

基于羧基和氮丙啶基的室温固化水性聚氨酯涂料

邱义鹏, 唐黎明, 王浩

(清华大学 化学工程系, 北京 100084)

摘要: 为了提高水性聚氨酯涂层的耐水性及力学性能, 基于羧基和氮丙啶基之间的化学反应, 制备了室温固化的水性聚氨酯涂层。以甲苯-2, 4-二异氰酸酯、2, 2-二羟甲基丙酸、聚乙二醇、乙醇酸和 1-氮丙啶基乙醇为主要原料, 分别合成了带有羧基的水性聚氨酯和以氮丙啶基封端的聚氨酯交联剂。采用¹H NMR (氢核磁共振) 对它们的结构进行了分析。测定了涂层的热性能、耐水性及力学性能。结果表明, 所制得的固化涂层具有优良的耐水性及力学性能。

关键词: 聚氨酯; 水性涂料; 室温固化; 制备; 性能

中图分类号: TQ 633

文献标识码: A

文章编号: 1000-0054(2008)09-1490-04

Ambient curable waterborne polyurethane coating based on the reaction between carboxyl and aziridinyl groups

Q U Yipeng, TANG Liming, WANG Hao

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The water resistance and mechanical properties of polyurethane coatings were improved by the reaction between carboxyl and aziridinyl groups for ambient curing of waterborne polyurethane coatings. The waterborne carboxylic polyurethanes and aziridinyl polyurethane cross-linking agent were synthesized from toluene diisocyanate, polyethylene glycol, 2, 2-dimethylolpropionic acid, glycolic acid and 1-aziridinyl ethanol. Their structures were characterized by ¹H NMR. The thermal properties, water resistance, and mechanical properties of the coatings were then investigated. The results indicate that the two components are compatible and the cured coatings possessed excellent water resistance and mechanical properties.

Key words polyurethane; aqueous coating; room temperature curing; preparation; property

聚氨酯涂料越来越受到重视^[3-5]。文献所报道的水性聚氨酯, 其分子链中通常带有亲水性基团(例如羧基), 固化后这些亲水性基团保留在涂层中而使耐水性不佳。为了改善涂层的耐水性, 文献中采用含有氮丙啶基的芳香类^[6]、脂类^[7]小分子交联剂来固化带有羧基的聚氨酯, 但由于这些小分子交联剂不易分散于水中且与聚氨酯组分的相容性较差, 使涂层的性能难以得到有效改善。

本文以甲苯-2, 4-二异氰酸酯(TDI)、2, 2-二羟甲基丙酸(DMPA)、聚乙二醇(PEG)、乙醇酸(GA)和 1-氮丙啶基乙醇(AEO)为主要原料, 合成了带有羧基的阴离子型水性聚氨酯和以氮丙啶基封端的聚氨酯交联剂, 两者在室温下发生固化反应, 所得涂层相容性好、耐水性优异。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乙二醇 200 (PEG200)、聚乙二醇 1000 (PEG1000), 化学纯, 天津天泰精细化学品有限公司; 甲苯-2, 4-二异氰酸酯(TDI), 化学纯, 上海试剂一厂; 2, 2-二羟甲基丙酸(DMPA), 化学纯, ACROS ORGANICS 公司生产; 乙醇酸(GA), 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 1-氮丙啶基乙醇(AEO), 分析纯, Sigma-Aldrich 公司生产。

1.2 水性聚氨酯及其交联剂的制备

按表 1 的配方(其中: w (TDI) 表示 TDI 的质量分数, w (羧基) 表示羧基含量)合成了 3 种阴离子型水性聚氨酯。首先将一定量的 PEG200、DMPA 及丁酮加入到装有球形冷凝管和机械搅拌三口烧瓶

收稿日期: 2007-07-08

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (D2005-13)

作者简介: 邱义鹏(1982—), 男(汉), 山东, 硕士研究生。

通讯联系人: 唐黎明, 副教授,

E-mail: tanglm@mail.tsinghua.edu.cn

聚氨酯涂料由于具有优良的耐磨性、韧性、耐化学腐蚀性、高光泽以及出色的耐候性等^[1-2], 已经得到了广泛应用。近年来, 随着人们环保意识的增强, 环境友好型涂料得到迅速发展, 在这样背景下, 水性

