

高醚化三聚氰胺甲醛树脂交联水性聚氨酯的制备与表征

林 强 郭姝宜 黄毅萍* 许戈文 鲍俊杰 程 芹

(安徽大学化学化工学院,绿色高分子材料安徽省重点实验室 合肥 230601)

摘 要 合成了高醚化三聚氰胺甲醛树脂(HMMM)交联改性含聚乙二醇单甲醚(Ymer N120)亲水基团的阴离子型水性聚氨酯。通过全反射红外(ATR-FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、电子拉力机等技术手段表征了改性后的水性聚氨酯胶膜结构、热性能和力学性能。结果表明,随着 HMMM 质量分数的增加,聚氨酯胶膜中氢键相互作用减弱,胶膜耐热性、耐水性、拉伸强度、粘接性均有所提高;当 HMMM 为 8% 时,聚氨酯胶膜的拉伸强度增加了 125%,T-型剥离强度增加了 7.4 N/cm,硬段最大热分解速率对应温度增加了 38 ℃。此外,交联水性聚氨酯胶膜的耐水性也得到了很大程度的提高。

关键词 高醚化三聚氰胺甲醛树脂;聚乙二醇单甲醚;阴离子型水性聚氨酯

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)10-1154-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.10.160006

水性聚氨酯(WPU)以水作为分散剂,具有无溶剂残留、不污染环境、无毒、不易燃、相容性好、易于改性、且机械性能优良等诸多优点,在涂料、黏合剂、织物处理剂和皮革涂饰剂等方面得到广泛应用^[1-3]。水性聚氨酯合成过程中引入亲水基,导致其胶膜耐水性差,线性结构使其机械性能和耐热性均有待提升。交联改性是提高水性聚氨酯性能的主要途径之一^[4-5]。高醚化度甲醇醚化三聚氰胺甲醛树脂(HMMM)是一种多官能度的交联剂,具有较高的反应活性,广泛地应用于胶粘剂、汽车涂料和光致抗蚀剂等领域^[6-7];其官能度高,交联时加入量少,而且具有良好的水溶性,能交联改性水性聚氨酯,提高水性聚氨酯光泽度、硬度、耐热性,及耐水、耐酸碱等性能。Mohammad 等^[8]制备了 HMMM 改性水性聚氨酯胶粘剂,对其进行结构表征及探讨其粘接性能,结果表明 HMMM 与聚氨酯中羧基交联反应,聚氨酯胶粘剂耐热性只与二羟甲基丙酸(DMPA)含量有关,在有效添加范围内 HMMM 能够增加交联型水性聚氨酯(WBPU)的粘接性能。Cakic 等^[9]通过 HMMM 交联改性阴离子水性聚氨酯,制备耐高温、高度交联型水性聚氨酯 PET 胶粘剂,结果表明粘接强度随着 HMMM 含量增大而增加。岳杰等^[10]用甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚己内酯二醇(PCL)和二羟甲基丙酸(DMPA)反应,再与高醚化度甲醇醚化三聚氰胺甲醛树脂(HMMM)反应,制备了一种交联型阴离子水性聚氨酯,初步探讨了 DMPA/HMMM 对聚氨酯胶膜性能的影响。由于在羧酸型水性聚氨酯中 HMMM 含量增加会明显影响乳液的稳定性,以上研究工作在聚氨酯中加入的 HMMM 量都不多,对胶膜性能的影响并不十分显著。

为了解决 HMMM 加入量少改善效果不明显与加入量多导致乳液稳定性变差的矛盾,本文工作引入带侧链亲水基团的聚乙二醇单甲醚(Ymer N120),与 DMPA 共同作为亲水扩链剂,制备了稳定的阴离子水性聚氨酯,并探讨了 HMMM 含量对聚氨酯胶膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)购于拜耳公司,工业级;聚醚 N-220($M_n = 2000$)购于上海高桥石化有限公司,工业级;聚乙二醇单甲醚(Ymer N120)($M_n = 1000$)购于 Perstorp 公司,工业级;丙酮(AC)购于上海申博化工有限公司,工业级;二月桂酸二丁基锡(T-12)和辛酸亚锡(T-9)购于天津大港化工三厂,分析纯;二羟甲基丙酸(DMPA)购于四川成都化学试剂厂,分析纯;1,4-丁二醇(BDO)购于国药化学试

