

氨基硅烷偶联剂改性水性聚氨酯木器涂料的研制

侯孟华,刘伟区,陈精华,张斌
(中国科学院广州化学所,广东 广州 510650)

摘要:以甲苯二异氰酸酯、聚醚二醇、二羟甲基丙酸为原料,通过高分子反应得到预聚体,将此预聚体在低浓度的氨基硅烷偶联剂溶液中扩链,制得一种氨基硅烷偶联剂改性的聚氨酯水乳液。性能测试结果表明:以此乳液再配以其它助剂制得的水性聚氨酯木器涂料,具有优异的附着力、耐水性和力学性能。

关键词:水性聚氨酯,硅烷偶联剂,改性,木器涂料

中图分类号:TQ331.2 文献标识码:A 文章编号:1001-702X(2004)09-0029-03

Abstract:The polyurethane prepolymer was made through polymerization reaction of toluene diisocyanate (TDI), polyether (N210) and dimethylolpropionic acid (DMPA), which was extended in silane coupler and triethylamine emulsion to prepare a series of silane coupler modified waterborne polyurethane emulsions. The results of property measurements show that waterborne polyurethane wood coatings have excellent conglutination strength, water resistance and mechanical properties.

Key words:waterborne polyurethane, silane coupler, modification, wood coating

目前我国所用的聚氨酯涂料绝大部分为溶剂型,从安全和环保的角度考虑,溶剂型聚氨酯涂料存在许多不足甚至是危害之处。水性聚氨酯以水为基本介质,具有不燃、气味小、不污染环境、节能、操作加工方便等优点,因而获得了越来越广泛的应用^[1-3]。但目前水性聚氨酯木器涂料还存在耐水性、与基材的附着力不够强及硬度与应用性能要求不相适宜等缺点,较大幅度地影响了它的推广应用^[3]。为此,本研究采用氨基硅烷偶联剂改性聚醚型水性聚氨酯,制得了优异性能的水性聚氨酯木器涂料。该制备方法可操作性好,具有很好的推广应用价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚二醇(N₂₁₀):M_n=1000±100,羟值为(1.86~2.14)×10⁻³ mol/g,南京金陵石油化工厂;甲苯二异氰酸酯(TDI):工业级,上海五联化工厂;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA):工业级,湖州长盛化工有限公司;氨基硅烷偶联剂(KH-550):工业级,广州科特化工有限公司;三乙胺(TEA):AR,上海光华化学试剂厂。

科技攻关项目:广州市天河区科技局科技攻关项目(2002XGP28)

收稿日期:2004-01-05

作者简介:侯孟华,男,山东莱芜人,硕士研究生,主要从事水性聚氨酯的研究。地址:广州市天河区乐意居,电话:020-85231660。

1.2 水性聚氨酯木器涂料的配方

1.2.1 预聚体的配方(见表1)

表1 水性聚氨酯预聚体的基本配方

原材料	质量份
聚醚二醇(N ₂₁₀)	60
甲苯二异氰酸酯(TDI)	28~40
二羟甲基丙酸(DMPA)	4~10

1.2.2 改性水性聚氨酯木器涂料基本配方(见表2)

表2 改性水性聚氨酯木器涂料的基本配方

原材料	质量份
聚氨酯预聚体	100
氨基硅烷偶联剂(KH-550)	0.5~2
三乙胺	3.5~9
去离子水	125~200
消泡剂	0.5~2
乳化助剂	0.5~3
分散剂、流平剂等	1~5

1.3 水性聚氨酯木器涂料的制备工艺

1.3.1 原材料的预处理

分别将N₂₁₀和DMPA在120℃、4kPa条件下真空脱水2h,然后密封保存备用。

1.3.2 预聚体的合成

在带有高速分散机、温度计及高纯氮气保护的密闭反应器

中加入经化学计量的 TDI,将一定量的 DMPA 和经化学计量的 N_{210} 的混合物加热到 120 °C,使 DMPA 溶解,冷却后,分批加到上述反应器中,在 70 °C 下搅拌反应 4.0 h,得到聚氨酯预聚体。

1.3.3 聚氨酯乳液的制备

将少量的三乙胺和氨基硅烷偶联剂混溶于 5 °C 的去离子水中,缓慢加入上述预聚体高速剪切乳化 30 min,加入定量的消泡剂,分散均匀后,得到固含量 35% 左右的氨基硅烷偶联剂扩链的水性聚氨酯乳液。

