

水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成

万成龙 贺建芸*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用甲苯二异氰酸酯、聚丙二醇、二羟甲基丙酸和丙烯酸羟乙酯合成了水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂,并用高支化聚酯对其进行了改性,研究分析了影响树脂水溶性和感光性的各种因素。结果表明,树脂亲水性与亲水基团含量呈正比;以 819-DW 为光引发剂,质量分数为 3% 时,涂膜光固化速度最佳;经高支化聚酯改性后的涂膜的综合性能有了较大的提高,质量分数为 10% 时,涂膜的综合性能最佳。

关键词: 水性聚氨酯丙烯酸酯;紫外光固化;高支化聚酯

中图分类号: TQ630.7

引言

水性紫外光固化涂料结合了紫外光固化涂料和水性涂料的优点,具有环保、经济、节能、漆膜性能优良等特点,近几年合成技术发展较快^[1-3]。但是,目前国内开发的水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料与传统的油性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料相比仍存在许多局限性^[4],如涂膜光固化速度慢、耐水性差、力学性能不足等问题。为此,人们在水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料的改进方面展开了大量的研究工作。魏丹等^[5]在水性光固化聚氨酯丙烯酸酯体系中引入季戊四醇三丙烯酸酯,以提高双键含量,从而提高了涂膜光固化速度;同时采用水性涂料固化剂和紫外光固化实现涂膜的双重固化,以提高涂膜的耐水性、硬度和附着力。杨建文等^[6]通过丙烯酸树脂对聚氨酯丙烯酸酯进行接枝改性来提高光固化涂膜的硬度和耐水性。

本文合成了水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂(WPUA),研究分析了影响该树脂水溶性和感光性的主要因素,并用高支化聚酯对 WPUA 进行改性,提高其涂膜硬度、耐水性和光固化速度。

1 实验部分

1.1 主要原料及规格

聚丙二醇(PPG),工业品;甲苯二异氰酸酯

(TDI),化学纯,天津化学试剂厂;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),化学纯,天津市化学试剂研究所;丙烯酸羟乙酯(HEA),工业品,北京东方亚科力化工科技有限公司;对羟基苯甲醚(MEHQ),化学纯,北京东方化工厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,北京正恒化工有限公司;二正丁胺,分析纯,北京化学试剂厂;丁酮、三乙胺、三乙醇胺,分析纯,北京化工厂;氨水,分析纯,北京化学试剂厂;Darocur1173、819-DW、Darocur 2959,工业品,瑞士汽巴精化公司。

1.2 水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成

(1)在装有搅拌器、冷凝管(带干燥管)、温度计的三口烧瓶中加入计量的 PPG 和 TDI,在 40℃ 以下混合均匀后,升温至 70℃ 反应一段时间。

(2)测定体系中异氰酸根($-NCO$)的含量,当异氰酸根值达到预定值后降低温度,加入计量的 DMPA 和 DBTDL,升温至 75℃ 反应一段时间;在此过程中如果体系黏度变大可加入少量丁酮稀释。

(3)当异氰酸根值达到理论值后降低温度,加入计量的 HEA 和 MEHQ,升温至 70℃ 反应一段时间,得到聚氨酯丙烯酸酯预聚物。

(4)降低温度至 50℃,在搅拌下,加入计量的 TEA 进行中和成盐反应,得到 WPUA 树脂。将 WPUA 树脂在高速搅拌下加入去离子水进行乳化,得到水性光固化聚氨酯丙烯酸酯乳液,备用。

合成 WPUA 的工艺路线如图 1 所示。

1.3 性能表征

1.3.1 红外光谱分析

把提纯后的样品用红外光谱仪(NEXUS670,美

收稿日期:2010-03-18

第一作者:男,1985年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jyhe@mail.buct.edu.cn