剂有限公司,分析纯;三聚氰胺购于阿拉丁试剂有限公司,分析纯;甲醛购于国药化学试剂有限公司,37% (体积分数)水溶液;对甲苯磺酸(PTS)、甲醇、无水乙二胺(EDA)和三乙胺(TEA)购于国药化学试剂有限公司,均为分析纯。

DSC 6000 型差示扫描量热仪(DSC,美国 Perkin Elmer 公司);Perkin-Elmer Pyris-1 型热失重分析仪(TG,PE 公司);Nexus-870 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国 Nicolet 公司);XLM-500 型智能电子拉力试验机(深圳新三思材料检测有限公司);Malvern ZetaSizer Nano-ZS90 型激光粒度仪(美国贝克曼库尔特公司)。

1.2 实验步骤

1.2.1 阴离子水性聚氨酯的制备 称取 10 g(10 mmol) Ymer N120 和 40 g(20 mmol) 聚醚 N-220, 100 ℃,真空脱水 30 min,加入 33.3 g(150 mmol) IPDI,90 ℃,反应 2 h,降温至 50 ℃以下,加入 DMPA 3.685 g(27.5 mmol)、7.6 mL(85.9 mmol) BDO,升温至 80 ℃,反应 1 h,降温至 50 ℃,加入 T-9、T-12 适量,适量的丙酮调节粘度,升温至 70 ℃,反应 5 h,加入 3.8 mL(2.75 mmol) TEA 和适量的水,乳化,得到阴离子水性聚氨酯乳液。

1.2.2 高醚化三聚氰胺甲醛树脂交联水性聚氨酯的制备 按照参考文献[6]和[8]方法分别合成 HMMM 和高醚化三聚氰胺甲醛树脂交联水性聚氨酯。用无水乙二胺将高醚化三聚氰胺甲醛树脂水溶液调节至碱性 pH=7.5,按照不同质量分数计算并称取 HMMM 水溶液,搅拌条件下加入到阴离子水性聚氨酯中,加入少量 PTS 作为催化剂,加热至 50 ℃,反应 1 h,得到高醚化三聚氰胺甲醛树脂交联水性聚氨酯。

1.3 样品的制备和测试条件

1.3.1 样品的制备 将制取的 HMMM 交联水性聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯板中成膜,室温下风干 7 d 至水分基本挥发完后,放入真空烘箱中,40 ℃干燥至恒重,在干燥箱中自然冷却至室温,得到高醚化三聚氰胺甲醛树脂交联水性聚氨酯胶膜。

1.3.2 乳液稳定性测试 按照 GB/T 6753.3-1986 标准测定乳液的稳定性。用离心加速沉降试验来模拟复合乳液储存稳定性,假如乳液在离心机中以 3000 r/min 的转速情况下离心沉降,15 min 后还没有沉降,可认为乳液具有 180 d 及以上的储存稳定期。

1.3.3 粒径测试 将高醚化三聚氰胺甲醛树脂交联水性聚氨酯乳液样品,稀释至质量分数为 0.3% 的溶液,在 25 ℃下,采用激光粒度仪进行测试。

1.3.4 红外光谱(ATR-IR)测试 将高醚化三聚氰胺甲醛树脂交联水性聚氨酯胶膜,用傅里叶变换红外光谱仪对聚氨酯胶膜红外表征,分辨率 2 cm⁻¹,测试范围 4000~500 cm⁻¹。

1.3.5 力学性能测试 将胶膜裁成 4 mm×25 mm 的哑铃状,用智能电子拉力试验机进行胶膜力学性能测试,拉伸率为 200 mm/min,重复 3 次取其平均值,测试温度为室温。

1.3.6 热重分析 称取 7 mg 左右干燥的胶膜,采用热失重分析仪在 N₂气保护下对样品进行热重分析,温度区间为 20~600 ℃,升温速率 20 ℃/min。