1.3.4 木器涂料的制备

将水、分散剂、防霉剂、消泡剂等混合均匀后,高速分散 10~20 min,加入上述聚氨酯乳液及其它助剂,用流平触变剂调整到适当粘度即可。

1.4 性能测试方法

(1) 红外测定:采用美国 Analect 公司的 RFX-65 傅立叶红外光谱转换光谱仪进行测定。

(2) 表面水接触角的测量:采用日本 Kyowa 公司生产的 G-1 型 ϵ rma 角度计式接触角测定仪进行测试。采用去离子水,将水滴于薄膜表面 1 min 后进行测试,每个样品取相互间距 5 mm 的 3 个点进行测试,共 6 次读数,取算术平均值。

(3) 拉伸强度和断裂伸长率:参照 JC 500—92《聚氨酯防水涂料》,采用广州材料试验机厂 XLL-50 型拉力试验机进行测试,拉伸速度为 100 mm/min。

(4) 固含量:按 GB/T 1725—89 进行测试。

(5) 硬度:采用 LX-A 型橡胶硬度计进行测试。

(6) 附着力:按 GB 1720—79 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

硅烷偶联剂改性的水性聚氨酯涂膜的红外光谱见图 1。

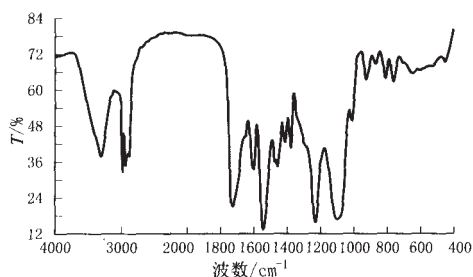


图 1 硅烷偶联剂改性水性聚氨酯涂膜的红外光谱

由图 1 可以看出 3297 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰、1643 cm^{-1} 处为脲基中 C=O 的伸缩振动峰、1726 cm^{-1} 处为氨基酯基中 C=O 的伸缩振动峰、1103 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动峰,说明聚合产物中有脲键和氨基酯键存在;在 1090 cm^{-1} (Si—O—Si 的弯曲振动峰)和 1103 cm^{-1} (C—O—C 的伸

缩振动峰)附近可以看出吸收峰明显变宽,是 Si—O—Si 的弯曲振动和 C—O—C 的伸缩振动的重叠峰;1250 cm^{-1} 处为 —CH₂—Si 中的 —CH₂— 的弯曲振动峰,803 cm^{-1} 处为 —CH₂—Si 中的 —CH₂— 的摆式振动峰,这些都说明聚合物中存在有机硅。

2.2 硅烷偶联剂用量对涂膜表面水接触角的影响

内乳化型水性聚氨酯,由于在分子链中引入了亲水性基团,因此,成膜物的吸水性往往都很强,这是作为木器涂料最大的缺点之一,采用氨基硅烷偶联剂改性水性聚氨酯的目的就是希望能提高其耐水性。表 3 中列出了室温(25 °C)下测得的 KH-550 改性水性聚氨酯涂膜表面的水接触角。

表 3 KH-550 用量对涂膜表面水接触角的影响

KH550 用量(质量分数)	0	0.5	1.0	2.0
水接触角/(°)	55	68	77	81

从表 3 可以看出,在水性聚氨酯中引入少量的硅烷偶联剂其水接触角明显增大。硅烷偶联剂的一端与异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体分子的主链相接(—NH₂ 与 —NCO 反应),另一端的 Si—O 链则伸展到基层表面,从而在硅烷偶联剂改性的树脂中表现出有机硅的特性。在干燥成膜时,硅烷偶联剂改性的水性聚氨酯中硅氧烷水解、缩聚,结果在聚合物之间以及聚合物和基材之间形成牢固的互穿网络立体交联结构,从而使漆膜具有优异的憎水性及粘附力^[4]。

2.3 硅烷偶联剂用量对涂膜力学性能的影响

拉伸强度和断裂伸长率是衡量水性聚氨酯涂膜力学性能的重要指标。表 4 为 KH550 用量对改性水性聚氨酯涂膜的拉伸强度、断裂伸长率的影响。从表 4 可以看出,硅烷偶联剂的使用使聚氨酯涂膜的拉伸强度略有增加,断裂伸长率略有下降。这可能是因为随着硅烷偶联剂用量的增加,材料的交联度增大,从而使拉伸强度稍有上升,断裂伸长率略有下降。

表 4 KH550 用量对改性水性聚氨酯涂膜力学性能的影响

KH550(质量分数)	0	0.5	1.0	2.0
拉伸强度/MPa	19.5	20.4	22.3	22.7
断裂伸长率/%	395	390	380	375

3 改性水性聚氨酯木器涂料的基本配方及性能指标

通过试验,确定了改性水性聚氨酯木器涂料的最佳基本配方为 $m(N_{210})/m(TDI)/m(DMPA)/m(KH550)=60:34:6:1$ 。其技术性能如表 5 所示。

