

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.04.002

新型可紫外光固化水性聚氨酯的制备与表征

王建龙, 王正祥

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南省先进包装材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚酯二元醇 Pol-1256、二羟甲基丙酸 (DMPA) 为主要原料, 采用预聚体法制备了水性聚氨酯预聚体, 然后用自制的扩链剂对该预聚体进行扩链, 并用丙烯酸羟乙酯 (HEA) 对扩链后的预聚体进行封端, 最后中和乳化, 制备了高紫外光 (UV) 固化基团含量的可 UV 固化水性聚氨酯乳液。采用 FTIR 对产物的结构进行了鉴定, 利用旋转流变仪对分散体的流变性能进行了表征, 通过 TGA 分析了 UV 固化膜的耐热性能, 并对其拉伸性能进行了测试。研究结果表明: 所制扩链剂符合预期结构特征, 所得产物符合可 UV 固化的水性聚氨酯结构特征; 乳液呈现出剪切变稀的特征, 属于假塑性流体; UV 固化膜具有良好的耐热性能, 同时具有较高的断裂伸长率和良好的拉伸强度。

关键词: UV 固化; 水性聚氨酯; 扩链剂

中图分类号: O623.624

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)04-0005-04

The Preparation and Characterization of Novel UV Curable Waterborne Polyurethane

Wang Jianlong, Wang Zhengxiang

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan Provincial Key Lab of Advanced Packaging and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Waterborne polyurethane prepolymer was synthesized by prepolymer mixing process using isophorone diisocyanate (IPDI), polyester diol Pol-1256, dimethylolpropionic acid (DMPA) as main materials, and then chain extended by laboratory-made chain extender, after that the prepolymer was blocked by hydroxyethyl acrylate (HEA). The UV curable waterborne polyurethane dispersion was obtained after neutralization and emulsification. The structure of the product was identified by FTIR, the rheological properties of the dispersion were characterized by rotational rheometer, the thermal property of the UV cured film was analyzed by TGA and the tensile property was measured by universal testing machine. The result shows that the chain extender conformed to the expected chemical structure and the product was indeed the UV curable waterborne polyurethane; the dispersion displayed shear thinning behavior and belonged to pseudoplastic fluid; the UV cured film showed excellent thermal resistance as well as tensile property.

Key words: UV-cure; waterborne polyurethane; chain extender

0 引言

聚氨酯材料的物理化学性能优异, 其原材料种

类广泛且可调, 因而其制品被广泛应用于泡沫、弹性体、热塑性塑料、热固性塑料、胶黏剂、涂料、密封胶、纤维等领域^[1-3]。

收稿日期: 2012-06-20

基金项目: 湖南省研究生科研创新基金资助项目 (CX2012B402)

作者简介: 王建龙 (1986-), 男, 河北邢台人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料合成与改性,

E-mail: jianlongwang@qq.com

紫外光 (ultraviolet light, UV) 固化技术具有如下特点: 1) 能缩短固化时间, 简化生产流程, 降低能耗; 2) 能在 UV 辐射下进行高效聚合; 3) 向空气中排放的挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOC) 少; 4) 产品的光泽度、硬度及耐化学药品等性能优异。因而, 其在涂料、油墨、黏结等领域得到了广泛的应用^[4-6]。

水性涂料具有低或无 VOC 排放、不燃、易储存等优点, 符合国家可持续发展的标准, 因此, 随着人们环保意识的日益增强, 以水为介质的水性涂料日益受到关注^[7-8]。

UV 固化水性聚氨酯涂料是一种结合了聚氨酯材料的优异性能、UV 固化的万能性及水性涂料的绿色环保特点的新型环保涂料。但是目前涂料用可 UV 固化水性聚氨酯大多通过软段或主链封端的方式引入双键, 所得产品不能兼顾高分子量和高 UV 固化基团含量, 致使其应用受到较大限制^[9-10]。为此, 本研究在已有研究的基础上, 制备了一种含 UV 固化基团的扩链剂, 并以其对聚氨酯预聚体进行扩链, 再用丙烯酸羟乙酯封端, 制备了高分子量、高可 UV 固化基团含量的可 UV 固化水性聚氨酯, 并采用现代分析手段对产物的分散体及其 UV 固化膜进行了表征与分析。