1.3.7 DSC 测试 用差示扫描量热仪,先将样品以 20 ℃/min 的速率升温到 180 ℃,3 min 后,以 50 ℃/min 的速率降温至~80 ℃,3 min 后,再以 20 ℃/min 的升温速率进行扫描并记录曲线。

1.3.8 T-型剥离强度的测试 将 0.4 g 聚氨酯乳液均匀涂抹到 5 cm×20 cm 的聚氯乙烯(PVC)条上,涂好后放置在烘箱中 60 ℃干燥,待其完全干燥,将样条在 80 ℃下热压贴合,再使用 SAN 微机控制电子万能测试机(深圳市新三思材料检测有限公司)测试其剥离强度,拉伸速度为 100 mm/min,重复 5 次,取其平均值。

1.3.9 吸水率测试 将复合胶膜剪 3 cm×3 cm 试样,称其干态质量 m_1 ,室温下分别放入蒸馏水、质量分数 5% 的 NaOH 溶液(pH=11.5)、质量分数 5% 的 HCl 溶液(pH=1.8)中浸泡 24 h 取出,用滤纸快速吸干胶膜表面的水,称其湿态质量 m_2 ,由下式计算吸水率 W_m :

$$W_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中, W_m 表示胶膜的吸水率, 以在酸碱性条件下的吸水率减去蒸馏水中的吸水率表示胶膜的耐酸碱性。

2 结果与讨论

2.1 乳液外观、稳定性及粒径分布

首先, 考察了含有不同质量分数 HMMM 改性聚氨酯的乳液外观及稳定性。如表 1 所示, HMMM 在 8% 以下时, 乳液为乳白色泛蓝光, 稳定性良好; 高于 10% 时, 所得的乳液不稳定, 放置一段时间后, 乳液会分层继而成凝胶; 当 HMMM 达 15% 时, 乳液在制备过程中凝胶状无法参与后续测试。

表 1 乳液状态及稳定性
Table 1 The appearance and stability of emulsions

Sample	WPU0	WPU1	WPU2	WPU3	WPU4	WPU5	WPU6
$w(\text{HMMM})/\%$	0	2	4	6	8	10	15
Appearance of emulsions	Bluish and translucent	Bluish and translucent	Bluish and translucent	Bluish and translucent	Bluish and translucent	Milky	Gel
Storage stability	> 180 d	> 180 d	> 180 d	> 180 d	> 180 d	To be gel after 7 d	

表 2 为含有不同质量分数 HMMM 改性水性聚氨酯的平均粒径, 随着 HMMM 增加, 乳液的平均粒径逐渐增大, 当 HMMM 超过 10% 时, 乳液的平均粒径并没有增大很多, 但是粒径分布不均匀。这是由于 HMMM 与聚氨酯羧基发生酯化反应进而交联, 随着交联度的增加, 相对分子质量增大, 分子链相互缠绕, 导致粒径逐渐增大。当 HMMM 为 10% 时, HMMM 与聚氨酯链段中的羧基几乎反应完全, 交联度过大导致乳液粒径分布不均匀, 破坏乳液稳定性, 形成凝胶。

表 2 乳液平均粒径
Table 2 Average size of emulsions

Sample	WPU0	WPU1	WPU2	WPU3	WPU4	WPU5
Average size/nm	47.12	48.56	49.36	50.21	53.66	55.04

2.2 胶膜红外表征

图 1 是 WPU 胶膜红外光谱图。所有样品均呈现典型的聚氨酯特征吸收谱带: $3100 \sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 为氨基甲酸酯结构中 N—H 的伸缩振动吸收峰, $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰出现在 1699 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} 为仲酰胺的 N—H 面内弯曲振动吸收峰, 1239 cm^{-1} 为氨基甲酸酯结构中酰胺 III 带的 C—N 伸缩振动吸收峰, 1100 cm^{-1} 处的峰为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰; 红外谱图中 $2270 \sim 2240\text{ cm}^{-1}$ 区域内没有 —NCO 的特征吸收峰, 说明异氰酸根已经完全参与了反应。对各样品的红外光谱进行比较可以看到, 随着样品中 HMMM 含量的增加, 815 cm^{-1} 处 HMMM 三嗪环特征吸收峰逐渐增强^[11], 同时 N—H 伸缩振动谱带

