

基于PEDA的UV固化水性聚氨酯乳液及涂膜性能研究

王正祥¹, 李运华¹, 肖细梅¹, 陈洪²

(1. 湖南工业大学, 株洲 412007; 2. 中南林业科技大学, 长沙 410004)

摘要:目的 研究双键含量可调的紫外光固化水性聚氨酯乳液及其涂膜性能。方法 通过直接酯化法制备季戊四醇二丙烯酸酯(PEDA), 并以其为功能性扩链剂与甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚酯二元醇(POL-756T)、二羟甲基丙酸(DMPA)等原料制备一系列从侧基引入C=C双键的水性聚氨酯乳液。分别研究不同含量的PEDA及DMPA对乳液及涂膜性能的影响。结果 PEDA含量的增加会使其涂膜拉伸强度增加, 断裂伸长率降低, 热稳定性随之增强; DMPA含量的增加会使乳液的稳定性增强, 颜色更加透明, 粒径变小, 但耐水性会降低。结论 当PEDA质量分数为6.1%, DMPA为8.3%时, UV固化水性聚氨酯乳液具有良好的外观、稳定的性能, 且涂膜的耐水性和力学性能优异。

关键词: 紫外光固化; 水性聚氨酯; 性能

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)05-0039-05

Properties of UV-Curable Waterborne Polyurethane Emulsion and Its Film Based on PEDA

WANG Zheng-xiang¹, LI Yun-hua¹, XIAO Xi-mei¹, CHEN Hong²

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China;

2. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: This work aimed to study the UV-curable waterborne polyurethane emulsion with adjustable double bond content and its film properties. The pentaerythritol diacrylate (PEDA) was prepared via direct esterification, and used as a functional chain extender to synthesize a series of UV-curing waterborne polyurethane emulsion by introducing the C=C bond into the side chain, with 2,4-tolylene diisocyanate (TDI), polyethylene glycol (POL-756T), dimethylol propionic acid (DMPA) as main materials. The effects of different PEDA and DMPA contents on the emulsion and film properties were studied. The increase of PEDA content could lead to the increase of film tensile strength and thermal stability while the decrease of elongation at break. The increase of DMPA content could lead to improved storage stability, increased transparency, finer particle size and decreased water resistance. When the PEDA content was 6.1% and the DMPA content was 8.3%, the WPU emulsion had good appearance and stability, and the coating film had excellent water resistance and mechanical property.

KEY WORDS: UV-curable; waterborne polyurethane; performance

随着我国包装印刷行业的发展,人们环保意识的增强及经济利益的驱动,水性油墨受到越来越多的关注。传统的溶剂型油墨在印刷过程中,溶剂的大量挥发给人们的身体健康及环境带来极大的危害^[1-3]。水性油墨由颜料、连结料及助剂等组成,作为油墨“心

脏”的树脂连接料,其技术创新直接决定了油墨技术的革新。近年来,UV固化水性聚氨酯技术成为研究的重点之一^[4-7],其结合了UV固化技术和水性聚氨酯技术两者的优势,不仅环保,而且具有固化速度快、节省能源、涂膜性能优良等优点。该技术采用水代替传

收稿日期: 2015-12-11

作者简介: 王正祥(1967—),男,湖南安化人,博士,湖南工业大学教授,主要研究方向为高分子合成与改性。

统的活性稀释剂作为溶剂,降低了树脂的黏度,使其能较好地应用于喷涂体系。同时,在聚氨酯分子中引入可UV固化的双键结构,在固化时使其具有交联结构,提高了材料的综合性能^[8-13]。林旭峰等人^[14]合成了一种可UV固化水性超支化聚氨酯树脂,该树脂黏度较低,稳定性能较好,粒径分布均匀,膜固化速度快,耐水性能及热稳定性能优异,可作为优异的涂料/油墨用水性UV固化聚氨酯树脂。Fang Z. H.等^[15]以丙烯酸、三聚氰胺为改性剂,制备出耐水及耐热性能优异、可UV光固化的水性聚氨酯产品。

