

聚氨酯-环氧树脂嵌段共聚水性树脂合成研究

邓剑如[†], 江维胜, 刘芳波, 余方源
(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以聚己内酯二元醇(PCL-2000)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)合成聚氨酯预聚体, 将其与哌嗪及环氧树脂 E-44 进行扩链聚合反应, 通过控制共聚物的物料配比来调节合成树脂的分子质量和柔韧性, 制备系列线型多嵌段大分子树脂, 将其中和水化, 获得新型阳离子型水性树脂; 详细阐述了实验的设计思路; 探究了物料配比对树脂结构参数、水性树脂以及固化物性能的影响。结果表明, 调控物料配比, 可控制合成树脂分子质量、胺值、活泼氢值及水性树脂粒径的大小, 固化物的拉伸强度、断裂伸长率、T_g 分别在 10.46 ~22.14 MPa、24.1~44.7 °C、628%~190% 区间内可调。

关键词:聚氨酯预聚体; 哌嗪; 环氧树脂 E-44; 物料配比

中图分类号: O648

文献标志码: A

Synthesis of Block Copolymerized Polyurethane/Epoxy Resin Waterborne Resins

DENG Jianru[†], JIANG Weisheng, LIU Fangbo, YU Fangyuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Polyurethane prepolymers were synthesized from poly (caprolactone) diol (PCL-2000) and isophorone diisocyanate (IPDI). With a chain extension polymerization of polyurethane prepolymers, piperazine and epoxy resin E-44 and by controlling the material ratio of copolymers to adjust the molecular weight and flexibility of synthetic resin, series linear multi-block macromolecular resin can be made. With its neutralization hydration effect, new cationic waterborne resin can be obtained. The design idea of the experiment was introduced in detail. The effects material ratio have on resin structure parameters, the properties of waterborne resins and cured products were explored. The results showed that the molecular weight of synthetic resin, the molecular weight of synthetic resin and the particle size of waterborne resins can be controlled by adjusting the material ratio. The tensile strength, elongation at break, T_g of cured product can be adjusted from 10.46MPa to 22.14Mpa, 629% to 190% and 24.1 °C to 44.7 °C respectively.

Key words: polyurethane prepolymer; piperazine; epoxy resin E-44; material ratio

* 收稿日期: 2018-02-18

基金项目: 国

作者简介: 邓剑如(1964—), 男, 湖南长沙人, 湖南大学教授, 博士生导师

[†] 通讯联系人, E-mail: dengjianru@hnu.edu.cn

配,然后倒入聚四氟乙烯模具,待水挥发干,放入 120 ℃烘箱中烘烤 20 min,即得到固化物样片。

1.4 分析检测与表征方法

1.4.1 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国 PERKIN ELMER 公司的 Spectrum One)测定原料及前驱树脂的衰减全反射红外光谱,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.2 凝胶渗透色谱分析(GPC)

采用艾文森有限公司的 ELSD800 型 GPC 仪测定前驱树脂的分子质量,四氢呋喃(THF)为流动相,流速 1 mL/min ,柱温 $30\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4.3 活泼氢值测定

取 $1.0\sim 1.5\text{ g}$ 烘干后的前驱树脂,采用乙酸酐-NMIM-DMF 酰化法测活泼氢值^[10]。

1.4.4 胺值测定

取 $1.0\sim 1.5\text{ g}$ 烘干后的前驱树脂,采用高氯酸非水滴定法测胺值^[11]。

1.4.5 乳液粒径的测试

取适量聚氨酯-环氧树脂嵌段共聚水性树脂,用去离子水稀释,采用英国马尔文公司 Zetasizer Nano ZS 型粒度分布仪测定水性树脂的粒径及分布。

1.4.6 拉伸机械性能测试

参考 ASTM D2707-1985,将固化物裁剪成标准样条,在室温下用拉伸测试仪以 90 mm/min 的拉伸速度进行拉伸试验,测试固化物的拉伸强度以及断裂伸长率。

1.4.7 动态机械分析法(DMA)

采用 TA instruments 公司 DMA-Q800 型动态机械分析仪测试固化物的玻璃化温度(T_g)。测试频率 1 Hz ,升温速度 $2\text{ }^\circ\text{C/min}$,测试温度为 $-30\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