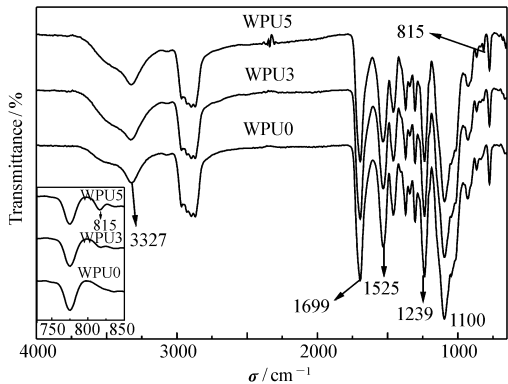


图 1 胶膜红外谱图

Fig. 1 FT IR spectra of WPU0, WPU3 and WPU5

也发生变化, 有明显的峰形改变。为了更好地说明氢键相互作用的改变, 将样品的 N—H 伸缩振动峰进行分峰处理^[12], 如图 2 所示。可见, 如果将 N—H 伸缩振动吸收峰分解为氢键化和游离状态, 拟合结果与原谱图重合很好, 并且随着 HMMM 含量的提高, 氢键化 N—H 占比例明显降低。具体结果列于表 3。

表 3 显示, 聚氨酯中氢键化 N—H 伸缩振动峰出现在 $3300 \sim 3330\text{ cm}^{-1}$ 处, 而 $3400 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处的是游离的 N—H 振动峰^[13]。由表 3 显示, 当 HMMM 含量增加到 6% 时, 游离的 N—H 伸缩振动吸收峰积分面积比例迅速从 35.8% 增加到 78.5%, 氢键化 N—H 的比例明显降低到 21.7%, 继续增加 HMMM, 聚氨酯中 N—H 基团的氢键相互作用变化不明显。这是由于 HMMM 与水性聚氨酯羧基反应, 降低了体系

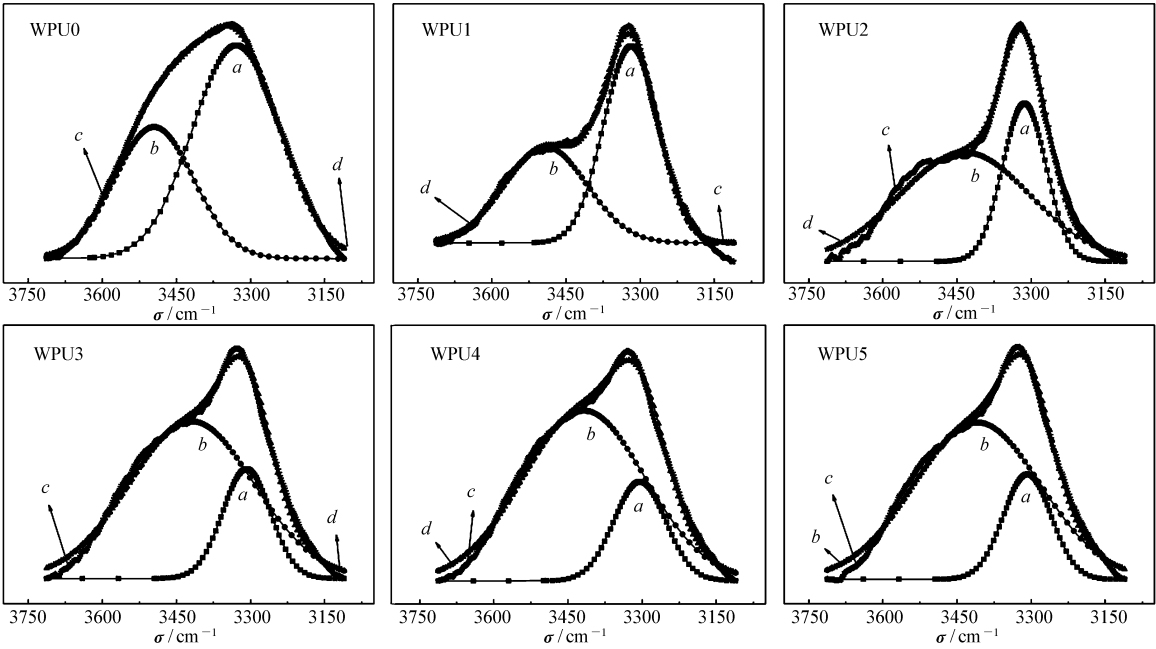


图 2 WPU 中 N—H 伸缩振动吸收谱带的分峰拟合

Fig. 2 Curve fittings of various WPUs for the N—H stretching vibration

a. hydrogen-bonded N—H; b. N—H in free; c. Gaussian fitted curves; d. experimental curves

