

研究论文

高固体份水稀释型聚氨酯丙烯酸酯黏度的影响因素

邓锡柱, 叶代勇

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 为了进一步提高水性 UV 光固化树脂的固含量, 以甲苯二异氰酸酯为硬段, 聚醚二元醇及聚乙二醇为软段, 二羟甲基丙酸 (DMPA) 为亲水性物质, 丙烯酸羟丙酯和季戊四醇三丙烯酸酯为封端剂, 三乙胺为中和剂等, 合成了固含量约为 80% 的水稀释型聚氨酯丙烯酸酯预聚物, 探讨了软段类型及软段的相对分子质量、 —NCO/—OH 物质的量比、DMPA 的加料顺序及加入量、内交联剂含量、COOH 含量等因素对聚氨酯丙烯酸酯的黏度、涂膜性能的影响, 同时对制备的产品进行光固化、拉伸强度、红外光谱 (FTIR) 和凝胶渗透色谱 (GPC) 分析。结果表明, COOH 含量并不是决定预聚物黏度的唯一因素, 小分子量的二醇、 $n(\text{—NCO}):n(\text{—OH})$ 在 1.7~1.8、DMPA 集中在硬段或软段、15% 三羟甲基丙烷更有利于降低黏度, 而制备的漆膜性能良好, 硬度可达 H, 柔韧性 2 mm, 最快固化时间 2 s, 最大拉伸强度 11.88 MPa, 最大断裂伸长率达 21.4%。制得的水性 UV 光固化涂料的水分减少了目前市面上同类产品的 60% 以上, 降低了涂装时对湿度和干燥时间的要求。

关键词: 水性 UV 光固化; 高固体份; 水稀释型; 聚氨酯丙烯酸酯; 黏度; 合成; 水溶液

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150824

中图分类号: TQ 630.7

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 04—1586—08

Viscosity effect of water-diluted polyurethane acrylate oligomer with high solid content

DENG Xizhu, YE Daiyong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: In order to further reduce the water content in the UV-curable aqueous oligomers, the water-diluted polyurethane acrylate (WPUA) oligomer was synthesized using toluene diisocyanate as hard segment, polyether polyol and polyethyleneglycol as soft segments, dimethylol propionic acid (DMPA) as hydrophilic reactant, hydroxyl propyl acrylate and pentaerythritol triacrylate as end-capping reagent, and triethylamine as neutralizer. The solid contents of the oligomer were about 80%. The influence of types and molecular weight of soft segments, the molar ratio of —NCO/—OH , the addition sequence and amount of DMPA, and the amount of inner crosslinking agent and COOH on the viscosity and film properties of UV-curable oligomer was investigated. The prepared products were characterized by UV curing, tensile strength tests, FTIR, GPC and other analysis. The results showed that the COOH content was not only the factor influencing the viscosity of the oligomer. The diols of small molecular weight, the value of $n(\text{—NCO}):n(\text{—OH})$ between 1.7 and 1.8, DMPA concentration in hard segments or soft segments, and 15% of trimethylolpropane were more favorable to reduced viscosity. An optimum synthesis result was obtained when the pencil hardness was H, the bending flexibility was 2 mm, the fastest curing time was 2 s, the largest tensile strength was 11.88 MPa, and the largest elongation was 21.4%. More than 60% of

2015-06-04 收到初稿, 2015-07-02 收到修改稿。

联系人: 叶代勇。第一作者: 邓锡柱 (1990—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 广东省工业科技攻关计划项目 (2012B010200022)。

Received date: 2015-06-04.

Corresponding author: YE Daiyong, cedyye@scut.edu.cn

Foundation item: supported by the Guangdong Industrial Technology Plan (2012B010200022).

water content was reduced by the waterborne UV-curable coatings as compared with similar products sold in the market. Thus, this UV-curable WPUA can be apply to reduce both the humidity and time requirements.

Key words: waterborne UV-curable; high solid content; water-diluted; polyurethane acrylate; viscosity; synthesis; aqueous solution