中,控制丁酮质量小于反应体系的10%,50℃下搅拌直至DM PA 完全分散在PEG200和丁酮中,之后加入适量催化剂二月桂酸二丁基锡及TDI,升温至80℃反应2h,最后,加入乙醇酸,继续反应0.5h。降温至室温后,将一定量的氨水加入去离子水中,用恒压漏斗缓慢滴加到体系中,调节体系的pH值为8,制得水性聚氨酯,合成反应式如图1所示。

表1 水性聚氨酯组分的合成配方

样品编号	-NCO/-OH 的官能团比	TDI、PEG、 DM PA 和 GA 的摩尔数比	w(TDI) %	w(羧基) %
1	1:17	7:5:1:2	49.3	5.4
2	1:20	6:4:1:2	49.8	6.4
3	1:25	5:3:1:2	50.5	7.5

将PEG1000加入带有球形冷凝管和机械搅拌的三口瓶中,50℃水浴下加热熔化,然后加入二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀后加入TDI,升温到80℃,反应1.5h后加入溶有AEO的丁酮溶液继续反应1.5h,出料,得到端氮丙啶基聚氨酯交联剂。

1.3 聚氨酯涂层的制备

将水性聚氨酯及其交联剂按照官能团比1:1混

合均匀,用涂布器均匀涂于玻璃板和马口铁板上,室温下放置72h完成固化反应。

1.4 分析及测试

以氘代二甲基亚砜为溶剂,采用Unity2200型核磁共振谱仪测定聚合物的¹H NMR谱图。采用Nicolet560型ATR-FTIR红外分析仪测定聚合物的红外谱图。采用DuPont 2400型示差扫描量热分析(DSC)仪测定样品的玻璃化转变温度。采用GB/T 1730-93、GB/T 1732-93、GB 1720-79和GB/T 1731-93标准分别测定涂层的硬度、抗冲击强度、附着力和柔韧性。将带有涂层的玻璃板放入去离子水中,经24h浸泡后,观察漆膜表面是否有发白、泛起、溶解等现象测定耐水性。

2 结果与讨论

2.1 合成及结构分析

阴离子型水性聚氨酯的合成方程式如图1所示,首先,通过过量TDI与PEG200和DM PA反应,制得端-NCO预聚物,然后,预聚物以乙醇酸封端,再加入氨水中和成盐并水分散。按照表1的配方,合成出3种羧基含量不同的聚氨酯。

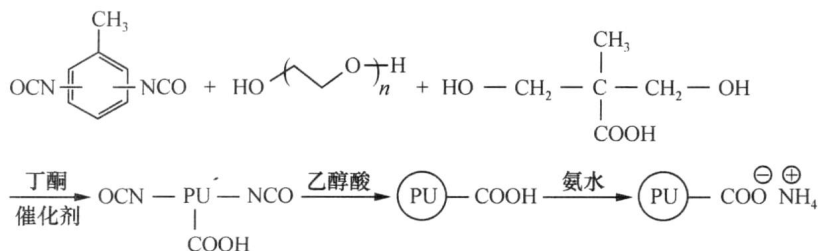
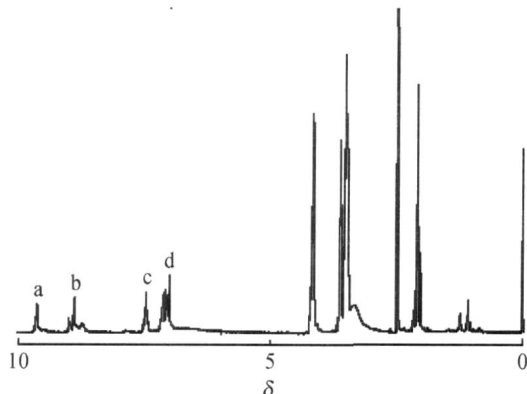


图1 阴离子型水性聚氨酯的合成反应式

利用¹H NMR图谱,通过核磁分析发现3种聚氨酯样品的出峰位置均相同,只是在峰的强度上有不同,这是由于三者中氨基甲酸酯基的含量不同。样品1的核磁谱图如图2所示,各峰化学位移(δ)具体归属为: $\delta=9.5\sim 9.8$ (苯环上4位连结的氨基甲酸

