

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0022—03

水分散性异氰酸酯交联剂的合成与性能初探^{*}

李 坚¹, 戴文杰²

(1. 江苏石油化工学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 主要对水分散性异氰酸酯交联剂的合成及性能进行了初步的探讨。通过不同的异氰酸酯与不同的乳化剂反应, 考察了所生成的交联剂在水中的分散情况, 发现 HDI 三聚体与 PEG 1000 反应所得交联剂在水中的分散效果较好。还考察了所得异氰酸酯交联剂与水的反应情况, 发现大约在 6~8 h 以内其与水的反应不显著。并讨论了该交联剂与聚丙烯酸酯反应所得交联薄膜在有机溶剂中的溶胀情况。

关键词: 水分散性双组分聚氨酯; 水分散性交联剂; 异氰酸酯

中图分类号: O 63; TQ 43; TQ 63

文献标识码: A

自从 1937 年德国 Bayer 教授首次合成聚氨酯以来, 聚氨酯有着其软硬度可调范围广、耐低温、柔韧性好、附着力强等优点, 在发泡材料、涂料、胶粘剂等方面用途越来越广。但大多数聚氨酯涂料与粘合剂是以有机溶剂为介质的。由于有机溶剂易燃易爆, 挥发性大, 气味大, 甚至有毒有害。研制和开发水分散性聚氨酯是必然的。水分散性聚氨酯主要有 3 类^[1], 即单组分聚氨酯、双组分聚氨酯和改性聚氨酯^[2]。水性单组分聚氨酯具有很高的断裂延伸率(可达 800%)和适当的强度(可达 20 MPa), 并能常温干燥, 但耐水性和耐溶剂性较差。水分散性双组分聚氨酯涂料, 其性能可优于或与溶剂型双组分聚氨酯相当。在水分散性双组分聚氨酯中, 虽然水是过量的, 但以异氰酸根与羟基的反应为主。原因在于: 异氰酸根与羟基、水等的反应速度小于水的挥发速度^[3]。在水分散性双组分聚氨酯成膜以后, 水的挥发速度很快。例如, 不含颜料的涂膜在初期成膜时其中含有水而呈乳白色, 但经过 20~60 min 后涂膜中的水已基本挥发尽而变得透明。要制备双组分水分散性聚氨酯首先要考虑异氰酸酯成份在水中的分散情况^[3,4]。由于异氰

酸基会与水发生反应, 异氰酸酯低聚物这个组分不可能预先配制成乳液, 为保证它与羟基组分混合时能充分均匀地分散, 就需要对异氰酸酯进行改性, 使它更易在水中分散, 当两组分混合时, 异氰酸酯组分能充分分散。我国水性聚氨酯的开发应用与国外相比, 无论在产品的种类或性能上, 尚存在一定的差距。近年来, 虽然国内有许多科研单位研制出性能较好的水分散性聚氨酯, 但它大多是线性的或是轻度交联的。本文就试图对水分散性异氰酸酯的合成与性能作一初步探索, 为制备水分散性双组分聚氨酯打下基础。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体 工业级; 甲苯二异氰酸酯(TDI)工业级; 甲苯二异氰酸酯(TDI)三羟甲基丙烷加成物 自制; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)工业级; L35 工业级; OP-10 工业级; 聚乙二醇(PEG)600、聚乙二醇(PEG)

^{*} 收稿日期: 2002—09—01

基金项目: 江苏石油化工学院科技基金的资助(ZMF02020039)

作者简介: 李坚(1964—), 男, 江苏苏州人, 副教授, 主要从事聚合物合成方面的研究; 2—本院材料科学与工程系 2002 年毕业生。

1000、聚乙二醇（PEG）2000 均为分析纯。

1. 2 实验方法

水分散性交联剂的制备：称取一定量的异氰酸酯和乳化剂于四口烧瓶中，缓慢升温至一定温度，恒温反应一段时间即得。

1. 3 性能测试

1. 3. 1 异氰酸根含量的测定^[5]

利用过量的二正丁胺与异氰酸酯进行反应，剩余的二正丁胺用标准盐酸溶液滴定。

准确称取 7 ~ 8 mmol 的异氰酸酯于 250 mL 锥形瓶中，加 10 mL 甲苯溶解，准确加入 20 mL 二正丁胺甲苯溶液摇匀，在室温下放置 20 ~ 30 min，加入 50 mL 分析乙醇，加 3 滴溴酚蓝指示剂，用 0. 5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由蓝色变为黄色，在 15 s 内不消失即为终点，同样做空白实验。结果计算：