引 言

水性紫外光(UV)固化涂料结合了光固化涂料和水性涂料的优点,成为近年来研究开发的热点之一^[1-5]。然而,通常报道的水性光固化树脂的固含量只有30%~50%^[6-7],在固含量为50%以上时,黏度急剧增加,树脂和涂膜的性能急剧降低。而且研究多集中于水分散或乳液体系^[7-9],这类水性涂料由于体系中水分多,挥发过程十分缓慢,增大了能耗和时间。高固体份的水性聚氨酯丙烯酸酯具有可降低施工次数、提高漆膜的丰满度等优点。目前有文献研究通过超支化改性降低体系黏度:Zhang等^[10]用“A₂+B₃低聚物”方法通过胺催化硫基反应合成了一系列高度支化可用于UV光固化的水性聚氨酯丙烯酸酯,发现黏度随着侧链基团COOH含量的减小而减小。Lin等^[11]用超支化聚酯H10改性,以季戊四醇为核分子,DMPA为单体合成了一系列UV固化水性超支化聚氨酯,其流变行为表明合成的WHPUDs属于假塑性流体,并具有较高的黏度。也有报道探讨了提高预聚物固含量的方法:Guyot等^[12]通过严格控制复杂的粒子大小分布(PSD)来获得55%或60%固含量的乳液,而且指出乳液的黏度对PSD相当敏感与复杂。Mariz等^[13]主要基于最佳粒径分布,采用在半连续乳液种子的方法,制备了固含量70%左右,聚合物最大粒径小于350 nm的乳液。Ai等^[14]介绍了高固含量乳液的制备方法,如乳液聚合、微乳液聚合、自乳化聚合和超浓乳液聚合,但制得的乳液固含量却低于70%,且缺乏讨论其与黏度的关系。Feng等^[15]研究了固含量与乳液稳定性关系,且用常规种子乳液聚合法得固含量为65%,黏度小于400 mPa·s。也有只是简单讨论温度或单体官能度与黏度关系的^[16]。然而,系统地研究超高固含量(>50%)与预聚物体系黏度及涂膜性能关系的报道仍然比较少。本文将聚氨酯、水性涂料和光固化涂料三者的优点融合起来,通过调整软硬段类型及比例、—NCO/—OH物质的量比、亲水扩链剂DMPA的加料顺序及加入量、内交联剂三羟甲基丙烷TMP含量以及COOH含量,探讨了这几个因素对合成的聚氨酯丙烯酸酯预聚物的黏度与漆膜性

能的影响,合成的聚氨酯丙烯酸酯固含量约为80%,高于目前文献中报道的50%~70%^[17-18],只需加入少量水即可稀释。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲苯二异氰酸酯(TDI-80):工业级,拜耳材料科技(中国)有限公司;聚醚二元醇(N210):工业级,南京金钟山化工有限公司;聚乙二醇($M_w=400、1000、2000、4000$):化学纯,天津市大茂化学试剂厂;二羟甲基丙酸(DMPA):工业级,瑞典柏斯托公司;1,4-丁二醇(BDO):工业级,广州石油化工总厂;丙烯酸羟丙酯(HPA),季戊四醇三丙烯酸酯(PETA):工业级,广州超云化学工业有限公司;三乙胺(TEA):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,上海试剂一厂;对羟基苯甲醚(MEHQ):化学纯,天津市化学试剂研究所;丙酮(AT):工业级,广州东红化工厂;Darocur 4265(50% Lucirin TPO和50% Darocur 1173),化学纯,上海厚诚精细化工有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 水稀释型聚氨酯丙烯酸酯的制备 在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的四口烧瓶中,加入26.7 g TDI,称量25.5 g N210(或者聚乙二醇),以3 s/滴的速度滴加入四口烧瓶中(约0.5 h),在70~90℃下反应1~2 h,取样测定反应物中—NCO含量,直至接近理论值,得到聚氨酯预聚体I;降温至60~75℃,称量8.7 g干燥好的DMPA溶解于丙酮中,滴加到聚氨酯预聚体I中,在60~75℃下反应2~3 h,取样测定反应物中—NCO含量,直至接近理论值,得侧链带有亲水性扩链基团COOH的聚氨酯预聚体II,反应过程中若黏度变大则加适量丙酮调节;降温至55~65℃,往上述预聚物中滴加入7.4 g HPA、25.3 g PETA、0.03 g DBTDL和0.03 g阻聚剂MEHQ,反应4~5 h,至傅里叶变换红外光谱仪测得—NCO的特征峰基本消失,得聚氨酯丙烯酸酯预聚物;降温至30℃以下,加入6.5 g TEA中