采用红外光谱测试原料、聚氨酯预聚体以及前驱树脂样品的分子结构。实验结果如图 1 和图 2 所示。

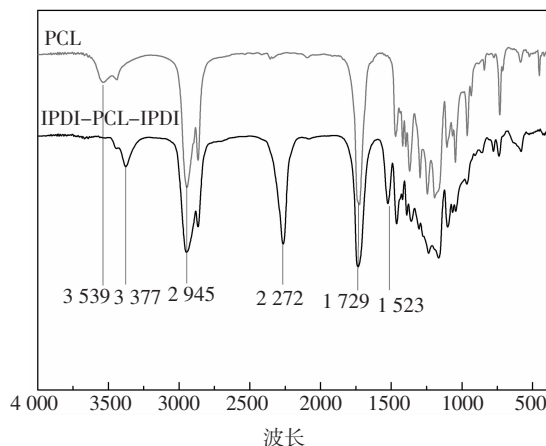
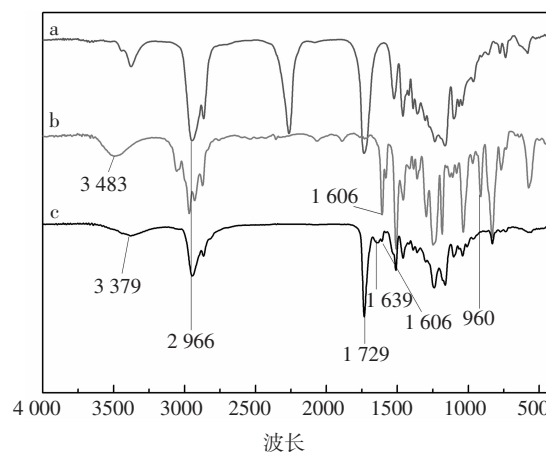


图 1 聚氨酯预聚体的红外谱图

Fig.1 FT-IR of polyurethane prepolymer



a: IPDI-PCL-IPDI; b: E-44; c: 产物

图 2 聚氨酯-环氧树脂嵌段共聚树脂的红外谱图

Fig.2 FT-IR of polyurethane-epoxy resin block copolymer

由图 1 中的聚己内酯二元醇(PCL)红外谱图可知, 3539 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} 的特征吸收峰分别对应 PCL 中的 $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。对比 PCL 红外谱图, IPDI-PCL-IPDI 谱图中 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰消失了, 但是在 3377 cm^{-1} , 2272 cm^{-1} , 1523 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰, 分别为 $-\text{NH}-$, $-\text{NCO}$ 的伸缩振动吸收峰以及 $-\text{NH}-$ 变形振动峰, 因此表明 PCL 被完全封端。

图 2 中红外谱图 (b) 3483 cm^{-1} , 2966 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 912 cm^{-1} 处特征吸收峰分别对应环氧树脂 E-44 中的 $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, 苯基, 环氧基的伸缩振动吸收峰。对比环氧树脂 E-44 (b) 以及 IPDI-PCL-IPDI (a) 可以看出, 产物 (c) 中没有 $-\text{NCO}$ 及环氧基的特征吸收峰, 但是在 3379 cm^{-1} 有一处宽峰, 为 $-\text{NH}$ 以及 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰, 在 1729 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} 处分别为 $\text{C}=\text{O}$ 、脲基甲酸酯基中的

C=O 以及苯基的伸缩振动吸收峰. 由此可以说明, 环氧树脂 E-44、IPDI-PCL-IPDI 以及哌嗪反应生成了预期的聚氨酯-环氧树脂嵌段共聚树脂.

2.2 配方参数对树脂结构参数的影响

2.2.1 扩链参数(R_t)对相对分子质量的影响

探究了 R_t 对合成树脂分子质量的影响. 实验结果如表 1 所示.

表 1 R_t 对分子质量的影响

Tab.1 Effects of R_t on molecular weight

扩链参数 R_t	$H/\%$	Mw	Mn	D
1.10	30	53951	29871	1.81
1.15	30	48060	25819	1.86
1.20	30	23371	8362	2.79
1.25	30	17864	7011	2.55
1.30	30	15699	5504	2.85
1.40	30	13358	3570	3.74

由表 1 可知, R_t 增加, 合成树脂的分子质量减小, 分子质量分布(D)总体变大. 因为 R_t 越大, 氨基物质过量越多, 形成端氨基大分子数量越多, 故树脂分子质量越小; 当合成树脂的分子量小, 即聚合度小时, 聚合度相邻的两个分子间的分子质量的相对差距变大, 故分子质量分布变宽.

2.2.2 扩链参数 R_t 对胺值、活泼氢的影响

在 $H=30\%$ 不变的情况下, 探究了 R_t 对合成树脂胺值、活泼氢的影响. 实验结果如表 2 所示.

