

功能材料

## HDI 三聚体改性聚氨酯水分散体的合成与性能

滕海平, 李韶茂, 瞿金清\*, 陈焕钦  
(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**采用己二异氰酸酯(HDI)三聚体(HT)合成交联改性聚氨酯水分散体(HPUD),考察了HT添加量对HPUD涂膜的耐水性、耐溶剂性、表干时间、硬度、光泽以及交联度的影响。通过粒径分布仪、热重分析仪(TGA)和傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分别对HPUD乳液贮存过程中粒径的变化、涂膜热稳定性与分子结构进行表征,结果发现,引入质量分数5%~10%的HT可提高聚氨酯涂膜的表干速率和交联度,当 $w(\text{HT})=10\%$ 时,HPUD涂膜具有最佳的综合性能,涂膜表干时间为45 min,交联度为80%,吸醇率为78%,吸水率为7%。同时还发现,HPUD涂膜硬度上升速率较快,但最终硬度较未改性聚氨酯水分散体(PUD)有所降低;粒径分析表明,当 $w(\text{HT})\geq 20\%$ 时,HPUD贮存过程中乳液粒径增大,贮存稳定性下降;TGA分析表明,HPUD涂膜具有较好的热稳定性。

**关键词:**HDI三聚体;聚氨酯;交联改性;分散体;功能材料

中图分类号:TQ630.1 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2010)08-0755-05

## Synthesis and Properties of HDI Trimer Modified Aqueous Polyurethane Dispersion

TENG Hai-ping, LI Shao-mao, QU Jin-qing\*, CHEN Huan-qin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

**Abstract:** The HDI trimer (HT) modified aqueous polyurethane dispersions (HPUD) were synthesized and the effects of the contents of HT on the water-resistance and solvent-resistance, the degree of crosslinking, hardness, gloss and surface drying time of the HPUD films were discussed. The particle sizes and its distributions, structures and thermal stability of HPUDs and its film were characterized by the dynamic light-scattering technique (DLS), infrared spectra (IR) and thermal gravimetric analysis (TGA), respectively. Results show that introducing 5% ~ 10% of HT into PUD improves the surface drying rate and the crosslinking degree of HPUD films, the HPUD films with 10% HT possess a better performance including 45 min of the surface drying time, 80% of the crosslinking degree, 78% and 7% of the alcohol-and water-absorption rate. On the other hand, HPUDs display faster film hardness increasing rates and slightly lower final films hardness than those of the common PUDs without HT modification. DLS analysis results show that the particle sizes and its distributions increase and the storage stability decrease with increasing the HT content in the HPUD up to 20% during the storage process. TGA curves indicate that the HPUD films possess a good thermal stability.

**Key words:** HDI trimer; polyurethane; crosslinking modification; dispersion; functional materials

**Foundation item:** Project Supported by Guangdong Province and Hongkong Government, China (B10-B2050260)

收稿日期:2010-05-18;定用日期:2010-06-01

基金项目:粤港关键领域重点项目(B10-B2050260)

