双组分水性 PU 的交联剂

刘益军
（江苏省化工研究所，南京 210024）

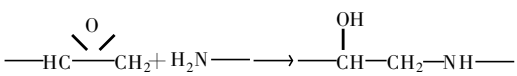
摘要 介绍了以环氧化合物、多元胺化合物、三聚氰胺树脂、多异氰酸酯、氮丙啶、甲醛和多价金属盐作为交联组分的双组分水性PU 体系。阐述了它们的交联反应机理，并举例说明了不同交联剂对水性 PU 性能的影响。

关键词 双组分，水性PU，交联

大多数水性 PU（以乳液为主）的固体成分为含亲水性基团的热塑性 PU-脲树脂，含有氨酯基、脲基、羧基（或磺酸基团、季胺基团）、胺基和羟基等极性基团，与多种材料有优良的粘合性能，胶膜柔韧性好、耐磨、耐低温。水性 PU 以水为基本介质，具有不燃、气味小、不污染环境、节能、加工方便等优点，可替代溶剂型 PU 胶粘剂及涂料，广泛应用于织物及皮革的涂层、木材及 PVC 等材料的胶粘剂、纤维处理剂等领域。由于亲水基团的存在，热塑性水性 PU 胶膜的耐水性、耐热性、耐湿热性、粘合强度不如溶剂型 PU 胶粘剂或涂料。为了使其提高耐久性，可以像溶剂型 PU 胶粘剂一样，添加交联剂，组成双组分水性 PU 体系。可用于水性 PU 体系的交联剂有环氧化合物、氨基树脂初期缩合物、多异氰酸酯、多元胺、多元氮丙啶等多类型[1~3]。交联剂的品种及用量可根据水性 PU 中所含的基团种类、数量及热处理条件而定。这种双组分水性 PU 也称为外交联型水性 PU，即需在使用前添加交联剂，在成膜过程中或成膜后加热时进行交联反应，形成胶膜。与内交联法（单组分交联体系）相比，所得乳液性能好，并且可通过改变交联剂的品种和用量调节胶膜的性能，缺点是不如单组分型胶粘剂使用方便，这一点和溶剂型 PU 相同。本文对水性 PU 的不同交联剂体系，以及采用不同交联剂的双组分水性 PU 的性能进行粗浅的总结。

1 环氧化合物

大多数水性 PU 是在 PU 预聚体乳化的同时进行扩链，严格地说，生成的不是纯粹的 PU，而是 PU-脲，并且一般以胺基为端基。多环氧基化合物能与 PU-脲的胺基进行反应，形成交联结构，这个反应可常温缓慢地进行。在高温热处理时，PU 分子中的各种含活性氢的基团如氨酯基、脲基、羧基都能参与交联反应。反应式如下：



可用作交联剂的环氧化合物一般是由小分子二醇或多元醇与环氧氯丙烷制得的芳香族及脂肪族环氧树脂，如双酚 A 环氧树脂、乙二醇二缩水甘油醚、山梨醇多缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚和三羟甲基丙烷多缩水甘油醚等。环氧化合物交联剂用量一般为 PU 乳液主剂用量的 1%～5%。环氧树脂在水中不溶或微溶，少量环氧树脂能分散在 PU 乳液中。

例如，以聚酯、聚醚多元醇、甲苯二异氰酸酯（TDI）、二亚乙基三胺及马来酸酐为基

作者简介 刘益军，男，1965 年 6 月生。工程师。1989 年南京大学高分子专业硕士毕业。现在《聚氨酯工业》编辑部任编辑。已发表论文 10 多篇。

础的固形物质量分数为 0.35 的阴离子型 PU 乳液, 加入交联剂后, 混合均匀, 风干成膜。风干膜于 120 ℃加热 20 min, 即可制得热处理胶膜。将两种胶膜在 35 ℃水中浸泡 24 h, 测定其吸水率, 结果见表 1[4,5]。

表 1　交联剂对 PU 乳液胶膜耐水性的影响

交　联　剂	吸水率/%	
	风干胶膜	热处理胶膜
不加交联剂	溶解	226
三羟甲基丙烷多缩水甘油醚1)	34	16
三羟甲基三聚氰胺水溶液2)	27	18

注: 1)用量为主剂的 3.5%; 2)三羟甲基三聚氰胺质量分数为 0.80, 用量为主剂的 4%。

由表 1 可见, 加入一种脂肪族三官能团环氧树脂——三羟甲基丙烷多缩水甘油醚, 可明显地提高胶膜的耐水性。

2　多元胺

羧酸型阴离子 PU 乳液中加入多元胺交联剂, 能有效地提高其胶膜耐水性。可用于水性 PU 的多元胺类交联剂有乙二胺、多亚乙基多胺和哌嗪等。为了减少胺臭味, 可将其部分用酸中和成盐, 如多元胺与甲酸、盐酸、硫酸和磷酸配成的水溶性盐溶液, 使用方便[6]。交联反应主要发生在胺基和羧基之间, 此反应在室温下进行。交联反应反应式如下:

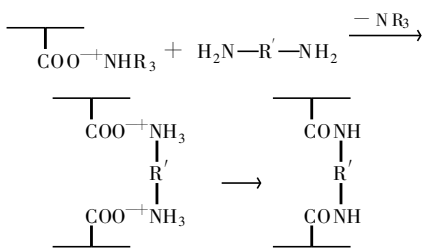


表 2 所示为 PU 乳液加多元胺交联剂对胶膜强度的影响[5], 该乳液以聚氧化丙烯二醇(M_w 为 2 000)、TDI、二羟甲基丙酸为基础, 用氢氧化钠中和羧基, 交联组分乙二胺净添加量为乳液固体成分的 0.6%。可以看出, 以胺交联剂作交联组分的双组分PU乳液耐水强度比未加交联剂的单组分好得多。

表 2　添加乙二胺对胶膜强度的影响

项　　目	硫化剂		
	空白	乙二胺	乙二胺硫酸盐
100%定伸应力/MPa			
80 ℃热处理 15 min	0.4	0.7	0.4
室温水浸泡 24 h	0.1	0.6	0.3
拉伸强度/MPa			
80 ℃热处理 15 min	5.9	6.4	9.8
室温水浸泡 24 h	0.5	4.1	5.4
扯断伸长率/%			
80 ℃热处理 15 min	1 600	560	1 600
室温水浸泡 24 h	200	490	1 200

3　三聚氰胺-甲醛树脂

氨基树脂(三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂)初期缩合物等含有 N-羟甲基的化合物或其衍生物, 在中高温条件下, 能自聚或与 PU 分子中的羟基、胺基、脲基、氨酯基等基团反应, 能用作水性 PU 的交联和改性。用于水性合成树脂交联剂的 N-羟甲基化合物一般以三聚氰胺-甲醛树脂为主。产生的胶膜硬度高、耐磨、耐溶剂性能好, 特别在水性 PU 涂料中应用较多。

一种 PU 乳液与三羟甲基三聚氰胺(TMM)质量分数为 0.80 的水溶液(加入量为乳液树脂成分的 25%)组成的双组分水性 PU, 热处理胶膜拉伸性能见表 3[4]。

N-羟甲基化合物在中性至酸性条件下常温能自聚, 稳定贮存期短, 一般制备后应尽快使用。为了提高三聚氰胺-甲醛树脂初期缩合物的稳定性, 通常将初聚体制成醚化衍生物, 一般制成甲醚化产物。这类氨基树脂,

表 3　TMM 对 PU 胶膜强度的影响

性　　能	未加交联剂	加 TMM
100%定伸应力/MPa	1.7	4.2
200%定伸应力/MPa	3.7	8.9
拉伸强度/MPa	28.7	37.9
扯断伸长率/%	820	570

尤其以六甲氧基三聚氰胺树脂(HMMM)常见用于水性树脂的交联,主要是由于它本身的贮存稳定性好。

以环氧或三聚氰胺树脂为交联剂的水性PU胶粘剂对PVC和帆布的粘合强度及耐热性的影响,以及其与双组分溶剂型PU胶粘剂的比较见表4[7]。

表4 软质PVC与棉帆布的粘接例

项目	水性PU 1	水性PU 2	水性PU 3	溶剂型PU
组分用量/份				
阴离子型PU乳液1)	100	100	100	0
环氧交联剂2)	0	3	0	0
三聚氰胺类交联剂3)	0	0	5	0
丙烯酸类碱性增稠剂4)	3	3	4	0
氨质量分数为0.25的氨水溶液	0.5	0.5	1	0
粘合强度/(kN·m^{-1})				
常温(23 ℃)	0.953	1.215	1.208	1.057
高温(60 ℃)	0.336	0.428	0.394	0.606
高温(80 ℃)	0.293	0.320	0.390	0.540
常温浸水16 h后	0.382	0.598	0.424	0.513
软化温度/℃	106	116	>120	>120

注:PVC上湿胶涂覆量为50~60 g·m^{-2},120 ℃热压30 s,压力50 kPa;1)Hydran HW-311;2)EM-85-75W;3)Beckamine PM-N;4)Voncoat V。

因三聚氰胺-甲醛树脂也是水性树脂,能自缩聚,添加量可无限制,但作为交联剂其添加量一般在5%~20%范围即已足够。用量大,则固化物较硬。交联反应一般在120~150 ℃高温下进行20 min左右。酸性催化剂可加速反应。

