

文章编号:1674-2974(2016)06-0089-04

## 软段改性 UV 固化水性聚氨酯涂料的合成与性能\*

邓剑如<sup>†</sup>, 王祝愿, 李尚钰

(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**以阳离子共聚合的方法,通过改变四氢呋喃(THF)和环氧氯丙烷(ECH)的配比,调整起始剂用量,合成出系列数均相对分子质量在2 000左右的端羟基共聚醚.以此端羟基共聚醚作为软段,合成出系列改性的水性光固化聚氨酯乳液,用FTIR验证产物结构.结果表明:随着环氧氯丙烷配比的增加,软段中强极性卤素原子增多,乳液储存稳定性良好,固化膜的拉伸强度由4.6 MPa逐渐增加至6.7 MPa,断裂伸长率从162%降至113%,热稳定性逐渐变好,当THF和ECH的配比提高到1:1时,5%,10%的失重温度分别为200℃和275℃,比改性之前的5%,10%失重温度164℃,220℃提高了36℃和55℃;涂层的附着力显著提高至1级,硬度也有所增加,耐冲击性能优异.

**关键词:**耐热性能;UV固化水性聚氨酯;端羟基聚醚;软段改性

**中图分类号:**O 06

**文献标识码:**A

## Synthesis and Properties of Soft Segment Modified UV-curable Waterborne Polyurethane Coatings

DENG Jian-ru<sup>†</sup>, WANG Zhu-yuan, LI Shang-yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

**Abstract:** Series of the hydroxyl-terminated co-polyethers whose molecular weight is around 2 000 were synthesized by controlling the rate of THF and ECH and the dosage of initiator. Varied types of modified UV curable waterborne polyurethane emulsions were synthesized by using the co-polyethers acting as soft segment, and the corresponding product structures were characterized by using FTIR. The results have shown that: with the increasing ratio of epoxy chloropropane, the strong polarity halogen atoms in the soft segment increases while the tensile strength of curable film changes from 4.6 MPa to 6.7 MPa and the elongation at break reduces from 162% to 113%. When the ratio of THF and ECH grows to be 1:1, the weightlessness temperature of 5% and 10% increases from 164℃ to 200℃ and 220℃ to 275℃. In addition, the adhesion of the coating significantly increases to 1 level, also the hardness and impact resistance performance improves.

**Key words:** heat resistance; UV-curable waterborne polyurethane; hydroxyl-terminated polyether; soft segment modified

\* 收稿日期:2015-09-30

作者简介:邓剑如(1964-),男,湖南长沙人,湖南大学教授

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: dengjianru@hnu.edu.cn

聚氨酯(PU)是一种性能优异的聚合物材料,随着人们环保意识的提高,溶剂型聚氨酯的使用越来越受到限制,水性聚氨酯具备聚氨酯特有的优良性能,还以其无毒、无污染、不易燃烧、成本低、环境友好等特点成为聚氨酯工业的新热点,紫外光固化水性聚氨酯因其兼具光固化涂料和水性聚氨酯树脂的优点而受到重视,已被广泛应用到皮革涂饰、胶粘剂等领域。但水性聚氨酯依然存在附着力弱、成膜后的热稳定性能差、强度不高的缺点,因此水性聚氨酯的改性是水性聚氨酯研究的重要方向之一<sup>[1-3]</sup>。

近年来,国内外的研究者通过物理共混和化学接枝等方法来克服水性聚氨酯的缺点,如 Mequantint 和 Sanderson<sup>[4]</sup>采用含磷多元醇合成了阻燃水性聚氨酯,翟金清、陈焕钦<sup>[5]</sup>用环氧 E-44 对水性聚氨酯改性,改性后的水性聚氨酯膜的拉伸强度和硬度提高,耐溶剂性和耐水性得到了改善。

本文首先合成出一种 UV 固化的聚醚型水性聚氨酯涂料,然后以环氧氯丙烷(ECH)与四氢呋喃(THF)通过阳离子共聚合的方式合成出相对分子质量为 2 000 的端羟基聚醚,以此代替软段对其改性,通过改变 2 种共聚物的配比调节改性程度,对产物进行结构表征和性能测试。

