

聚甲基丙烯酸酯改性聚氨酯光固化水性体系研究

杨建文 曾兆华 王志明 陈用烈*

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘要 通过二羟甲基丙酸、聚乙二醇、甲苯二异氰酸酯及甲基丙烯酸 γ -羟乙酯合成了可在水中自乳化分散的侧链带羧基的聚氨酯丙烯酸酯(PUA). 将PUA接枝到甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物上,经胺中和后得自乳化丙烯酸树脂接枝聚氨酯体系(g -PUA). 两类预聚物水分散系的表面张力均远小于纯水. DSC研究显示,接枝体系具有较高的光聚合转化率. 考察了聚乙二醇分子量等因素对固化膜玻璃化转变、热降解行为及一般物理性能的影响.

关键词 光固化,水性涂料,聚氨酯丙烯酸酯,丙烯酸酯共聚物,接枝共聚物

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)08-0631-05

光固化水性涂料以其突出的环保、节能、快速固化及流变性易于控制等优势而倍受关注^[1], 欧洲发达国家及日本于 80 年代后期开始研究^[2]. 我国的光固化水性涂料研究报道甚少^[3]. 光固化树脂的分散方法有外乳化法和自乳化法,前者乳化稳定性较低,且乳化剂会影响涂层性能和带来卫生安全隐患^[4]; 后者则可避免上述问题. 光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的综合性能较佳. 多由非离子性亲水单体聚乙二醇合成,虽可避免离聚体的聚电解质效应,但须使其中氧亚乙基(EO)达到较高含量才可获得足够的水分散性,分散稳定性不佳^[5]. 采用二羟甲基丙酸(DMPA)代替部分聚乙二醇,是平衡聚氨酯水分散稳定性与固化膜耐水性的有效方法^[6]. 另外,将聚氨酯与丙烯酸树脂复合是提高光固化水性涂料性能/价格比的理想方法之一. Stenson 等^[7]将聚氨酯与丙烯酸树脂简单共混,经乳化分散后得光固化水性涂料. 但两种树脂的相容性往往较差^[8]. 应用杂化技术可将两类树脂有效复合成核壳结构,分散系的稳定性及涂层性能大大提高,但经杂化过程制备光固化水性树脂仍有较大难度. 因此采用接枝的方法是增强聚氨酯与丙烯酸树脂相容性、提高性能/价格比的有效可行途径^[3].

1 实验部分

1.1 药品

聚乙二醇(PEG,分子量分别为 400 600 1 000 2 000)经减压干燥处理;甲基丙烯酸 γ -羟

乙酯(HEMA,工业级)经干燥后,减压蒸馏,收集 70~74 °C / 2 000 Pa 馏分;二羟甲基丙酸(DMPA,瑞典 Perstorp)用前经真空干燥处理;光引发剂 Darocur 1173(2-羟基-2-甲基-苯丙酮-2)为 Ciba 公司产品;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)为实验试剂;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,Fluka)经除阻聚剂后减压蒸馏提纯;甲基丙烯酸甲酯(MMA)经除阻聚剂后减压蒸馏提纯;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),CP;三乙胺(TEA),AR;二正丁胺,CP,经固体氢氧化钾处理后,减压蒸馏提纯;丁酮,AR,用前以分子筛干燥.

1.2 预聚物的合成

水性聚氨酯丙烯酸酯(PUA):在装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的三颈烧瓶中加入适量 PEG 和 DMPA,通 N₂ 气保护,搅拌状态下慢速滴加 DBTDL 与 TDI 质量比为 0.03:100 的混合液(PEG:DMAP:TDI 摩尔配比见表 1),保持反应温度在 45 °C,搅拌反应. 以二正丁胺法监测体系中异氰酸酯基浓度的变化,当异氰酸酯基浓度基本不随时间变化时,加入计算量的 HEMA 与聚氨酯端异氰酸酯基反应,直至反应混合物红外光谱中 2 274 cm⁻¹ 吸收峰完全消失,经 TEA 中和,加水搅拌分散得乳白色自乳化分散体系,固含量控制在 30%.

GM A-MMA 共聚物(PMA):一定配比的 GM A 与 MMA 加入到装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的三颈烧瓶中,加入丁酮溶剂及过氧化苯甲酰,通入 N₂ 气,于 (75±5) °C 搅拌反应 8 h.