文中通过直接酯化法制备季戊四醇二丙烯酸酯,并以其为功能性扩链剂与聚氨酯预聚物进行扩链反应,从聚氨酯的侧基引入丙烯酸酯双键,制备双键含量可调的UV固化水性聚氨酯乳液,研究原料的配比对比UV固化水性聚氨酯乳液及涂膜性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

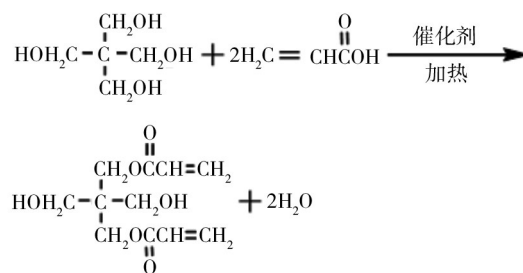
原料:丙烯酸(AA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;季戊四醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;对甲苯磺酸,化学纯,天津市博迪化工股份有限公司;对羟基苯甲醚(MEHQ),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;甲苯,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),分析纯,上海化学试剂研究所;二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,阿拉丁试剂有限公司,使用前于105℃条件下真空干燥10h;聚酯二元醇(POL-756T, Mn=2000),工业品级,青岛新宇田化工有限公司,使用前于105℃条件下真空干燥10h;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,上海山浦化工有限公司;三乙胺(TEA),分析纯,天津大茂化学试剂厂;丙酮,分析纯,衡阳市凯信化工试剂有限公司,使用前用4Å分子筛(1Å=0.1nm)干燥1周;去离子水,三级水,实验室自制;光引发剂Irgacure184,化学纯,德国巴斯夫股份公司。

仪器与设备:傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 380型,美国尼高力仪器公司生产,采用KBr压片法;纳米颗粒跟踪分析仪, NS300,英国马尔文公司生产;偏光显微镜, DM2500P,德国徕卡仪器有限公司生产;UV固化机, TDM-500UV, LC高宝印刷科技有限公司生产;热重分析仪, Q50,美国TA仪器公司。

1.2 季戊四醇二丙烯酸酯的制备与提纯

利用直接酯化法,在装有分水器、冷凝管、电动搅

拌器、温度计的四口烧瓶中加入计量的甲苯和季戊四醇,于油浴锅中升温到65℃后加入丙烯酸、阻聚剂以及催化剂,然后升至120℃恒温条件下开始回流反应,反应程度依据反应过程出水量来判断。甲苯在该反应中既作溶剂又作带水剂,在共沸过程将水带出,经冷凝管冷凝回流,又重新进入反应体系。反应终止后降至室温保存。在制得的反应物中加入适量的饱和NaCl水溶液进行水洗3~5次,然后用NaOH(10%)水溶液调节pH至7,加入过量的无水Na₂SO₄干燥24h,然后将产物进行抽滤,将滤液减压蒸馏去除溶剂甲苯后,置于真空干燥箱中70℃干燥24h,得到纯度较高的季戊四醇二丙烯酸酯。反应方程式:



1.3 UV固化水性聚氨酯乳液的制备

将计量的POL-756T用适量丙酮转入装有搅拌机、冷凝管、温度计及氮气导管的四口烧瓶中,于45℃的水浴环境中用滴液漏斗滴加TDI。滴加完毕后保温0.5h,然后加入适量催化剂DBTDL,升温至65℃反应2h后将DMPA加入继续反应2h。最后将计量的季戊四醇二丙烯酸酯进行扩链反应2h,期间通过丙酮的加入调节黏度。待其冷却至室温后,加入三乙胺中和,然后加入去离子水高速搅拌乳化,反应结束后,经旋转蒸发仪除去丙酮,得到可UV固化的水性聚氨酯乳液。

1.4 涂膜的制备

将所制备的可UV固化水性聚氨酯乳液和一定量的光引发剂Irgacure184及少量乙酸钴催干剂混合均匀后,倒入聚四氟乙烯方格凹板中,于室温下干燥24h后转移至鼓风干燥箱中于80℃下干燥24h,再在真空干燥箱中60℃干燥12h得到涂膜,最后在TDM-500UV型UV固化机上进行光固化。

