

有机硅和环氧树脂复合改性聚氨酯涂料的研制

殷锦捷, 周华利

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

[摘要] 通过单因素实验和正交实验,以涂膜的拉伸强度为依据,确定了用有机硅和环氧树脂复合改性聚氨酯涂料时,制备聚氨酯预聚体的单体甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚醚二元醇(DL2000)的恰当配比,有机硅、环氧树脂和增塑剂的恰当添加量,以及恰当的反应时间和反应温度。对复合改性涂膜进行了红外光谱分析和热重分析,对比检测了未改性涂料、有机硅改性涂料、有机硅和环氧树脂复合改性涂料的各方面性能。结果表明,有机硅和环氧树脂复合改性的聚氨酯涂料各方面性能良好,涂膜具有较高的力学强度、良好的附着力、较低的吸水率、较好的热稳定性和耐酸碱性能。

[关键词] 聚氨酯涂料;有机硅;环氧树脂;复合改性

[中图分类号] TQ633

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0093-04

Preparation of Organosilicon and Epoxy Resin Modified Polyurethane Coating

YIN Jin-jie, ZHOU Hua-li

(Institute of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] By single factor experiment and the orthogonal experiment, organosilicon and epoxy resin modified polyurethane coating was prepared. According to the tensile strength of film, the optimum ratio of TDI and DL2000 of polyurethane was determined, appropriate additive quantity for organosilicon, epoxy resin and plasticizer was obtained, included suitable reaction time and reaction temperature. Infrared spectrum analysis and thermogravimetric analysis were tested for compound modification film, comparing various aspects of the performance with unmodified coating, organosilicon-modified coating and organosilicon and epoxy resin modified polyurethane coating. The result shows that organosilicon and epoxy resin modified polyurethane coating has high strength and adhesion force, low water adsorption rate, high thermal stability and corrosive acid and base resistance.

[Key words] polyurethane coating; organosilicon; epoxy resin; compound modification

聚氨酯具有较好的硬度、耐磨耗、耐溶剂和抗曲绕等性能^[1],但其耐热性、防水性、防黏性等较差^[2],而目前国内外还没有关于聚氨酯涂料复合改性方面的具体研究和报道。有机硅主链是一条 Si—O—Si 键交替组成的稳定骨架,具有极好的耐高低温性能,优良的电绝缘性和化学稳定性、憎水防潮性及生物相容性^[3]。环氧树脂是一类具有良好粘接性、耐腐蚀、绝缘性和高强度的热固性高分子合成材料^[4-5]。笔者用有机硅和环氧树脂对聚氨酯涂料进行复合改性,旨在获得强度高、附着力大、吸水率低、热稳定性好、耐酸碱腐蚀且无毒环保的涂料。

1 实验

实验中所用到的主要原料、仪器和设备分别见表

1 和表 2。

表 1 实验用主要原料

Tab. 1 Main raw materials of experiment

名称	生产厂家	用途
甲苯二异氰酸酯 (TDI)	武汉市北化学试剂厂	制备预聚体
聚醚二元醇 (DL2000)	山东蓝星东大化工有限责任公司	制备预聚体
二甲基硅油	沈阳市硅胶厂	改性剂
环氧树脂(E-44)	沈阳试剂二厂	改性剂
一缩二乙二醇	国药集团化学试剂有限公司	扩链剂
三羟甲基丙烷	国药集团化学试剂有限公司	交联剂
邻苯二甲酸二辛脂	沈阳华特化学有限公司	增塑剂
二月桂酸二丁基锡	天津市瑞金特化学品有限公司	催化剂
Foamex810	沈阳瑞驰表面技术有限公司	消泡剂
膨润土	天津燕海化学有限公司	填料

[收稿日期] 2010-07-01; **[修回日期]** 2010-09-06

[作者简介] 殷锦捷(1956—),女,辽宁人,教授,主要研究方向为高分子材料、有机合成等。

表 2 实验用主要仪器和设备

Tab. 2 Main instruments and equipment of experiment

仪器名称	型号	生产厂家	作用
数显恒温水浴锅	HH-4	常州国华电器厂	控制反应温度
热重测试仪	STA449C	德国耐驰公司	测量涂膜质量和温度的关系
傅里叶红外光谱仪	FT2000	美国尼高力公司	检测涂膜的内部结构
拉伸试验机	XLD-1KN	承德试验机有限责任公司	测定涂膜的拉伸强度
漆膜冲击机	QCJ	南京安泽贸易有限责任公司	测定涂膜的冲击强度