作者简介:滕海平(1985-),女,硕士研究生,师从瞿金清副研究员,主要从事精细化学品的合成与应用研究。

联系人:瞿金清(1970-),男,副研究员,E-mail:cejqu@scut.edu.cn。

聚氨酯水分散体(PUD)是可裁剪性高分子聚合物,不仅性能优异,而且绿色环保,在皮革涂饰剂、油墨、粘合剂和涂料等领域应用广泛<sup>[1]</sup>。传统的PUD为线型热塑性聚合物,存在涂膜耐水性、耐溶剂性和耐污性不佳等缺陷。在聚氨酯分子链上引入可交联或支化的小分子化合物交联改性PUD,提高PUD涂膜的物理化学性能,是克服聚氨酯涂膜性能缺陷的有效手段<sup>[2]</sup>。目前,PUD的交联改性的主要方法是:(1)引入可交联的基团如酮肼基、氨基、羟基和羧基等,通过后交联的方式进行改性,常用的交联剂有多异氰酸酯、多氮丙啶和聚碳化亚胺等<sup>[3-4]</sup>,后交联方式一般采用双组分包装,施工前的两组分的配比与混合给施工带来不便;(2)选用分子结构中含3个或3个以上羟基或胺基的化合物,包括三官能团聚醚或聚酯、环氧树脂<sup>[5]</sup>、蓖麻油、三羟甲基丙烷(TMP)、二乙烯三胺和三乙烯四胺等<sup>[6]</sup>,合成具有交联或支化结构的PUD,可采用单组分包装,施工方便,已成为PUD的主要交联改性方法,但是,仍存在涂膜干燥速度慢,工艺难控制等难题。己二异氰酸酯三聚体(HT)是优异的三官能度聚氨酯固化剂,HT固化的涂膜具有干燥速度快,保光、保色和耐寒性优异等优点。

本研究采用HT为原料合成交联改性聚氨酯水分散体(HPUD),不仅提高了PUD涂膜的干燥速度,而且改善了涂膜的交联度和耐介质性能,拓宽了PUD合成原料的选择范围,可为高性能聚氨酯水分散体的应用开发提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

甲苯二异氰酸酯(TDI):工业品,BASF公司;己二异氰酸酯(HDI)三聚体(HT):工业品,质量分数100%,Bayer材料科技有限公司;聚醚二醇(PPG):工业品,羟值(50±10) mg KOH/g,相对分子质量2 000,江苏钟山化工有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA):工业品,瑞士Perstop公司;1,4-丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)、乙二胺(EDA)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和丙酮等,均为工业品,由广东嘉宝莉化工有限公司提供。

### 1.2 HPUD的合成

将PPG(100 g)、TDI(94 g)和HT(10 g)加入到装有温度计、搅拌和回流装置的四口烧瓶中,搅拌加热到60℃,滴加二月桂酸二丁基锡(DBTDL)(0.1 g),并在80℃保温2 h,再滴加BDO,保温30 min后加入DMPA(17 g),在70℃反应至体系的异氰酸酯基(NCO)值达到理论值5.5%以下,降温至40℃加

入TEA(12 g)中和,添加适量的丙酮稀释,将反应产物出料到乳化桶中加水(220 g)高速乳化,同时用EDA(1.2 g)扩链,最后旋蒸脱除丙酮即得HPUD。

### 1.3 性能分析与测试

#### 1.3.1 乳液粒径测试

采用英国Malvern激光粒度分析仪对分散体的粒径及分布进行测量,测试范围:0.6~6 000 nm,温度25℃。

#### 1.3.2 乳液贮存稳定性的测试

取0.5 L的乳液用塑料瓶密封,放置在(50±2)℃的恒温烘箱中贮存,隔一段时间取样,测试其粒径变化来表征乳液的贮存稳定性。

#### 1.3.3 涂膜性能测试

将定量HPUD倒入玻璃皿中,室温干燥制备厚度约1 mm无气泡涂膜。根据GB/T1730—93测试涂膜摆杆硬度;按照GB/T4893.1—2005测试漆膜常温耐水性、耐乙醇溶胀性和耐污性,耐醇性试液为体积分数50%的乙醇溶液,耐碱性为50 g/L的NaHCO<sub>3</sub>,耐污性所使用的醋和墨水符合GB18187—2000标准,涂膜病态现象则按照GB/T1766进行描述;根据GB/T9754—1988测试漆膜的光泽(60°);根据GB/T1728—1989测试涂膜的表干时间。