1.5 表征与测试

红外光谱测试在Nicolet 380型红外光谱仪上进行,采用KBr压片法。乳液的粒径分析采用NS300纳米颗粒跟踪分析仪,测试条件为25℃,测试前需稀释数倍。热重分析采用Q50型热重分析仪进行,测试条

件: N_2 气氛, 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为室温至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。将乳液稀释后, 取少量置于载玻片上, 在室温条件下, 利用偏光显微镜的透射技术, 观察测试样品的颗粒分散程度。采用离心加速沉降实验方法, 模拟测试乳液的贮存稳定性能^[16]。具体操作如下: 在室温条件下, 将装好样品的离心管置于速度为 $3\ 000\text{ r/min}$ 的离心机中, 离心 15 min , 观察乳液是否有沉降现象, 若乳液没有沉降或者分层, 则认为乳液的贮存稳定期为 6 个月。力学性能测试采用 SANS—CMT 4104 型拉力试验机, 测试条件为室温, 拉伸速度 20 mm/min 。膜的耐水性测试参照 GB/T 11547—1989 进行。按照 GB 1725—79《涂料固体含量测定法》测定乳液的固含量。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

在图 1 的红外光谱图中, 曲线 1 中, 在 3471 cm^{-1} 处可以明显看到 O—H 键的伸缩振动 V_{OH} , 而且谱带较宽, 说明羟基基本上以分子内或分子间氢键的形式存在。在 1062 cm^{-1} 处可以看到 C—O—H 键中的 C—O 键伸缩振动 V_{C-O} , 由此可确定产物中存在伯羟基 CH_2OH 。在 1625 cm^{-1} 处可明显看到 C=C 键的伸缩振动吸收峰 $V_{C=C}$, 且峰强度较大, 说明 C=C 双键与周围的 C=O 基团形成了共轭结构, 因此峰强度较大; 在 1409 cm^{-1} 处可以看到较强的 $=CH_2$ 和 $=CH$ 键的面内摇摆振动 $\delta_{=CH}$, 在 985 cm^{-1} 处可以看到 $=CH_2$ 和 $=CH$ 键中 C—H 键的面外摇摆振动。由此可确定产物中确实存在丙烯酸双键。在 1728 cm^{-1} 处可看到丙烯酸酯的羰基伸缩振动峰 $V_{C=O}$ 。在 $1185, 1269\text{ cm}^{-1}$ 处可以分别看到酯基中的 C—O—C 的伸缩振动峰 V_{C-O-C} , 可以说明生成了季戊四醇二丙烯酸酯。由产物的傅里叶变换红外光谱可确定在产物中确实存在丙烯酸双键和伯羟基的特征吸收峰, 丙烯酸与季戊四醇确实发生了酯化反应。

UV 固化水性聚氨酯(曲线 2)和 UV 固化膜(曲线 3)的红外结构分析见图 1。由图 1 可以看出, 在 3344 cm^{-1} 可以明显看到 N—H 的伸缩振动吸收峰 V_{NH} ; 在 1532 cm^{-1} 处可以看到 N—H 弯曲振动吸收峰; 1380 cm^{-1} 处为 C—N 的伸缩振动吸收峰; 1219 cm^{-1} 及 1062 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰; 在 809 cm^{-1} 处出现 $=CH$ 结构中 C—H 键的弯曲振动吸收峰; 在 2274 cm^{-1} 处并未出现 $-NCO$ 的特征吸收峰, 说明异氰

酸根已经反应完全。对比 UV 固化膜(曲线 3)和 UV 固化水性聚氨酯树脂(曲线 2)的红外结构谱图可知, 树脂经一定时间的 UV 光辐射后, 在 $1625, 1409, 985, 809\text{ cm}^{-1}$ 处 C=C、 $=CH_2$ 及 $=CH$ 结构的红外振动吸收峰均出现不同程度的降低, 甚至消失, 说明紫外光固化基团(C=C)在紫外光照的条件下发生了交联固化。