物质的量表示,中和度可用树脂的中和剂的物质的量与亲水基团的物质的量之比表示。

2.2.1 亲水基团含量

树脂的亲水性主要受体系中亲水基团含量的影响。由于 WPUA 树脂的亲水性的不同,WPUA 乳液可以从乳白色不透明到蓝光半透明,即体系的透光率的不同。

亲水基团—COOH 含量对 WPUA 乳液外观和稳定性的影响如表 1 所示。

由表 1 可知,当 $n(-COOH) = 0.20 \text{ mmol}$ 时,由于 WPUA 树脂中亲水基团含量过低,亲水性不足,树脂无法完全乳化,导致部分树脂凝结成块;随着树脂中—COOH 含量的增大,树脂的亲水性增加,乳液的平均粒径减小,树脂在水中自乳化,乳液外观由乳白色不透明变成蓝光半透明,同时乳液的稳定性也增强。

表 1 亲水基团含量对体系的影响

Table1 Effect of hydrophilic group content on the system

$n(-COOH)/\text{mmol}$	乳液平均粒径/nm	乳液外观	乳液稳定性
0.91	33.9	蓝光近透明	稳定
0.61	40.7	蓝光半透明	稳定
0.44	62.6	蓝光微透明	稳定
0.31	80.9	白色不透明	稳定
0.20	140.3	白色不乳化	不稳定

乳液固含量为 40%,中和度为 90%

2.2.2 中和剂种类

水性光固化树脂之所以有较好的亲水性,是由于在树脂中含有一定数量的亲水基团,如羧基、羟基等。但是带有这些极性基团的树脂与水混合时大多数只能形成乳浊液,若用中和剂中和成盐,则可使树脂带有亲水离子,大大增强树脂的亲水性。

表 2 考察了 4 种中和剂三乙胺、三乙醇胺、氨水和氢氧化钠对 WPUA 乳液外观的影响。

表 2 不同中和剂对树脂亲水性的影响

Table2 Effect of different neutralizer on the hydrophilic properties of the resin

中和剂	乳液外观	中和剂	乳液外观
三乙胺	半透明	氨水	分相
三乙醇胺	半透明	氢氧化钠	分相

乳液固含量为 40%,中和度为 90%, $n(-COOH) = 0.61 \text{ mmol}$

从表 2 看出,三乙胺和三乙醇胺的中和效果最

好。而用氢氧化钠和氨水中和的体系都出现了不同程度的分层,这可能是因为氢氧化钠和氨水是无机溶液,与树脂进行油/水异相反应,中和剂与高分子链接触不够充分,中和反应不够完全,产生的亲水离子较少,所以树脂的水分散效果较差。

2.2.3 中和度

图 3 为 WPUA 体系中 $n(-COOH) = 0.44 \text{ mmol}$,三乙胺为中和剂时,不同的中和度对 WPUA 乳液平均粒径的影响。

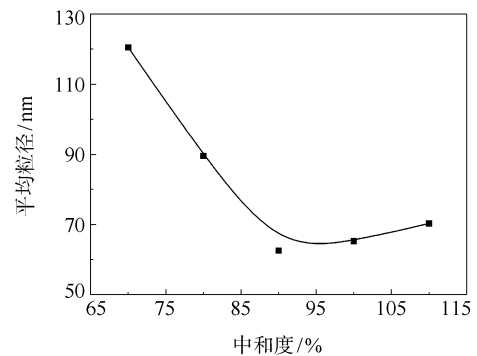


图 3 中和度对乳液平均粒径的影响

Fig.3 Effect of the degree of neutralization on the average latex particle size

由图 3 可知,中和度为 90% 时乳液平均粒径达到最小,为 62.6 nm,此时树脂的水分散效果最好;中和度不足时,引入的离子基团数目较少,树脂亲水性较差,水分散效果不理想;中和度过量时,又会使高分子链硬段的高度聚集,导致乳液粒径变大。

2.3 WPUA 涂膜光固化速度的影响因素

2.3.1 预聚物结构

影响涂膜光固化速度的因素很多,其中体系中的光引发剂种类及含量和—C=C 的含量是最主要的影响因素。体系中—C=C 的含量由预聚物结构控制;预聚物结构可用单体 PPG 与 TDI 的物质的量之比,即 $n_{PPG} : n_{TDI}$ 进行表征。