异氰酸酯 % = $(v_0 - v) \times c \times m_E \times \frac{100}{1\,000 \times m}$
式中：v₀ 为空白滴定消耗盐酸溶液的毫升数，mL；v 为样品滴定消耗盐酸溶液的毫升数，mL；c 为盐酸的浓度，mol/L；m_E 为 1 mol 异氰酸酯质量；m 为样品质量，g。

1. 3. 2 交联膜的溶胀性能测定

将水分散性异氰酸酯交联剂按不同比例与丙烯酸酯乳液（固含量：40%）混合，在室温下成膜后，置于分别甲苯、醋酸乙酯、丙酮中，浸泡 24 h 后，取出测量其溶胀度。计算公式：

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

表 2 不同用量 PEG1000 与不同异氰酸酯反应所得产物的乳化效果

| PEG1000 用量, % | TDI 与三羟甲基丙烷加成物 | 异氰脲酮二异氰酸酯 | HDI 三聚体 |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 10 | | | 分散于水中呈乳白色，粒子较粗 |
| 20 | 在水中呈液滴状，不分散于水中 | 在水中呈液滴状，不分散于水中 | 分散于水中呈乳白色 |
| 30 | 在水中呈丝状，不分散于水中 | 分散于水中呈乳白色，粒子粗 | 分散于水中呈乳白色 |
| 40 | 分散于水中呈乳白色，粒子较粗 | 分散于水中呈乳白色，粒子较粗 | 分散于水中呈乳白色（带蓝光） |
| 50 | 分散于水中呈乳白色，粒子较粗 | 分散于水中呈乳白色 | 分散于水中呈乳白色（带蓝光） |

由上表我们可以看出 HDI 三聚体与 PEG 1000 的分散效果是最好的。并且，PEG1000 的用量在 20% 以上所得的交联剂都能很好地分散于水中。

2. 3 水分散性异氰酸酯与水的反应速率

由于异氰酸酯能与水发生反应，因此水分散性异氰酸酯交联剂的关键问题之一就是它与水的反应

式中：Q—溶胀度；m₀—溶胀前样品的质量，g；m—溶胀后样品的质量，g。

2 实验结果与讨论

2. 1 乳化剂的选择

乳化剂的作用是使得异氰酸酯在水中很好地分散。因此，选用了几种不同的乳化剂来考察它们与异氰酸酯的反应及在水中的分散情况。其结果如表 1 所示。

表 1 不同乳化剂的与异氰酸酯的反应及在水中的分散情况

| 乳化剂 | 反应过程 | 在水中分散情况 |
|---------|-------------|------------|
| PEG600 | 粘度大，反应物呈淡黄色 | 分散于水中呈丝状白条 |
| PEG2000 | 粘度大，反应物呈淡黄色 | 分散于水中呈大颗粒状 |
| PEG1000 | 粘度大，反应物呈淡黄色 | 分散于水中呈乳白色 |
| L35 | 粘度很大，反应难以进行 | 不能分散 |
| OP-10 | 粘度很大，反应难以进行 | 不能分散 |

上表是用 TDI 与三羟甲基丙烷加成物与不同的乳化剂在相同的温度和条件下按照相同的质量比反应所得到的结果。由上表可以看出用 PEG 600 的分散效果不好，而由于 PEG 2000 的粘度过大，分散也不好。至于 L35 和 OP-10 则是由于其反应太快，粘度很大，反应不易控制。只有 PEG 1000 的乳化效果较好。所以，考虑选择 PEG 1000 作为异氰酸酯的乳化剂。

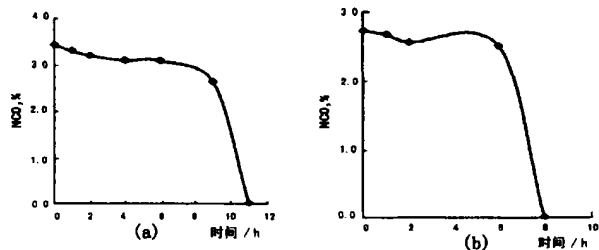
2. 2 乳化剂用量的选择

下面选择不同用量的 PEG 1000 与不同的异氰酸酯反应，考察所得产物的分散效果。结果如表 2 所示。

速率问题。我们分别选取 HDI 三聚体与 PEG 1000 的反应物，其中 PEG1000 的含量分别为 20% 和 30%（质量分数）。然后，按 1 : 2（质量比）的比例加入水，测量其 NCO 含量随时间的变化，用以观察其与水的反应速率。其结果如图 1 所示。