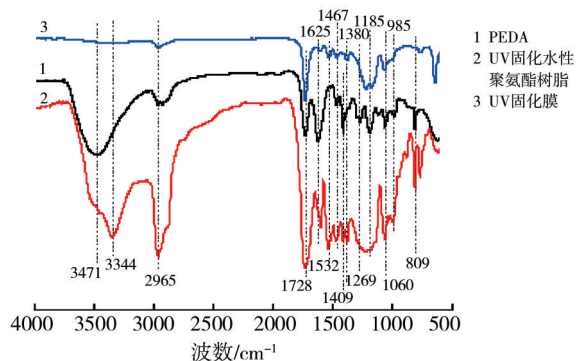


图 1 季戊四醇二丙烯酸酯与可 UV 固化水性聚氨酯树脂及其 UV 固化膜的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of pentaerythritol diacrylate, UV curable WPU resin and its UV cured films

2.2 PEDA 的含量对 UV 固化水性聚氨酯力学性能及耐热性能的影响

由图 2 可看出, 随着季戊四醇二丙烯酸酯含量的增加, 固化膜的拉伸强度不断增加而断裂伸长率减小。这是由于固化膜在 UV 固化过程中形成的交联结构有关, 随着主链上 C=C 双键基团的增多, 在 UV 固化过程中双键转化率随之增加, 形成交联的三维网状结构, 所以拉伸强度会增加, 同时由于交联度增加会使脆性变大, 故而断裂伸长率会减小。

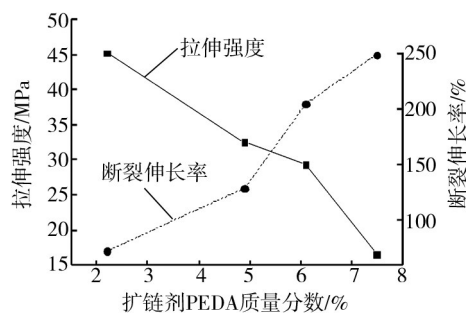


图 2 季戊四醇二丙烯酸酯含量对涂膜力学性能影响

Fig.2 Effect of the pentaerythritol diacrylate content on the mechanical properties of WPU film

可 UV 固化水性聚氨酯分子的化学结构、组成、软硬链段的分子量、分布和扩链剂会直接影响 UV 固化

膜的耐热性能。图3中1-4分别对应PEDA的质量分数为2.2%,4.9%,6.1%,7.5%时UV固化水性聚氨酯的TG曲线。可以看出,样品均呈现出2个快速失重阶段,随着PEDA含量的增加,4个样品固化膜的耐热性能呈加强的趋势。这是因为随着扩链剂PEDA用量的增加,样品的分子量相应增大,主链上UV固化基团含量增多,双键的转化率也随之增加,因此在紫外光照射时,交联密度增大,所以热稳定性增加。

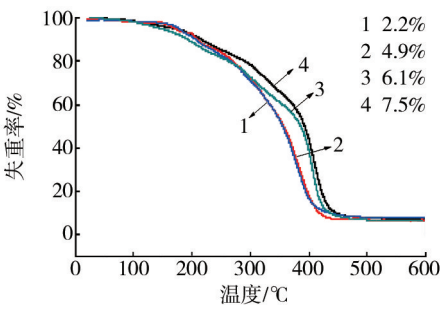


图3 UV固化膜的TG分析曲线
Fig.3 TG curves of UV-curable films

2.3 DMPA 含量对UV固化水性聚氨酯性能的影响

2.3.1 对UV固化水性聚氨酯乳液及涂膜性能影响

不同DMPA含量对UV固化水性聚氨酯乳液的外观、稳定性以及涂膜的耐水性影响,结果见表1。

表1 DMPA含量对UV固化水性聚氨酯乳液及涂膜性能的影响
Tab.1 Effect of the DMPA content on the properties of UV-WPU dispersions and coating films

DMPA质 量分数/%	平均粒 径/nm	乳液 外观	离心 稳定性	贮存稳 定性	涂膜吸 水率/%
5.4	116	乳白微透明	微量絮沉	<3个月	3.53
6.7	85	半透明	离心不分层	>6个月	4.61
8.3	34	白色透明	离心不分层	>6个月	6.57
10.2	101	白色透明	离心不分层	6个月	8.36