#### 1.3.4 涂膜吸水率和吸醇率测试

干燥薄膜制成尺寸为60 mm×60 mm×1 mm的试样,分别置于去离子水中或体积分数95%的乙醇溶液中,其中吸水率浸泡8 d,吸醇率浸泡24 h,擦干表面水或乙醇后分别按方程(1)测定涂膜的吸水/醇率( $W_{A/E}$ )。

$$W_{A/E}/\% = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \quad (1)$$

式中: $W_2$ 和 $W_1$ 依次为涂膜的初始质量和擦干表面介质后的质量。 $W_A$ 和 $W_E$ 分别为涂膜吸水率和吸乙醇率。

#### 1.3.5 涂膜交联度测试

初始质量为 $W_3$ 的干燥涂膜用滤纸包覆好,在索氏(soxhlet)抽提器中用丙酮连续抽提24 h,干燥后得到涂膜质量为 $W_4$ ,按公式(2)计算涂膜交联度( $C_r$ ),连续进行3次测试后取其平均值作为最终结果<sup>[7]</sup>。

$$C_r/\% = \frac{W_4}{W_3} \times 100 \quad (2)$$

#### 1.3.6 FTIR 红外分析

采用美国Perkin Elmer公司Spectrum 2000傅立叶变换红外光谱仪,对HPUD进行表征,测量范围:450~4 000 cm<sup>-1</sup>,采用膜反射法测定。

#### 1.3.7 热重分析(TGA)

用德国 Netzsch 公司 Netzsch STA 499C 热重分析仪对涂膜进行热重分析,测温范围:30 ~ 600 ℃;样品在氮气保护下,升温速率 10 ℃/min。

## 2 结果与讨论

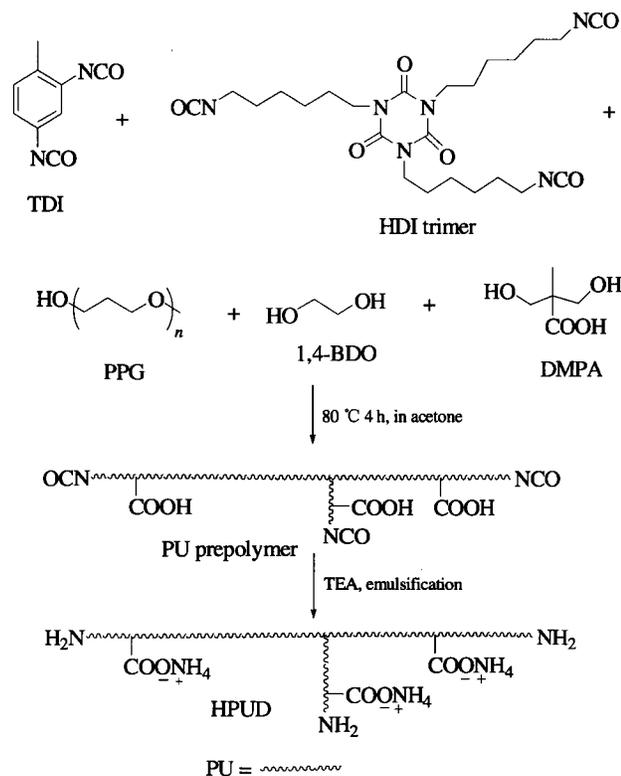
### 2.1 HT 添加工艺对 HPUD 合成稳定性的影响

以  $w(\text{HT}) = 10\%$  为例,研究了 HT 添加工艺对 HPUD 合成工艺稳定性的影响。

首先,将 HT 与 PPG 于 85 ℃ 进行充分反应,有少量 PU 凝胶出现,得不到稳定的 HPUD。可能原因:PPG 的 OH 物质的量与 HT 的 NCO 物质的量接近,反应得到超支化 PU 凝胶,而 PPG 与 HT 的相对分子质量都较大,导致 PU 预聚体的凝胶。

其次,采用先将 TDI、PPG、DMPA 和 BDO 反应制成 PU 预聚体,后期添加 HT 参与反应,但是 HT 较难完全引入到 PU 链上,使乳化时残留的 HT 因不含亲水基团而无法自乳化,而且 HT 上的 NCO 还会在水中与 EDA 及水发生扩链反应,得到相对分子质量更大且不含亲水羧酸盐的大分子化合物,使 HPUD 乳液外观为乳白色,贮存过程中出现分层结块现象。