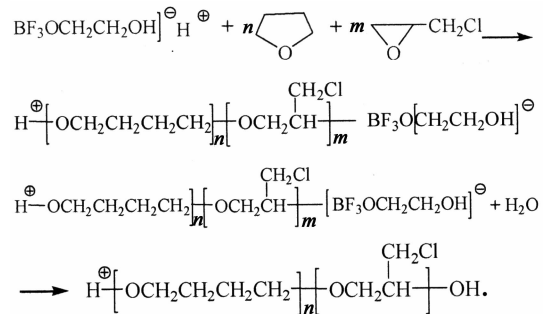
## 1 实验原料和方法

### 1.1 实验原材料预处理

聚四氢呋喃(PTMEG2000),工业品,湖南阳光新材料有限公司,90 °C 真空脱水 2 h;甲苯二异氰酸酯(TDI),工业级,北京韵邦生物科技有限公司;丙烯酸羟乙酯(HEA),工业级,江苏三益科技有限公司,85 °C 真空干燥 4 h;环氧氯丙烷(ECH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(EG),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1,2-二氯乙烷(DCU),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 相对分子质量为 2 000 的端羟基聚醚的合成

向装温度计和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中加入计量的溶剂 DCU,起始剂 EG,催化剂三氟化硼乙醚,THF 和磁子,0 °C 下磁力搅拌。用恒压滴液漏斗滴加计量 ECH 和溶剂 DCU,聚合完成后加水终止反应,水洗,静置分层,分液,蒸馏得到无色透明粘稠液体 ECH-THF 共聚醚。调整 EG 的量来控制相对分子质量,用 GPC 和滴定法测定其相对分子质量。反应原理如下<sup>[6]</sup>。



### 1.3 改性 UV 固化水性聚氨酯乳液的制备

称取计量的 PTMEG2000(或自合成的端羟基聚醚)通入 N<sub>2</sub> 保护的三口烧瓶中,在 70~80 °C 下依次加入 TDI, DMPA, BDO 搅拌,并适时加入催化剂二月桂酸二丁基锡,通过二正丁胺法滴定异氰酸酯的值<sup>[7]</sup>,达到理论值后加入 HEA 封端,继续反应至理论值后,加入三乙胺中和 0.5 h,加去离子水乳化,得到 UV 固化水性聚氨酯乳液。编号及配方如下。

软段	PTMEG 2 000	THF : EC (1 : 0.1)	THF : ECH (1 : 0.5)	THF : ECH (1 : 1)
编号	UVWPU-A	UVWPU-B	UVWPU-C	UVWPU-D

### 1.4 漆膜的制备

将未改性以及改性后的乳液加入光引发剂后倒入聚四氟乙烯模板中,水平静置于 40 °C 不透光的烘箱中 12 h,然后在紫外光固化机下固化 30 s 即得到光固化水性聚氨酯漆膜。

### 1.5 涂层的制备

以 50 mm × 120 mm × 0.3 mm 规格的马口铁作为试板,砂纸打磨试板表面,确保表面无锈残留且光滑平整,用水冲洗干净后,烘干备用。涂膜时将试板放置于平台并固定,取适量样品均匀涂布于试板上,并选取间隙适宜的漆膜制备器,以一定的压力、150 mm/s 的速率滑过试板,在紫外光固化机下固化 30 s 即获得适当厚度的漆膜。

### 1.6 结构表征与性能测试

#### 1.6.1 红外光谱

岛津 IRAffinity-1 红外光谱仪,将产物涂布在 KBr 晶体窗片上测试。

#### 1.6.2 相对分子质量测试

凝胶渗透色谱仪(GPC)Alltech 626,检测条件:检测器 ELSD800,色谱柱:JordiGelDVB1000 Å,300 mm × 7.8 mm,柱温:30 °C,氮气流速:3.0 × 10<sup>5</sup> Pa,流动相:THF,1.0 mL/min。

羟值滴定法:邻苯二甲酸酐法<sup>[8]</sup>。

#### 1.6.3 热重分析(TGA)

在德国耐驰 STA 409 PC Luxx 同步热分析仪上进行,N<sub>2</sub> 气氛,升温速率 10 °C/min,温度区间:20

~800 °C.

