

# 基于PEDA的UV固化水性聚氨酯乳液及涂膜性能研究

王正祥<sup>1</sup>，李运华<sup>1</sup>，肖细梅<sup>1</sup>，陈洪<sup>2</sup>

(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

**文献标识码：**A

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

WANG Zheng-xiang<sup>1</sup>, LI Yun-hua<sup>1</sup>, XIAO Xi-mei<sup>1</sup>, CHEN Hong<sup>2</sup>

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007;

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

**Abstract: Objective** A research that the double bond content can be adjustable on UV-curable waterborne polyurethane emulsion and film properties. **Methods** The pentaerythritol diacrylate (PEDA) was prepared via direct esterification, and used as a functional chain extender with 2,4-tolylene diisocyanate(TDI), polyethylene glycol(POL-756T), dimethylol propionic acid(DMPA) as main materials to synthesize a series of UV-curing waterborne polyurethane emulsion by introducing the C=C bond into the side chain. Different content of PEDA and DMPA on the effects of emulsion and coating film was studied. **Results** The increase of PEDA content could lead to the increase of film tensile strength, thermal stability and to the decrease of elongation at break. The increase of DMPA content could lead to the improvement of storage stability, transparence and fine particle size and to the decrease of water resistance. **Conclusion** When the PEDA is 6.1%, DMPA is 8.3%, the WPU emulsion has good appearance and stability, and the coating film has excellent water resistance and mechanical property.

**Key words:** UV-curable; waterborne polyurethane; property

传统的溶剂型涂料以挥发性有机化合物 (VOC) 作为溶剂，对环境和施工人员的身体造成不可逆的伤害<sup>[1]</sup>。随着人们环保意识的日渐提高，以及石油资源的匮乏引起有机溶剂价格的日益高涨，迫使人们将目光转向一种更为高效、低碳环保的涂料研究<sup>[2,3]</sup>。近年来，UV固化水性聚氨酯技术成为涂料研究的重点之一<sup>[4-6]</sup>，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<sup>[7-12]</sup>。林旭峰等人<sup>[13]</sup>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<sup>[14]</sup>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，研究原料的对比对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

1) 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， $M_n=2000$ ），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；

2) 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Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。

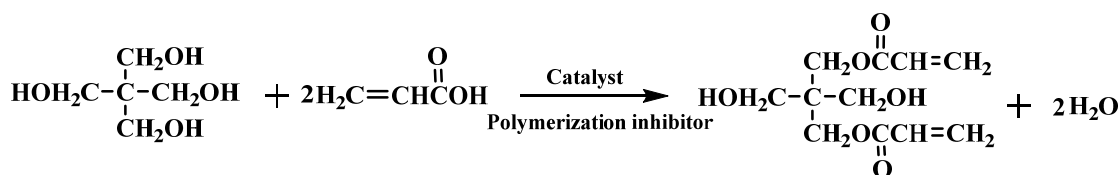


图1 季戊四醇二丙烯酸酯单体的制备过程

Fig. 1 Process for preparing pentaerythritol diacrylate monomer

## 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粘度。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

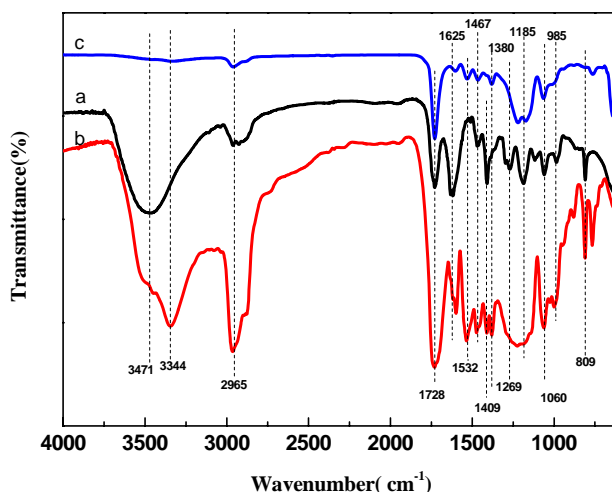
将所制备的可UV固化水性聚氨酯乳液和一定量的光引发剂Irgacure184及少量乙酸钴催干剂混合均匀后，倒入聚四氟乙烯方格凹板中，于室温下干燥24h后转移至鼓风干燥箱中于80℃下干燥24h，再在真空干燥箱中60℃干燥12h得到涂膜，最后在TDM-500UV型UV固化机上进行光固化。