图2 样品1的¹H NMR图谱

酯键上的1个氢,峰a), $\delta=8.6\sim 9.0$ (苯环上2和6位连结的氨基甲酸酯键上的1个氢,峰b), $\delta=7.5$ (甲苯-2,6-二异氰酸酯单元苯环上的3个氢,峰c), $\delta=7.0\sim 7.2$ (甲苯-2,4-二异氰酸酯单元苯环上的3个氢,峰d), $\delta=4.0\sim 4.3$ (乙醇酸单元上-CH₂COO-结构的两个氢), $\delta=3.5\sim 3.7$ (PEG200单元上-OCH₂CH₂-的4个氢), $\delta=1.8\sim 2.6$ (HEMA单元以及TDI上-CH₃的3个氢), $\delta=1.0\sim 1.2$ (二月桂酸二丁基锡上丁基的氢)。

为了计算异氰酸酯基发生副反应的程度(P_1)、甲苯-2,6-二异氰酸酯的含量(P_2),定义:

$$P_1 = 1 - \frac{N(\text{氨基甲酸酯基})}{2 \times N(\text{苯环})} = 1 - \frac{A_a + A_b}{2/3 \times (A_c + A_d)} \times 100\%$$

$$P_2 = \frac{N(2,6\text{-TDI})}{N(2,6\text{-TDI}) + N(2,4\text{-TDI})} = \frac{A_c}{A_c + A_d} \times 100\%$$

其中: A_a 、 A_b 、 A_c 和 A_d 分别为核磁图中峰 a、b、c 和 d 的面积; N (氨基甲酸酯) 表示氨基甲酸酯基的数目、 N (苯环) 表示苯环的数目、 N (2,6-TDI) 表示 2,6-TDI 的数量、 N (2,4-TDI) 表示 2,4-TDI 的数量。根据氢核磁图的计算结果如表 2 所示。

表 2 聚氨酯组分的氢核磁分析结果

样品编号	A_a	A_b	A_c	A_d	$P_1/\%$	$P_2/\%$
1	1.9	3.6	2.4	7.5	14.8	24.1
2	1.2	2.3	3.5	4.8	14.6	23.3
3	2.5	4.9	3.1	9.9	13.5	24.2

由计算结果可以看出, 异氰酸酯基发生副反应的程度在 14% 左右, 表明有部分异氰酸酯基发生了

副反应, 可能的副反应包括异氰酸酯基自聚成二聚体以及与原料中未除净的水反应生成脲基^[8], 这种副反应可以使聚氨酯骨架支化, 甚至部分交联。另外, 原料甲苯-2,4-二异氰酸酯的异构体甲苯-2,6-二异氰酸酯含量在 24% 左右, 这与原料生产厂商标明的 2,6-二异氰酸酯含量(20%) 基本一致。

端氮丙啶基交联剂的合成反应式如图 3 所示, 首先通过过量 TDI 与分子量为 1000 的 PEG 充分反应, 然后以 AEO 封端, 可得端氮丙啶基的聚氨酯, 其氢核磁图如图 4 所示, 可以看出, 产物在 $\delta=4.1\sim 4.2$ 处出现的 $-\text{COOCH}_2-$ 上的氢峰, 在 $\delta=1.6$ 附近出现氮丙啶基团中亚甲基上的氢峰, 表明 1-氮丙啶基乙醇和异氰酸酯基发生了反应。分别采用不同分子量的 PEG 合成交联剂, 实验发现当 PEG 分子量较低时, 所合成的交联剂亲水性较差而不能用作水性聚氨酯的交联剂, 当采用亲水性好的 PEG1000 时, 交联剂具有良好的水溶性。