最后,先将 HT 与 TDI 混合后与 PPG 在 60 ℃ 反应,然后按 1.2 节方法制备 HPUD,此工艺既避免 HT 与 PPG 过度交联,又能保证 HT 全部引入到 PU 预聚体上,得到贮存稳定的 HPUD,实验路线如下:



### 2.2 红外光谱分析

图 1 为 PPG、HT 和 HPUD 的红外光谱图。谱线

a 为 PPG 的红外光谱图,3 480  $\text{cm}^{-1}$  处为羟基特征峰,1 060  $\text{cm}^{-1}$  为脂肪醚的特征峰;谱线 b 为 HT 的红外光谱图,2 310  $\text{cm}^{-1}$  处为 NCO 基团的特征峰,1 710  $\text{cm}^{-1}$  处为 HT 链上异氰脲酸酯(三聚物)的  $-\text{C}=\text{O}$  特征峰<sup>[8]</sup>。谱线 c 为 HPUD 的红外光谱图,PPG 在 3 480  $\text{cm}^{-1}$  处的羟基峰和 HT 在 2 310  $\text{cm}^{-1}$  处的 NCO 基特征峰均消失,在 3 300  $\text{cm}^{-1}$  和 1 537 ~ 1 560  $\text{cm}^{-1}$  处出现 N—H 的特征吸收峰,1 713  $\text{cm}^{-1}$  为氨基甲酸酯键及异氰脲酸酯(三聚物)的  $-\text{C}=\text{O}$  的特征吸收峰,1 620  $\text{cm}^{-1}$  为羧酸盐的特征峰。

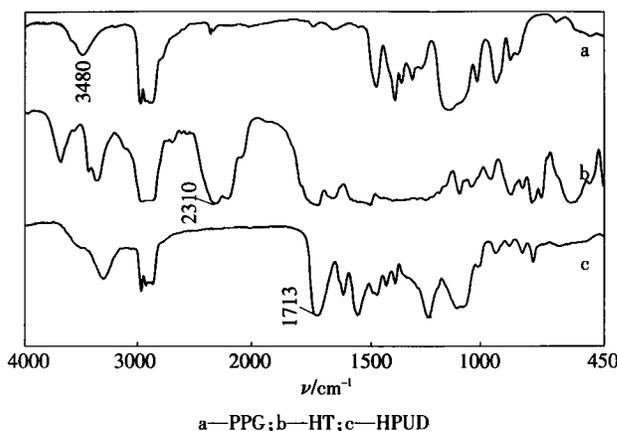


图 1 PPG、HT 和 HPUD 的傅立叶变换红外光谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of PPG, HT and HPUD

### 2.3 HT 添加量对 HPUD 的贮存稳定性的影响

根据 1.2 节方法制备  $w(\text{HT}) = 10\% \sim 40\%$  的 HPUD,置于 50 ℃ 烘箱中加速贮存,每 24 h 取样测试乳液的平均粒径,结果如图 2 所示。

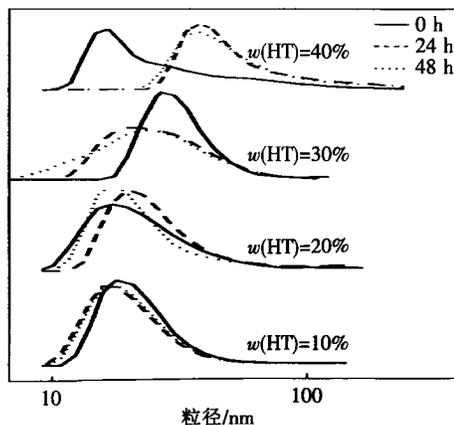


图 2  $w(\text{HT})$  对 HPUD 粒径分布的影响  
Fig. 2 Effects of mass fraction of HT on the particle distributions of HPUDs