1 实验

1.1 原料与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯 (isophorone diisocyanate, IPDI), 化学纯, 拜耳化学有限公司, 使用前需进行重蒸处理; 聚酯二元醇 Pol-1256, 工业纯, 青岛新宇田化学有限公司; 丙烯酸羟乙酯 (2-hydroxyethyl acrylate, HEA), 化学纯, 北京东方化工有限公司, 使用前经 4 Å 分子筛干燥处理; 二羟甲基丙酸 (dimethylol propionic acid, DMPA), 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司, 使用前于 105 °C 条件下干燥 8 h; 三羟甲基丙烷 (trimethylolpropane, TMP), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 季戊四醇三丙烯酸酯 (pentaerythritol triacrylate, PETA), 化学纯, 南京常顺化工有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (dibutyltin dilaurate, DBTDL), 化学纯, 上海山浦化工有限公司; 三乙胺 (triethylamine, TEA)、丙酮, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 且丙酮在使用前经干燥重蒸处理; 1-羟基-环己基-苯基甲酮 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, 俗名光引发剂 184), 化学纯, 江苏宝升化工有限公司; 对羟基苯

甲醚 (4-methoxyphenol, MEHQ), 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Nicolet 380 型, 美国 Nicolet 公司; 热重分析仪, Q 50 型, 美国 TA 仪器公司; 万能试验机, CMT 4104 型, 深圳新三思公司; UV 固化机, TDM-500UV 型, LC 高宝印刷科技有限公司。

1.2 扩链剂的合成

将一定量 PETA 和占体系总质量 0.5% 的 MEHQ 用适量丙酮转入装有温度计、冷凝管和搅拌器的三口瓶中, 然后将其置于 45 °C 恒温水浴中。利用恒压漏斗将一定量的 IPDI 逐滴加入三口瓶中, 同时加入占总质量 0.05% 的 DBTDL 进行催化, 然后缓慢升温至 55 °C 反应 1 h。继续加热体系至 65 °C 反应 2 h, 然后将一定量的 TMP 丙酮溶液恒压滴入反应体系中, 待反应体系中的一 NCO 基团消失即可出料。扩链剂的理想结构如图 1 所示。

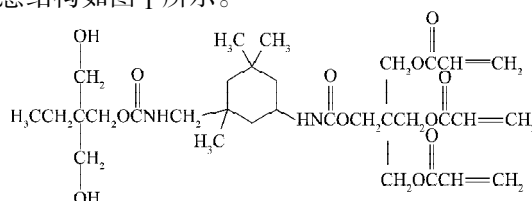


图 1 扩链剂的理想结构

Fig. 1 The ideal structure of chain extender

1.3 UV 固化水性聚氨酯分散体的制备

将一定量聚酯多元醇和 IPDI 用少量丙酮转移到装有搅拌器、温度计、冷凝管并通有氮气的四口烧瓶中, 逐步加热至 60 °C, 反应 0.5 h。再向反应体系中滴加占反应体系总质量 0.05% 的催化剂 DBTDL, 并缓慢升温至 75 °C, 反应一定时间。然后, 将适量的 DMPA 加入反应体系中, 于 75 °C 条件下保持一定时间。将反应体系的温度降至 55 °C, 采用恒压滴定的方式将计量的自制扩链剂加入反应体系中。体系在 65 °C 条件下反应一定时间后, 加入 HEA, 对预聚体进行封端; 最后, 将体系降至室温进行中和, 同时高速剪切乳化 0.5 h, 制得固含量约 45%、pH 值为 8.0 左右的稳定乳液。

1.4 产物表征与性能测试

1) 样品的结构表征通过 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪进行;

2) 固化膜的耐热性能分析采用 Q50 型热重分析仪进行, 试验过程中采用 N₂ 气氛, 且升温速率为 10 °C/min, 温度范围为室温至 500 °C;

3) 固化膜的拉力性能测定采用 SANS-CMT4104 型拉力试验机, 测试条件为室温, 拉伸速度 20 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 红外结构表征