在表 3 中考察了 WPUA 预聚物结构对涂膜光固化时间的影响。

表 3 预聚物结构对涂膜光固化时间的影响

Table 3 Effect of prepolymer structure on the curing time of the film

$n_{PPG} : n_{TDI}$	光固化时间/s
1:3	3
1:2.5	4
1:2	6

乳液固含量为 40%,中和度为 90%, $w(\text{光引发剂}) = 3\%$

由表 3 可知,随着 $n_{PPG}:n_{TDI}$ 增大,涂膜光固化时间呈上升的趋势;这是因为随着 $n_{PPG}:n_{TDI}$ 增大,体系中残余的—NCO 含量减少,反应最后一步加入封端用 HEA 的量也相应降低,导致体系中—C=C 含量降低,所以涂膜的光固化时间增加。

2.3.2 光引发剂种类

在水性光固化体系中,选择光引发剂种类需要考虑光引发剂的吸收峰是否与光源辐射波段相匹配,以及与水性光固化涂料的相容性问题。

图 4 为不同光引发剂(占乳液的质量分数为 3%)对 WPUA 涂膜光固化速度的影响;其中 819-DW 和 Darocur 2959 为水性光引发剂, Darocur1173 为油性光引发剂,需溶剂溶解后加入。

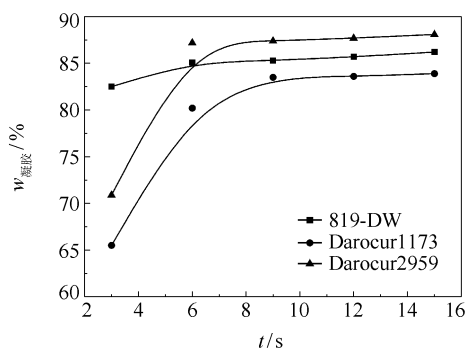


图 4 光引发剂种类对涂膜光固化速度的影响
Fig. 4 Effect of photoinitiator type on the curing time of the film

从图 4 可知,加入 819-DW 的体系的涂膜光固化速度最快,光引发剂的引发效率最高,只需 3 s 体系中的双键最终转化率达到最大,接近最高凝胶含量,其次是加入 Darocur 2959 和 Darocur1173 的体系。

2.3.3 光引发剂含量

图 5 是改变光引发剂 819-DW 用量,其他工艺条件不变的情况下,WPUA 涂膜的光固化时间和凝胶含量的关系曲线图。

由图 5 可见,光引发剂质量分数为 3%,涂膜固化时达到最高凝胶含量的时间最短,即涂膜光固化速度最快,其次为光引发剂质量分数为 5% 和 1% 的体系。随着光引发剂用量增加,在紫外光辐照下,光引发剂受激发产生自由基数量增加,涂膜的光固化速度加快;当光引发剂加入量较少时,产生的自由基数量较少,所以涂膜的光固化速度较慢;当光引发剂用量增加到一定量后,随着自由基的增加,自由基相互偶合而导致自由基失活的机率也增加,体系中的

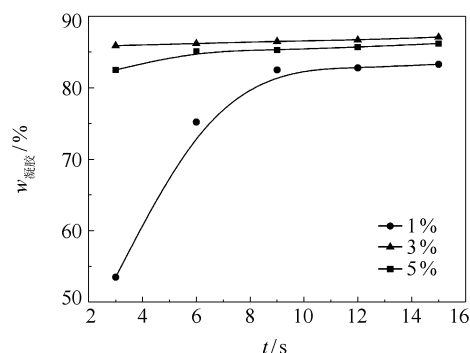


图 5 光引发剂含量对涂膜光固化速度的影响
Fig. 5 Effect of photoinitiator content on the curing time of the film

双键的最终转化率降低,涂膜光固化速度减慢。

2.4 高支化聚酯改性 WPUA 的研究

高支化聚合物的分子链高度支化,分子中原子紧密堆积,这种独特的分子结构导致了它具有特殊的性能,与线型高分子相比表现出很大的性能差异,主要表现为较低的结晶性能、相对低的粘度、高官能度,并且可根据需要进一步改性。