聚甲基丙烯酸酯接枝聚氨酯丙烯酸酯 (*g*-PUA): 将 PUA 预聚物置于三颈瓶中, 加入适量 PMA 共聚物的丁酮溶液 (质量配比见表 1), 于 45 °C 快速搅拌反应 7 h, 通过红外光谱测试监测体系环氧基的吸收变化判断反应终点. 搅拌条件

下加入计算量的 TEA 中和羧酸, 并向体系边滴加水, 边蒸馏除去丁酮溶剂, 待馏出液清亮时, 停止蒸馏, 得 *g*-PUA 自乳化分散液, pH=7.

PUA 及 *g*-PUA 的合成示意图如下:

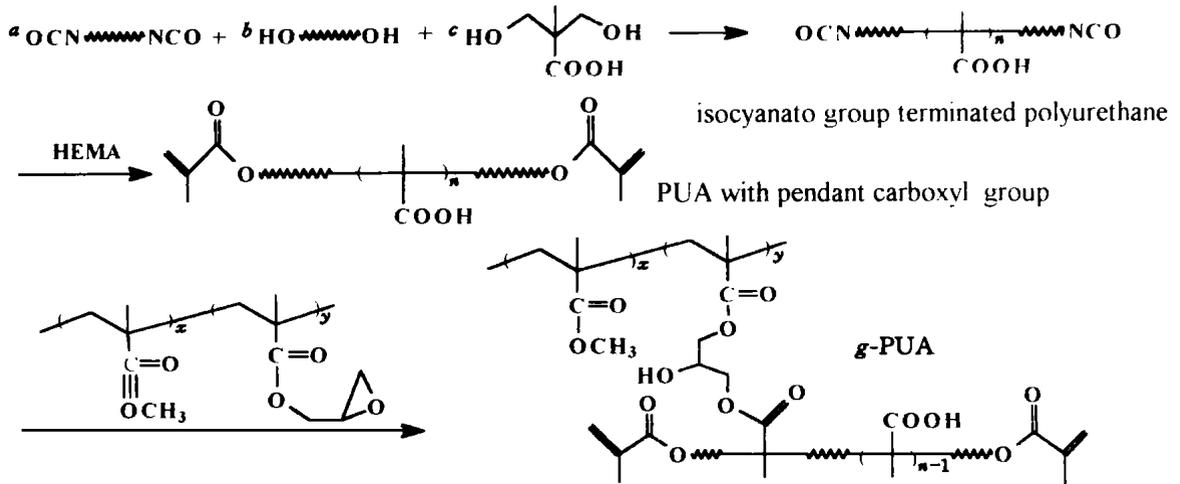


表 1 合成 PUA 及 *g*-PUA 原料配比

Tab. 1 Feed composition of raw materials used for preparation of PUA and *g*-PUA

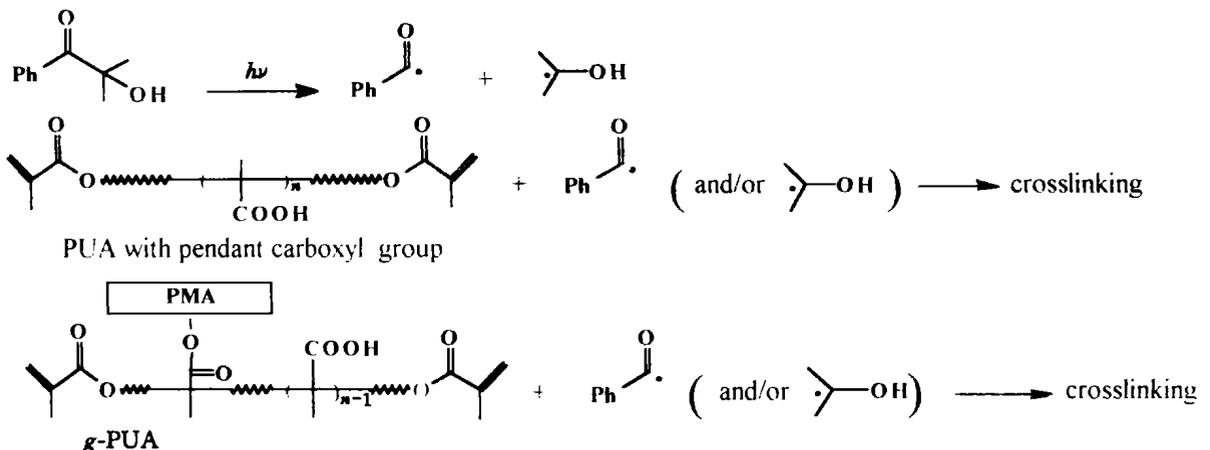
Prepolymer	PEG M_n	k (PMA) % ^a	$m(\text{PEG}) : m(\text{DMPA}) : m(\text{TDI})$	Content of carboxyl %	Content of carboxyl / (mmol ⁺ g ⁻¹)	Molar content of methacrylate-oxo / (mmol ⁺ g ⁻¹)
PUA	400	-	1 : 1 : 2.66	3.85	0.860	1.130
	600	-	1 : 1.19 : 2.76	3.86	0.860	0.821
	1 000	-	1 : 1.67 : 3.28	3.85	0.860	0.625
	2 000	-	1 : 2.86 : 4.53	3.85	0.850	0.401
<i>g</i> -PUA	400	13	1 : 1 : 2.66	2.73	0.607	0.983
	600	13	1 : 1.19 : 2.76	2.74	0.609	0.715
	1 000	13	1 : 1.67 : 3.28	2.73	0.607	0.543
	2 000	13	1 : 2.86 : 4.53	2.73	0.606	0.348
	400	20	1 : 1 : 2.66	2.13	0.473	0.904
	600	20	1 : 1.19 : 2.76	2.14	0.475	0.657
	1 000	20	1 : 1.67 : 3.28	2.13	0.473	0.500
	2 000	20	1 : 2.86 : 4.53	2.13	0.473	0.320

