

[文章编号] 1003-4684(2021)05-0070-03

高强度双组分聚氨酯防水涂料力学性能

冯筱倩, 王楠, 张金铭, 张高文

(湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068)

[摘要] 采用两步预聚法,以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和聚醚多元醇为原料合成 A 组分预聚物,并与含少量聚醚多元醇和固化剂的 B 组分配合制备了一种环保型高强度双组分聚氨酯防水涂料。采用电子拉力机、扫描电子显微镜(SEM)对防水涂膜的力学性能及微观结构进行分析。结果表明,采用含更多苯环的异氰酸酯(MDI)为单体能得到强度更高的涂膜,且单体一次性单独加入时能进一步提高涂膜强度;随着 A 组分中 R 值的提高,拉伸强度呈递增趋势,但会导致断裂伸长率降低;采用非有机硅类消泡剂具有更好的消泡作用,有利于涂膜力学强度的提高。

[关键词] 聚氨酯; 防水涂料; 双组分; 高强度

[中图分类号] TQ423.95 **[文献标识码]** A

聚氨酯防水涂料是一种新型高分子防水涂料,其以软硬段可调节范围广、耐低温、柔韧性好、附着力强等优点受到国内外防水界的青睐,并逐渐被运用于建筑、高铁、桥梁等工程应用领域^[1]。目前,石油沥青基聚氨酯防水涂料已全面取代原有的非环保的焦油型聚氨酯防水涂料。双组份聚氨酯防水涂料也成为目前聚氨酯防水涂料体系中极具发展前景的研究方向之一,而高强度双组分聚氨酯防水涂料更是目前研究的热点^[2-3]。目前市场上聚氨酯防水涂料基本采用甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,存在一定环保问题。余郑等^[4]制备了一种用于屋面种植防水层的高强度双组分聚氨酯防水涂料,与常用防水卷材相比呈现良好的出耐穿刺性能。焦明明等^[5]采用环保型增塑剂和溶剂,研制出力学性能优良、环保型双组分聚氨酯防水涂料。

本文采用更为环保的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为异氰酸酯单体,制备了高强度双组分聚氨酯防水涂料,探讨不同异氰酸酯单体(TDI、MDI)、不同 R 值($n(\text{NCO})/n(\text{OH})$)以及不同类型消泡剂对聚氨酯防水涂料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸

酯(TDI)、聚醚多元醇(WANOL©C2020、WANOL©F3135),工业级,烟台万华化学集团股份有限公司;MOCA,工业级,江苏湘园化工有限公司;消泡剂 BYK-054、BYK-141,工业级,德国毕克公司;消泡剂 DF831、DF530,工业级,东莞德丰化工有限公司;催干剂 T-22、滑石粉、硬脂酸锌、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、四甲苯,工业级,上海凯茵化工有限公司。

1.2 A 组分预聚物的合成

实验采用两步预聚法合成双组分聚氨酯涂料。首先,向四口烧瓶中依次加入聚醚二元醇 2020、聚醚三元醇 3135,在 110 °C 以抽真空脱水 2 h,然后降温至 85 °C,加入 MDI、TDI,反应 2~5 h 后加入催干剂 T-22、四甲苯,降温出料,即得到预聚物(A 组分)。

1.3 双组份防水涂料的制备

在另一四口烧瓶加入适量聚醚二元醇 2020、聚醚三元醇 3135、52[#] 石蜡、DBP、13[#] 油、分散剂、消泡剂,在 95 °C 下以 300 r/min 的转速混合 0.5 h 后,加入滑石粉、硬脂酸锌、铁红、MOCA,搅拌混合均匀后在 115 °C 抽真空 3 h,加入四甲苯,降温出料得到 B 组分。将 A、B 组分以质量比 1:2 进行混合搅拌均匀,即可得到双组份聚氨酯防水涂料。将其涂覆于聚四氟乙烯板材上干燥可得聚氨酯防水涂膜。

[收稿日期] 2020-12-28

[基金项目] 国家自然科学基金(52073083)

[第一作者] 冯筱倩(1996-),女,湖北黄石人,湖北工业大学硕士研究生,研究方向为功能高分子合成与应用

[通信作者] 张高文(1970-),男,湖北武汉人,工学博士,湖北工业大学教授,研究方向为功能高分子合成与应用

1.4 测试与表征

按照 GB/T 19250—2013《聚氨酯防水涂料》，采用深圳美斯特/CMT4204 电子拉力试验机对拉伸强度、伸长率进行测试。拉伸速度为 500 mm/min^[6]。按照 GB/T 16777—2008《建筑防水涂料试验方法》，对涂膜表干和实干时间进行测试^[7]。采用日本日立 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM)对涂膜断面的致密性进行检测。涂膜在液氮中冷冻后脆断,对样品断面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 异氰酸酯单体对涂膜力学强度的影响