从图中可以发现，在室温下，水分散性异氰酸酯与水的反应在 6 ~ 8 h 以内，反应速率是较低的，

异氰酸根的含量变化不大。而超过 6~8 h 以后, 异氰酸根含量下降很快。从图中还可以发现, 随着乳化剂 PEG 用量的增加, 所得交联剂与水的反应速率也加快。



PEG 用量分别为: (a) 20%; (b) 30%

图 1 水分散性异氰酸酯 NCO 含量随时间变化

2.4 交联聚丙烯酸酯的耐溶剂性能

我们选择 PEG1000 含量为 20% 的水分散性异氰酸酯交联剂与 30 g 的含羟基的聚丙烯酸乳液 (固含量: 40%) 混合制得不同比例的共混乳液, 将这些乳液于玻璃模板中晾干成膜。然后将这些膜浸泡于各种溶剂中, 测试其溶胀度。其结果如图 2 所示。

由上图我们可以看到, 随着水分散性异氰酸酯交联剂在共混乳液中的比例的提高, 薄膜在有机溶剂中的溶胀度逐渐降低。这是由于聚丙烯酸酯中含有羟基, 它可和水分散性异氰酸酯交联剂中的异氰酸酯交联, 因而交联剂用量的增加, 薄膜的交联度增加, 在有机溶剂中的溶胀度变小。

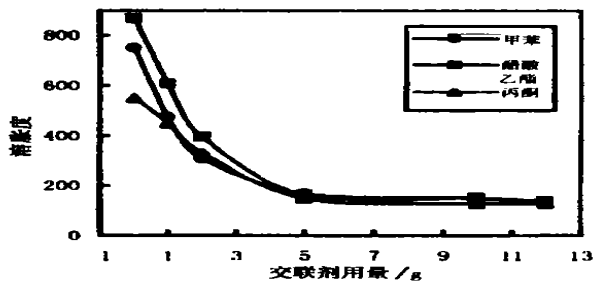


图 2 交联聚丙烯酸酯薄膜在有机溶剂中的溶胀情况

3 结 论

①选用乳化剂为 PEG1000, 异氰酸酯为 HDI 三聚体时, 可制得在水中的分散效果较好的水分散性异氰酸酯交联剂。②所制得的交联剂与水反应在 6~8 h 以内, 速度较慢, 6~8 h 以后迅速加快。③随着交联剂用量的增加, 与聚丙烯酸乳液所制得交联薄膜的在溶剂中的溶胀下降。

参考文献:

- [1] 颜俊, 涂伟萍, 杨卓如 等. 水性聚氨酯研究进展 [J]. 化工进展, 2001, (7): 22-24.
- [2] 李坚, 吴小明. 聚氨酯与丙烯酸酯共聚乳液制备 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1999, 11 (2): 34-37.
- [3] Charles R Hegedus, Andrew G Gilicinski, Robert J Haney. Film Formation Mechanism of Two-Component Waterborne Polyurethane Coatings [J]. Journal of Coating Technology, 1996, 68 (852): 51-60.
- [4] 徐峰. 水性聚氨酯涂料新进展 [J]. 涂料工业, 1998, (6): 38-40.
- [5] 傅明源, 孙甜经. 聚氨酯弹性体及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 293-294.

Study on the Synthesis and Properties of Water Disperse Polyisocyanates

LI Jian¹, DAI Wen-jie²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The synthesis and properties of water disperse polyisocyanate crosslinker were discussed in this paper. It was found that the water disperse polyisocyanates can be obtained from the HDI trimer and PEG 1000. The amount of the PEG1000 used should be greater than 20% of the isocyanates by weight. Within 6-8hrs, the reaction between the water disperse polyisocyanates and water at room temperature was not very rapid. The swell of the crosslinked polyacrylates by the water disperse polyisocyanates was also discussed.

Key words: water disperse polyisocyanates; aqueous two-component polyurethane; polyisocyanates