先将一定量的聚醚二元醇在高温下脱水,接着加入一定比例的 TDI 和催化剂,降温搅拌,获得聚氨酯预聚体。接着依次加入二甲基硅油、环氧树脂、扩链剂、交联剂、增塑剂、消泡剂和填料,控制反应时间和反应温度(指加完各种改性剂和助剂后的时间和温度),搅拌均匀后得到有机硅和环氧树脂复合改性的聚氨酯涂料。涂料的基础配方见表 3,配料时,改变某些成分的添加量得到不同的涂料,制成漆膜后以作比较。

表 3 涂料的基础配方

Tab. 3 The basic formula of the coating

物料	质量分数/%
聚氨酯预聚体	70
二甲基硅油	0~14
环氧树脂	3~7
二月桂酸二丁基锡	1
一缩二乙二醇	1.2
三羟甲基丙烷	0.8
邻苯二甲酸二辛酯	1~5
Foamex810	2
膨润土	5

将制得的涂料涂在打磨得平整、光滑的铁板上,厚度约 2 mm,置于室温下 2 d,自然晾干成膜之后,在烘干箱中干燥,得到厚度约 0.6~1 mm 的涂膜。

2 结果与讨论

2.1 NCO/OH 物质的量比对涂料性能的影响

图 1 给出了 NCO/OH 物质的量比对涂膜拉伸强度的影响。由图 1 可见,随着 NCO/OH 物质的量比增大,涂膜的拉伸强度呈先上升后下降的趋势。这是由于 NCO/OH 物质的量比低于 2:1 时,TDI 加入量不足,反应后 DL2000 有残余;而 NCO/OH 物质的量比高于 2:1 时,TDI 加入过量,反应后 TDI 有单体残余。无论是 DL2000 还是 TDI 有残余,其两者的分子量都很低,夹杂在聚氨酯大分子中,会严重影响涂膜整体的拉伸强度,故只有在两种单体的加入量符合或尽量接近反应式配比,即 NCO/OH 物质的量比为 2:1 时,聚合物中残余的单体最少,涂膜的拉伸强度才能达

到最佳。

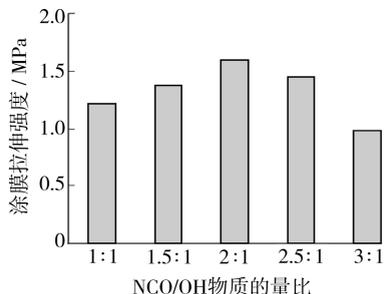


图 1 NCO/OH 物质的量比与涂膜拉伸强度的关系

Fig. 1 The relationship between the NCO/OH and the tensile strength

2.2 有机硅加入量对涂料性能的影响

图 2 给出了有机硅加入量对涂膜拉伸强度的影响。由图 2 可见,随着有机硅加入量的增加,涂膜的拉伸强度呈先上升后下降的趋势。加入少量的有机硅时,其分子在生成聚合物的过程中逐渐穿插到聚氨酯大分子中去,形成嵌段或接枝结构。随着有机硅加入量的增加,嵌段或接枝程度越来越深,分子链逐渐增长,分子的作用力也越来越大,涂膜的拉伸强度随之增大。当有机硅加入量接近 8% (质量分数) 时,这种嵌段或接枝的程度达到饱和。继续加入有机硅时,有机硅以小分子形式残留下来,形成分子间作用力,当受到外界拉力作用时,这种分子间作用力远远小于聚合物的分子内作用力,故涂膜的拉伸强度下降。

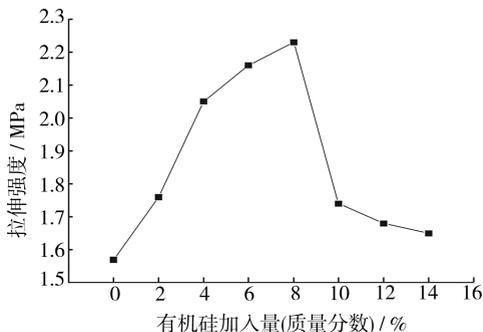


图 2 有机硅加入量与涂膜拉伸强度的关系

Fig. 2 The relationship between the silicone content and the tensile strength

2.3 正交实验及结果

通过正交实验,以涂膜的拉伸强度为依据,确定环氧树脂和增塑剂的用量及反应时间、反应温度。因素水平表见表 4,正交实验设计及结果见表 5。通过分析极差,4 种因素对涂膜平均拉伸强度影响的主次顺序依次为 D, A, C, B,而最佳工艺参数为 A3B3C3D1,即环氧树脂的质量分数为 7%,增塑剂的质量分数为 5%,反应时间为 50 min,反应温度为 60 °C。