4 多异氰酸酯

一般的多异氰酸酯化合物,如溶剂型PU胶粘剂或涂料的交联剂Desmodur R、Desmodur RF和三羟甲基丙烷/TDI加成物等,存在着不能分散于水、与水反应比与主体PU树脂快等缺点,不能用作水性PU体系的交联剂。但近10年随着水性PU的发展,研究人员已开发出适用于水性体系的多异氰酸酯类交联剂,并已推向市场。已见报道的多异氰酸酯交联剂产品有德国拜耳公司的Desmodur DA(脂肪族)、Desmodur XP-7007(脂肪族)、Desmodur XO-671(脂肪族)、Desmodur XO-672(芳香族)、PBA 2236LX(芳香族)及日本DIC公司的CR-60N(脂肪族)等。这类交联剂是含游离—NCO基团的特种多异氰酸酯,能分散于水,交联剂分子上的—NCO基团与水的反应速度很慢[2],这就使其作为水性PU的交联剂成为可能。在水性PU中,大量水的存在,在配胶后放置及干燥过程中,部分—NCO与水反应而失去交联效果,但由于与水反应慢,在成膜过程和成膜后,—NCO与PU分子中羟基、胺基和脲基等基团紧密接触,发生反应,得到性能优良的双组分水性PU胶粘剂或涂料。如在低中温(50~100 ℃)固化,所得胶膜的性能与双组分溶剂型PU胶粘剂的相当。水可分散性多异氰酸酯交联剂的开发,使水性PU胶粘剂也能和溶剂型PU胶粘剂一样可用多异氰酸酯作交联剂。

多异氰酸酯类交联剂添加量为主剂(水性PU)的1%~20%,一般以10%以内为宜,必须搅拌均匀。双组分胶粘剂或涂料有适用期限制,配制后,应尽快使用。脂肪族异氰酸酯与水反应慢,室温下可有几个小时的适用期,芳香族异氰酸酯交联剂的适用期短,如上述的PBA 2236LX适用期仅1 h。添加Desmodur DA对PU胶膜耐热性的影响数据见表5[8]。

环氧树脂、三聚氰胺和多异氰酸酯的性能比较及产品例见表6[9]。对于水性PU胶

表5 添加多异氰酸酯交联剂对胶膜软化点的影响 ℃

单组分水性PU	不加交联剂	添加交联剂
Dispercoll U42	120	200
Dispercoll KA-8464	82	122
Dispercoll KA-8481	128	142

注:采用ASTM D 816方法测定,基材为帆布,交联剂为Desmodur DA,用量为PU乳液固体成分的10%。

表 6　水性 PU 交联剂的种类及特征

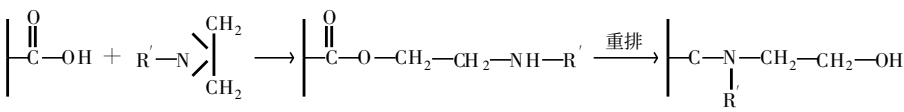
项　　目	环氧树脂类		三聚氰胺类		异氰酸酯类
适用期	中等		长		短
热处理温度	室温～中温		120 ℃以上		室温～中温
交联物性能					
软硬度	中等		硬		中等～硬
耐热性	良好		优良		优异
耐溶剂性	良好		良好		优异
耐水性	优良		良好		优异
粘接性	良好		良好		优异
日本 DIC 公司[1)]产品例					
商品名	CR-5L	Dicfine EM-60	Beckamine J-101	Beckamine PM-N	CR-60N
组成	脂肪族系	双酚 A 系	N-羟甲基衍生物		脂肪族系
官能团数	约 4	2	6	3	3
不挥发分质量分数	＞0.98	0.60	约 0.71	约 0.78	1.00
用量[2)]/%	1～5	1～5	2～20	2～20	2～20
反应速率	较快	较慢	常温下很慢，高温及催化剂下快		很快

注：1)DIC 公司即大日本油墨株式会社；2)与主剂的比例。

粘剂体系，采用多异氰酸酯交联剂性能较好。

5　氮丙啶

氮丙啶化合物在室温下能与含活性氢的基团如羧基、胺基及羟基反应，具有两个以上氮丙啶环的多元氮丙啶能作为有效的交联剂[3,9]。据文献[10]报道，以羧酸型 PU 乳液为一组分，以三氮丙啶甲烷和少量 N-甲基吡咯烷酮作为另一组分，可得到双组分水性 PU 涂料。氮丙啶与羧基反应的机理如下：



