

水性聚氨酯的合成及可剥涂料的性能研究

丁祖群¹, 傅念清², 王云英²

(1.中航工业成都飞机工业(集团)有限责任公司 制造工程部, 成都 610091;

2.南昌航空大学 材料科学与工程, 南昌 330063)

摘要: **目的** 以水性聚氨酯为主要成膜物质, 制备一种耐水性良好且涂层整体可剥的保护涂料。**方法** 首先采用正交法分析水性聚氨酯的合成工艺, 并通过测试红外图谱、存储时间、外观及耐水性, 分析三乙胺和 H₂O 含量对产物性能的影响。再以合成产物为基料, 加入固化剂聚碳化二亚胺及其他助剂制备水性涂料, 通过测试邵氏硬度、附着力、拉伸强度、断裂伸长率、剥离强度及耐水性, 分析该水性涂料的可保护性和可剥性。**结果** 红外图谱表明成功合成了水性聚氨酯, 得出了自乳化型水性聚氨酯的最佳合成工艺。涂料工艺性和涂层的综合性能良好, 涂层可以一次性整体剥离。该涂层附着力为 4B, 具有良好的耐水性, 在室温水浸泡 48 h 后, 质量基本不变, 拉伸强度由 37.7 MPa 变为 33.6 MPa, 断裂伸长率由 540% 变为 510%, 邵氏硬度仍为 82HA。**结论** 聚碳化二亚胺和其他助剂的加入使得涂层具有良好的可剥性和耐水性, 且涂层硬度为 82HA, 对基材能起到一定的保护作用。

关键词: 自乳化型水性聚氨酯; 聚碳化二亚胺; 可剥性; 耐水性

中图分类号: TQ628.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0060-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.010

Synthesis of Waterborne Polyurethane and the Properties of Strippable Coating

DING Zu-qun¹, FU Nian-qing², WANG Yun-ying²

(1.Manufacturing Engineering Department, Chengdu Aircraft Industrial Corporation of the AVIC, Chengdu 610091, China;

2.School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: A waterborne polyurethane is used as the main film-forming material to prepare a protective coating with good water resistance. The synthesis process of waterborne polyurethane is analyzed by orthogonal method. The influence of triethylamine and H₂O content on the properties of the product is analyzed by testing the FTIR, storage time, exterior and water resistance. Then, the synthesis product is used as the base material, The polycarbodiimide and other additives are used to prepare waterborne coatings. The protective and strippable properties of the waterborne coating are analyzed by testing Shore hardness, adhesion, tensile strength, elongation at break, peel strength and water resistance. the waterborne polyurethane is successfully synthesized, and the optimum synthesis process of the self-emulsifying waterborne polyurethane is obtained. The coating processability and the coating performance are good, and the coating can be peeled off in one time. The coating has good water resistance: After soaking in room temperature for 48 h, the quality is basically unchanged, The tensile strength is changed from 37.7 MPa to 33.6 MPa, the elongation at break from 540% to 510%, and the Shore hardness is still for the 82HA; The addition of polycarbodiimide and other additives makes the coating has good peelability and water resistance, and the coating hardness of 82HA, the substrate can play a protective role.

KEY WORDS: waterborne polyurethane; polycarbodiimide; peelability; water resistance

收稿日期: 2017-06-14; 修订日期: 2017-07-16

Received: 2017-06-14; Revised: 2017-07-16

作者简介: 丁祖群 (1967—), 女, 研究员级高工, 主要研究方向为非金属材料及工艺技术。

Biography: DING Zu-qun (1967—), Female, Researcher level senior engineer, Research focus: non-metallic materials and process technology.

高精度制品或光学制品,特别是半成品,在制造、装配、运输过程中,可能会受到环境介质的腐蚀或者外来物的冲击,造成损伤甚至报废,带来很大的经济损失。传统的临时保护方法大多是涂防护油、包裹牛皮纸等,保护效果不佳。可剥涂料是一种用于暂时性保护金属零件、精密制件、光学器件等的涂料,具有短期的防锈、防污染、防损伤等保护功能^[1-2],而水性可剥涂料克服了溶剂型可剥涂料污染环境的缺点^[3],更安全、环保,同时也具有溶剂型保护涂料的其他性能^[4-6],是保护涂料的发展方向之一。目前研究的水性可剥涂料主要有丙烯酸树脂类、聚氨酯类、有机硅类和聚乙烯醇类等,其中水性聚氨酯类可剥涂料在耐刮擦和磨损、无污染和节约能源方面更为突出^[7]。水性聚氨酯是由多异氰酸酯和多元醇、扩链剂等原料制成^[8-12],因此合成具有可剥性的水性聚氨酯,用水溶性交联剂来制备具有可剥性的保护涂料是一种有效的方法^[13-15]。