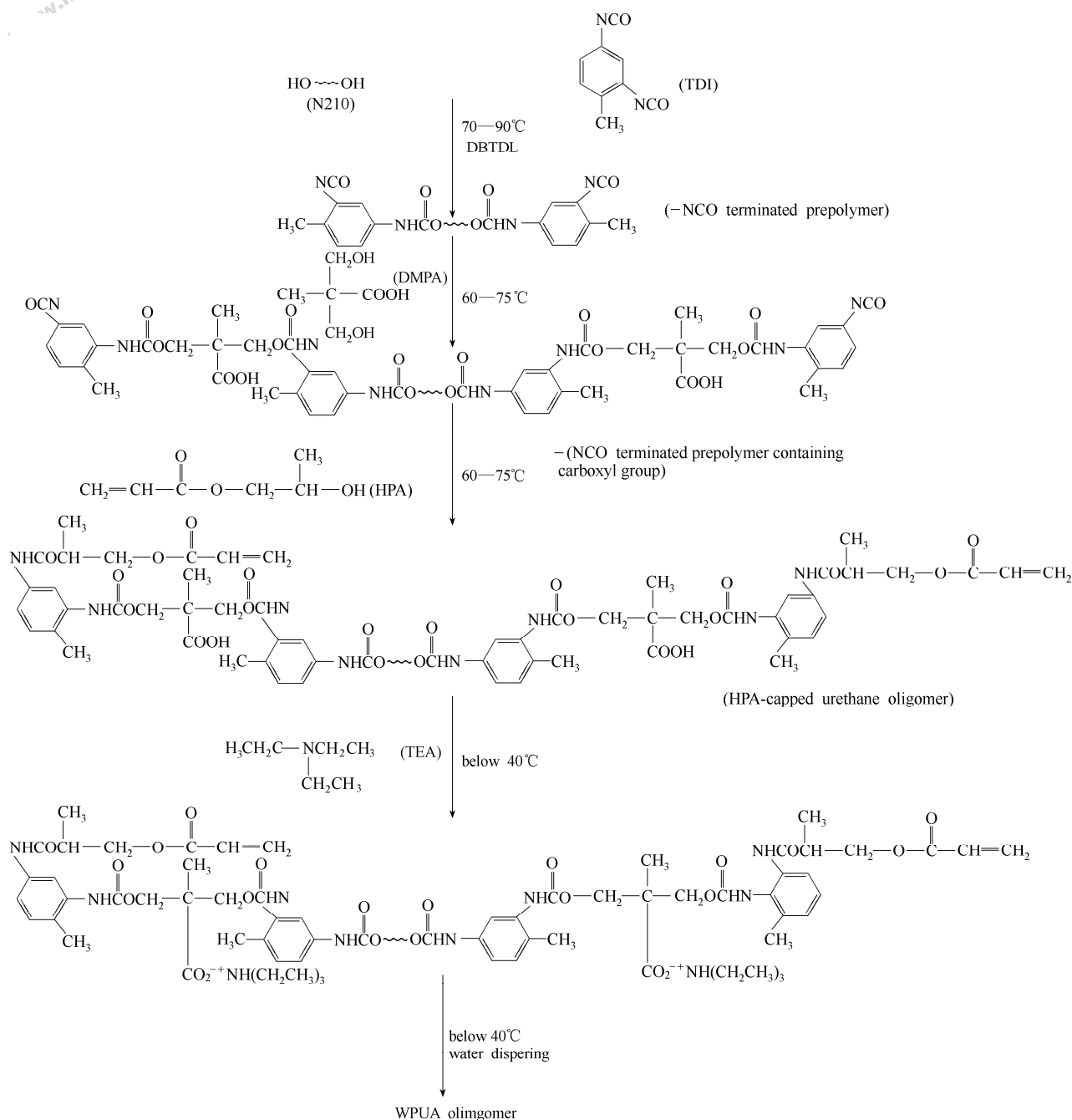


图 1 水稀释型聚氨酯丙烯酸酯树脂 (WPUA) 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of WPUA oligomer

和成盐 10 min, 按设定固含量加入去离子水, 机械搅拌 30 min, 得水稀释型聚氨酯丙烯酸酯溶液 (WPUA); 将 WPUA 溶液置于旋转蒸发仪中, 在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 下用真空泵抽除丙酮溶剂, 得最终的水稀释型聚氨酯丙烯酸酯树脂 (WPUA) (图 1)。

1.2.2 紫外光固化涂膜的制备 称取 10 g 制备好的水稀释型聚氨酯丙烯酸酯溶液, 加入 2%~5% 的水性光引发剂 Darocur 4265 以及 1%~3% 的消泡剂, 室温下搅拌均匀, 用湿膜制备器在干净玻璃片或马

口铁片上制备涂膜, 先在室温下水平放置 0.5 h, 使涂膜表面干燥, 即指触涂膜不粘手。然后于 60°C 下, 在鼓风干燥机里干燥 2~4 h 使水和丙酮等溶剂挥发、干燥, 最后置于紫外光固化机中按照设定条件 (UV 光强 $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 光源与涂层距离 7.5 cm) 进行 UV 固化反应即得到紫外光固化涂膜。

1.3 分析与测试

1.3.1 红外光谱分析 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Perkin-Elmer Spectrum 2000) 对 WPUA 预聚物合

成过程进行结构跟踪分析, 测定范围为 500~4000 cm^{-1} , 采用 KBr 压片法, 将待测样品涂覆在 KBr 压片上, 置于红外干燥器中干燥一段时间, 然后放置于傅里叶红外光谱仪上进行测试。

1.3.2 GPC 分析 采用 Shodex KF-805 凝胶色谱仪 (GPC) 上进行聚合物的分子量及其分布的测定, 以聚苯乙烯为标准, 四氢呋喃为溶剂。

1.3.3 吸水率测定 将玻璃板称重 (W), 将试样涂于玻璃板上, 按要求在紫外光下固化后, 再称重 (W_1)。在 25℃ 下浸泡于去离子水中 24 h, 擦干表面水分, 称重 (W_2)。按下式计算涂膜吸水率 (Ω)

$$\Omega = \frac{W_2 - W_1}{W_1 - W} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.4 漆膜的拉伸强度、断裂伸长率测试 按 GB/T 9865.1 制备哑铃状试样, 按 GB/T 528—92 采用 Instron 公司的 Instron3367 型试验机对漆膜进行拉伸性能测试, 有效长度 38 mm, 宽度 6 mm, 厚度约 0.8 mm, 拉伸速率 50 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3.5 凝胶含量测定 在干净玻璃片上制膜后光固化成膜, 称量滤纸质量为 w_1 , 滤纸与样品质量为 w_2 , 在索氏提取器中用丙酮在 75℃ 下抽取 4 h, 然后在 105℃ 下干燥 12 h 后称量滤纸与残留样品质量为 w_3 。凝胶率计算公式为

$$G = \frac{w_3 - w_1}{w_2 - w_1} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.6 接触角测试 将去离子水滴于光固化后的漆膜表面, 1 min 后用接触角测量仪进行测试, 每个样品取间距 5 mm 的 3 个点进行测试, 共 6 次读数, 取算术平均值。