中的羧基含量,在聚氨酯硬段形成规整的 6 元环结构的骨架,限制了分子链的运动,部分破坏了硬段聚集态,从而使得N—H氢键作用力减弱。当 HMMM 达到一定时,交联反应已经使聚氨酯分子链的相对运动大大减弱,形成氢键化的几率不再明显改变。

表 3 WPU 样品的 N—H 伸缩振动区的分峰结果

Table 3 Curve fitting results of various WPUs in the N—H stretching vibrational region

Sample	$w(\text{HMMM})/\%$	Peak position/ cm^{-1}		Peak area/ $\%$	
		N—H in free	Hydrogen-bonded N—H	N—H in free	Hydrogen-bonded N—H
WPU0	0	3 495.3	3 328.9	35.8	64.1
WPU1	2	3 491.2	3 318.6	42.4	57.5
WPU2	4	3 433.9	3 313.7	66.9	33.0
WPU3	6	3 419.5	3 304.4	78.5	21.7
WPU4	8	3 417.8	3 304.4	79.9	20.0
WPU5	10	3 409.3	3 307.6	79.4	20.5

2.3 胶膜的机械性能

图 3 为含有不同质量分数 HMMM 交联水性聚氨酯胶膜拉伸强度和断裂伸长率。可见,随着 HMMM 的增加,胶膜的拉伸强度先增加后降低,当 HMMM 为 8% 时,达到最大值 14.6 MPa,比纯聚氨酯胶膜增加了 125%。断裂伸长率随着 HMMM 含量的增加而降低,当 HMMM 达到 10%,胶膜断裂伸长率由 594%降低到 222%。这是由于随着 HMMM 的增加,聚氨酯体系交联度增大,产生空间网状结构,并且交联点为三嗪环是稳定的共轭六元环,导致其拉伸强度大提高。但 HMMM 超过 10% 时,体系的交联度过大,粒径增加且乳液粒径分布不均匀,部分乳

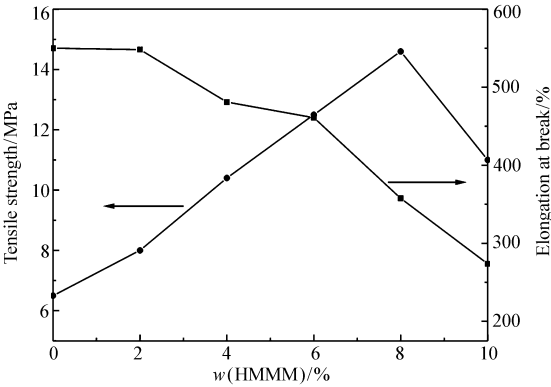


图 3 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 3 Tensile strength and elongation at break of films

液出现凝胶,稳定性下降,形成的胶膜内部结构不均匀,导致薄膜的拉伸强度减弱^[14]。并且随着交联度的增加和三嗪环的引入,限制了聚氨酯链段的运动,导致其断裂伸长率降低。

2.4 胶膜的热学性能

图4为含有不同质量分数HMMM胶膜DSC曲线。可见,−56℃左右为聚氨酯软段玻璃化转变温度,随着HMMM增加,软段玻璃化转变温度几乎没有变化。硬段玻璃化转变温度随HMMM含量的增加而升高,从54℃升高至59℃,升高了5℃。造成这一结果的原因是HMMM加入后与聚氨酯硬段上的羧基发生交联反应,生成酯键,同时由于HMMM含有独特的三嗪环结构,限制了聚氨酯硬段链段运动,使得其硬段玻璃化转变温度随着HMMM含量增加而升高,但交联点对聚氨酯软段的影响较弱,聚氨酯软段玻璃化转变温度几乎不变。

