4.5%。

采用相同 NCO/OH 比例及等量的 EP, 方式 1 中 EP 参与反应的时间较长, 所得乳液黏度大, 贮存稳定性差。方式 3 中 EP 参与反应的时间较短, 乳液黏度较小, 外观较好且贮存稳定, 但存在 EP 与 TMP 两者反应的竞争, 使得分子链段结构单元不够规整, 综合性能不如方式 2。其原因在于, EP 改性 PU 反应中, 环氧基和 EP 分子上的羟基参与反应, 随着反应时间的延长, 交联反应的几率增大, 增加树脂的交联密度和涂膜的拉伸强度, 降低了树脂的亲水性和乳液的贮存稳定性。在方式 2 中, 由于反应时间相对较短, 既适当增大了乳液的交联密度, 同时降低乳液的贮存稳定性较小, 综合性能较佳。

#### 2.1.2 环氧树脂加入量的影响

采用环氧树脂 E-44 改性水性聚氨酯, 在相同配方条件下, 研究环氧树脂的加入量对乳液和涂膜性能的影响, 结果见表 2。

(上接第 257 页)

[10] 付川, 祁俊生, 蔡杭锋.  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂对纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化降解苯酚活性的影响[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(11): 74 - 76.

[11] 翟继卫, 张良莹, 姚熹.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  薄膜中的相界扩散及晶化行为研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13(1): 78 - 82.

[12] 梁圆圆, 李新军, 王良焱, 等. 不同掺铁方式对  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1304 - 1308.

[13] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Chem Phys, 1994, 98: 13669 - 13697.

[14] 赵联芳, 傅大放, 钱纯香. 掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  的纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解氮氧化物研究[J]. 东南大学学报, 2003, 33(5): 67 - 68.

[15] Araña J, Díaz O G, Saracho M M, et al. Maleic acid photocatalytic degradation using Fe- $\text{TiO}_2$  catalysts: Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36: 113 - 124.

[16] Andreozzi R, Marotta R. Removal of benzoic acid in aqueous solution by Fe(III) homogeneous photocatalysis [J]. Water Research, 2004, 38: 1225 - 1236.

[17] Franch M I, Ayllón J A, Peral J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the  $\text{TiO}_2$  surface [J]. Catalysis Today, 2005, 101: 245 - 252.

[18] Araña J, Díaz O G, Saracho M M, et al. Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/ $\text{TiO}_2$  catalysts: the role of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ions in the degradation mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32: 49 - 61. ■

表 2 环氧树脂加入量的影响

EP 加入量/%	0	1.5	3	4.5	6	10
乳液外观	蓝色透明	蓝色透明	浅蓝色半透明	浅蓝色不透明	有蓝光不透明	牛奶状不透明
黏度/s	14.1	14.5	16.8	19.8	23.8	29.0
硬度	0.45	0.46	0.57	0.73	0.77	0.79
吸水率/%	31.24	29.65	14.52	7.52	6.13	5.73
拉伸强度/MPa	7.81	7.90	9.60	12.35	14.60	15.20
伸长率/%	379.35	356.63	308.72	247.02	198.63	182.23

注:EP 加入量为 EP 用量与乳液固含量之质量比。

由表 2 可见,随着 EP 加入量的增加,产品的力学性能递增,如其中拉伸强度由未改性时的 7.81 MPa 提高到 10 MPa 以上。但其断裂伸长率有所下降,这主要是由体系的交联随着 EP 含量增加而增加引起的。涂膜的硬度、耐水性也因交联度的提高而大幅度改善。但随着 EP 含量的增加,预聚体的乳化越来越困难,且其水分散体贮存稳定性变差。因此 EP 加入量必须控制在一定范围内(一般 4.5%~6%),才能得到综合性能优良的产品。

## 2.2 DMBA 与 DMPA 在环氧共聚改性聚氨酯乳液中性能比较

目前国内研究和应用较多的亲水剂是 DMPA,但对于其结构有所差异的 DMBA 应用较少。相对于 DMPA,DMBA 通过 2 个一级羟基的作用,不需要保护羧基就能轻易地将氨基甲酸酯化或酯化。在溶解性方面,DMBA 具有自己的独特优势,其极好的溶解性可以大大提高工作效率。并且 DMBA 熔点低,一般为 108~114℃左右,能够溶解在丙酮中,便于均