图 2 表明, $w(\text{HT})$  为 10% 和 20% 的 HPUD 乳液在 50 ℃ 贮存 48 h 后,其粒径及其分布几乎不变;而

$w(\text{HT}) = 30\%$  的乳液平均粒径不变而粒径分布变宽,乳液外观不变; $w(\text{HT}) = 40\%$  时,HT 的平均粒径从 97 nm 增加到 140 nm,且乳液外观变差,略显红色。50 °C 贮存 7 d 后发现  $w(\text{HT}) < 20\%$  时,HPUD 乳液粒径、分布及乳液外观几乎不变,稳定性较好,无沉淀; $w(\text{HT}) > 20\%$  后,HPUD 乳液透明度下降,乳液呈现浅红色,贮存稳定性较差。因此, $w(\text{HT})$  应该控制在 20% 以下。

### 2.4 HT 添加量对 HPUD 涂膜机械性能的影响

按照 1.2 节方法制备 HPUD,考察 HPUD 涂膜硬度随干燥时间的变化规律,实验结果如图 3 所示。

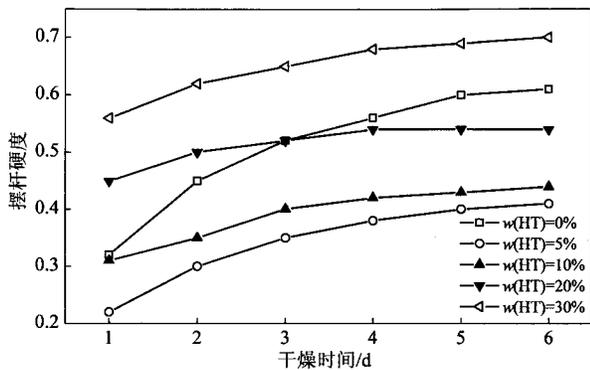


图 3  $w(\text{HT})$  对 HPUD 涂膜硬度的影响

Fig. 3 Effects of mass fraction of HT on hardness of HPUD films

图 3 表明, $w(\text{HT}) = 20\%$  以下时,HPUD 涂膜硬度比不改性的 PUD 涂膜硬度低,因为相对于 TDI 的刚性苯环结构,HT 分子链上含有 3 个正己基,HT 部分取代 TDI 会降低涂膜硬度; $w(\text{HT}) > 20\%$  后,涂膜达到最终硬度时间短,干燥 4 d 可达到最终硬度,而不含 HT 的涂膜至少需要 6 d 才达到最终硬度。

### 2.5 HT 添加量对 HPUD 涂膜吸水率、吸醇率和交联度的影响

按照 1.2 节方法制备 HPUD,考察  $w(\text{HT})$  对 HPUD 涂膜吸水率,吸醇率和交联度的影响,实验结果见图 4、5。

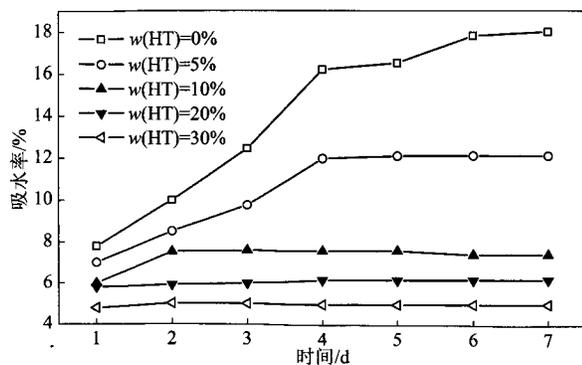


图 4  $w(\text{HT})$  对涂膜吸水率的影响

Fig. 4 Effects of mass fraction of HT on the water-absorption of HPUD films

图 4 表明,HPUD 涂膜的吸水率均小于未改性的 PUD,且随  $w(\text{HT})$  增加,HPUD 涂膜的吸水率下降,当  $w(\text{HT}) > 10\%$  以后,涂膜吸水率下降不明显,综合成本和合成工艺考虑,HT 的合理添加量为  $w(\text{HT}) = 10\%$ 。