2.5 胶膜的TGA

图5为含有不同质量分数HMMM的聚氨酯胶膜TG和DTG曲线。由胶膜TG曲线可以看出,聚氨酯胶膜255℃开始分解,HMMM的加入量为10%时,初始分解温度为275℃,提高了20℃。胶膜失去质量20%时^[15],对应分解温度随着HMMM的增加而升高,分别为285、294、302、305、318、329℃,与纯聚氨酯相比,当HMMM为10%时,胶膜失去质量20%时,热分解温度提高了44℃,说明HMMM交联聚氨酯的耐热性得到了很大程度的提高。从DTG图可以看出,样品的热失重主要分为两个阶段:第一阶段是287~325℃,主要是聚氨酯胶膜硬段分解;第二阶段是385~392℃,主要是聚氨酯胶膜软段分解。随着HMMM的增加,聚氨酯胶膜的硬段最大分解速度温度迅速升高,并且当HMMM为10%,达到325℃,提高了38℃;聚氨酯软段最大分解速率温度随着HMMM增加呈现小幅度降低,由纯聚氨酯的392℃降低到当HMMM为10%的388℃。这是由于HMMM与聚氨酯中羧基反应,在聚氨酯硬段交联,HMMM含有独特的三嗪环稳定结构,更进一步的限制了聚氨酯硬段的热运动,从而使得聚氨酯耐热性得到了明显的改善。但HMMM与聚氨酯交联反应为硬段交联,一定程度上破坏了软硬段分离程度,从而破坏聚氨酯软段聚集,使得聚氨酯软段最大分解速率温度略有下降。

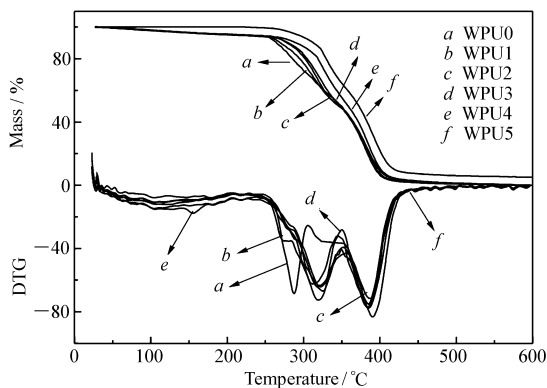


图5 胶膜的TG和DTG曲线

Fig.5 TG and DTG curves of films

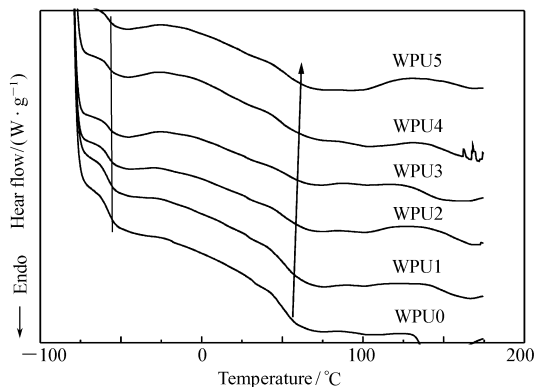


图4 胶膜DSC曲线

Fig.4 DSC curves of films

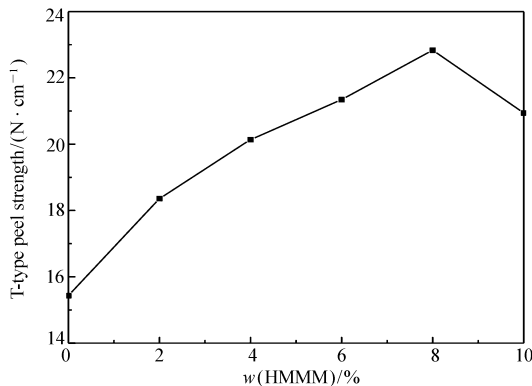


图6 胶膜的T-型剥离强度

Fig.6 T-type peel strength of films

2.6 胶膜T-型剥离强度

图6为不同质量分数HMMM的聚氨酯胶膜T-型剥离强度曲线。由图6可以看出,随着HMMM增加,T-型剥离强度先增大后减小,当HMMM为8%时,达到最大值22.8N/cm,T-型剥离强度比纯聚氨酯增加了7.4N/cm。这是由于HMMM与聚氨酯交联反应,使得聚氨酯相对分子质量增加,聚氨酯乳液粘接强度增加,T-型剥离强度增加,当HMMM为10%,由于乳液不稳定,形成胶膜结构不均一,破坏改性