表 2 R_t 对胺值、活泼氢的影响

Tab.2 Effects of R_t on amine value and active hydrogen

扩链参数 R_t	硬段质量分数 $H/\%$	胺值 $/(mmol \cdot g^{-1})$	活泼氢值 $/(mmol \cdot g^{-1})$
1.10	30	0.988	1.726
1.15	30	1.084	1.564
1.20	30	1.215	1.423
1.25	30	1.225	1.380
1.30	30	1.312	1.274
1.40	30	1.324	1.057

注: 所测胺值为总胺值, 活泼氢为羟值和仲胺值.

由表 2 可知, 当 H 不变时, R_t 增加, 胺值增加, 活泼氢变小. 因为当 R_t 增加时, 氨基的物质的量在总的物质的量中的比值增大, 即哌嗪的用量增多, 分子链中反应生成叔胺, 链端含仲胺, 因此, 总胺值增加; 另外因为 H 不变, 哌嗪用量增多, 环氧树脂

E-44 用量减少, 环氧树脂本身带有羟基, 扩链反应时又生成羟基, 导致活泼氢值减小.

2.2.3 硬段质量分数 H 对胺值、活泼氢的影响

在 $R_t=1.30$ 不变的情况下, 探究了 H 对合成树脂胺值、活泼氢的影响. 实验结果如表 3 所示.

表 3 H 对胺值和活泼氢的影响

Tab.3 Effects of H on amine value and active hydrogen

扩链参数 R_t	硬段质量分数 $H/\%$	胺值 $/(mmol \cdot g^{-1})$	活泼氢值 $/(mmol \cdot g^{-1})$
1.30	30	1.312	1.274
1.30	40	1.703	1.759
1.30	50	2.144	2.308

由表 3 可知, 当 R_t 不变时, H 增加, 胺值增加, 活泼氢增加. 因为 H 增加, 即环氧树脂与哌嗪质量的和在总的质量中的比值增加, 即聚氨酯预聚体用量相对减少, 故仲氨基被异氰酸酯基消耗的量减少, 其与环氧基开环反应生成羟基, 因此, 总胺值增加, 活泼氢增加.

2.3 配方参数对水性树脂性能的影响

2.3.1 扩链参数 R_t 对水性树脂性能的影响

在 $H=30\%$ 不变的情况下, 探究了 R_t 对水性树脂性能的影响. 实验结果如表 4 所示.

表 4 R_t 对水性树脂性能的影响

Tab.4 Effects of R_t on the properties of waterborne resins

扩链参数 R_t	硬段质量分数 $H/\%$	乳液外观	粒径 $/nm$	粒径分布	存储稳定性
1.10	30	不能水化	—	—	—
1.15	30	部分水化	—	—	不合格
1.20	30	淡黄色透明	107.1	0.403	合格
1.25	30	淡黄色透明	104.3	0.384	合格
1.30	30	淡黄色透明	100.5	0.488	合格
1.40	30	淡黄色透明	88.15	0.238	合格

由表 4 可知, 当 H 不变, R_t 为 1.10 时, 合成树脂不能被水化; 当 R_t 为 1.15 时, 合成树脂只能部分水化, 这主要是因为, 可被离子化的胺基过少; 当 R_t 为 1.20~1.40 时, 乳液的粒径随 R_t 的增加而减小, 这主要是因为, 合成树脂的分子质量减小, 而胺值增加, 故在相同中和度的情况下, 被离子化的胺基增加, 树脂亲水性增加.

2.3.2 硬段质量分数 H 对水性树脂性能的影响

在 $R_t=1.3$ 不变的情况下, 探究了 H 对水性树脂

性能的影响,实验结果如表 5 所示.

表 5 H 对水性树脂性能的影响

扩链参数 R_t	硬段质量分数 $H/\%$	乳液外观	粒径 /nm	粒径分布	存储稳定性
1.30	30	淡黄色透明	100.5	0.488	合格
1.30	40	淡黄色透明	77.25	0.250	合格
1.30	50	淡黄色透明	57.26	0.258	合格

由表 5 可知,当 R_t 不变时,乳液的粒径随 H 的增加而减小,这主要是因为当 H 增加时,合成树脂胺值增加,在相同中和度的情况下,树脂被离子化的胺基增加,树脂亲水性增加.

2.4 配方参数对固化物性能的影响

2.4.1 扩链参数 R_t 对力学性能的影响

在 $H=30\%$ 不变的情况下,探究了 R_t 对合成树脂固化物的力学性能的影响.实验结果如表 6 所示.