^a Mass fraction of PMA to PUA; epoxy content in PMA: 1.06 mmol/g.

1.3 固化膜的制备

按干树脂质量 % 的比例, 在 PUA 及 *g*-PUA 分散液中加入光引发剂 Darocur 1173, 在镀锡铁

片或聚四氟乙烯板上涂膜, 80 °C 烘干水分, 于 400 W 中压汞灯下辐照固化. PUA 及 *g*-PUA 光聚合交联反应示意图如下:



1.4 表征与测试

两类 PUA 预聚物的结构用 Nicolet 205 FTIR 光谱仪测定; PUA 分散液表面张力以 Du Nūy 环法在 JZHY-180 型表面张力仪上测定, 所测分散液固含量均为 30%。分散液粒径在 Malvern Autosizer Loc 粒径分析仪上以激光光散射法测定, 测试分散液事先用纯水调节粘度至 0.927 mPa·s。预聚物光聚合动力学研究在改进的 CDR-1 型 DSC 分析仪 (DPC) 上于室温条件下进行^[9]。紫外光辐照强度用 UV-A 型紫外光照度计测定, 仪器探头敏感波长范围为 320~400 nm。光固化膜玻璃化转变在 TA 2910 Modulated DSC 分析仪上测定, N₂ 气气氛, 升温速率为 10°C/min, 测试温度范围 -100~120°C; 固化膜热重分析 (TGA) 在岛津 TGA-50 热分析仪上进行, 升温速率为 10°C/min, N₂ 气气氛, 测试温度范围为室温至 600°C。固化涂层的摆杆硬度、附着性、冲击强度及柔韧性等按相关国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 预聚物及其乳液的制备与表征

异氰酸酯基封端聚氨酯预聚物的形成可通过产物 FTIR 谱中 1 230 cm⁻¹ (C-O)、1 540 cm⁻¹ (N-CO) 和 1 690 cm⁻¹ (C=O) 吸收峰的出现予以说明。用 HEMA 封端后, 预聚物 FTIR 谱中 2 274 cm⁻¹ (NCO) 特征吸收峰已完全消失, 且出现 1 635 及 870 cm⁻¹ 丙烯酰基特征吸收峰。PUA 的部分侧位羧基与 PMA 共聚物中的缩水甘油基反应, 反应混合物 FTIR 谱中 910 和 835 cm⁻¹ 特征吸收峰的消失, 说明环氧基已反应完全, 形成了 g-PUA。为防止接枝过程中出现凝胶, 控制 PMA 共聚物中 GMA 的质量分数不超过 20% 为宜, 以下实验中的 PMA 共聚物含 15% GMA。另外, 共聚物的投料比也不宜过高。