1.3.7 其他性能测试 树脂的黏度按 GB/T 1723—1993 测定; —NCO 基含量按 HG/T 2409—1992 测定; 固含量按 GB1725—89 测定; 固化时间测定: 表干时间, 采用指触法测定, 以手指轻触涂膜无痕作判断表干依据; 涂膜硬度按 GB/T 6739—2006 测定; 柔韧性按 GB/T 1731—1993 测定; 附着力按 GB/T 9286—1998 测定; 耐水性按 GB/T 9274—1988 测定。

2 结果与分析

2.1 软段分子量对 WPUA 黏度和涂膜性能的影响

异氰酸酯基与大分子二元醇的反应构成了分子链的软段部分, 水性体系树脂的黏度与反应物的分子量有关。固含量固定为 80% 左右, 测定不同分子量的聚乙二醇所制备的 WPUA 的黏度及漆膜性能如表 1 所示。

由表 1 可知, 在固含量同为约 80% 的情况下, 随着聚乙二醇分子量的增大, 黏度逐渐增大, 硬度减小, 而柔韧性也变好。这是因为随着软段分子量的增大, 合成的预聚物粒径变小, 粒子数目增多, 其总表面积增大, 因此, 吸附在粒子表面的水化层体积也随着增加, 体系自由体积减小, 颗粒之间距离减小, 最终导致黏度上升。同时, 作为软段的聚乙二醇分子量增大, 软段比例也增大, 提高了聚氨酯分子链段的柔韧性, 硬度反而降低了, 而 UV 光固化过程反而越来越困难, 所需固化时间也增多, 当分子量由 400 增大到 4000 时, 固化时间也由 2 s 增加到 30 s。

2.2 $n(-\text{NCO}):n(-\text{OH})$ 对 WPUA 黏度和涂膜性能的影响

此处讨论的 $n(-\text{NCO}):n(-\text{OH})$ 指的是未加入丙烯酸酯封端时的比值。水性聚氨酯预聚体的合成是 —NCO 与 —OH 的加成聚合反应且使分子链不断增长的过程, 因此, —NCO 与 —OH 的比值在很大程度上决定了初聚物相对分子质量的大小, 进而影响其黏度。理论上, —NCO/—OH 值越接近 1, 前期聚氨酯预聚物的分子量也越大^[19], 反应后期体系的黏度越大, 反应越难控制, 再接枝丙烯酸酯就有点困难; —NCO/—OH 值越偏离 1, 体系的分子量越小, 反应后期体系黏度也越小, 反应越容易控制。图 2 考察了不同 —NCO/—OH 物质的量比对 WPUA 预聚物黏度和凝胶率的影响, 固含量固定为 80% 左右。当 $n(-\text{NCO}):n(-\text{OH}) = 1.6$ 时, 一方面, 预聚物分子量较大, 对反应体系的黏度有一定影响; 另一方面,

表 1 不同分子量的聚乙二醇所制备的 WPUA 的黏度及漆膜性能

Table 1 WPUA viscosity and film performances of polyethylene glycol with different molecular weights

Molecular weight	Curing time/s	Viscosity/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	Solid content/%	Hardness	Flexibility/mm	Adhesion/grade
$M_w = 400$	2	6395	80.9	H	4	2
$M_w = 1000$	15	9564	81.2	3B	3	1
$M_w = 2000$	27	13620	83.5	6B	2	3
$M_w = 4000$	30	26080	80.5	6B	2	0

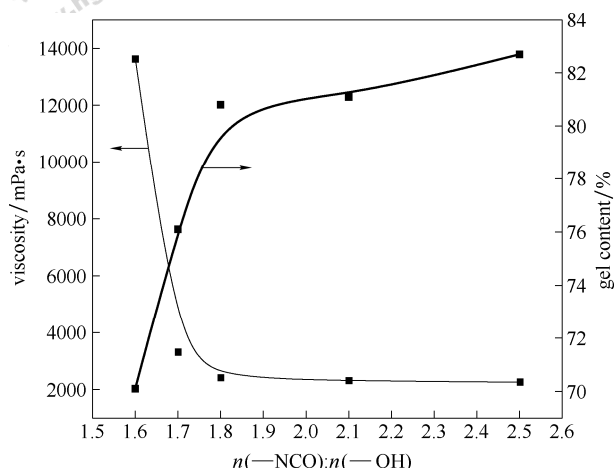


图2 不同—NCO/—OH物质的量比对WPUA预聚物黏度和凝胶率的影响

Fig.2 Effect of different mole ratios of —NCO/—OH on WPUA viscosity and gel content