为了考察异氰酸酯单体对防水涂料性能的影响,实验分别采用 TDI 和 MDI 为单体,在 R 值($n(\text{NCO})/n(\text{OH})$)为 3,消泡剂用量为 0.2%时制备防水涂料,其应力应变曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,相比于 TDI,MDI 制备的防水涂膜能取得更高的拉伸强度。这可能是因为 MDI 的相对分子质量较大,且化学结构中含有两个刚性结构的苯环,分子链刚性较强有利于提高防水涂料的力学性能。

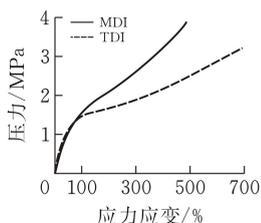


图 1 不同异氰酸酯单体防水涂料的应力应变曲线

2.2 异氰酸酯单体加料方式对涂膜性能的影响

图 2 显示了 MDI 和 TDI 的加料方式对其防水涂料性能的影响。从图 2 中可看出,当 MDI 和 TDI 两种单体在一次性单独加入时,其制备的防水涂膜最大拉伸强度分别达到 3.88 MPa 和 3.21 MPa,最大断裂伸长率分别达到 485%和 694%;而两种单体在分批加入时制备的防水涂膜拉伸强度和断裂伸长率明显都要低一些。可能是因为 MDI 和 TDI 两种单体分段加入体系的过程中接触到更多水分,从而消耗少量异氰酸酯基团,MDI($M_r=250$)的相对分子质量高于 TDI($M_r=174$),且 MDI 单体中含有两个芳环,比 TDI 单体中多一个芳环,显然 MDI 合成出的聚氨酯刚性基团较 TDI 的更多,分子量在相同的实验条件下也更大,因而强度也更高。也因为刚性基团更多,MDI 聚合合成的分子链柔性弱于 TDI,由此单体的加料方式选择一次性投料更佳。

2.3 R 值对防水涂料性能的影响

通过改变 A 组分中的 R 值,可以调节聚氨酯分

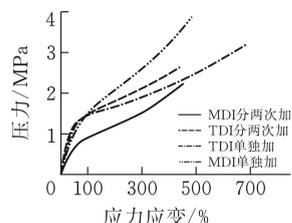


图 2 单体加料方式对力学性能的影响

子链中化学交联密度及刚性基团比例,从而实现涂膜力学性能的控制。实验采用 MDI 为原料,在固定双组份 R 总比值为 1.1:1 条件下,考察了 A 组分中 R 值分别为 2.5、3.0、4.0、4.5、5.0 时对聚氨酯防水涂料力学性能的影响,其结果见图 3 和表 1。

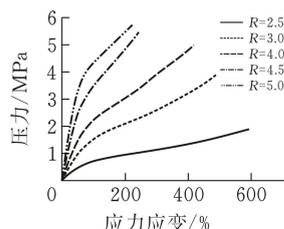


图 3 不同 R 值下防水涂料应力应变曲线

由图 3 可看出,随着 A 组分中 R 值的增大,应力随应变变化幅度增大。从表 1 中可知,随着 A 组分中 R 值的增大,拉伸强度增加,断裂伸长率逐渐降低。这是因为体系中 A 组分的异氰酸酯基团的含量随着 R 值的增大而增加。过量的异氰酸酯基团与 MOCA 中氨基生成更多脲基,致使内聚能增大,分子间作用力增大。当 R 值为 4.0 时,拉伸强度达到 5.15 MPa,断裂伸长率达到 432%。

表 1 R 值对防水涂料力学性能的影响

R 值	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
2.5	1.90	593
3.0	3.89	485
4.0	5.15	432
4.5	5.47	243
5.0	5.74	222

聚氨酯防水涂料的力学性能与涂膜的干燥时间也存在一定关系。实验测定了采用不同 R 值的防水涂料表干时间和实干时间(表 2)。表 2 显示,随着 R 值的提高,涂膜的表干时间和实干时间均呈递减趋势。当 R 值达到 4 以后,表干时间和实干时间均能达到聚氨酯防水涂料应用标准要求。