#### 1.6.4 拉伸性能测试

将样品用平板硫化机热压成片,再用冲片机制得标准样条,微控电子万能试验机,WDW3020型,长春科新实验仪器有限公司,测试样品最大拉伸强度和断裂伸长率.

#### 1.6.5 涂层的性能测试

涂膜附着力按照 GB/1720-79(89)进行测试;涂膜的铅笔硬度按照 GB/T 6739-1996 进行测试;稳定性按照 HG/T 3655-1999 进行测试;耐冲击性能按照 GB/1732-1993 进行测试.

## 2 结果讨论与分析

### 2.1 共聚醚的红外光谱分析

以 ECH-THF-3 为样品,其各类官能团红外光谱峰如图 1 所示.从图 1 可知,3 429  $\text{cm}^{-1}$  处为羟基峰,在 2 900  $\text{cm}^{-1}$  附近为碳氢的伸缩振动峰,1 109  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O—C 的伸缩振动峰,由此可以判定发生了 ECH 开环聚合反应,形成了端羟基聚醚.704  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—Cl 的伸缩振动峰,由此可以判定发生了 ECH 与 THF 开环聚合反应,形成了端羟基共聚醚.

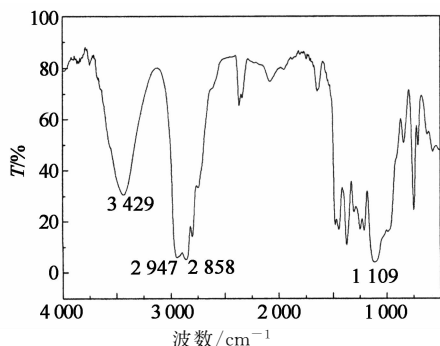


图 1 共聚醚的红外光谱图

Fig. 1 The FT-IR spectra of co-polyether acted

### 2.2 共聚醚的相对分子质量测试

固定配方中其他原料的量,改变乙二醇的量合成一系列端羟基聚醚,并用 GPC 和羟值滴定法表征其相对分子质量.

由表 1 可知,随着乙二醇的增多,聚醚的相对分子质量逐渐减小,由 GPC 测定的相对分子质量和羟值滴定法测定的相对分子质量接近,可证明合成出了 2 官能度的聚醚,由于 2 号相对分子质量最接近 2 000,故选择 EG 量为 1% 进行系列聚醚的合成.

### 2.3 改性树脂的红外光谱分析

图 2 为改性后 UVWPU 乳液的红外光谱图.从中可以看出 3 307  $\text{cm}^{-1}$  为一 NH—伸缩振动吸收峰,2 943  $\text{cm}^{-1}$  和 2 862  $\text{cm}^{-1}$  为亚甲基伸缩振动峰,1 728  $\text{cm}^{-1}$  为

C=O 伸缩振动吸收峰,1 109  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C—O 伸缩振动峰,说明生成了氨基甲酸酯,1 600  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C=C 伸缩振动吸收峰,证明 HEA 封端成功,771  $\text{cm}^{-1}$  有氯亚甲基伸缩振动峰说明软段改性成功.