## 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<sub>2</sub>氛，升温速度10℃/min，温度范围为室温至650℃。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<sup>[15]</sup>。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3000r/min的离心机中，离心15min，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-CMT4104型拉力试验机，测试条件为室温，拉伸速度20mm/min。膜的耐水性测试参照GB/T11547 1989进行。按照GB1725-79《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



a-PEDA; b-UV 固化水性聚氨酯树脂; c-UV 固化膜

图2 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.2 FTIR spectrum of pentaerythritol diacrylate , UV curable WPU resins and its UV cured films

在图2的红外光谱图中，曲线1中，在 $3471\text{ cm}^{-1}$ 处可以明显看到O-H键的伸缩振动 $\nu_{\text{OH}}$ ，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 $1062\text{ cm}^{-1}$ 处可以看到C-O-H键中的C-O键伸缩振动 $\nu_{\text{C-O}}$ ，由此可确定产物中存在伯羟基 $\text{CH}_2\text{OH}$ 。在 $1625\text{ cm}^{-1}$ 处可明显看到C=C键的伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{C=C}}$ ，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 $1409\text{ cm}^{-1}$ 处可以看到较强的 $=\text{CH}_2$ 和 $=\text{CH}$ 键的面内摇摆振动 $\delta_{\text{CH}}$ ，在 $985\text{ cm}^{-1}$ 处可以看到 $=\text{CH}_2$ 和 $=\text{CH}$ 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 $1728\text{ cm}^{-1}$ 处可看到丙烯酸酯的羰基伸缩振动峰 $\nu_{\text{C=O}}$ ；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 $\nu_{\text{C-O-C}}$ ，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 b)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 $3344\text{ cm}^{-1}$ 可以明显的看到N-H的伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{NH}}$ ；在 $1532\text{ cm}^{-1}$ 处可以看到N-H弯曲振动吸收峰； $1380\text{ cm}^{-1}$ 处为C-N的伸缩振动吸收峰； $1219\text{ cm}^{-1}$ 及 $1062\text{ cm}^{-1}$ 处为C-O-C的伸缩振动吸收峰；在 $809\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $=\text{CH}$ 结构中C-H键的弯曲振动吸收峰；而在 $2274\text{ cm}^{-1}$ 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、 $=\text{CH}_2$ 及 $=\text{CH}$ 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。

## 2.2 PEDA的含量对UV固化水性聚氨酯机械性能及耐热性能的影响

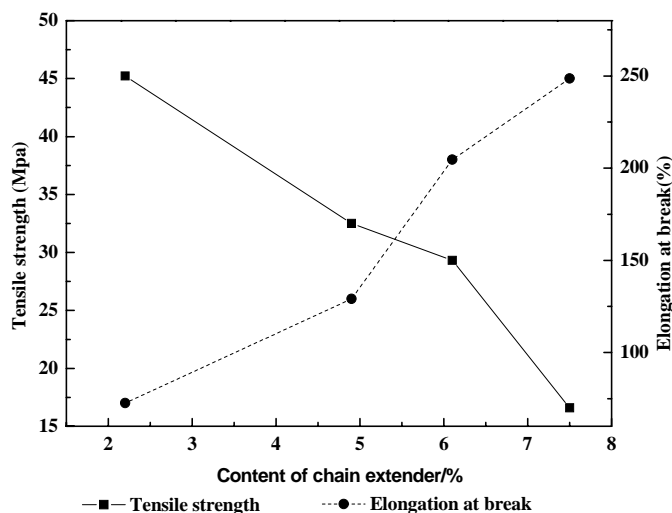


图 3 季戊四醇二丙烯酸酯含量对涂膜机械性能影响

Fig.3 The effects of the mount of pentaerythritol diacrylate on the mechanical properties of WPU film

由图 3 可看出，随着季戊四醇二丙烯酸酯含量增加，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 固化过程时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。

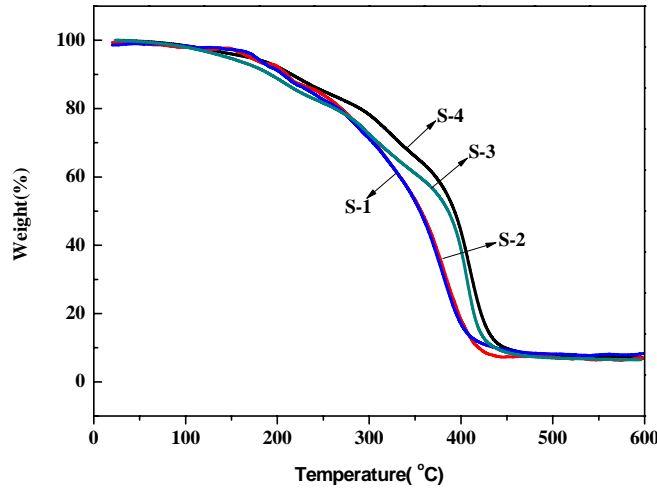


图 4 UV 固化膜的 TG 分析曲线

Fig.4 TG curves of UV-curable films

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 4 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。