表 3 亲水剂对改性 PU 乳液综合性能影响

亲水剂	羧基含量/%	乳液性质		胶膜性质		
		外观	黏度/s	硬度	吸水率/%	伸长率/%
DMPA	1.5	乳白	18.5	0.69	4.59	267.35
	2.0	乳白,有蓝光	19.6	0.70	4.71	263.18
	2.5	乳白,有蓝光	21.7	0.74	5.42	227.16
	3.0	有蓝光,不透明	23.8	0.77	6.13	198.63
	3.5	淡蓝色,不透明	25.2	0.77	6.66	187.68
	4.0	淡蓝色,半透明	26.9	0.78	7.23	174.18
DMBA	1.5	乳白	20.3	0.72	4.13	296.43
	2.0	轻微淡蓝色	21.0	0.74	4.52	290.26
	2.5	淡蓝色,半透明	23.5	0.76	5.19	242.60
	3.0	淡蓝色,半透明	25.1	0.78	5.84	210.35
	3.5	淡蓝色,透明	26.9	0.79	6.31	203.69
	4.0	蓝色,透明	28.4	0.8	6.67	197.58

相反应。为此笔者在相同条件下,添加相同摩尔数的 DMBA 及 DMPA,合成改性聚氨酯,检测乳液和涂膜性能,结果见表 3。

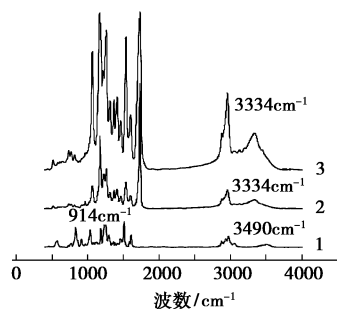
由表 1 可知,亲水基团无论是 DMPA 还是 DMBA,当羧基含量上升时,由于亲水单体用量的增加,聚氨酯乳液粒径逐渐变小,从乳液外观上可看出乳液从乳白色变为蓝色,乳液黏度增加。这主要是由于粒径变小,双电层的电凝滞效应造成的。另外随着亲水性基团用量的增加,PU 膜的耐水性下降,膜吸水率上升,这是由于 PU 分子中亲水基团增多,水易被分子链上的亲水基团吸附。

另外在羧基含量相同时,用 DMBA 所得乳液外观明显优于 DMPA 所得的乳液,吸水率较低,硬度较高。聚氨酯的力学性能是由分子链中的氨基甲酸酯键构成的硬段及聚合物多元醇构成的软段之间的比例决定的,亲水单体是小分子,在分子链中相当于硬段的作用,DMBA 的分子具有庞大的侧链—CH<sub>2</sub>COO—,在分子链中相当于硬段的作用,导致分子链硬度增加,断裂伸长率下降<sup>[6]</sup>。

以上证明,在羧基含量相同时,用 DMBA 所得乳液性能明显优于使用 DMPA 所得的乳液。因此亲水性扩链剂选用 DMBA,羧基含量为 3% 以下为宜。

## 2.3 红外光谱分析

环氧树脂的共聚改性及其添加量的影响,见红外光谱图 1 和图 2。



1—环氧树脂 E-44;2—水性聚氨酯;3—环氧改性水性聚氨酯

图 1 EP 改性聚氨酯的红外光谱图

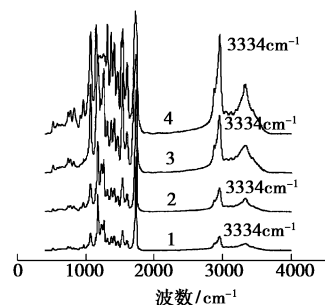


图 2 EP 不同加入量的红外光谱图

图1为环氧树脂、未改性水性聚氨酯和环氧改性水性聚氨酯的红外光谱图。图1中谱线1为环氧树脂 E-44,  $914\text{ cm}^{-1}$  为环氧基的特征峰,  $3490\text{ cm}^{-1}$  为羟基特征峰;谱线2为未改性水性聚氨酯谱图,  $3334\text{ cm}^{-1}$  为 N—H 特征峰;谱线3为环氧改性水性聚氨酯谱图,可见环氧基的特征峰( $914\text{ cm}^{-1}$ )、羟基特征峰( $3490\text{ cm}^{-1}$ )消失,且谱图中  $2280\sim 2270\text{ cm}^{-1}$  处无 NCO 基峰,证明 EP 与 PU 发生反应。

图2为添加不同 EP 的红外光谱图(从下到上依次增加),可看到随着 EP 添加量的增多,  $3334\text{ cm}^{-1}$  处的一NH 伸缩振动特征峰面积明显增大,这是 PU 预聚体中的一NCO 基团与 EP 中的一OH 发生反应,生成了一NHCOO—。