各 PUA 分散液的表面张力及平均粒径如表 2 所示。PUA 与 g-PUA 两类离聚物均可大幅度降低水的表面张力。两类 PUA 分散液平均粒径无显著差异, 均在 10³ nm 数量级, 表明分子链上侧位羧基负离子可对预聚物提供足够的乳化能力, 使自乳化分散液得以稳定。

2.2 预聚物的光聚合行为研究

基于 PEG 400 的 PUA 与 g-PUA (PMA 质量分数为 20%) 光聚合转化率曲线如图 1 所示, PUA 与 g-PUA 光聚合达到最大反应速率的时

表 2 PUA 及 gPUA 分散液表面张力与粒径

Tab. 2 Interfacial tension and particle size of PUA and gPUA dispersions

<i>M_n</i> of PEG	Interfacial tension* / (mN·m ⁻¹)		Particle size / nm	
	PUA	g-PUA**	PUA	g-PUA**
400	43.6	39.3	-	-
600	41.3	41.5	-	-
1 000	40.2	42.9	187	167
2 000	37.0	43.6	-	-

* Interfacial tension for deionized water is 72.0 mN/m;

** k(PMA) = 20%.

间相同, 均为 42 s。g-PUA 较 PUA 有很高的聚合反应转化率, 前者为 96.1%, 后者为 55.9%。该 PUA 是基于分子链较短的 PEG 400, PUA 分子链相对较硬, 光聚合时, 体系易在较低的反应转化率下达到与测试温度相近的玻璃化转变温度, 链段运动被冻结, 聚合反应逐渐终止。对 g-PUA, 因 PMA 链段通过化学键和氢键作用, 渗入到聚氨酯硬段相区, 一定程度上削弱了硬段聚结成相的能力, 使硬段相具有一定柔性倾向, 光聚合时, 体系有可能在较高反应转化率下才达到与测试温度相近的玻璃化转变温度。

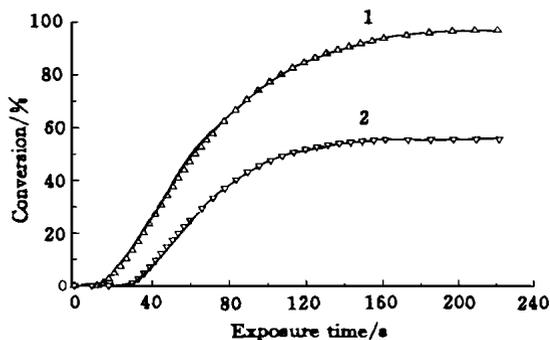


图 1 g-PUA 与 PUA 光聚合转化率曲线

Fig. 1 Photopolymerization curves for g-PUA and PUA prepolymers

(based on PEG 400; k(PMA) = 20%;

light intensity: 4.9 W/m²)

1. g-PUA; 2. PUA

2.3 光固化膜的热分析及一般物理性能

表 3 列出了各体系光固化膜的玻璃化转变温度 T_g 、玻璃化起始和终点温度 (T_{onset} 、 T_{end})、2 个 T_g 之差 ΔT_g 。一般说来, 聚氨酯具有 2 个分别对应于软段相区和硬段相区的 T_{gs} 和 T_{gh} 。表 3 中, 基于 PEG 400 的 PUA 固化膜只出现了 1 个 T_g , 可能是因 PEG 400 软段太短, 软段运动受到氨基

表 3 PUA与g-PUA光固化膜的玻璃化转变*

Tab. 3 Glass transition temperature of the cured films from PUA and g-PUA*

Sample	M_n of PEG	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g / ^\circ\text{C}$
PUA	400	0	34	10	0
	600	1	36	20	43
		52	100	63	
	1 000	-14	8	-1	77
		50	95	76	
2 000	-27	-8	-18	108	
	51	113	90		
g-PUA	400	30	56	46	0
	600	12	30	27	0
	1 000	-6	26	14	22
		35	58	36	
	2 000	-28	2	-15	56
15		73	50		

* $k(\text{PMA}) = 20\%$.

