

封端剂对聚氨酯分散液性能的影响

吴涛, 于洋, 辛秀兰, 徐宝财, 禹晓燕, 王鹏

(北京工商大学, 北京 100048)

摘要:目的 研究封端剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)和丙烯酸羟乙酯(HEA)对聚氨酯分散液(WPU)性能的影响。方法 采用预聚体法合成聚氨酯分散液,通过傅里叶红外光谱(FIR)对改性聚氨酯特征官能团进行表征,探讨KH550和HEA用量对聚氨酯分散液粒径大小与分布、表面张力、黏度以及附着力的影响。结果 WPU的粒径随着KH550用量的增加而逐渐增大,且分布变宽,黏度变小;KH550的引入降低了分散液表面张力;HEA的引入对表面张力的影响较小,WPU的粒径随着HEA用量的增大而逐渐变小,且分布变窄,黏度变大。2种封端剂改性后分散液在PA、PET包装薄膜上表现出了良好的附着力。结论 KH550的引入能够提升水性聚氨酯在薄膜上的附着力,调节分散液黏度。

关键词: 封端剂; 聚氨酯分散液; 包装薄膜; 水性连接料

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0012-05

Effect of End-capping Reagent on Properties of Polyurethane Dispersions

WU Tao, YU Yang, XIN Xiu-lan, XU Bao-cai, YU Xiao-yan, WANG Peng

(Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: This paper studied the influence of end-capping reagents including 3-triethoxysilylpropylamine (KH550) and hydroxyethyl acrylate (HEA) on the properties of polyurethane dispersions (WPU). Polyurethane dispersions were prepared by pre-polymer method and the structure of polyurethane backbone was characterized by FTIR. The influences of the dosage of KH550 and HEA on particle size and distribution, surface tension, viscosity and adhesion of dispersions were investigated. The particle size and distribution of WPU were increased with increase of the dosage of KH550 but the viscosity decreased. The introduction of KH550 deduced the surface tension obviously but HEA had a little influence on the surface tension. With increase of the dosage of HEA, the particle size and distribution of WPU decreased but the viscosity increased. The adhesion of the two modified end-capping reagents on the PA and PET packaging film was excellent. The introduction of KH550 can improve the adhesion of WPU on films and adjust the viscosity of dispersions.

KEY WORDS: end-capping reagent; polyurethane dispersions; packaging film; water-based binder

随着国家对环境要求越来越严格,研发和使用环保型油墨已成为印刷企业的首选^[1]。聚氨酯树脂(PU)具有良好的耐磨性、柔韧性、成膜性和耐低温性,因而成为印刷行业包装油墨应用的树脂之一^[2-4]。水性聚氨酯利用不同结构的异氰酸酯和多元醇聚合改变长

链的空间结构,通过小分子的扩链剂或交联剂来调节分散液的粒径大小、分布以及交联密度等来改善分散液的性能。由于水性聚氨酯分散液或膜的附着力、耐水性以及光泽度仍存在问题,因而需要继续改进^[5-6]。

利用硅烷和含双键醇类试剂封端改性聚氨酯是

收稿日期: 2015-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(21376008); 2015年研究生科研能力提升计划

作者简介: 吴涛(1989—),男,四川人,北京工商大学硕士生,主攻水性油墨。

通讯作者: 辛秀兰(1967—),女,山东人,博士,北京工商大学教授,主要研究方向为水性材料的制备和性能。

解决上述问题的一种思路^[7]。硅烷中含有烷氧基团,聚氨酯预聚体在分散过程中烷氧基会水解缩合,而含双键和羟基的烯醇类化合物和聚氨酯链段中异氰基团反应,将双键引入到聚氨酯主链,赋予聚氨酯功能化,两者均可达到固化交联的目的,从而在一定程度上提高聚氨酯的耐水性、耐热性以及拉伸强度等性能。沈一丁^[8]等以3-氨基三乙氧基硅烷(KH550)封端改性,制备了稳定的高交联度脂肪族水性聚氨酯,降低了胶膜的吸水率,同时提升了胶膜的耐水性和耐溶剂性。姚路路^[9]等采用不同硅烷(KH550, KH560)封端改性水性聚氨酯(WPU),发现KH560改性后的分散液在无机基材表面具有更好的附着力。刘蕤^[10]等采用丙烯酸羟乙酯(HEA)制备封端型水性聚氨酯分散液(WPU),再通过与环氧丙烯酸酯的化学复合,有效地提高了聚氨酯涂膜的硬度、耐水性以及力学性能。