表 4 因素水平表

Tab.4 The table of factors and levels

因素	水平		
	1	2	3
环氧树脂的质量分数(A)/%	3	5	7
增塑剂的质量分数(B)/%	1	3	5
反应时间(C)/min	30	40	50
反应温度(D)/°C	60	70	80

表 5 正交实验设计及结果

Tab.5 The table of design and result of orthogonal experiment

序号	A/%	B/%	C/min	D/°C	拉伸强度 /MPa
1	1	1	1	1	5.17
2	1	2	2	2	2.01
3	1	3	3	3	3.76
4	2	1	2	3	2.17
5	2	2	3	1	6.31
6	2	3	1	2	1.45
7	3	1	3	2	5.81
8	3	2	1	3	2.32
9	3	3	2	1	10.24
K_1	3.65	4.38	2.98	7.24	
K_2	3.31	3.55	4.81	3.09	
K_3	6.12	5.15	5.29	2.75	
R	2.81	1.60	2.31	4.49	

2.4 红外光谱分析

图 3 给出了复合改性聚氨酯涂膜的红外光谱分析结果。3 300 cm^{-1} 处的峰值表示—NCO 与—OH 反应得到的一NH 的吸收振动峰,2 873 cm^{-1} 处的峰值表示 C—H 的吸收振动峰,2 258 cm^{-1} 处的峰值表示—NCO 的存在,1 732 cm^{-1} 左右处的峰值表示氨酯键中羰基—C=O 的伸缩振动峰。由此看来,—NCO 与—OH 确实发生反应生成了新的一NHCOO—基团。1 107 cm^{-1} 附近有表示醚键 C—O—C 伸缩振动的强吸收谱带,有机硅中的一Si—O—Si—基团的吸收

峰与此重叠;915 cm^{-1} 处出现的吸收强峰为环氧基的吸收峰。这说明有机硅和环氧树脂确实与聚氨酯发生了反应。3 475 cm^{-1} 左右处未出现—OH 的振动峰,表明—OH 已经反应完全。

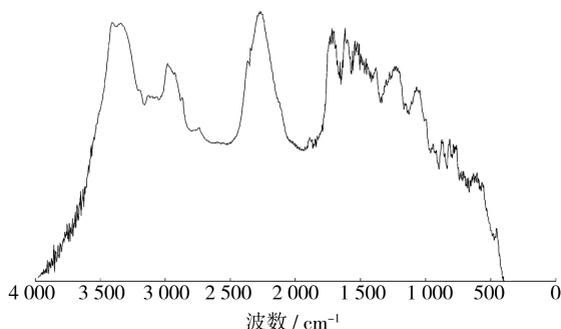


图 3 复合改性聚氨酯涂膜的红外光谱图

Fig. 3 The infrared spectrogram of composite modified polyurethane coating

2.5 热重分析

图 4 给出了复合改性聚氨酯涂膜和未改性聚氨酯涂膜的热重分析结果。改性涂膜的起始分解温度 t_i 为 267.39 °C,未改性涂膜的 t_i 为 236.51 °C;改性涂膜的 50%(质量分数)热失重温度为 383.63 °C,未改性涂膜为 355.12 °C;改性涂膜的热反应终止温度 t_f 为 753.47 °C,未改性涂膜的 t_f 为 632.50 °C。改性涂膜在 $t_i \sim t_f$ 之间的热质量损失率为 83.157%,而未改性涂膜则为 96.580%。这些数据表明,聚氨酯涂料被有机硅、环氧树脂复合改性之后,热稳定性大大提高。这是由于体系中的有机硅、环氧树脂和聚氨酯形成了互穿网络聚合物,相与相之间不仅有物理缠结,还有化学接枝,从而增加了网络的相容性,体现出较高的热稳定性能。