通过FTIR,对扩链剂、可UV固化水性聚氨酯预聚体以及UV固化膜的结构进行了表征,所得结果如图2所示。

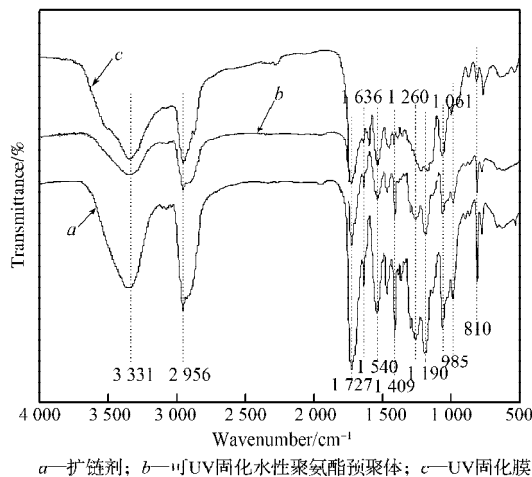


图2 产品的的红外光谱

Fig. 2 The spectrum of product

从图2中可看出, —NCO 基团所对应的特征谱带 (2268 cm^{-1}) 已完全消失,说明反应体系中异氰酸酯已反应完全。 3351 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动特征吸收峰, 2956 cm^{-1} 左右为 C—H 的伸缩振动特征吸收峰, C=O 基团的振动谱带在 1727 cm^{-1} 左右,且该3种谱带的振动强度较大,表明预聚体中含有大量的氨基甲酸酯基团。

曲线a和b中,在 1636 cm^{-1} 处出现了明显的 C=C 的伸缩振动特征吸收峰。在 1409 cm^{-1} 和 985 cm^{-1} 附近,分别为 $=\text{CH}_2$ 和 $=\text{CH—}$ 基团中 C—H 的面内摇摆振动特征吸收峰和面外摇摆振动特征吸收峰。在 810 cm^{-1} 处为 $=\text{CH—}$ 基团中 C—H 的弯曲振动特征吸收峰。这些情况表明:扩链剂的结构符合预期结构,且预聚体结构中含有可UV固化的丙烯酸双键。

由固化膜的红外结构分析(曲线c)可知,经过一定时间的UV辐射以后,UV固化基团的特征吸收峰均降低,甚至消失,这表明丙烯酸双键在UV条件下发生了交联固化。

2.2 流变性能表征

可UV固化水性聚氨酯材料已被广泛地应用于水性涂料行业中,而材料的流变行为会直接影响水性涂料的存储稳定性、施工性能、流动性能、涂层厚度及涂层的表现性能。因此为了确定样品的质量好坏,需要对其流变性能进行表征,试验所得样品的流变特性曲线如图3所示。

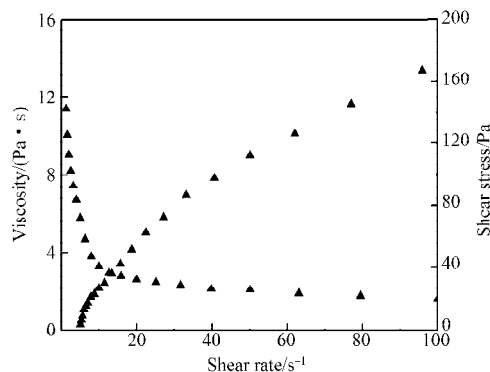


图3 可UV固化水性聚氨酯分散体的流变特性

Fig. 3 The rheological behavior of UV curable waterborne polyurethane dispersion

从图3中可以看出,随着剪切速率的逐渐上升,乳液黏度表现出先迅速下降而后逐步平稳的趋势,即具有剪切变稀的流动特性;而剪切应力呈现出逐步上升的趋势,且增加的速率逐步下降,该特征表明样品属于典型的假塑性流体。

2.3 耐热性能分析

UV固化聚氨酯材料的耐热性能在很大程度上决定了其应用范围,构成该材料的软段、硬段以及扩链剂的结构组成与含量多少是影响其耐热性能的主要因素。图4所示为试验所得样品UV固化膜的热重分析曲线。

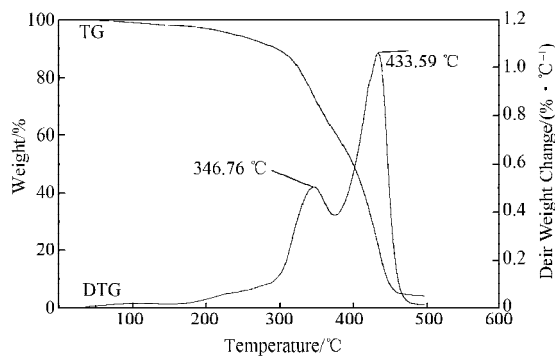


图4 UV固化样品膜的热重分析

Fig. 4 The TGA of UV cured film

从图4中可以看出,所得样品具有较好的耐热性能。固化膜升温到 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时才开始出现热降解,且表现出2个快速失重区域,分别位于 $290\sim 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $375\sim 467\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。失重区域所对应的2个快速失重峰 ($346.76\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $433.59\text{ }^{\circ}\text{C}$) 分别代表硬段(氨基甲酸酯基团)和软段快速失重温度。即在 $346.76\text{ }^{\circ}\text{C}$,氨基甲酸酯基团的分解速率最快;当温度升高至 $433.59\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,软段结构快速分解。