表 2 不同 R 值的防水涂料的干燥时间 h

R 值	表干时间	实干时间
2.5	10	26
3.0	10	26
4.0	9	24
4.5	8	23
5.0	7	20

2.4 消泡剂对涂膜力学性能的影响

在聚氨酯防水涂料成膜过程中,组份中残留的-NCO基团极其活泼,易与空气中或颜填料中所含微量水反应而生成 CO_2 。由于涂料体系粘度较大,在涂膜中生成的 CO_2 气体难以溢出,致使涂膜内部易含有气泡,轻则降低涂膜的力学性能,严重时则导致涂膜表层产生鼓泡,因而在涂料配方中加入和选择消泡剂非常关键。实验在A组分R值为3,聚醚二三元醇的配比为2:1,其他变量参数均保持不变的情况下,采用BYK-054、BYK-141、DF831、DF530等四种消泡剂配制了聚氨酯防水涂料,考察不同消泡剂对涂膜结构和力学性能的影响,结果如图4和图5所示。

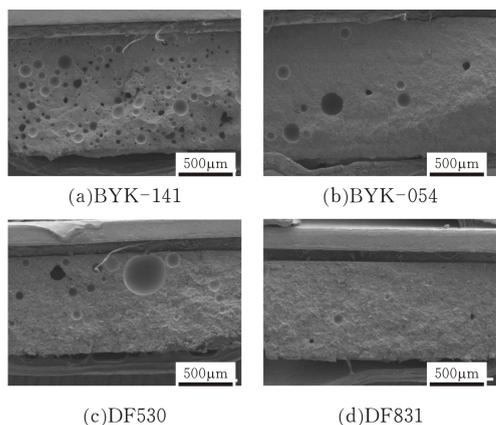


图4 不同消泡剂制备防水涂料膜的SEM图

从图4中可以看出,采用消泡剂BYK-141制备的涂膜中明显存在很多气泡,而采用BYK-054制备的涂膜中气泡明显减少,表明其消泡作用较好;消泡剂DF831的消泡作用也明显强于DF530,致密性显著提高。从不同消泡剂的结构看,BYK-141和DF530属于有机硅类消泡剂,BYK-054为非有机硅破泡聚合物溶液,DF831为不含硅的非离子型酯类消泡剂。在本涂料体系中,不含有机硅的BYK-054和DF831消泡剂能够在泡沫薄层形成阶段或形成后,快速渗透进入泡沫弹性膜并在膜中分散均匀,通过表面张力的降低促使薄层破裂,体现出较强的消泡作用^[8]。

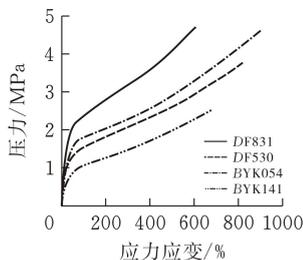


图5 不同消泡剂下防水涂料膜应力应变曲线

图5显示采用4种不同消泡剂配制聚氨酯防水涂料的应力应变行为。从图5中可看出,采用

BYK-054和DF831消泡剂制备的涂膜,力学强度明显提高,其拉伸强度分别达到4.73 MPa、4.69 MPa,其断裂伸长率分别达到911%、606%。力学强度的提高得益于消泡剂消泡能力的提高,其结果与图4中SEM分析结果一致。

表3 R值对防水涂料膜力学性能的影响

消泡剂	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
BYK141	2.56	697
BYK054	4.73	911
DF530	3.78	817
DF831	4.69	606

3 结论

1)采用MDI单体制备的防水涂料具备更高的力学强度,一次性投料能提高涂膜强度;随着A组分中R值的提高,涂膜的拉伸强度递增,但断裂伸长率降低;

2)当R值为4.0时,涂膜具备较好的力学性能,其拉伸强度可达到5.15 MPa,断裂伸长率达到432%,表干时间和实干时间也均能达到聚氨酯防水涂料应用标准要求;

3)BYK-054和DF831消泡剂在该涂料中具有更好消泡作用,防水涂层的力学强度明显优于含有有机硅类消泡剂。

[参考文献]

- [1] 林劲柏,庄希勇.我国聚氨酯的现状和发展[J].广东建材,2018,34(9):72-73.
- [2] 李进卫.聚焦聚氨酯涂料及其市场观察与分析[J].染整技术,2015,37(10):9-15.
- [3] 李超,刘兴邦,孙剑.新型聚氨酯防水涂料生产线及其工艺[J].中国建筑防水,2015(1):40-43.
- [4] 余郑,沈强,洪晨雅,等.高强度聚氨酯防水涂料的制备及其应用研究[J].聚氨酯工业2017,32(3):29-32.
- [5] 焦明明,李红英,韩海军,等.环保型铁路用高强聚氨酯防水涂料的研制[J].新型建筑材料,2017,44(5):144-146.
- [6] 国家标准化管理委员会.聚氨酯防水涂料:GB/T 19250-2013[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [7] 国家标准化管理委员会.建筑防水涂料试验方法:GB/T 16777-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [8] 王敏,郭睿,张凯峰,等.消泡剂的研究进展与发展趋势[J].商品混凝土,2017(C1):55-57.

(下转第90页)