胶膜的力学性能。

2.7 胶膜吸水率

表 4 显示了不同胶膜样品在不同介质中的吸水率。由表 4 可以看出,聚氨酯胶膜在碱液中吸水率最大,在酸液中次之,在水中最少。随着 HMMM 的增加,聚氨酯胶膜在碱液、酸液、水中的吸水率均逐渐下降。当 HMMM 为 10% 时,与聚氨酯胶膜相比,胶膜在酸液、碱液和水中吸水率分别降低了 54.20%、26.75% 和 55.97%。这一结果显示水性聚氨酯胶膜耐碱性最差,耐酸性次之,这是由于水性聚氨酯含有羧基等亲水基团,在碱性条件下羧基被中和成盐,在水中溶解度增大,使得胶膜耐碱性差。而 HMMM 的加入与聚氨酯硬段中羧基发生交联反应,减少了羧基含量,并且有一定的化学交联作用,起到了一定的阻隔小分子扩散的作用,并且随着交联度增加,阻隔小分子扩散能力增大。HMMM 与羧基形成的酯键在酸碱条件下都会发生水解反应,酯在酸性条件下水解会达到平衡,而在碱性条件下反应水解是不可逆反应,造成改性胶膜耐碱性差。

表 4 胶膜吸水率
Table 4 The water absorption of films

Sample	w(HMMM)/%	Water absorption/%		
		HCl(pH = 1.8)	NaOH(pH = 11.5)	H ₂ O
WPU0	0	12.38	19.33	9.38
WPU1	2	9.77	18.34	7.78
WPU2	4	7.69	17.54	6.72
WPU3	6	6.85	16.05	5.6
WPU4	8	6.06	14.62	4.31
WPU5	10	5.67	14.16	4.13

3 结 论

本文合成出含有不同质量分数 HMMM 的改性水性聚氨酯。随着 HMMM 增加,聚氨酯乳液平均粒径变大。HMMM 与聚氨酯发生反应,将三嗪环引入到聚氨酯链段;HMMM 含量增加引起氢键相互作用减弱。聚氨酯的拉伸强度和粘接性能随 HMMM 的加入得到了明显提高,当 HMMM 为 8% 时,其拉伸强度增加了 125%,达到 14.6 MPa,断裂伸长率下降了 62.6%;随着 HMMM 增加,聚氨酯胶膜的耐热性增加,当 HMMM 为 10% 时,硬段最大分解速率温度增加了 38 ℃,胶膜剥离强度增加了 7.4 N/cm。

参 考 文 献

[1] ZHANG Hailong, YANG Weiping, HUANG Yiping, *et al.* Preparation and Study on Properties of a Novel Non-Ionic Waterborne Polyurethane[J]. *Paint Coat Ind*,2011,**41**(6):46-50(in Chinese).
张海龙,杨伟平,黄毅萍,等. 新型非离子水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. 涂料工业,2011,**41**(6):46-50.

[2] Liu N,Zhao Y H. The Effects of the Molecular Weight and Structure of Polycarbonatediols on the Properties of Waterborne Polyurethanes[J]. *Prog Org Coat*,2015,**82**:46-56.

[3] Liu H,Cui S Q,Shang S B,*et al.* Properties of Rosin-based Waterborne Polyurethanes/Cellulose Nanocrystals Composites [J]. *Carbohydr Polym*,2013,**96**(2):510-515.

[4] WANG Xuechuan, ZONG Yishan, QIANG Taotao. Study on Synthesis of Crosslinking Waterborne Polyurethane-acrylic Composite Emulsion and the Film Properties[J]. *J Funct Mater*,2014,**13**(45):13111-13116(in Chinese).
王学川,宗奕珊,强涛涛. 交联型水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备及其胶膜性能研究[J]. 功能材料,2014,**13**(45):13111-13116.

[5] Rahman M M, Kim E Y, Kwon J Y, *et al.* Cross-linking Reaction of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups with Hexamethoxymethyl Melamine[J]. *Int J Adhes Adhes*,2008,**28**(1):47-54.