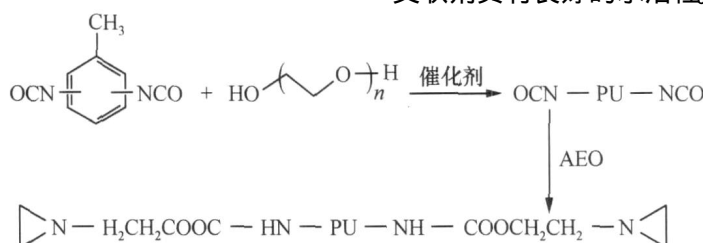


图 3 端氮丙啶基交联剂的合成反应式

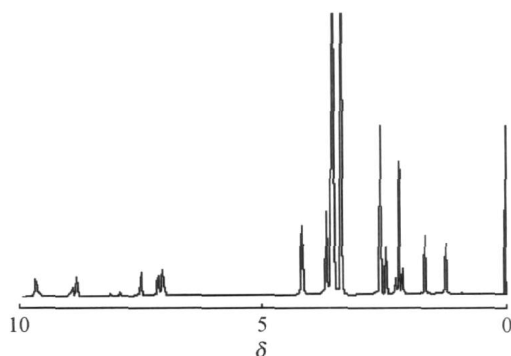


图 4 聚氨酯基交联剂的氢核磁图



图 5 羧基和氮丙啶基反应的示意图

采用差式扫描量热仪(DSC)分别测定样品 2 交联剂及它们之间固化产物的玻璃化转变温度(t_g), 结果见图 7 所示。其中 Φ_m 为单位质量的热流, t 为温度。可见 3 种样品均只有一个 t_g , 并且固化样品的 t_g 处于样品 2 和交联剂之间, 这说明聚氨酯预

2.2 固化涂层的性能

将两组分混合涂膜, 漆膜在放置过程中随着氮的挥发, 羧基被释放出来, 氮丙啶基与羧基发生反应。由于所合成的聚氨酯分子侧基和端基均带有羧基, 它和含有氮丙啶基的交联剂反应后, 可以形成网状结构, 反应示意图如图 5 所示。样品 2 及其固化后涂层的红外谱图如图 6 所示, 其中固化后产物的红外谱图在 3100 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1} 之间宽而钝的羧基上 $-\text{OH}$ 的吸收峰消失, 只剩下氨基甲酸酯中 $\text{N}-\text{H}$ 键的尖峰。在 1000 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 之间出现了脂肪族 $\text{C}-\text{N}$ 的吸收峰, 表明聚氨酯分子中的羧基和交联剂中的氮丙啶基团发生了交联固化反应。

聚物与交联剂之间有良好的相容性。经测定发现样品 1、2 和 3 的 t_g 分别为 55.60、57.44 和 59.29, 结合表 1 的配方可以发现这是由于分子中氨基甲酸酯键含量增加所致, 同时分子中的羧基含量也相应增加。而它们相应的固化材料的 t_g 分别为 17.95、

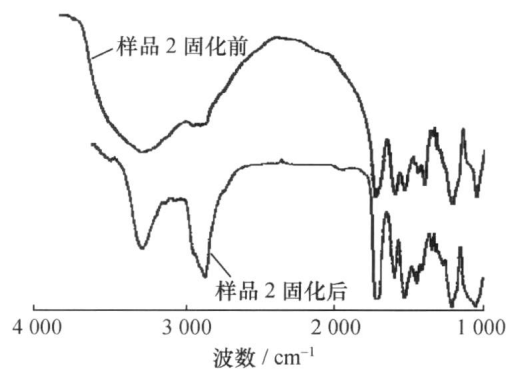
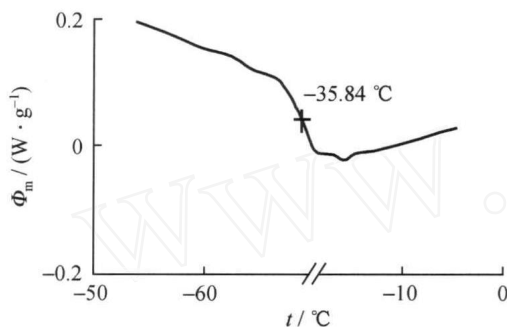
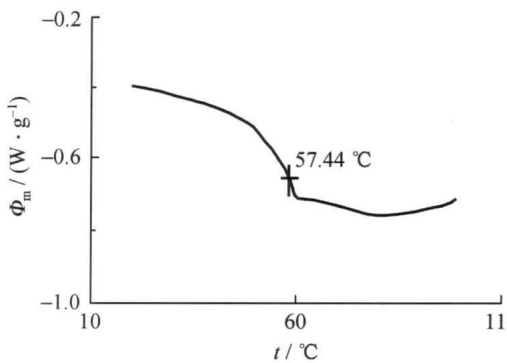