乳液的稳定性对其在实际贮存、运输及使用过程起着至关重要的作用。表1中可以看出,随着DMPA含量的增加,乳液的颜色由乳白微透明逐渐变为白色透明。离心稳定性在其质量分数为5.4%时有絮状沉淀导致分层,不稳定。当质量分数高于6.7%时乳液离心不分层,贮存稳定周期大于6个月,满足实际生产使用要求。这是由于DMPA含量的增加,水性聚氨酯分子中亲水性基团的含量增加,因而水溶性加强,所以在水中更容易乳化,得到的乳液更加均匀稳定。同时由于DMPA含量增加导致亲水性基团的骤增,成膜

后,水性聚氨酯表面的亲水性增加,因而吸水率增加,耐水性下降。综合其稳定性与耐水性的关系,当DMPA质量分数为8.3%时最佳。

2.3.2 对乳液粒子分散程度的影响

偏光显微镜下透射技术观测到的不同DMPA含量下的UV固化水性聚氨酯乳液粒子的分散情况见图4。其中图4a-d分别对应DMPA质量分数为5.4%,6.7%,8.4%,10.2%。可以明显看出,随着亲水性扩链剂DMPA含量不断增加,UV固化水性聚氨酯乳液中粒子分布越来越均匀。图4a中的乳液粒子有聚集的趋势,并且已经出现了团聚现象,图4d中则表现出乳液粒子分散程度明显提高,并且乳液颗粒更加细微。由此可见,随着亲水性扩链剂DMPA含量的增加,可UV固化水性聚氨酯中乳液粒子的分散程度明显提高,并且乳液颗粒更加细微。这是由于随着可UV固化水性聚氨酯分子链中DMPA含量的增加,分散体中的羧基离子增加,使树脂得以更好的分散。

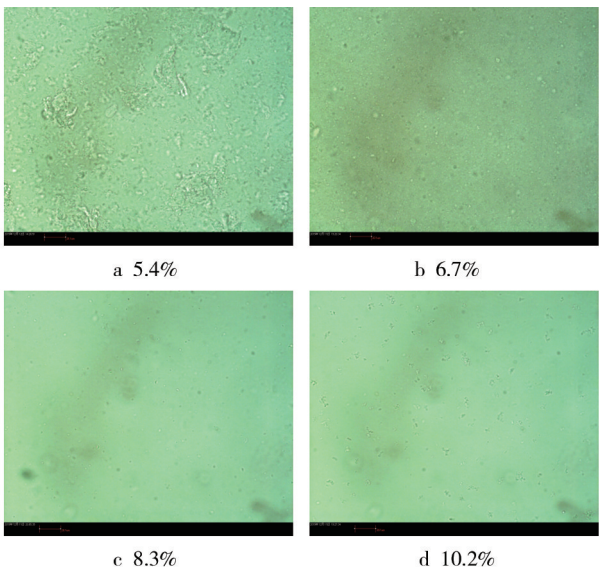


图4 可UV固化水性聚氨酯分散体的透射分析
Fig.4 Transmission analysis of UV curable polyurethane dispersions

2.3.3 对粒径分布的影响

从图5可以看出,随着DMPA含量的增加,乳液的粒径逐渐减小,但在减小到一定程度后,粒径反而有增大的趋势。一方面,这是因为在DMPA含量较少时,增大DMPA的含量可以引入更多的亲水性基团,使得分子链的亲水性增强,由此体系界面张力降低,颗粒在水中分散性提高,因而颗粒的粒径相应减小,稳定性提高。另一方面,分子的扩散双电层会随着亲水性基团的增多而变厚,水分子更加容易进入到分子中间。当颗粒粒径小到一定程度后,各粒子间(特别

是最小粒径的颗粒之间)会有团聚倾向,因此继续增大DMPA含量不仅不能促使粒径继续变小,反而导致颗粒粒径有变大趋势。由此可见,DMPA的质量分数为8.3%较宜。

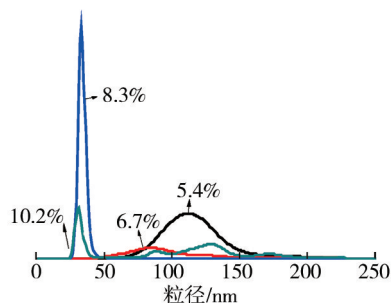


图5 不同DMPA含量下UV固化水性聚氨酯乳液粒径分布曲线
Fig.5 The distribution curves of particle size of UV-WPU dispersions with different DMPA contents