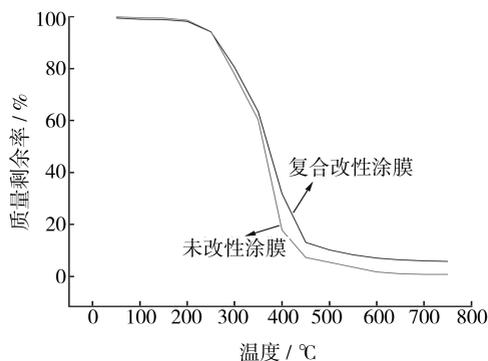


图 4 涂膜的 TG 曲线

Fig. 4 The TG curves of film

2.6 涂料的主要性能

实验中根据国家标准对比检测了未改性涂料、有机硅改性涂料、有机硅和环氧树脂复合改性涂料的各方面性能,检测结果见表 6。

表 6 性能检测结果

Tab.6 The results of performance testing

检测项目	未改性涂料	有机硅改性涂料	复合改性涂料	检测标准
表干时间/min	90	50	40	GB/T 13477.5—2002
拉伸强度/MPa	1.56	2.21	11.89	GB/T 16421—1996
冲击强度/(kg·cm)	32	45	50	GB/T 1732—1993
贮存稳定性	不合格	合格	合格	GB/T 6753.3—1986
附着力	2级	2级	1级	GB/T 9286—1998
吸水率/%	25.53	20.13	12.15	GB/T 1738—1979
硬度	HB	HB	B	GB/T 6739—1996
耐水性	有起皮	合格	合格	GB/T 1733—1993
耐酸性	有起皮	合格	合格	GB/T 1763—1979
耐碱性	有起皮	合格	合格	GB/T 1763—1979

3 结论

1) 制备聚氨酯预聚体的单体 TDI 和 DL2000 的最佳配比是 NCO/OH 物质的量比为 2:1。

2) 制备有机硅和环氧树脂复合改性的聚氨酯涂料时,有机硅、环氧树脂、增塑剂的加入量分别为 8%, 7%, 5% (均为质量分数), 反应时间为 50 min, 反应温度为 60 °C, 可获得性能较好的改性聚氨酯涂料, 涂膜具有较高的力学强度、良好的附着力、较低的吸水率、较好的热稳定性和耐酸碱性能。

[参 考 文 献]

- [1] 陈精华, 刘伟区, 宣宣宁, 等. 有机硅改性聚氨酯的合成与性能[J]. 广州化学, 2003, 28(4): 6—11.
- [2] 刘鸿志, 甘文君, 丁德润. 有机硅改性聚氨酯乳液的研制[J]. 热固性树脂, 2005, 20(2): 22—24.
- [3] 姜伟峰, 赵士贵, 戚云霞, 等. 有机硅-聚氨酯共聚物的研究进展[J]. 山东化工, 2006, 35(1): 15—18.
- [4] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 126—131.
- [5] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 59—60.

(上接第 92 页)

[参 考 文 献]

- [1] 徐瑞东. 铝合金常温脉冲硬质阳极氧化膜性能的研究[J]. 材料保护, 2003, 36(9): 34—35.
- [2] 查康, 魏晓伟. 铝合金 2A12 在低硫酸浓度下脉冲硬质阳极氧化工艺研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(24): 24—25.
- [3] 查康, 顾琳. 不同硫酸浓度对 2A12 脉冲硬质阳极氧化工艺的影响[J]. 铸造技术, 2008, 29(7): 952—954.
- [4] 李鑫庆. 铝及其合金阳极氧化的最新发展[J]. 机械工人热加工, 2005(9): 19—21.
- [5] 苏纪文. 铝及铝合金硬质阳极氧化[J]. 四川兵工学报, 2002, 23(3): 31—34.
- [6] 左焕然. 2A12 低 H₂SO₄ 浓度的硬质阳极氧化膜结构研究[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 30—32.
- [7] 涂益川. 恒定电流密度下铝合金的硬质阳极氧化[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(2): 13—15.
- [8] 周春华. 2A12-T4 铝合金板硬质阳极氧化试验[J]. 轻合金加工技术, 2008, 36(9): 40—42.
- [9] 张养宁. 铝合金硫酸阳极氧化膜棕红色印迹成因分析[J]. 火箭推进, 2009, 35(4): 49—52.
- [10] 李捷. 铝及铝合金硬质阳极氧化技术的发展[J]. 表面工程资讯, 2007(1): 3—5.
- [11] Ma Song-jiang, Luo Peng, Zhou Hai-hui, et al. Preparation of Anodic Films on 2024 Aluminum Alloy in Boric Acid-containing Mixed Electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals, 2008(18): 825—830.
- [12] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 280—281.
- [13] Zhou X, Thompson G E, Habazaki H, et al. Copper Enrichment in Al-Cu Alloys Due to Electropolishing and Anodic Oxidation [J]. Thin Solid Films, 1997, 293(1): 327—332.