但该化合物比较特殊而少见，且价格高，应用不多。

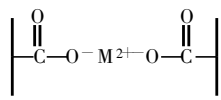
6　甲醛

甲醛也能用作水性 PU 体系的交联剂。在 PU-脲分子的脲基甲酸酯、氨基甲酸酯及胺基之间形成甲基醚交联键[11]。

7　多价金属盐

阴离子型 PU 可用多价金属离子（如 Al^{3+}，Zn^{2+}）交联，形成物理交联，能提高离子型 PU 的各项性能。但需注意，金属离子不能直接加入乳液，否则会引起凝胶。可采用一些特殊的方法，如以金属离子水溶液为交联组分，采用双喷嘴枪施工。

二价金属离子的交联模型如下：



参考文献

1　Tirpak R E, Markusch R H. Aqueous dispersions of crosslinked polyurethanes. Journal of Coatings Technology, 1986, 58(738): 49

2　陈义芳. 交联水性聚氨酯涂料及性能. 聚氨酯工业, 1997, 12(4): 1

3　李绍雄，郭晓燕. 交联型聚氨酯乳液的进展. 弹性体, 1992, 2(1): 51

4　大村英正，斎藤誠宏. アニオン性重合体組成物. 日本, 日本特許公报, 昭 54-15 596. 1979

5　大村英正，斎藤誠宏. アニオン性ポリウレタン系エマルジョン組成物. 日本, 日本特許公报, 昭 54-17 358. 1979

6　广冈政昭. ポリウタンレエマルジョンの製造法. 日本, 日本公开特許公报, 昭 52-15 597. 1997

7 竹川久男，金令木昭. アイオノマー型水性接着・涂装剤. 日本接着协会誌，1984，20(3)：119
8 原田好人. ポリウレタンディスパージョン形接着剤. 接着の技术，1991，11(3)：47
9 玉木淑文. 水性ウレタン接着剤. 接着の技术，1996，15(3)：41
10 Wolfrey A A. Polyurethane resin coating composition. USA，USP4 301 053. 1981
11 大村英正. 水性ポリウレタン树脂. 日本接着协会誌，1982，18(6)：277

收稿日期 1998-05-12

世界橡胶需求量预测

根据国际合成橡胶生产者协会(IISRP)公布的统计数字，1997年全球SR消耗量增长4.8%，达到1 060万t；预计1998年将以比较适中的增长率2.2%增长，达到1 080万t。

同时，该协会还预测，在1997～2002年的5年中，SR需求量将继续以年均2.7%的适中比例增长，到2002年达到1 210万t，比1997年增长14.5%。

IISRP指出，1997年西欧(全球SR主要消费地区)消耗量以7.4%的增长率达到了有史以来的最高纪录249万t。而在用量稍少的中国，其指数增长达到了12.1%，消耗量为97.5万t。

拉丁美洲消耗量增长了6.8%，为69万t，其中阿根廷以其惊人的增长率15.4%排在第1位，紧随其后的是巴西7.1%和墨西哥5.7%。中欧地区增长了6.2%，为30万t。

IISRP预测，在今后5年的时间里，所有地区SR的消费均呈增长趋势，尤其是中国，将继续以每年约8%的速度增长，到2002年SR的需求量将达到近142.5万t。

但在远东、亚洲和大洋洲，除中国、朝鲜和越南外，预计年增长率只有1.8%，到2002年用量为250万t。目前该地区的经济困难使SR用量的增长减缓了。

独联体的SR工业非常乐观。预计今后将平均每年增长6.6%，2002年为61.9万t。中欧增长趋势也比较乐观，平均年增长率将为4.2%，2002年达到36.9万t。

西欧SR消耗量预计今后5年增长比较缓慢。预测年增长率为1.8%，2002年为272万t。在中东和非洲，预计年增长率为2.3%，2002年达到24.1万t。

在美洲，拉丁美洲预计每年增长3.5%，到2002年达到81.9万t；北美则以适中的1.4%的年率增长，2002年达到341.4万t。

IISRP指出，所有橡胶的应用今后5年都会有所增长，BR年增长率为2.2%，2002年为194.2万t；SBR以平均2.1%的年增长率增长，到2002年达到336.6万t；EPDM每年都在增长，到2002年达到86万t；NBR年增长率为2.6%，2002年将为34.7万t；CR年增长率低于1%，2002年为27.7万t。

同时IISRP也预测全球NR的消耗量在今后5年中每年递增1.5%，比中欧和独联体的增长率高。在西欧和北美洲，2002年预计NR的用量分别保持大约97万和122.7万t的水平，远东将增长1.5%，2002年达到256.6万t。

IISRP预计热塑性弹性体全球的用量将从1997年的100.5万t增长到2002年的129.2万t，总增长率为29%，年均增长率为5.1%。在拉丁美洲，热塑性弹性体的用量将每年增加4.7%，2002年为2万t；北美年增长5.2%，2002年达到60.4万t；西欧将以5%的年率增长，到2002年达到43万t；亚洲和大洋洲平均年增长率为4.2%，到2002年达到20.5万t。

(本刊讯)