这证明了 EP 改性过程中所发生的系列反应,即 EP 通过—OH 和 PU 中的一NCO 反应,两者之间产生化学键合的结合;EP 中的环氧基团在 TEA 催化作用下发生开环反应,引发 EP/PU 之间的交联。正是这一系列反应形成了 EP 改性 WPU 体系的局部互穿聚合物网络结构。

### 3 结语

用 E-44 改性制得的 WPU 乳液,随着其添加量

的增加,乳液黏度增大,涂膜的硬度、力学性能增强,耐水性能提高,但用量过多对 WPU 乳液的稳定性有影响,EP 在树脂中的质量分数以小于 6% 为宜。红外光谱表明共聚法中环氧基团发生了交联反应,与 PU 形成了局部互穿聚合物网络结构。与 DMPA 相比,使用 DMBA 制备环氧改性 WPU 乳液,具有合成工艺简单,易操作和产品性能优良等特点。因此 DMBA 是一种较 DMPA 性能优越的亲水剂。

### 参考文献

- [1] Cauffman E T. Formulating urethane acrylate coatings to reduce degradation[J]. *Modern Paint and Coatings*, 1995(6):32-36.
- [2] 丛树枫. 聚氨酯涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2003:1-3.
- [3] 罗建光,赖国隆,毛名飞,等. 环氧树脂改性水性聚氨酯的研究[J]. *涂料工业*, 2002(12):1-3.
- [4] Hirose M, Jianhui Zhou, Nagai K. The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 38:27-34.
- [5] 武利民. 涂料技术基础[M]. 北京:化学工业出版社,1999:63-64.
- [6] Sun Mingming, Zhang Bin, Zhang Xugang. The synthesis and properties of polyurethane modified epoxy resin adhesives[C]//国际粘接技术研讨会论文集. 北京:[出版者不详],2004. ■

## 公共汽车、卡车激增推动中国重负荷润滑油市场增长

克莱恩公司(Kline & Company)最近公布的一项研究称,受全国经济以每年约 10% 的速度发展的推动,以及重负荷润滑油(heavy-duty motor oils, HDMO)跨国供应商在繁荣的中国市场上的强势地位,中国公路用商用汽车润滑油市场增长迅速。

克莱恩石油与能源业务的项目经理 Frans van Antwerpen 博士表示:“公共汽车和卡车等公路用产品已经占据了全部商用润滑油市场约 46% 的份额。随着经济的持续增长,人员及货物的运输需求也会随之增长。因此,公路上将出现更多的卡车和公共汽车,而这些卡车和公共汽车都需要 HDMO”。

克莱恩研究报告《2004—2009 中国润滑油市场上的商业机遇》(BUSINESS OPPORTUNITIES IN THE CHINESE LUBRICANTS MARKET, 2004—2009)指出,预计商用公路润滑油市场在接下来的 5 年中将以每年 10% 的速度增长。此外,HDMO 也将向更高质量类型的转变。

克莱恩公司驻上海办事处主管 Li Wang 指出:“中国的公共汽车一般都比美国的和欧洲的公共汽车来的要小,并且一直都是以汽油为动力来源。但是,为了更有效地容纳更多的乘客,现在这些较小的公共汽车都被体型

更大、柴油驱动的公共汽车所代替。这将推动中国商用公路部门采用的轿车发动机油(Passenger Car Motor Oil, PCMO)向 HDMO 的转变。而且,中国政府正在努力争取更高的燃料经济性和更低的排放量,质量更高的润滑油有助于实现这一目标”。

对高质量 HDMO 需求的增长使主要的跨国生产商在市场供应方面处于有利地位。而现在提供中国市场上超过 2/3 商用机油的中国国内厂商还没有为更新的商用车所需要的高性能 HDMO 的生产做好准备。

克莱恩公司副总裁兼石油与能源业务负责人 Bill Downey 说:“过不了多久,中国生产商就将增加高性能 HDMO 的产量,但是像英国石油公司(BP)、壳牌(Shell)以及埃克森美孚(ExxonMobil)等跨国润滑油公司具有满足这些润滑油需求的经验。而且,他们还与外国卡车原始设备生产商建立了业务关系,为其提供工厂中使用的润滑油。因为这些原始设备生产商要明确说明消费者应该使用何种质量的润滑油,因此,这些润滑油主要供应商应该通过培养他们与国际原始设备制造商的友好关系来维护他们的有利地位”。(新华美通)