表 1 端羟基聚醚的配方及相对分子质量

Tab. 1 Hydroxyl-terminated polyether of formula and molecular weight

样品	ω乙二醇 /%	数均相对分子质量 (GPC)	数均相对分子质量 (羟值滴定法)
ECH-THF-1	0.5	2 500	2 432
ECH-THF-2	1	1 900	1 855
ECH-THF-3	1.5	1 600	1 561
ECH-THF-4	2	1 500	1 479
ECH-THF-5	2.5	1 300	1 284

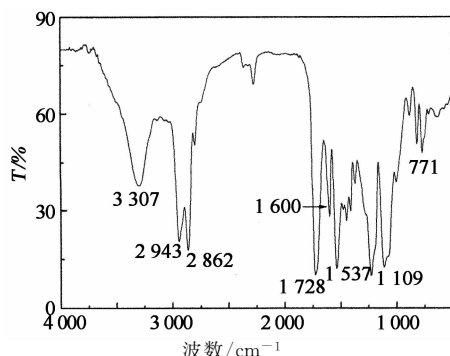


图 2 软段改性后 UVWPU 红外光谱图

Fig. 2 The FT-IR spectra of soft segment modified UVWPU

### 2.4 漆膜的热重分析

由图 3 可以看出,经过软段改性后的 UV 固化聚氨酯涂料膜的耐热性能得到明显改善.随着改性程度的增加,热稳定性也逐渐变好,当四氢呋喃(THF)与环氧氯丙烷(ECH)的比提高到 1:1 时,5%,10% 的失重温度分别为 200 °C 和 275 °C,比改性前的 5%,10% 失重温度 164 °C,220 °C 分别提高了 36 °C 和 55 °C.这是因为有机卤素在受热时会分解生成卤素自由基,卤素自由基抽提氢原子,生成卤化氢气体进入气相,在气相中卤化氢气体能保护材料,提高耐热性.另外,卤素自

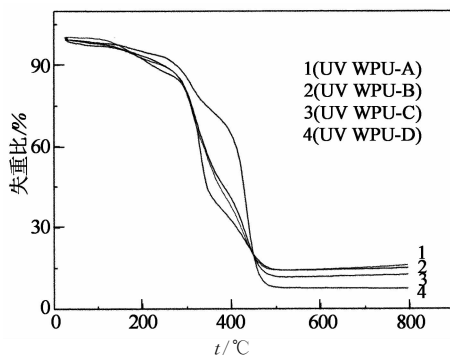
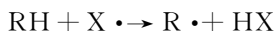


图 3 UV 固化聚氨酯漆膜热重(TG)分析图

Fig. 3 TG Figure of UV-curable polyurethane

由基抽提伸氢后生成的自由基活性很高,可以与其他自由基进行双基终止反应而形成交联结构,进一步提高了材料的热稳定性.反应过程为<sup>[9]</sup>:



## 2.5 漆膜的拉伸性能测试

图4表明,随着四氢呋喃(THF)与环氧氯丙烷(ECH)配比的增大,即改性程度的增加,水性聚氨酯漆膜的拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率逐渐减小,说明在软段中引入强极性的基团有助于提高水性聚氨酯成膜后的力学性能.这是由于分子上强极性的基团增加,分子间作用力增大,这种强极性基团之间的引力相当于物理交联点,交联密度的增加使得膜的拉伸强度增大,却限制了分子间的相对运动导致成膜后的断裂伸长率减小.

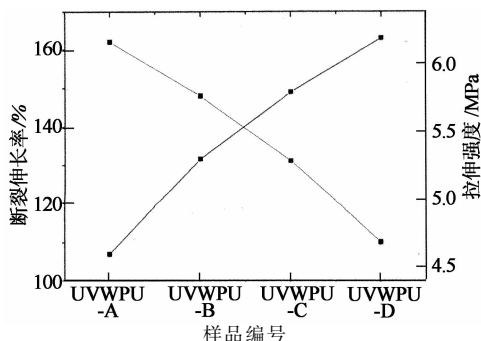


图4 改性后的UV固化聚氨酯漆膜的拉伸试验  
Fig. 4 Tensile testing of the modified UV-curing polyurethane varnish

## 2.6 涂层的相关性能测试

表2表明随着改性程度的增加,涂料成膜后的硬度和附着力都有所增加,尤其是附着力,少量极性基团的引入就能显著提高涂层的附着力,这可能是强极性的基团引入增加了涂层与基材之间的作用力,从而增加涂层的附着力.另外分子间的引力则有利于涂层的硬度的提高,在收到外界冲击时,分子间的引力有助于均匀分散负荷,提高涂层的耐冲击性能.