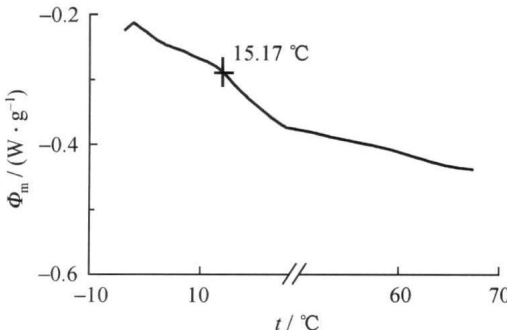
图6 样品2固化前后的红外谱图



(a) 交联剂的 DSC 图



(b) 样品 2 的 DSC 图



(c) 交联剂和样品 2 固化后的 DSC 图

图7 不同样品的DSC 谱图

15.17 和 14.90 , 由于聚氨酯组分与交联剂组分按照官能团 1:1 进行固化反应, 从样品 1 到样品 3, 所需交联剂的量逐渐增多, 因此随着柔性交联剂含量的增加, 固化涂层的 t_g 相应降低。

不同样品的机械性能及耐水性能见表 3, 其中

固化涂层的柔韧性和抗冲击强度均达到最佳值, 附着力为 2~ 3 级, 从样品 1 到样品 3 硬度逐渐减小, 这与 t_g 变化一致。固化后的涂层均具有良好的耐水性, 涂层在去离子水中浸泡 24 h 后, 表面没有发白、泛起、脱落、溶解等现象, 这是由于亲水的羧基与氮丙啶基发生化学反应, 使涂层耐水性提高。

表3 固化涂层的力学性能及耐水性能

样品	柔韧性 级	冲击强度 kg·cm	附着力 级	硬度	耐水性
1	7	50	3	0.70	通过
2	7	50	2	0.65	通过
3	7	50	2	0.53	通过

3 结 论

基于羧基和氮丙啶基之间的化学反应, 以TDI、DMPA、PEG、GA 和 AEO 为主要原料, 成功地制备了可室温固化的水性聚氨酯涂层。在制备阴离子型水性聚氨酯预聚体过程中有少量副反应发生。由于所合成的交联剂为含有聚氨酯链段的大分子, 使得固化涂层具有良好的相容性、耐水性和力学性能。

参考文献 (References)

[1] Noble K L. Waterborne polyurethanes [J]. *Prog Org Coat*, 1997, 32: 131 - 136

[2] Hawkins C A, Sheppard A C, Wood T G. Recent advances in aqueous two-component systems for heavy-duty metal protection [J]. *Prog Org Coat*, 1997, 32: 253 - 261.

[3] 瞿金清, 陈焕钦. 水性聚氨酯涂料研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19: 43 - 47.

QU Jinqing, CHEN Huanqin. Development of waterborne polyurethane paints [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2003, 19(2): 43 - 47. (in Chinese)

[4] 胡飞, 唐黎明, 方宇, 等. 水性聚氨酯涂料的合成及性能 [J]. *化学世界*, 2003, 12: 639 - 641.

HU Fei, TANG L ming, FANG Yu, et al. Synthesis and properties of aqueous polyurethane coatings [J]. *Chem World*, 2003, 12: 639 - 641. (in Chinese)

[5] 王浩, 唐黎明, 陈久军, 等. 水性端丙烯酸酯基聚氨酯的合成与紫外光固化 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2007, 47: 867 - 869.

WANG Hao, TANG L ming, CHEN Jiu jun, et al. Synthesis and UV-curing of waterborne acrylated polyurethanes [J]. *J Tsinghua Univ (Sci & Tech)*, 2007, 47: 867 - 869. (in Chinese)

[6] Shao C H, Wang T Z, Chen J N, et al. Aqueous-based polyurethane with dual-functional curing agent [J]. *J Polym Res*, 2000, 7: 41 - 49.

[7] Lai J Z, Chang Y C, Yeh J T, et al. Single component self-curable aqueous-based PU system with new aziridinyI curing agent [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 1997 - 2007.

[8] 丛树枫, 喻露如. 聚氨酯涂料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

CONG Shufeng, YU Luru. *Polyurethane Coatings* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)