在表 4 中考察了高支化聚酯加入量对 WPUA 涂膜性能的影响。

表 4 高支化聚酯含量对 WPUA 涂膜性能的影响
Table 4 Effect of hyperbranched polyester content on WPUA film properties

w (高支化聚酯)/%	光固化时间/s	硬度/H	附着力
0	3	3	0
10	2	6	0
20	1.5	6	0

乳液固含量为 40%, w (光引发剂) = 3%, n (—COOH) = 0.61 mmol

从表 4 看出,随着高支化聚酯含量(占乳液的质量分数)的增加,WPUA 涂膜光固化速度和涂膜力学性能都有较大提高,这是因为高支化聚酯具有网状结构,而且实验中采用的高支化聚酯的端官能团为碳碳双键,随着其含量的升高,体系中双键含量也大幅提高,从而提高了涂膜的光固化速度;高分子链以高支化聚酯为核心,涂膜固化形成致密的网状结构,其力学性能也得到较大地提高;综合成本与性能考虑,高支化聚酯加入量以 10% 为最佳。

3 结论

WPUA 体系中,随着—COOH 含量增加,树脂的亲水性提高,乳液的平均粒径减小,涂膜的光固化速

度增加;三乙胺为中和剂,且中和度为 90,819-DW 为光引发剂,且质量分数量为 3%,树脂的水分散效果、乳液的稳定性和涂膜的综合性能最佳;高支化聚酯占乳液质量分数为 10% 时,涂膜的硬度和光固化速度有大幅提高。

参考文献:

- [1] 金养智. 水性光固化涂料[J]. 涂料工业, 2006, 36(6): 58-62.
Jin Y Z. Waterborne photo-curable paints[J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(6): 58-62. (in Chinese)
- [2] 杨小毛, 杨建文, 陈用烈, 等. 光固化聚氨酯改性丙烯酸系水性涂料[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(3): 285-288.
Yang X M, Yang J W, Chen Y L, et al. Photocurable urethane modified water-borne acrylic coatings[J]. Journal of Functional Polymers, 1999, 12(3): 285-288. (in Chinese)
- [3] 张洁, 张可达. 紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的合成与感光性能[J]. 苏州大学学报: 自然科学版, 2000, 16(2): 66-71.
Zhang J, Zhang K D. Synthesis and property of UV-curable water-soluble polyester acrylate [J]. Journal of Suzhou University: Natural Science, 2000, 16(2): 66-71. (in Chinese)
- [4] 何勇, 聂俊. 水性光固化材料[J]. 涂料技术与文摘, 2007(6): 5-9, 66.
He Y, Nie J. Waterborne radiation curing material[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2007(6): 5-9, 66. (in Chinese)
- [5] 魏丹, 叶代勇, 黄洪, 等. 多重交联紫外光固化水性聚氨酯涂料[J]. 涂料工业, 2008, 38(5): 4-7.
Wei D, Ye D Y, Huang H, et al. Multiple crosslinking UV curable waterborne polyurethane coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(5): 4-7. (in Chinese)
- [6] 杨建文, 曾兆华, 陈用烈. 丙烯酸树脂接枝聚氨酯光固化水性体系的研究[J]. 材料研究学报, 2000, 14(1): 109-112.
Yang J W, Zeng Z H, Chen Y L. Polyurethane acrylates grafted acrylic resins as photocurable water-borne coatings [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(1): 109-112. (in Chinese)

Preparation of waterborne UV-curable polyurethane acrylate resins

WAN ChengLong HE JianYun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A waterborne UV-curable polyurethane acrylic resin has been synthesized from polypropylene glycol, toluene diisocyanate, dimethylol propionic acid and hydroxyethyl acrylate, and then modified with a hyperbranched polyester. The influence of the modification on the hydrophilic properties and photosensitive properties of the resin was investigated, and the overall performances of the resin before and after modification were compared. The results showed that the hydrophilic properties of the resin were proportional to the hydrophilic group content. The best film curing speed was obtained with an IRGACURE 819-DW photoinitiator with a concentration of 3%. The overall performance of the film was greatly enhanced by modification with the hyperbranched polyester, and the performance of the film was optimized when the mass fraction of the hyperbranched polyester was 10%.

Key words: waterborne polyurethane acrylate; UV-curable; hyperbranched polyester