基团相互作用的制约,难以有效形成明显的软段相区,而溶混于聚氨酯硬段相区中^[10],表现为DSC曲线上只出现1个 T_g .对基于较高分子量PEG的PUA固化膜,DSC曲线上均出现了 T_{gs} 和 T_{gh} ,且随PEG分子量增大,软性链段增长,更有利于软段运动聚结成相,因而,软段相与硬段相的分离愈加显著, T_{gs} 逐渐降低, T_{gh} 逐渐增高, T_{gs} 与 T_{gh} 差值由PEG 600时的 43°C ,增加至PEG 2 000时的 108°C ,这也说明了随PEG分子量增

加,软、硬相区分离逐渐显著.

对g-PUA固化膜系列,当PEG分子量为400或600时,固化膜DSC曲线均只出现1个 T_g .当PEG分子量增大至1 000和2 000时,出现了2个 T_g (即 T_{gs} 和 T_{gh}),但相对于PUA固化膜,其相应 T_{gs} 有所增加,而 T_{gh} 则大幅度降低,即g-PUA固化膜的 T_{gs} 与 T_{gh} 差值减小了许多,在PUA中引入的PMA链段可阻碍固化膜中软段相与硬段相的分离.PMA链以化学键形式连接于PUA硬段上,且PMA侧链上众多的酯羰基可与硬段氨酯键的N-H形成丰富的氢键,因此,PMA链可能渗入到聚氨酯硬段相区,成为硬段相区的一部分,使氨酯硬段间的聚结成相受到一定削弱,表现为在PEG分子量较高时,固化膜 T_{gh} 有明显下降.当PEG分子量为400或600时,软段太短,不利于聚结成明显的软段相区.

涂层热稳定性关系到其长期使用性能,聚氨酯的热稳定性通常不算很优秀,其热降解失重微分曲线(DTGA)一般出现2个较为明显的热失重区.研究指出,较低温度区间的热失重为硬段热降解行为的反映;较高温度区间的热失重为软段热降解行为的反映^[11].PUA、g-PUA及GMA/MMMA共聚物的热降解失重参数(起始失重温度 $T_{1\text{on}}$ 、最快失重温度 $T_{1\text{max}}$ 和 $T_{2\text{max}}$ 等)列于表4.

表 4 光固化膜的热重分析

Tab. 4 TGA results of photo cured films

Sample	M_n of PEG	$T_{1\text{on}} / ^\circ\text{C}$	$T_{1\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{2\text{max}} / ^\circ\text{C}$	Residue at 450°C /%
PUA	400	221	311	393	11.9
	600	214	266	362	14.2
	1 000	209	289	408	14.9
	2 000	205	289	410	14.4
g-PUA*	400	248	286	409	18.4
	600	245	288/318	414	18.7
	1 000	235	289/358	420	18.3
	2 000	222	304	410	19.3
GMA/MMMA copolymer	-	215	285	-	4.4

* $k(\text{PMA}) = 13\%$; $k(\text{GMA}) = 15\%$.

由表4可见,PUA固化膜的起始失重温度 $T_{1\text{on}}$ 均在 200°C 以上,随PEG分子量增大, $T_{1\text{on}}$ 呈下降趋势,对应于软段(PEG链段)热降解的 $T_{2\text{max}}$ 与对应于硬段热降解的 $T_{1\text{max}}$ 之差亦逐渐增大,这也可能是随PEG分子量增大,软、硬段相区分离加剧的反映.对g-PUA固化膜,PMA链的引入提高了固化膜起始失重温度 $T_{1\text{on}}$ 及 $T_{2\text{max}}$,且 450°C 时的残重率也普遍提高,耐热性提高.g-PUA固化膜的 $T_{1\text{on}}$ 也随PEG分子量增大而降

低.另外,对基于PEG 400的g-PUA光固化膜,随PMA共聚含量增大,其 450°C 残重率有增高的趋势,当DMA质量分数为0.9%、13%、16%和20%时,其 450°C 残重率分别为11.9%、13.7%、18.4%、15.7%和21.4%.