DMPA含量也多,体系中COOH含量升高,聚合物分子链上的离子及反离子增多,电凝滞效应增强,粒子流体动力学体积增加,导致乳液的黏度上升。两者共同作用造成黏度较大,同时这也说明DMPA量多时体系的亲水性不一定好。当 $n(-NCO):n(-OH)$ 增大时,黏度明显下降,这主要是因为—NCO/—OH值越偏离1,体系的分子量越小,主链上的分支也少,反应体系的黏度变小,而且DMPA量的减小造成体系亲水性变弱,双电层的电凝滞效应减弱,粒子移动阻力减小,故黏度下降。此外,当 $n(-NCO):n(-OH)$ 比值不断增大时,引入封端的丙烯酸酯增大,树脂中双键含量增大,有利于树脂固化成膜后的交联密度,故其凝胶率增大。

图3考察了不同—NCO/—OH物质的量比对WPUA预聚物制备的UV光固化膜的拉伸强度和断裂伸长率的影响。由图可看到,随着 $n(-NCO):n(-OH)$ 比值不断增大,曲线不断变高变短,即拉伸强度不断增大,而断裂伸长率不断减小,当 $n(-NCO):n(-OH)$ 增大到2.5时,拉伸强度达11.88 MPa,而断裂伸长率只有3.4%;而当 $n(-NCO):n(-OH)=1.6$

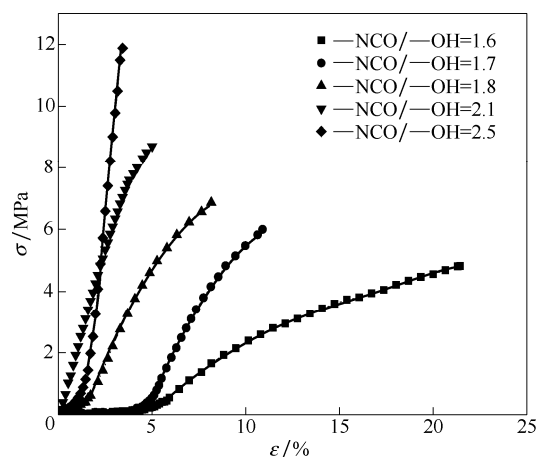


图3 不同—NCO/—OH物质的量比下UV固化膜的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of UV cured films with different mole ratios of —NCO/—OH

时,最大断裂伸长率达21.4%。这主要是因为随着 $n(-NCO):n(-OH)$ 比值的增大,一方面聚氨酯分子链中硬段的含量增加,分子氢键作用力增强;另一方面封端的HPA/PETA含量增多,即双键含量增多,聚合反应后交联密度增大,因此拉伸强度增加,而断裂伸长率相应下降则是因为固化膜出现了微凝胶结构,体系的交联分布不均匀,造成局部受力不均。综上所述, $n(-NCO):n(-OH)$ 为1.7~1.8比较适宜。

2.3 DMPA的加入顺序和比例对WPUA预聚物黏度和涂膜性能的影响

此处,依次先加100%、80%、60%、40%、20%、0(摩尔分数)DMPA与TDI进行反应,再与二元醇反应,探索COOH位置及比例对WPUA预聚物黏度和涂膜性能的影响如表2所示,固含量固定为75%左右。

由表可知,当DMPA集中在分子链的硬段或软段时(100%和0时),相应预聚物的黏度会比COOH基团过于分散时要小。COOH亲水性基团往往是作为硬段引入到聚氨酯链中间的,即在聚合物大分子链段的侧链上呈现一定的无规分布,同时也为胶粒

表2 COOH的位置及比例对WPUA预聚物黏度和涂膜性能的影响

Table 2 Effect of COOH position and proportion on WPUA viscosity and film performances

DMPA ratio/%	Solid content/%	Curing time/s	Viscosity/mPa · s	Water resistance (24h)	Hardness	Adhesion/grade	Contact angle/(°)
100	74.5	2	4100	good	H	2	60.7
80	73.1	2	6599	wrinkle	HB	1	66.6
60	74.6	2	5079	wrinkle	2H	1	65.9
40	75.9	2	6384	wrinkle	H	1	65.3
20	74.3	2	5676	foam	HB	1	61.7
0	75.1	2	3297	foam	H	3	71.4

提供电荷。当 COOH 基团集中时, 会增强“双电层结构”的电势, 在胶粒之间形成较强的静电排斥作用, 阻止胶粒凝聚。此外, 亲水性基团也会在乳胶粒表面吸附一层水, 形成水化层, 增加乳胶粒的空间体积, 进行阻止乳胶粒的接近而发生凝聚, 从而产生相互排斥作用, 体系黏度较低。而漆膜耐水性与亲水性则是先加 100%DMPA 时较好, DMPA 集中在分子链的硬段或软段(100%和 0%时)反而造成附着变差。