文中选取KH550和HEA等2种封端剂对聚氨酯进行改性。研究了封端剂对WPU分散液基本性质以及性能的影响,寻找能够提高聚氨酯分散液水性连接料在薄膜包装上附着力的有效途径^[11-12],为开发软包装印刷用水性油墨提供一种思路。

1 实验部分

1.1 原料

原料包括异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯;N-吡咯烷酮(NMP),分析纯,西亚试剂公司;聚丙二醇(PPG, $M_n=1000$),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯;二正丁胺(DNBA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯; γ -氨基三乙氧基硅烷(KH550),分析纯,美国新泽西;丙酮,分析纯;1,4-丁二醇(BDO),分析纯;丙烯酸羟乙酯(HEA),分析纯;三乙胺(TEA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;PVC, BOPP, PA, PE和PET包装薄膜,市场购买。

1.2 水性聚氨酯的合成

将一定量的IPDI、PPG和少量的DBTDL加入250 mL四口烧瓶中(N_2 保护),在80℃条件下反应1 h,将DMPA(NMP溶解)加入到反应体系,直至NCO含量达到预定值,再加入BDO扩链1 h,降温至70℃,加入KH550(或HEA)继续反应1 h。反应过程中根据体系黏度的变化添加适量的丙酮。体系冷却至40℃后加

入TEA进行中和反应0.5 h,最后在高速搅拌下加水分散乳化,并在45℃, 0.06 MPa条件下旋蒸出体系中的丙酮,制得PU分散液。KH550改性聚氨酯分散液(WPUKs)和HEA改性聚氨酯分散液(WPUHs)的合成路线见图1。具体的配方见表1。

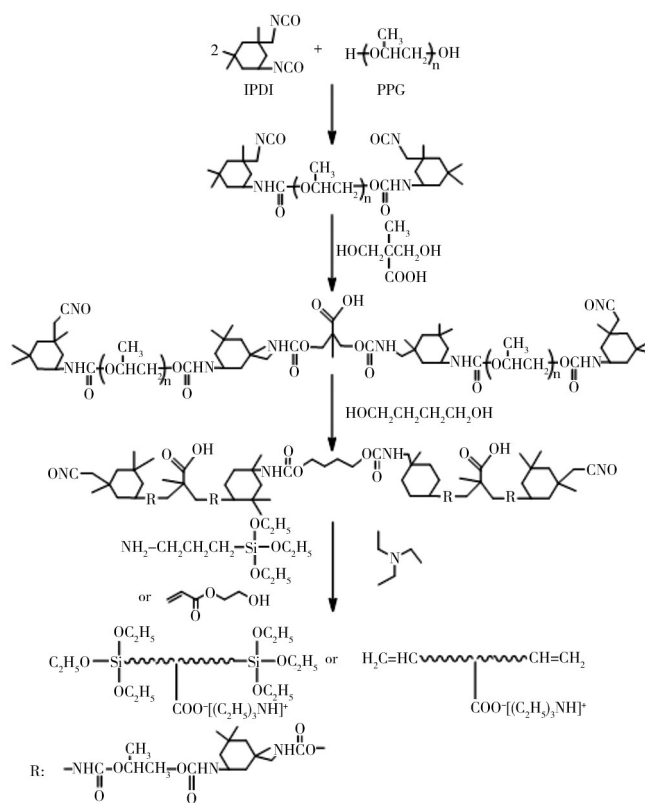


图1 WPUKs和WPUHs的合成路线

Fig.1 Scheme of synthetic route of WPUKs and WPUHs

1.3 水性聚氨酯膜的制备

将水性聚氨酯分散液均匀地分散在聚四氟乙烯平板上(65 mm × 65 mm),室温下放置3 d。然后将样品在60℃真空干燥箱中放置24 h,最后将膜取出并放入干燥器中供后续研究。

1.4 性能测试

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析采用红外光谱仪FTIR(Thermo Fisher Nicolet 6700)。采用甲苯-二正丁胺法测定-NCO的含量。分散液粒径大小与分布采用Malvern Zetasizer Nano-ZS测试。分散液黏度在25℃条件下,采用DV-Ⅱ+P Brookfield Viscometer测试。表面张力的测试是通过Dataphysics Instruments GmbH DCAT11进行的。按照ASTM标准测定分散液在包装薄膜上的附着力。