从表 5 可以看出,本项目研制的硅烷偶联剂改性水性聚氨酯木器涂料具有优良的耐水性、力学性能和附着力,有望

玉米秸秆建筑装饰板的研究

丁占来¹, 齐海波¹, 任德亮¹, 籍凤秋¹, 郑凤山², 李月芬², 李振明²
(1. 石家庄铁道学院材料与科学分院材料系, 河北 石家庄 050043 2. 河北赛博板业集团)

摘要:以玉米秸秆为原料、异氰酸酯为胶粘剂, 经原料处理、喷胶法拌胶、喷雾法涂覆脱模剂、铺装和热压工序, 加工成玉米秸秆板。该板材质量达到 GB/T 4897-92《刨花板》标准的要求, 可替代木质人造板, 经二次加工饰面, 可用于建筑装饰、家具制造和包装行业。研究了胶粘剂、施胶方法及热压工艺对玉米秸秆板性能的影响。

关键词:玉米秸秆板; 胶粘剂; 异氰酸酯; 喷胶法; 刨花板

中图分类号: TU513.6

文献标识码: B

文章编号: 1001-702X(2004)09-0031-02

0 前言

农作物秸秆是农业生产过程中的废弃物, 是一种很有利用价值的自然资源。目前大部分秸秆被焚烧, 造成资源浪费和环境污染。将秸秆作为工业原料加工成人造板材, 是合理利用秸秆的一条途径。国内外已经就麦秸板进行了大量研究。玉米

是我国北方秋季作物的主导品种, 种植面积大、分布区域广, 玉米秸秆板也是一种农作物秸秆板材, 它可以利用原来木材刨花板的生产设备加工生产玉米秸秆建筑装饰用人造板材。

1 原料及生产工艺

1.1 原料的选择与处理

玉米秸秆选用成熟、自然干燥状态的秸秆, 经过除杂、切断、粉碎, 采用气流除穗、叶工艺除去秸秆中的穗和叶后, 分别筛分成芯层料和表层料, 并干燥至含水率低于 12%, 备用。

胶粘剂: 为烟台万华聚氨酯股份公司生产的多亚甲基多苯基异氰酸酯(PM-200), NCO 质量分数为 30.5%~32%, 外观

收稿日期: 2003-04-03

作者简介: 丁占来, 1964年生, 河北省无极县人, 副教授, 法国图卢兹 PAUL SABATIER 大学访问学者。地址: LCC Université PAUL SABATIER(TOULOUSE 3) 31077 TOULOUSE, FRANCE, 电话: 00335 61333197, E-mail: ding5199@163.com.

在木器涂料领域得到广泛应用。

表 5 硅烷偶联剂改性水性聚氨酯木器涂料的技术性能

项 目	技术性能	测试方法
涂料外观	无色至浅黄色透明液体, 无机械杂质	GB 1721—93
涂膜外观	漆膜平整光滑	GB/T1729—79
固含量/%	35±2	GB/T1725—89
pH 值	6.5~7.0	
涂膜邵氏硬度	74	GB 2411
附着力/级	2	GB/T 1720—79
耐水性(25℃, 96 h)	不发白	GB/T 1733—93
干燥时间(表干, 25℃)/h	< 1	GB/T 1731—93
拉伸强度/MPa	18~25	JC 500—92
断裂伸长率/%	300~450	JC 500—92
施工性	涂刷 2 道无障碍	GB/T 9755—2001

偶联剂改性的水性聚氨酯乳液, 通过配以分散剂、防霉剂、消泡剂等助剂, 制成了稳定的水性聚氨酯木器涂料。

(2) 以硅烷偶联剂改性的水性聚氨酯乳液制得的木器涂料, 具有优良的耐水性、附着力和力学性能等, 且该制备方法操作性好, 具有良好的推广应用前景。

参考文献:

- [1] 曹堃, 吴建芬, 孙建中等. 水性聚氨酯研究进展. 高分子通报, 1994(3):156.
- [2] 何敬婷. 偶联剂在涂料及复合材料中的应用. 现代涂料与涂装, 2000(2):32-34.
- [3] 王武生, 潘才元等. 交联聚氨酯水分散体的合成. 高分子学报, 2000(3):319-324.
- [4] 井新利, 于洁. 有机硅偶联剂在新材料中的一些特殊用途. 化学通报, 1996(2):26-28.

4 结 论

(1) 在无溶剂的条件下, 采用扩链的方式制得氨基硅烷

▲