3 结语

1) 成功制备了季戊四醇二丙烯酸酯,并用于水性聚氨酯的改性。结果表明,随着其含量的增加,UV固化水性聚氨酯涂膜的拉伸强度增加,而断裂伸长率降低,热稳定性不断增强,当其质量分数为6.1%时综合性能较好。

2) 随着DMPA含量的增加,乳液的颜色由乳白微透明逐渐变为白色透明,稳定性增加,粒径不断减小,固含量也随之增加,但耐水性变差。当其质量分数为8.3%时较为合理。

参考文献:

- [1] 辛秀兰. 水性油墨[M]. 北京:化学工业出版社,2011: 281—282.
XIN Xiu-lan. Water-Based Ink[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 281—282.
- [2] CHANG Chia-wei, LU Kun-tsung. Natural Castor Oil Based 2-package Waterborne Polyurethane Wood Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2012(75): 435—443.
- [3] LUO Zhen-yang, SHI Yi-jun, ZHAO Dong, et al. Synthesis of Epoxidated Castor Oil and Its Effect on the Properties of Waterborne Polyurethane[J]. Procedia Engineering, 2011(18): 37—42.
- [4] LIU Xin, XU Kai, LIU Huan, et al. Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes with Natural Dimmer Fatty Acids Polyester Polyol as Segment[J]. Progress in Organic Coatings, 2011(72): 612—620.
- [5] van den BERG K J, van der VEN L G J, van den HAAK H J W. Development of Waterborne UV-A curable Clear Coat for Car Refinishes[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 61(2): 110—118.
- [6] YANG Z, WICKS D A, HOYLE C E, et al. Newly UV-curable Polyurethane Coatings Prepared by Multifunctional Thiol- and Ene-terminated Polyurethane Aqueous Dispersions Mixtures: Preparation and Characterization[J]. Polymer, 2009, 50(7): 1717—1722.
- [7] KIM B K, LEE J C. Waterborne Polyurethanes and Their Properties[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34(6): 1095—1104.
- [8] TIELEMANS M, ROOSE P, De Groote P, et al. Colloidal Stability of Surfactant-free Radiation Curable Polyurethane Dispersions[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(2): 128—136.
- [9] ASIF A, SHI W, SHEN X, et al. Physical and Thermal Properties of UV Curable Waterborne Polyurethane Dispersions Incorporating Hyperbranched Aliphatic Polyester of Varying Generation Number[J]. Polymer, 2005, 46(24): 11066—11078.
- [10] KIM Y B, KIM H K, YOO J K, et al. UV-curable Polyurethane Dispersion for Cationic Electrodeposition Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157(1): 40—46.
- [11] 王建龙, 王正祥. 新型可紫外光固化水性聚氨酯的制备与表征[J]. 包装学报, 2012, 42(7): 49—52.
WANG Jian-long, WANG Zheng-xiang. The Preparation and Characterization of Novel UV Curable Waterborne Polyurethane[J]. Packaging Journal, 2012, 42(7): 49—52.
- [12] VALET A. Outdoor Applications of UV Curable Clearcoats—a Real Alternative to Thermally Cured Clearcoats[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 35(1): 223—233.
- [13] JUNG S J, LEE S J, CHO W J, et al. Synthesis and Properties of UV-curable Waterborne Unsaturated Polyester for Wood Coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(4): 695—708.
- [14] 林旭峰, 张守一, 钱军. UV固化水性超支化水性聚氨酯合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 37—43.
LIN Xu-feng, ZHANG Shou-yi, QIAN Jun. Synthesis and Properties of UV-Curing Waterborne Hyperbranched Polyurethane [J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(4): 37—43.
- [15] FANG Z H, DUAN H Y, ZHANG Z H, et al. Novel Heat-resistance UV Curable Waterborne Polyurethane Coatings Modified by Melamine[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(11): 4765—4768.
- [16] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社, 1998.
LI Shao-xiong, LIU Yi-jun. Polyurethane Adhesives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.