表 1 聚氨酯分散液的主要成分
Tab.1 Main components of polyurethane dispersion

样品 名称	物质的量(× 10 ⁻²)/mol						
	IPDI	PPG	DMPA	BDO	KH550	HEA	TEA
WPU	5.0	1.25	1.40	1.50			1.33
WPUK-1	5.0	1.25	1.41	1.44	0.001		1.34
WPUK-2	5.0	1.25	1.42	1.20	0.003		1.35
WPUK-3	5.0	1.25	1.44	0.88	0.006		1.37
WPUH-1	5.0	1.25	1.41	1.41		0.001	1.34
WPUH-2	5.0	1.25	1.42	1.20		0.003	1.35
WPUH-3	5.0	1.25	1.44	0.88		0.006	1.37

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

由图 2 可知:在 2270 cm⁻¹处未发现异氰基(NCO)官能团的伸缩振动吸收峰,这说明异氰基在整个反应过程中被完全消耗。3334~3320 cm⁻¹之间为酰胺基中 N—H 的伸缩振动吸收峰;2980, 2872 cm⁻¹处分别为甲基(CH₃)和亚甲基(CH₂)的伸缩振动吸收峰,1699, 1097 cm⁻¹处的吸收峰分别对应酯羰基(C=O)和醚氧键(C—O—C)的伸缩振动吸收^[13]。此外,对比图 2 中 a,b 可以发现,图 2 中 b 在 1080 cm⁻¹处没有明显的硅氧键(Si—O—Si)的特征吸收峰。这是由于 KH550 中的硅氧键与聚氨酯骨架中醚氧键的特征吸收峰出现的位置相近,且会有部分峰相互叠加,因而出现了较宽的特征吸收峰。根据图 2 中 c 可知,在 1652 cm⁻¹处有明显的碳碳双键(C=C)的特征吸收峰,这说明了 HEA 成功地被引入聚氨酯的末端。

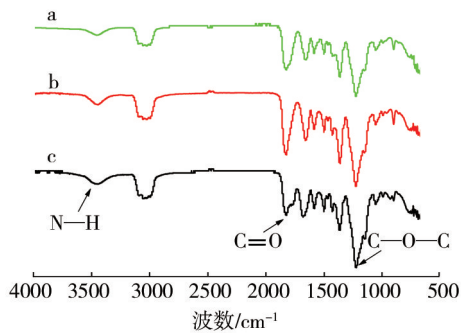


图 2 WPUKs 和 WPUHs 的合成路线
Fig.2 Scheme of synthetic route of WPUKs and WPUHs

2.2 粒径大小与分布

水性聚氨酯分散液的粒径大小与分布情况见图

3。由图 3a 可以发现,随着 KH550 用量的增加, WPUKs 乳液的粒径也逐渐开始增大,且粒径分布呈变宽的趋势;其中 WPU 的粒径大小和分布均介于 WPUK-3 和 WPUK-6 之间。这是由于 KH550 具有较强的亲水性,有利于聚氨酯预聚体的加水分散乳化,因而具有较小的粒径;而 WPUK-6 的粒径大小较 WPU 的大,且分布较宽,说明:当 KH550 的用量不断增加至过量时,可能会导致粒径变大且分布较宽。

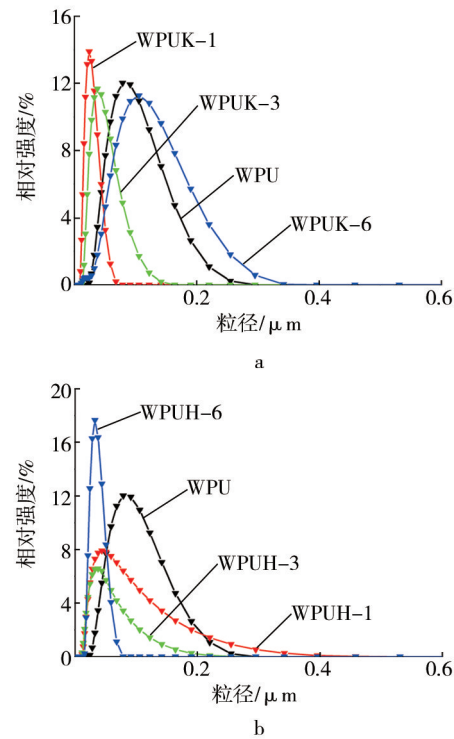


图 3 WPUKs 与 WPUHs 的粒径大小与分布
Fig.3 The particle size and distribution of WPUKs and WPUHs