2.4 TMP 添加量对 WPUA 预聚物黏度和涂膜性能的影响

将铅笔硬度量化为数字(0—HB, 1—H, 2—2H, 3—3H)。不同 TMP 比例对 WPUA 预聚物黏度和硬度的影响如图 4 所示。由图 4 可见, 随着 TMP 用量的增加, 漆膜的硬度先增大后减小。这主要是因为 TMP 是小分子内交联剂, 其用量直接影响交联度的大小, 交联度越大, 分子间越不易发生位移, 所以硬度提高了; 但当 TMP 量增加到 30%时, 由于 TMP 形成的交联结构处于硬段中, 使硬段极性进一步增强, 但也更容易发生凝胶, 会使硬度有所下降。

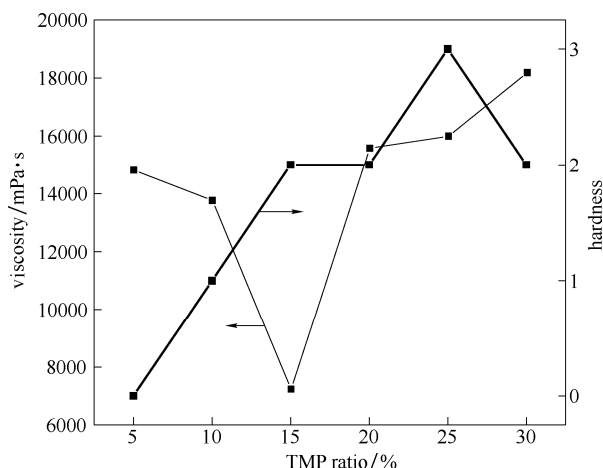


图 4 TMP 比例对 WPUA 预聚物黏度和硬度的影响

Fig.4 Effect of TMP proportion on WPUA viscosity and film hardness

WPUA 预聚物的黏度在 TMP 量为 15%时取得最小值, 可能的原因是此时体系粒子处于最佳堆积状态, 占用空间小, 双电层的电凝滞效应最弱, 故体系黏度最小。而其他情况下, 交联剂 TMP 的加入使反应时产生了高黏度的预聚体, 且 TMP 量越大黏度越大。

2.5 COOH 量对 WPUA 预聚物黏度和涂膜性能的影响

COOH 量对 WPUA 预聚物黏度有重要影响。

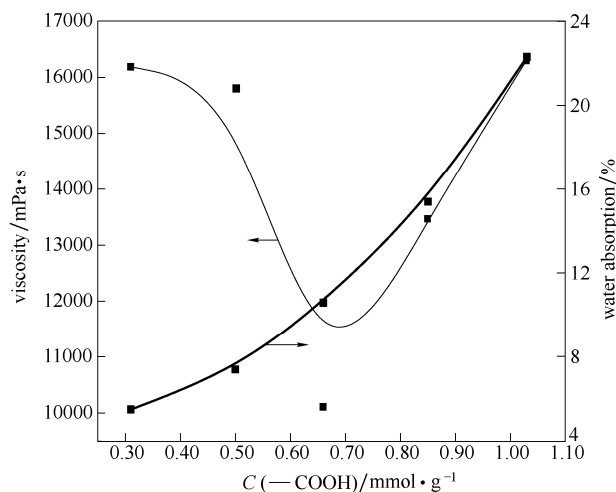


图 5 COOH 量对 WPUA 预聚物黏度和吸水率的影响

Fig.5 Effect of COOH amount on WPUA viscosity and film water absorption

图 5 研究了不同 COOH 含量对 WPUA 预聚物黏度及涂膜性能的影响。当 COOH 量为 $0.66 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 黏度最小, 此时分子内部堆积达到最佳, 黏度较小。但当 COOH 量继续增大时 ($> 0.66 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 分子间聚集会更紧密。COOH 基团含量增多, 意味着内部疏水而外部亲水的胶粒数目增加, 微粒与水的亲和力增强, 导致体系黏度上升。然而, 当 COOH 量较小时 ($< 0.66 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 由于 COOH 影响着水溶性, 含量较小则水溶性差, 黏度也会很大。此外, COOH 亲水基团的引入 ($0.31 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \rightarrow 1.03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 会造成极性基团在水性聚氨酯分子链上的密度增加, 光固化成膜后, 对水的亲和性增强, 而水易被分子链上的亲水基团吸附和传递, 导致吸水率升高。

2.6 合成过程中的红外光谱追踪分析

红外光谱技术可通过观测吸收峰的变化情况进行跟踪监控整个聚合反应过程如图 6 所示, 谱线 a 为 TDI 与 N210 反应 2 h 的红外光谱图, 谱线 b 为 BDO 扩链 0.5 h 后的红外光谱图, 谱线 c 为 DMPA 扩链 2 h 后的红外光谱图, 谱线 d 为 HPA/PETA 封端聚氨酯预聚体后的红外光谱图, 谱线 e 为 WPUA 预聚物中和后的红外光谱图。可以看出: 整个合成反应过程中, 随着反应的进行, 在 3320 cm^{-1} 附近处的 —NH 基吸收峰, 1728 cm^{-1} 附近的 $\text{V}_{\text{C=O}}$ 吸收峰及 1535 cm^{-1} 附近的 NH 变形振动峰都有逐渐变强的趋势, 尤其以 3320 cm^{-1} 附近处的 —NH 基吸收峰增强趋势最明显, 这说明在整个预聚过程中 —NCO 基团与 —OH 基团逐渐反应了, 生成了大量的氨基甲酸酯基。 $2873 \sim 2932 \text{ cm}^{-1}$ 附近为甲基和亚