表 6 R_t 对力学性能的影响

扩链参数 R_t	硬段质量分数 $H/\%$	σ/MPa	$\varepsilon/\%$
1.15	30	12.57	497
1.20	30	11.96	505
1.25	30	11.52	553
1.30	30	11.03	593
1.40	30	10.46	628

由表 6 可知,当 H 不变 R_t 增大时,拉伸强度 (σ) 减小,而断裂伸长率 (ε) 增大,这主要是因为:一方面当 R_t 增大时,合成树脂的分子质量减少,即分子链短,分子链之间的物理缠结点少;另一方面当 R_t 增大时,树脂的活泼氢量减少,导致树脂的化学交联点少.

2.4.2 硬段含量 H 对力学性能的影响

在 $R_t = 1.30$ 不变的情况下,探究了 H 对合成树脂固化物的力学性能的影响.实验结果如表 7 所示.

表 7 $H\%$ 对力学性能的影响

扩链参数 R_t	硬段质量分数 $H/\%$	σ/MPa	$\varepsilon/\%$
1.30	30	11.03	593
1.30	40	16.28	220
1.30	50	22.14	190

由表 7 可知,当 R_t 不变 H 变大时,拉伸强度增大,断裂伸长率减小,这主要是因为:一方面当 H 增大时,改性树脂的刚性结构增多,增加了固化物内聚力;另一方面当 H 增大时,树脂的活泼氢量增加,树脂的化学交联点增多.

2.4.3 扩链参数 R_t 对固化物玻璃化温度 T_g 的影响

采用动态机械分析法 (DMA) 测试系列 H 为 30%, R_t 不同的树脂固化物样品的玻璃化温度 (T_g). 实验结果如图 3 所示.

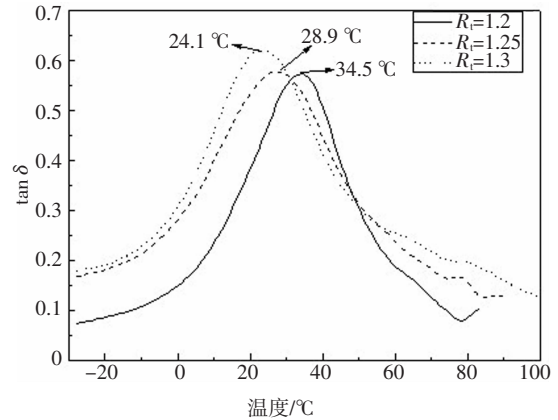


图 3 不同 R_t 固化物的 DMA 曲线

Fig.3 DMA curves for cured products with different R_t

由图 3 可知,当 R_t 分别为 1.20、1.25 和 1.30 时, T_g 分别为 34.5 °C、28.9 °C 和 24.1 °C,说明合成树脂固化物的 T_g 随 R_t 的增加而减小.这是因为 R_t 越小,合成树脂活泼氢含量越多,在相同的固化条件下,分子间的化学交联点越多.

2.4.4 硬段质量分数 (H) 对固化物玻璃化温度 (T_g) 的影响

采用动态机械分析法 (DMA) 测试系列 R_t 为 1.30, H 不同的树脂固化物样品的玻璃化温度 (T_g). 实验结果如下图 4 所示.

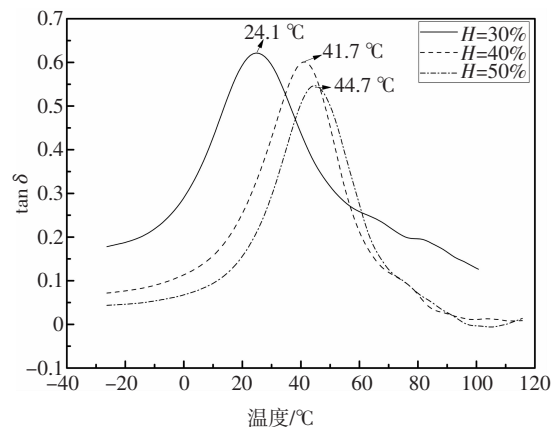


图 4 不同 H 固化物的 DMA 曲线

Fig.4 DMA curves for cured products with different H

由图 4 可知,当 H 分别为 30%、40%和 50%时, T_g 分别为 24.1 °C、41.7 °C和 44.7 °C,表明 T_g 随 H 的增加而升高.其原因有 3 个方面:1)合成树脂含有更多极性基团,树脂分子链之间氢键作用力增加;2)合成树脂的刚性结构含量增加,链段运动能力减弱;3)合成树脂活泼氢含量增加,固化物内化学交联点增加.