由图 3b 可以发现, WPUHs 的粒径大小随着 HEA 用量的增大而逐渐变小,且均较 WPU 的粒径小,粒径分布呈变窄趋势。这是由于 HEA 中含有亲水性官能团(酯羰基、醚氧键),PU 预聚体末端的亲水性随着

HEA用量的增加而增大,有利于聚氨酯预聚体自乳化过程。对比WPU分散液,WPUHs具有小粒径、窄分布且末端含不饱和活性基团的特点,这表明WPUHs可适用于聚氨酯乳液的进一步改性^[14]。

2.3 改性聚氨酯分散液的表面张力与黏度

WPUKs和WPUHs的表面张力与黏度的变化趋势见表2。由表2可知,KH550和HEA改性的聚氨酯分散液的表面张力较WPU的表面张力有所降低,两者在相同用量的情况下,WPUKs与WPUHs的表面张力差值随着用量的增加而逐渐增大,且变化范围为35.43~37.74 mN/m。这说明KH550和HEA在用量相同的情况下,KH550降低分散液表面张力的效果更加明显。这是由于KH550的引入降低了溶液中液滴表面自由能,削弱了粒子之间的相互作用力而导致表面张力降低。在封端剂对黏度影响方面,WPUKs的黏度随着KH550的含量增加而增大,而WPUHs的黏度随着HEA含量的增加而减小。这种结果正好对应前面粒径大小的分析。这是由于分散液粒径减小时,粒子间的相互作用力增强,表面自由能降低而内聚能增大,更容易形成大粒径的分散液粒子。

表2 封端剂用量对WPU分散液表面张力和黏度的影响
Tab.2 Surface tension and viscosity of WPU under different dosages

样品名称	表面张力/(mN·m ⁻¹)	黏度/(mPa·s)
WPU	37.79	175
WPUK-1	36.42	198
WPUK-3	36.65	147
WPUK-6	35.43	30
WPUH-1	37.28	101
WPUH-3	37.74	114
WPUH-6	37.00	154

2.4 改性聚氨酯分散液附着力

附着力是评判水性油墨在包装薄膜(如PVC,BOPP,PA,PE,PET等)上印刷好坏的一个重要参数之一。^[15-16]。聚氨酯分散液在水性油墨连接料中起到了难以替代的作用,因此其在包装薄膜上附着力的测试也是需要的。由表3可知,改性后的聚氨酯分散液WPUKs和WPUHs在PA和PET薄膜上的附着力得到明显改善。这说明KH550以及HEA对于提升WPU在这2种薄膜上的附着力是有帮助的。改性前后的聚氨酯分散液在BOPP薄膜上的附着力几乎没有变化,这

是由于BOPP薄膜的表面自由能较大,分散液不易在其表面润湿附着。PA和PET薄膜的表面自由能相对较小,因而分散液在极性相同的情况下,更容易在PA和PET薄膜上附着。此外,随着KH550或HEA用量的增加,分散液在PVC和PE薄膜上的附着力也出现不同程度的改善。这是由于KH550和HEA中均有极性官能团的存在,随着其用量的增加,分散液的极性越强,因此在同一包装薄膜上更容易附着。

表3 WPU,WPUKs和WPUHs在包装薄膜上的附着力
Tab.3 The adhesion of WPU, WPUKs and WPUHs on various packaging films

样品名称	附着力				
	PVC	BOPP	PA	PET	PE
WPU	0B	0B	2B	3B	0B
WPUK-1	1B	0B	5B	5B	3B
WPUK-3	2B	0B	5B	5B	5B
WPUK-6	5B	0B	5B	5B	5B
WPU	0B	0B	2B	3B	0B
WPUH-1	0B	0B	5B	5B	0B
WPUH-3	0B	0B	5B	5B	3B
WPUH-6	3B	0B	5B	5B	5B

3 结语

通过引入KH550和HEA,合成了一系列稳定的封端型聚氨酯分散液(WPUKs和WPUHs)。红外表征的结果证实了2类封端剂在聚氨酯主链上的存在。随着KH550用量的增加,WPUKs的粒径变大,分布变宽,分散液黏度降低。相反,随着HEA用量的增加,WPUHs的粒径变小,分布变窄,分散液黏度增加。KH550改性后的聚氨酯分散液表面张力降低明显,且变化范围为35.43~36.42 mN/m,有利于提高分散液在包装薄膜上的附着力。与未改性的聚氨酯分散液相比,WPUKs在PA和PET薄膜上表现出了良好的附着力,在PVC和PE薄膜上附着力也得到明显提升,但其在BOPP上附着力不好,有待于进一步研究。