### 2.3 DMPA 含量对 UV 固化水性聚氨酯乳液性能的影响

#### 2.3.1 DMPA 含量对 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

Table.1 The effects of the mount of DMPA on the properties of UV-WPU dispersions and 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 DMPA 含量对乳液粒子分散程度的影响

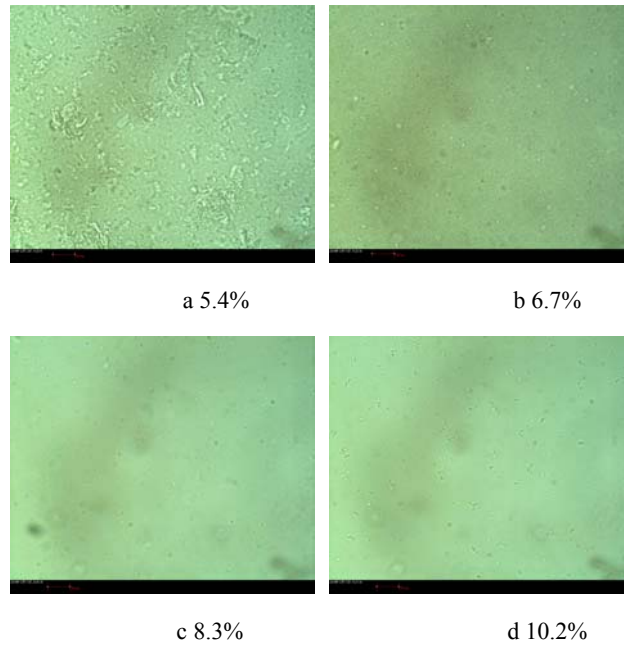
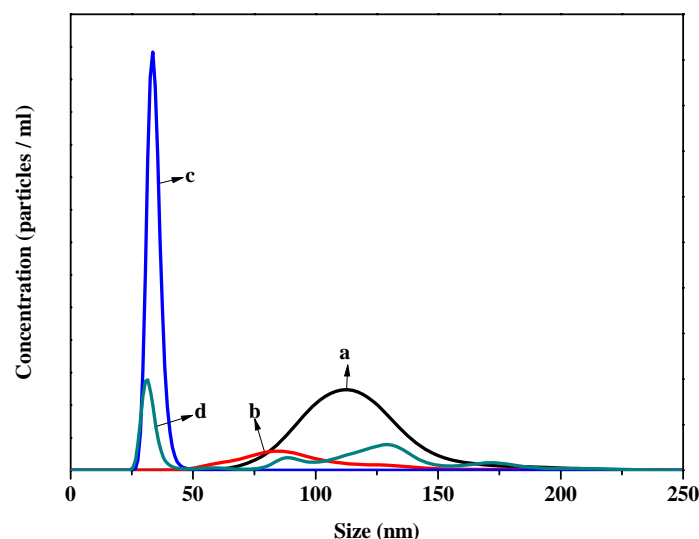


图 5 可 UV 固化水性聚氨酯分散体的透射分析

Fig.5 Transmission analyzing of UV curable polyurethane dispersions

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 5。其中图 5a-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 5a 中的乳液粒子有聚集的趋势，并且已经出现了团聚现象，图 5d 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。

### 2.3.3 DMPA含量对粒径分布的影响



a-5.4%; b-6.7%; c-8.3%; d-10.2%

图 6 不同 DMPA 含量下 UV 固化水性聚氨酯乳液粒径分布曲线

Fig.6 The distribution of particle size of UV-WPU dispersions with different DMPA amount

从图 6 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。但是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。

### 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 7%时较为合理。

#### 参考文献

- [1] 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.
  - [2] 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.
  - [3] LIU Xiniu, 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.
  - [4] 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.
  - [5] 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.
  - [6] 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.
  - [7] 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.
  - [8] 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.
  - [9] 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.
  - [10] 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.
  - [11] 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.
  - [12] 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.
  - [13] 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.
  - [14] 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.
  - [15] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 276-278.  
LI Shao-xiong, LIU Yi-jun. Polyurethane Adhesives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 276-278.
- 联系人: 李运华 15073305623, 466180491@qq.com