各体系固化涂层的一般物理性能列于表5.对PUA固化涂层,随PEG分子量增大,固化膜中软段增长,且比例增加,固化膜硬度逐渐下降.g-PUA固化涂层中,PMA链的引入,可使硬度有

表 5 光固化膜一般物理性能
Tab. 5 Physical properties of PUA and gPUA photocured films

Sample	M_n of PEG	Adhesion /grade	Pendulum hardness ^s	10^{-6} Impact strength /Pa	Flexibility /mm
PUA	400	2	0.50	> 4.9	1
	600	2	0.31	> 4.9	1
	1000	2	0.28	> 4.9	1
	2000	1	0.24	> 4.9	1
g-PUA	400	2	0.78	> 4.9	1
	600	2	0.90	> 4.9	1
	1000	1	0.86	> 4.9	1
	2000	1	0.57	> 4.9	1

* The value for glass is 1.00.

所增加,而对附着力与柔性几乎没有影响.

参 考 文 献

- Garratt P G, Klimesch K F. *Eur Polym Paint Colour J*, 1990, **184**(4343): 30
- YANG Jian-Wen(杨建文), WANG Zhi-Ming(王志明), YANG Xiao-Mao(杨小毛), et al. *Fushe Guhua Tongxun*(辐射固化通讯), 1999, (2): 18
- a) YANG Jian-Wen(杨建文), ZENG Zhao-Hua(曾兆华), CHEN Yong-Lie(陈用烈). *Cailiao Yangjiu Xuebao*(材料研究学报), 2000, **14**(1): 109; b) Wang Z M, Gao D B, Yang J W, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, **73**: 2 869
- Holmberg K. *Prog Org Coat*, 1992, **20**: 325
- Kim J Y, Suh K D. *Macromol Chem Phys*, 1996, **197**: 2 429
- Satgur R, McMahon J, Padget J C, et al. *Surface Coating International*, 1994, **10**: 424
- Stenson P H, Coogan R G. *Rad Tech Rep*, 1993, **2**(1): 18
- a) Hegedus C L, Kloiber K A. *J Coat Technol*, 1996, **68**(860): 39; b) Akcelrud L, Gomes A S. *J Polym Sci; Polym Chem Ed*, 1986, **24**: 2 845
- CHEN Yong-Lie(陈用烈), ZHENG Mu(郑牧), LIANG Zhao-Xi(梁兆熙). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1994, **11**(2): 27
- a) Sung C, Smith T W, Sung N H. *Macromolecules*, 1980, **13**: 117; b) Lee M Y, Lee J C, Kim B. *Polymer*, 1994, **35**: 1 095; c) Abouzahr S, Wilkes G L. *J Appl Polym Sci*, 1984, **29**: 2 695
- a) Petrovic Z S, Zavargo Z, Flynn J H, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, **51**: 1 087; b) Song Y M, Chen W C, Yu T L, et al. *J Appl Polym Sci*, 1996, **62**: 827

Polymethacrylate Modified Polyurethane as Photocurable Waterborne Coatings

YANG Jian-Wen, ZENG Zhao-Hua, WANG Zhi-Ming, CHEN Yong-Lie*
(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract A conventional polyurethane-acrylate (PUA) with carboxyl as pendant group was prepared from dimethylolpropionic acid, polyethylene glycol, tolylene-2, 4-diisocyanate and hydroxyethyl methacrylate. A modified PUA (g-PUA) with carboxyl group was obtained by grafting the PUA onto the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate through the reaction between the glycidyl and part of the carboxyl groups. The PUA and g-PUA could be easily dispersed in water in the form of self-emulsified latex after neutralization by triethylamine. The interfacial tension of the acquired dispersions was lower than that of deionized water. The investigation of photocuring on differential photocalorimeter showed that the g-PUA could polymerize to a greater extent than the conventional PUA. The glass transition temperature, thermal stability and physical properties of the cured films from the conventional PUA and the g-PUA dispersions were measured. The effects of molecular weight of polyethylene glycol used on the above properties were also investigated.

Keywords UV-curable, waterborne coating, polyurethane acrylate, acrylate copolymer, graft copolymer