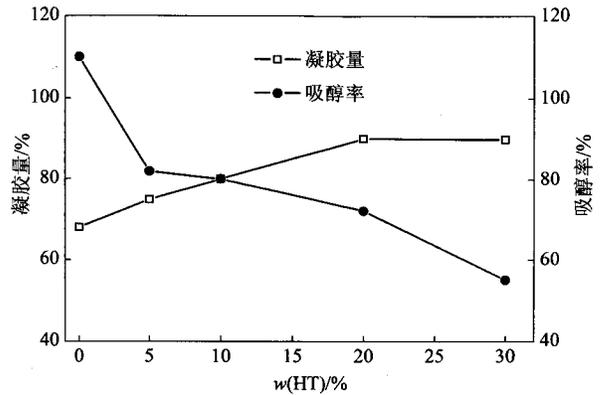


图 5  $w(\text{HT})$  对 HPUD 涂膜吸醇率与交联度的影响

Fig. 5 Effects of mass fraction of HT on alcohol absorption rate and crosslinking degree of HPUD films

图 5 表明,随  $w(\text{HT})$  增加,涂膜交联度大幅提高,吸醇率明显降低。当  $w(\text{HT}) = 0\% \sim 5\%$  时,上述变化最明显,当  $w(\text{HT}) > 20\%$  以后,虽吸醇率有所降低,但涂膜交联度几乎不变。同样说明  $w(\text{HT}) = 20\%$  较好。

### 2.6 HT 添加量对 HPUD 外观与耐化学介质性能的影响

按照 1.2 节方法制备 HPUD,考察  $w(\text{HT})$  对 HPUD 的乳液外观及涂膜的耐化学介质性能的影响,实验结果列于表 1。

表 1  $w(\text{HT})$  对 HPUD 乳液外观与涂膜性能的影响

Table 1 Effects of mass fraction of HT on the appearances and properties of HPUD films

	$w(\text{HT})/\%$				
	0	5	10	20	30
乳液外观	透明	透明	透明	透明	透明
涂膜光泽/%	93	93	93	94	95
表干时间/min	110	90	45	50	75
耐水性	轻微发白	无异常	无异常	发白	发白
耐醇性	发白	无异常	无异常	无异常	无异常
耐碱性	无异常	无异常	开裂	开裂	开裂
耐墨水	很差	无异常	无异常	较差	较差

随  $w(\text{HT})$  增加,HPUD 乳液外观和涂膜光泽没有明显改变,涂膜光泽均在 90% 以上;涂膜表干时间随  $w(\text{HT})$  的增加先降低后增加,当  $w(\text{HT}) = 10\%$  时,涂膜表干时间最短,涂膜的耐醇性得到较大提高。但是,当  $w(\text{HT}) > 20\%$  后,涂膜的耐水、耐碱

及耐污性降低。综合干燥时间和耐化学品性考虑, $w(\text{HT}) = 10\%$ 时,HPUD涂膜综合性能最佳。

### 2.7 热重分析

图6为PUD和HPUD涂膜的TGA曲线,其中HPUD中 $w(\text{HT}) = 10\%$ 。图6表明,PUD涂膜初始失重温度为252℃,而HPUD涂膜的初始失重温度为280℃,表明HT改性能提高聚氨酯涂膜的热降解稳定性。

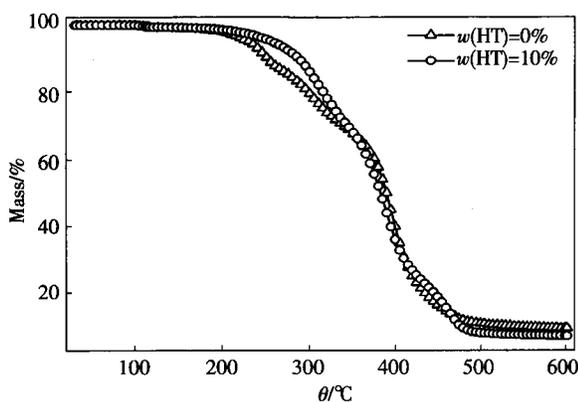


图6 PUD和HPUD的热重分析曲线

Fig. 6 TGA curves of PUD and HPUD

### 3 结论

采用己二异氰酸酯三聚体(HT)为原料,先将HT与TDI混合后与PPG于60℃反应,然后添加BDO和DMPA进行扩链反应制备聚氨酯预聚物,经乳化和扩链得到贮存稳定的交联改性聚氨酯水分散体(HPUD),分别讨论了 $w(\text{HT})$ 对HPUD乳液和涂膜性能的影响,结果发现:

(1) $w(\text{HT}) = 10\%$ 时,乳液的稳定性最好,50℃

放置7d乳液粒径和外观不变。

(2)HPUD涂膜具有优异的物理化学性能,其涂膜表干时间为45min,摆杆硬度为0.50,60°光泽为93%,吸水率为7.0%,吸醇率为78%,交联度为80%,耐污性好。

(3)热重分析表明,HT能提高聚氨酯涂膜的热降解稳定性。

### 参考文献:

- [1] Wang S C, Chen P C, Yeh J T, *et al.* A new curing agent for self-curable system of aqueous-based PU dispersion[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(4): 299 - 311.
- [2] Nanda A K, Wicks D A. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process[J]. *Polymer*, 2006, 47(1): 1805 - 1811.
- [3] Lai J Z, Ling H J, Chen G N, *et al.* Polymer hybrids from self-emulsified PU anionomer and water-reducible acrylate copolymer via a postcuring reaction[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(4): 3578 - 3587.
- [4] 邓湘华, 罗远芳, 刘芳陈, 等. 梳状支链水性聚氨酯的结构与性能[J]. *精细化工*, 2007, 24(12): 1236 - 1239.
- [5] Lu Y, Lan T, Dole P, *et al.* Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources[J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 9863 - 9870.
- [6] Ahn B U, Lee S K, Park J H, *et al.* UV curable polyurethane dispersions from polyisocyanate and organosilane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62(3): 258 - 264.
- [7] Lai J Z, Ling H J, Yeh J T, *et al.* New self-curable, aqueous-based pPolyurethane system by an isophorone diisocyanate/uretidione aziridiny derivative process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(18): 845 - 859.
- [8] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 15 - 65.

(上接第746页)

- [16] 张 灿, 丁 娅, 平其能. 新型两亲性 *N*-辛基-*N*-PEG 化壳聚糖衍生物的合成与表征[J]. *中国药科大学学报*, 2005(3): 201 - 204.
- [17] 张 灿, 丁 娅, 平其能. 新型两亲性 *N*-烷基-*N*-季铵化壳聚糖衍生物的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006(4): 200 - 203.
- [18] Ngawhirunpat T, Wonglertnirant N, Opanasopit P, *et al.* Incorporation methods for cholic acid chitosan-g-m PEG self-assembly micellar system containing camptothecin [J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2009, 74(1): 253 - 259.
- [19] Makuska R, Gorochoveva N. Regioselective grafting of poly(ethylene glycol) onto chitosan through C-6 position of

glucosamine units[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64(2): 319 - 327.

- [20] Nishimura S I, Kohgo O, Kurita K, *et al.* Chemospecific manipulations of arigid polysaccharide-syntheses of novel chitosan derivatives with excellent solubility in common organic-solvents by regioselective chemical modifications[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(17): 4745 - 4748.
- [21] Hu Y Q, Jiang H L, Xu C N, *et al.* Preparation and characterization of poly(ethylene glycol)-g-chitosan with water- and organosolubility[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61(4): 472 - 479.

(上接第754页)

- [5] Subramanian V, Karki A, Gnanasekar K I, *et al.* Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) for Li-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2006, 159: 186 - 192.
- [6] Allen G C, Paul M. Chemical characterization of transition metal spinel-type oxides by infrared spectroscopy[J]. *Appl Spect*, 1995, 49: 451 - 458.

- [7] Ho C, Raistrick I D, Huggins R A. Application of A - C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films[J]. *J Electrochem Soc*, 1980, 127: 343 - 350.
- [8] Funabiki A, Inaba M, Ogumi Z, *et al.* Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 172 - 178.