表2 改性前后树脂的涂层相关性能测试

Tab. 2 Related performance tests before and after the modified resin

性能	UVWPU-A	UVWPU-B	UVWPU-C	UVWPU-D
铅笔硬度	HB	HB	H	H
附着力/级	3	2	1	1
乳液稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定
耐冲击性 (/kg·cm <sup>-2</sup> )	30	30	40	40

## 3 结论

1)软段改性可明显改善UV固化聚氨酯涂料膜的耐热性能,随着改性程度的增加,热稳定性也逐渐变好,当四氢呋喃(THF)与环氧氯丙烷(ECH)的比提高到1:1时,5%,10%的失重温度分别为200℃和275℃,比改性之前的5%,10%失重温度164℃,220℃分别提高了36℃和55℃.

2)随着四氢呋喃(THF)与环氧氯丙烷(ECH)配比的增大,漆膜的拉伸强度由4.6 MPa逐渐增加至6.7 MPa;断裂伸长率从162%降至113%.

3)在软段中引入极性的卤素原子后,涂料的附着力显著提高至1级,硬度也有所增加,耐冲击性能优异,35%固含量的乳液储存稳定.

## 参考文献

- [1] 聂俊,肖鸣,何勇. 光固化涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2009, 39(12):13-16.  
NIE Jun, XIAO Ming, HE Yong. Research progress in UV curing coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(12):13-16. (In Chinese)
- [2] QIU Feng-xian, XU He-ping, WANG Ying-ying, et al. Preparation, characterization and properties of UV-curable waterborne polyurethane acrylate/SiO<sub>2</sub> coating[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2012, 9(9):503-514.
- [3] KONG Xia, LI Shao-mao, QU Jin-qing, et al. Self-emulsifying hydroxy acrylic polymer dispersions for two component waterborne polyurethane coatings[J]. Journal of Macromolecular Science Part A, 2010, 47(4):368-374.
- [4] MEQUANINT K, SANDERSON R, PASCH H. Phosphated polyurethane-acrylic dispersions: synthesis, rheological properties and wetting behaviour[J]. Polymer, 2002, 43(43):5341-5346.
- [5] 翟金清, 陈焕钦. 环氧改性水性聚氨酯涂料的合成与性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5):570-574.  
ZAI Jing-qing, CHEN Huan-qin. Study on syntheses and properties of water-borne coating of polyurethane modified by epoxy resin[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002, 16(5):570-574. (In Chinese)
- [6] 汪存东, 罗运军, 夏敏, 等. 端羟基 PTHF-PEO-PTHF 嵌段共聚物的合成与表征[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(2):202-206.  
WANG Cun-dong, LUO Yun-jun, XIA Min, et al. Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated block copolyether of PTHF-PEO-PTHF[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(2):202-206. (In Chinese)
- [7] GB 12009.4-89 多亚甲基多苯基异氰酸酯中异氰酸根滴定方法[S]. 北京:中国标准出版社, 1989:864-866.  
GB 12009.4-89 Polymethylene polyphenyl isocyanate—Determination of isocyanato content[S]. Beijing:Standards Press of China, 1989:864-866. (In Chinese)
- [8] 邓江华, 吕慧娟, 谭师霞, 等. 聚醚多元醇混合物中羟值测定方法的研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(9):58-60.  
DENG Jiang-hua, CHANG Hui-juan, TAN Shuai-xia, et al. Study on method of determination of hydroxyl value in polyether polyol composition[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(9):58-60. (In Chinese)
- [9] 朱新生, 戴建平, 李引擎, 等. 聚苯乙烯热降解(II): 碳化与阻燃机理[J]. 燃烧科学与技术, 2000, 6(4):346-350.  
ZHU Xin-sheng, DAI Jian-ping, LI Yin-qing, et al. Thermal degradation of polystyrene (II): the mechanism of charring and flame retardation[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2000, 6(4):346-350. (In Chinese)