参考文献:

[1] 辛秀兰. 水性油墨(第2版)[M]. 北京:化学工业出版社, 2012.
XIN Xiu-lan. Water-based Ink (The Second Edition) [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2012.
[2] LOPEZ A, DEGRANDI-CONTRAIRES E, CANETTA E et

- al. Waterborne Polyurethane-acrylic Hybrid Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization: Applications in Pressure-Sensitive Adhesives[J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 3878—3888.
- [3] JENA K K, CHATTOPADHYAY D K, RAJU K. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyurethane-urea Coatings[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(5): 1825—1837.
- [4] SHIN M S, LEE Y H, RAHMAN M M, et al. Synthesis and Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane-acrylate Using a Solvent Emulsifier-free Method[J]. *Polymer*, 2013, 54(18): 4873—4882.
- [5] PHILIPP C, ESCHIG S. Waterborne Polyurethane Wood Coatings Based on Rapeseed Fatty Acid Methyl Esters[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(4): 705—711.
- [6] SULTAN M, BHATTI H N, ZUBER M, et al. Improvement of Performance Behavior of Cellulosic Fiber with Polyurethane Acrylate Copolymers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(2): 928—935.
- [7] LIN J, WU X, ZHENG C, et al. Synthesis and Properties of Epoxy-polyurethane/silica Nanohybrids by a Novel Sol method and In-situ Solution Polymerization Route[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 67.
- [8] 沈一丁, 杨燕, 赖小娟. 硅烷改性自交联水性聚氨酯的合成及其涂膜性能研究[J]. *涂料工业*, 2010, 40(8): 25—27.
SHEN Yi-ding, YANG Yan, LAI Xiao-juan. Synthesis and Properties of Silane Modified Self-crosslinking Aqueous Polyurethane and Its Film Performance[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2010, 40(8): 25—27.
- [9] 姚路路, 吴翠明. 硅氧烷改性水性聚氨酯乳液的附着性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(8): 91—94.
YAO Lu-lu, WU Cui-ming. Adhesive Property of Waterborne Polyurethane Emulsion Modified by Silane[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(8): 91—94.
- [10] 刘蕤. 环氧丙烯酸酯改性光固化水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. *涂料工业*, 2008, 38(12): 34—37.
LIU Rui. Polyurethane Modified with Epoxy Acrylic resin[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2008, 38(12): 34—37.
- [11] 李付亚, 傅和青, 黄洪, 等. 软包装塑料膜用多重改性水性聚氨酯胶粘剂的合成[J]. *包装工程*, 2007, 28(12): 17—19.
LI Fu-ya, FU He-qing, HUANG Hong, et al. Study on the Synthesis and Properties of Multiple-modified Waterborne Polyurethane Adhesive for Laminated Package Plastics Films[J]. *Packaging Engineering*, 2007, 28(12): 17—19.
- [12] 王莉, 李瑞娟. 塑料薄膜印前电晕处理研究[J]. *印刷世界*, 2012(9): 24—28.
WANG Li, Li Rui-juan. Study on the Corona Treatment of Plastic Film before Printing[J]. *Print World*, 2012(9): 24—28.
- [13] PENG S J, JIN Y, CHENG X F, et al. A New Method to Synthesize High Solid Content Waterborne polyurethanes by Strict Control of Bimodal Particle size Distribution[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 86: 1—10.
- [14] ZHANG S F, WANG R M, HE Y F, et al. Waterborne Polyurethane-acrylic Copolymers Crosslinked Core-shell Nanoparticles for Humidity-sensitive Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76: 729—735.
- [15] 郭文杰, 万金泉, 傅和青, 等. 多重改性水性聚氨酯胶粘剂对聚烯烃薄膜的粘接机理[J]. *中国胶粘剂*, 2010(19): 14—18.
GUO Wen-jie, WAN Jin-quan, FU He-qing, et al. Adhesion Mechanism of Multi-modified Waterborne Polyurethane Adhesive for Polyolefin Films[J]. *China Adhesives*, 2010, 19: 14—18.
- [16] LEI L, XIA Z B, CAO G H, et al. Synthesis and Adhesion Property of Waterborne Polyurethanes with Different Ionic Group Contents[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292: 527—532.



欢迎订阅

欢迎投稿