[6] LIU Ze,ZHAO Ke,SUN Peiqin. High-Etherification Melamine Formaldehyde Resin by Dry Method[J]. *Fine Chem*,2015,**32**(1):78- 82(in Chinese).
刘泽,赵科,孙培勤. 干法制备高醚化三聚氰胺树脂[J]. 精细化工,2015,**32**(1):78-82.

[7] XIONG Mian. Six Fluorine Butanol Modified Melamine Formaldehyde Resin[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University,2014 (in Chinese).
熊冕. 六氟丁醇改性三聚氰胺甲醛树脂的合成[D]. 郑州:郑州大学,2014.

- [8] Mohammad M R, Eun-Young K, Ji Y K, *et al.* Cross-linking Reaction of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups with Hexamethoxymethyl Melamine[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2008, **28**(1):47-54.
- [9] Cakić S M, Ristić I S, Cincović M M, *et al.* Glycolized Poly(ethylene terephthalate) Waste and Castor Oil-based Polyols for Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Hexamethoxymethyl Melamine[J]. *Prog Org Coat*, 2015, **78**:357-368.
- [10] YUE Jie, SHEN Yiding, LAI Xiaojuan, *et al.* Study on Preparation and Properties of Crosslinked Anionic Waterborne Polyurethane[J]. *J Funct Mater*, 2011, **10**(42):1795-1799(in Chinese).
岳杰, 沈一丁, 赖小娟, 等. 交联改性阴离子聚氨酯水分散体的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2011, **10**(42):1795-1799.
- [11] LIN Xiuxiu. Synthesis, Characterization and Properties of Dendrimers Containing 1,3,5-Triazine[D]. Suzhou: Suzhou University, 2007(in Chinese).
林休休. 含均三嗪环的树状大分子的合成、表征及性能[D]. 苏州: 苏州大学, 2007.
- [12] XU Hengzhi, WANG Huan, BAO Junjie, *et al.* Effect of the Content of Hard Segment on the Hydrogen Bonding Interactions and Properties of Waterborne Polyurethanes[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(7):770-776(in Chinese).
徐恒志, 王焕, 鲍俊杰, 等. 水性聚氨酯硬段含量对其氢键相互作用及性能的影响[J]. 应用化学, 2011, **28**(7):770-776.
- [13] Ayres E, Oréfice R L, Yoshida M I. Phase Morphology of Hydrolysable Polyurethanes Derived from Aqueous Dispersions[J]. *Eur Polym J*, 2007, **43**(8):3510-3521.
- [14] SHEN Yiding, YANG Yan, LAI Xiaojuan. Synthesis and Properties of Silane Modified Self-Crosslinking Aqueous Polyurethane and Its Film Performance[J]. *Paint Coat Ind*, 2010, **40**(8):25-29(in Chinese).
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):25-29.
- [15] ZHENG Heng. Study of Polyurethane Elastomer Heater Resistance[D]. Ji'nan: Shandong University of Science and Technology, 2008(in Chinese).
郑衡. 聚氨酯弹性体耐热性研究[D]. 济南: 山东科技大学, 2008.

Preparation and Characterization of Hexakis(methoxymethyl) melamine Crosslinking Waterborne Polyurethane

LIN Qiang, GUO Shuyi, HUANG Yiping*, XU Gewen, BAO Junjie, CHENG Qin
(Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, School of
Chemistry and Chemical Engineering of Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract Hexakis(methoxymethyl) melamine(HMMM) was used to cross-linking modify anionic waterborne polyurethane with methoxypoly ethylene glycol side chain (Ymer N120) to improve the performance of polyurethane, such as, heat resistance, water resistance and mechanical properties. The structure, thermal properties and mechanical properties of the films were characterized by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy(ATR-FTIR), differential scanning calorimeters(DSC), and tensile machine. The results show that with the increase of the mass fraction of HMMM, hydrogen bonding interaction of NH groups is weakened, while the heat resistance, water resistance, tensile strength, adhesiveness of polyurethane are all improved in a certain extent. When the mass fraction of HMMM is 8%, the tensile strength of composite materials increases by 125%, T-type peel strength increases by 7.4 N/cm, temperature of hard segment's maximum thermal decomposition rate increases by 38 °C. In addition, the water resistance of crosslinking waterborne polyurethane film has been greatly improved.

Keywords hexamethoxymethyl melamine; methoxypolyethyleneglycols; anionic waterborne polyurethane