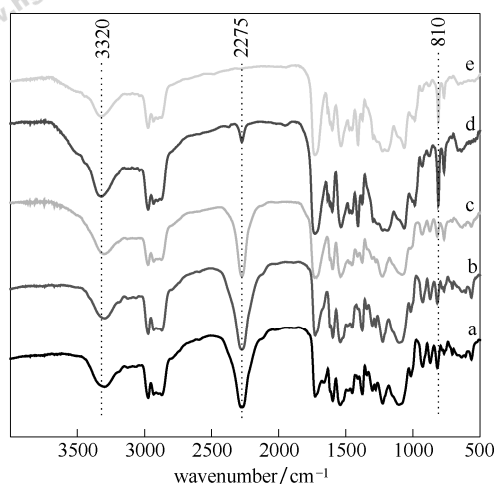


图 6 合成过程的红外光谱分析

Fig.6 FTIR spectrum of synthesis process

甲基的伸缩振动峰, 1375 cm^{-1} 附近为甲基的变形振动峰, $1453\sim 1474\text{ cm}^{-1}$ 附近为亚甲基变形振动峰, 1107 cm^{-1} 处为聚丙烯酸酯的特征峰。然而, 2275 cm^{-1} 附近的 —NCO 基团吸收峰在反应的前期(丙烯酸酯封端前)却没有太明显的消耗而减弱, 这可能是因为部分反应不太完全。但整体上反应是按设计路线反应的, 既有聚氨酯组分, 又有丙烯酸酯组分。加入 HPA/PETA 反应后, —NCO 基团吸收峰大大减弱, 反应 4 h 后仍可见有少许弱峰存在(谱线 d), 这一方面是因为设计时 —NCO 基团是稍稍过量的, 以确保丙烯酸酯尽可能封端完全, 使双键含量达到最佳; 另一方面是因为反应后期体系黏度较大, 而 —NCO 浓度又很小导致反应困难而有少量 —NCO 残留。同时, 810 cm^{-1} 处出现了较强的不饱和双键的特征峰, 证明丙烯酸酯封端成功, $\text{C}=\text{C}$ 已经成功接枝上去。当加入 TEA 中和后 —NCO 的吸收峰则消失(谱线 e), 这可能是因为 TEA 中含有胺键, 在中和过程中把 —NCO 消耗掉生成了脒。

2.7 WPUA 预聚物 GPC 分析

合成树脂的分子量对水溶性的影响较大。一般来说, 分子量小时, 水溶性较好, 且双键总含量一定时, 树脂分子量小时可用于光固化的双键比例更大。图 7 是所合成的 WPUA 预聚物的 GPC 谱图, 从图中可以看出: 分子量分布较宽, 其相关分子量为: 数均分子量 (M_n) 为 3105, 重均分子量 (M_w) 为 4529, 分散系数为 1.46。相比于一般上万分子量^[20]的聚氨酯丙烯酸酯来说, 本研究合成树脂的分子量分布适中, 这在一定程度上影响到预聚物的水溶性和涂膜性能。

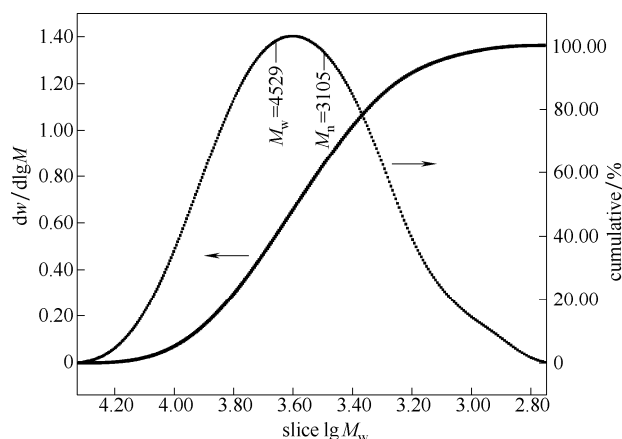


图 7 WPUA 预聚物的 GPC 谱图

Fig.7 GPC spectrum of WPUA oligomer

3 结 论

实验合成了可用于紫外光固化的水稀释型聚氨酯丙烯酸酯, 弥补了市场上水性涂料固含量偏低、黏度偏高等缺点, 并详细探讨了影响预聚物黏度及漆膜性能的因素, 所得漆膜达到甚至超过水性家具木器漆的要求。结果表明, 小分子量的聚乙二醇 400 或聚醚二元醇 N210、 $n(\text{—NCO}):n(\text{—OH})$ 在 1.7~1.8 之间、DMPA 集中在硬段或软段、添加 15%TMP 作为内交联剂以及适量的 COOH 量更利于降低黏度, 而制备的漆膜性能良好, 硬度可达 H, 柔韧性 2 mm, 最快光固化时间 2 s, 最大拉伸强度 11.88 MPa, 最大断裂伸长率达 21.4%, 为合成高固体份水稀释型的聚氨酯丙烯酸酯指明了道路。