2.4 力学性能测试

本研究中所测得UV固化成膜后的力-位移曲线如图5所示。

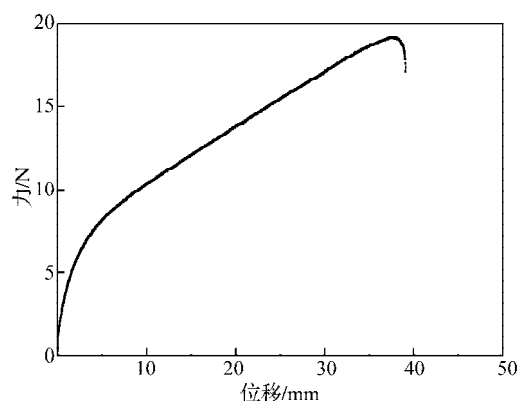


图5 UV固化膜的力-位移曲线

Fig. 5 The force-displacement curve of UV cured film

UV固化成膜的应力参数如表1所示。

表1 UV固化膜的应力参数

Table 1 The stress parameter of UV cured film

弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸断裂 应力 /MPa	拉伸强度 / MPa	拉伸屈服 应力 /MPa	最大力 / N
51.29	200.98	12.59	19.97	7.5	19.97

由图5和表1可看出,所合成的产品具有高强和高韧的特性,且UV固化基团的含量可调。这是因为,聚氨酯材料为UV固化膜提供了优异的韧性,在UV光的辐射条件下,UV固化基团能够形成交联结构,为UV固化膜提供了一定的硬度,且硬度跟可UV固化聚氨酯预聚体链上的光固化基团含量呈正相关。传统的UV固化水性聚氨酯材料中的UV固化基团主要采用羟基丙烯酸酯对聚氨酯材料的预聚体进行封端的方式,所得材料不能兼顾高分子量和高UV固化基团含量,致使产品不能兼具高韧和高强的性能。本研究采用扩链的方式引入UV固化基团,从而使其具有高强和高韧的特性,且含量可调。

3 结语

本研究以IPDI, Pol-1256, DMPA为主要原料,采用二次扩链的方法,再以HEA对预聚体进行封端,中和乳化后制得了一种新型高UV固化基团含量,同时保证了高分子量的UV固化水性聚氨酯分散体。产物表征和测试结果表明该分散体具有剪切变稀的特性,属于假塑性流体;UV固化成膜后具有良好的耐热性

能和拉伸力学性能。产物可被应用于现代环保涂料中,从而扩大水性环保涂料的应用范围,同时为开发新型环保涂料提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] Mihail Ionescu. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes[M]. Shrewsbury, UK: Rapra Technology Limited, 2005: 1-9.
- [2] Chattopadhyay D K, Raju K V S N. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(3): 352-418.
- [3] Chattopadhyay D K, Webster Dean C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(10): 1068-1133.
- [4] Jiri George Drobny. Radiation Technology for Polymers [M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010: 141-176.
- [5] Keimpe J van den Berg, Leo G J van der Ven, Henk J W van den Haak. Development of Waterborne UV-A Curable Clear Coat for Car Refinishes[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 61: 110-118.
- [6] Decker C, Masson F, Schwalm R. How to Speed up the UV Curing of Water-Based Acrylic Coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2004, 1(2): 127-136.
- [7] Mohammed J Nasrullah, James A Bahr, Christy Gallagher-Lein, et al. Automated Parallel Polyurethane Dispersion Synthesis and Characterization[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2009, 6(1): 1-10.
- [8] Duecoffre Volker, Diener Wolfgang, Flosbach Carmen, et al. Emulsifiers with High Chemical Resistance: A Key to High Performance Waterborne Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 1998, 34: 200-205.
- [9] Decker C, Lorinczova I. UV-Radiation Curing of Waterborne Acrylate Coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2004, 1(4): 247-256.
- [10] Ahn B U, Lee S K, Park J H, et al. UV Curable Polyurethane Dispersions from Polyisocyanate and Organosilane[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62: 258-264.

(责任编辑:廖友媛)