3 总结

1)本文提出了新型的聚氨酯-环氧树脂线型嵌段共聚物水性树脂的设计合成方法.分子结构精确可控,合成工艺绿色环保.

2)研究了配方参数对树脂结构参数的影响,结果表明,当 H 不变 R_1 增加时,合成树脂的分子质量减小,胺值增大,活泼氢值减小;当 R_1 不变 H 时增加,胺值和活泼氢值增大.

3)探索了配方参数对水性树脂性能的影响,结果表明,当 H 不变 R_1 增加时,水性树脂的粒径从 107.1 nm 至 88.15 nm;当 R_1 不变 H 增加时,水性树脂粒径由 100.5 nm 至 57.26 nm.

4)探讨了配方参数对固化物性能的影响,结果表明,当 H 不变 R_1 增加时,拉伸强度从 12.57 ~ 10.46 MPa、断裂伸长率从 497%~628%、 T_g 从 34.5~24.1 °C 的范围内可调;当 R_1 不变 H 增加时,拉伸强度从 11.03~22.14 MPa、断裂伸长率从 593%~190%、 T_g 从 24.1~44.7 °C 的范围内可调.

参考文献

[1] KONG J, TANG Y, ZHANG X, *et al.* Synergic effect of acrylate liquid rubber and bisphenol A on toughness of epoxy resins [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 60(2/3):229—236.

[2] THOMAS R, DURIX S, SINTUREL C, *et al.* Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - effects of a liquid rubber inclusion [J]. *Polymer*, 2007, 48(6): 1695—1710.

[3] 王月菊, 刘杰, 杨建军, 等. 聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的研究与应用进展[J]. *化学与粘合*, 2008(5):54—57.

WANG Y J, LIU J, YANG J J, *et al.* Progress in research and application of epoxy adhesive modified by polyurethane [J]. *Chemistry & Adhesion*, 2008(5):54—57. (In Chinese)

[4] LIN M S, WANG M W, CHENG L A. Photostabilization of an epoxy resin by forming interpenetrating polymer networks with bisphenol-A diacrylate [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1999, 66(3): 343—347.

[5] WANG X, HU J, LI Y, *et al.* The surface properties and corrosion resistance of fluorinated polyurethane coatings [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 176:14—19.

[6] 吴晓青, 卫晓利, 邱圣军. 环氧树脂改性水性聚氨酯的合成工艺与性能研究[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2006, 14(2):153—159.

WU X Q, WEI X L, QIU S J. The study on synthesis technology and properties of water-borne polyurethane modified by epoxy resin [J]. *Journal of Basic Science & Engineering*, 2006, 14(2):153—159. (In Chinese)

[7] 郝新兵, 张旭东, 唐义祥, 等. 聚氨酯-环氧树脂复合乳液研究进展[J]. *聚氨酯工业*, 2009, 24(1):1—5.

HAO X B, ZHANG X D, TAN Y X, *et al.* Development of polyurethane-epoxy resin composite emulsion [J]. *Polyurethane Industry*, 2009, 24(1):1—5. (In Chinese)

[8] 杨伟平, 黎兵, 卢敏, 等. 乳酸开环环氧树脂改性水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. *涂料工业*, 2011, 41(4):22—25, 30.

YANG W P, LI B, LU M, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane modified with epoxy resin which was ring-opened by lactic acid [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2011, 41(4): 22—25, 30. (In Chinese)

[9] 王继印, 黄毅萍, 陶灿, 等. 二乙醇胺开环环氧树脂改性水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. *涂料工业*, 2014, 44(2):32—38.

WANG J Y, HUANG Y P, TAO C, *et al.* Study on synthesis and properties of waterborne polyurethane modified with ring-opened epoxy resin by diethanolamine [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2014, 44(2):32—38. (In Chinese)

[10] 张习龙, 张丽, 邓剑如. 中性聚合物键合剂的精确合成方法[J]. *固体火箭技术*, 2013, 36(3):368—370, 375.

ZHANG X L, LI Z, DENG J R. Precision synthesis method of neutral polymeric bonding agent [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36(3):368—370, 375.

[11] 陈浪, 邓剑如, 徐婉, 等. N-(2-氰乙基)二乙醇胺的合成[J]. *石油化工*, 2007(10):1029—1032.

CHEN L, DENG J R, XU W, *et al.* Synthesis of N-(2-Cyanoethyl) diethanolamine [J]. *Petrochemical Technology*, 2007(10):1029—1032. (In Chinese)