References

- [1] XU H P, QIU F X, WANG Y Y, *et al.* UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization and properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, **73** (1): 47-53. DOI:10.1016/j.porgcoat.2011.08.019.
- [2] WANG F, HU J Q, TU W P. Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, **62** (3): 245-250. DOI:10.1016/j.porgcoat.2007.12.005.
- [3] HE M Q, XU J C, QIU F X, *et al.* Preparation, characterization, and property analysis of environmentally friendly waterborne polyurethane acrylate [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2013, **18** (3): 211-223. DOI: 10.1080/1023666X.2013.755657.
- [4] LI K B, SHEN Y D, FEI G Q, *et al.* Preparation and properties of castor oil/pentaerythritol triacrylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, **78** (1): 146-154. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.09.012.
- [5] JEON J H, PARK Y G, LEE Y H, *et al.* Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates containing crosslinkable vinyl methacrylate for antifouling coatings [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132** (26): 42168. DOI: 10.1002/app.42168.

- [6] JUNG D H, KIM E Y, KANG Y S, *et al.* High solid and high performance UV cured waterborne polyurethanes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **370** (1/2/3): 58-63. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.08.046.
- [7] 黄萍, 叶代勇. 高固含量水性聚氨酯的合成及其主要影响因素 [J]. *涂料工业*, 2011, **41** (3): 24-30. DOI: 10.3969/j.issn.0253-4312.2011.03.006
HUANG P, YE D Y. Preparation and influencing factors of high solid waterborne polyurethane dispersions [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2011, **41** (3): 24-30. DOI: 10.3969/j.issn.0253-4312.2011.03.006.
- [8] RENGASAMY S, MANNARI V. UV-curable PUDs based on sustainable actylated polyol: study of their hydrophobic and oleophobic properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77** (3): 557-567. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.11.029.
- [9] LV C H, HU L, YANG Y, *et al.* Waterborne UV-curable polyurethane acrylate/silica nanocomposites for thermochromic coatings [J]. *RSC Advances*, 2015, **5** (33): 25730-25737. DOI: 10.1039/C5RA01687H.
- [10] ZHANG Y, ASIF A, SHI W F. Highly branched polyurethane acrylates and their waterborne UV curing coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, **71** (3): 295-301. DOI:10.1016/j.porgcoat.2011.03.022.
- [11] LIN X F, ZHANG S Y, QIAN J. Synthesis and properties of a novel UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014, **11** (3): 319-328. DOI: 10.1007/s11998-013-9520-4.
- [12] GUYOT A, CHU F, SCHNEIDER M, *et al.* High solid content latexes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, **27** (8): 1573-1615. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00014-X.
- [13] MARIZ I D F A, CAL J C D L, LEIZA J R. Control of particle size distribution for the synthesis of small particle size high solids content latexes [J]. *Polymer*, 2010, **51** (18): 4044-4052. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.07.001.
- [14] AI Z Q, DENG R, ZHOU Q L, *et al.* High solid content latex: preparation methods and application [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, **159** (1): 45-59. DOI: 10.1016/j.cis.2010.05.003.
- [15] 冯小平, 李胜华, 何伟, 等. 高固含量低粘度丙烯酸酯乳液压敏胶的制备 [J]. *化学研究与应用*, 2010, **22** (11): 1450-1454. DOI: 10.3969/j.issn.1004-1656.2010.11.021.
FENG X P, LI S H, HE W, *et al.* Preparation of emulsion acrylate based pressure sensitive adhesive with high solid content and low viscosity [J]. *Chemical Research and Application*, 2010, **22** (11): 1450-1454. DOI: 10.3969/j.issn.1004-1656.2010.11.021.
- [16] ZHANG T, WU W J, WANG X J, *et al.* Effect of average functionality on properties of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, **68** (3): 201-207. DOI:10.1016/j.porgcoat.2010.02.004.
- [17] PENG S J, JIN Y, CHENG X F, *et al.* A new method to synthesize high solid content waterborne polyurethanes by strict control of bimodal particle size distribution [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, **86**:1-9. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.03.013.
- [18] SULTAN M, ISLAM A, GULL N, *et al.* Structural variation in soft segment of waterborne polyurethane acrylate nanoemulsions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132** (12):41706. DOI: 10.1002/app.41706.
- [19] 邓朝霞. 紫外光固化环氧改性水性聚氨酯的合成与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2007.
DENG C X. Study on synthesis and properties of waterborne UV curable polyurethane modified by epoxy resin [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2007.
- [20] WANG H H, FAN J, FEI G Q, *et al.* Preparation and property of waterborne UV-curable chain-extended polyurethane surface sizing agent: strengthening and waterproofing mechanism for cellulose fiber paper [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132** (31): 42354. DOI: 10.1002/app.42354.