文中首先合成一种自乳化型水性聚氨酯,采用正交试验研究分析原料配比和合成条件对合成产物分子量的影响,对合成产物的结构和分子量进行表征分析。再采用水溶性聚碳化二亚胺作为交联剂,制备一种水溶性可剥涂料,测试涂层的力学性能、耐水性,以得到一种可整体剥离且耐水性良好的水性涂料。

1 实验

1.1 水性聚氨酯合成和涂料的制备

1.1.1 自乳化型水性聚氨酯合成

将异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚丙二醇(PPG-1000)和1,4-丁二醇(BDO)中分别加入4A分子筛去除水分,将二羟甲基丙酸(DMPA)放在恒温鼓风干燥箱中(120℃)处理5h烘干。

在三口烧瓶中加入IPDI与PPG-1000,在85℃下反应2h,反应过程中加入适量的丙酮调节黏度。降温至80℃,滴加二月桂酸二丁基锡(DBTL)后,再分别滴加DMPA和BDO,继续反应2h。采用二正丁胺法测试异氰酸酯的含量来判断反应的转化率^[16],当达到理论值时进行下一步反应。降至50℃,加入三乙胺(TEA)反应0.5h,加入乙二胺(EDA)反应0.5h,反应过程中加入适量去离子水。减压蒸馏,得到乳白色的自乳化型水性聚氨酯。

1.1.2 涂料制备

由合成的自乳化型水性聚氨酯、水性聚醚改性硅油(江西海多化工有限公司的H-193)、气相SiO₂为甲组分,聚碳化二亚胺(上海西润化工有限公司的XR-201)为乙组分,按 $\omega_{\text{甲组分}}:\omega_{\text{乙组分}}=100:3$ 混合

得到水性聚氨酯涂料,并在12h内施涂完毕。

在尺寸分别为25mm×120mm×2mm和120mm×120mm×2mm的两种有机玻璃板上进行刷涂,室温下固化2d,测试涂层的性能。把剥下的涂层浸泡在室温的纯净水中48h,测试涂层的耐水性及性能变化。

1.2 测试与表征

1.2.1 水性聚氨酯的表征

采用FTIRPrestige-21红外光谱仪测试水性聚氨酯红外特征吸收峰。采用乌氏黏度计测定水性聚氨酯的粘均分子量。采用热重分析仪测试水性聚氨酯热性能。

乌氏黏度计法计算极限黏度 $[\eta]$ 的方法为:

$$\eta_{sp}/c=[\eta]+k[\eta]^2c \quad (1)$$

式中: η_{sp} 为增比黏度, $\eta_{sp}=t_1/t_0-1$,其中 t_1 为样品液流过黏度计计时标线之间的时间(s), t_0 为对比溶液流过计时标线之间的时间(s); c 为样品液的质量浓度(g/dL)。极限黏度与粘均分子量的关系为:

$$[\eta]=kM^\alpha \quad (2)$$

在《Polymer Data Handbook》^[17]上查到,25℃时聚氨酯-水溶液的 $k=5.4\times 10^{-4}$, $\alpha=0.74$,因此粘均分子量(M)按 $[\eta]=5.4\times 10^{-3}M^{0.74}$ 计算。

1.2.2 涂层性能测试

根据GB/T 2792—1998《压敏胶粘带180°剥离强度试验方法》,测试涂层在有机玻璃上的剥离强度。根据GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》,测试涂层的拉伸强度和断裂伸长率。根据ASTM D3359中《B-十字切割胶纸》,测试涂层的附着力。根据GB/T 2411—2008《塑料和硬橡胶使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度)》,测试涂层的邵氏硬度。根据GB/1738—1979《绝缘漆漆膜吸水率测定方法》,测试涂层的质量变化。通过SU1510型扫描电子显微镜观察涂层耐水试验前后的表面形貌。

2 结果与分析讨论

2.1 水性聚氨酯合成机理与涂料固化机理

2.1.1 合成机理

水性聚氨酯合成可能的反应过程如图1所示。反应最后阶段加入的TEA和EDA使聚氨酯产物具有自乳化性,得到自乳化型的水性聚氨酯。

2.1.2 固化机理

固化过程是聚碳化二亚胺与自乳化型水性聚氨酯中的羧基发生反应,但不与羟基或水发生反应,固化反应过程如图2所示。

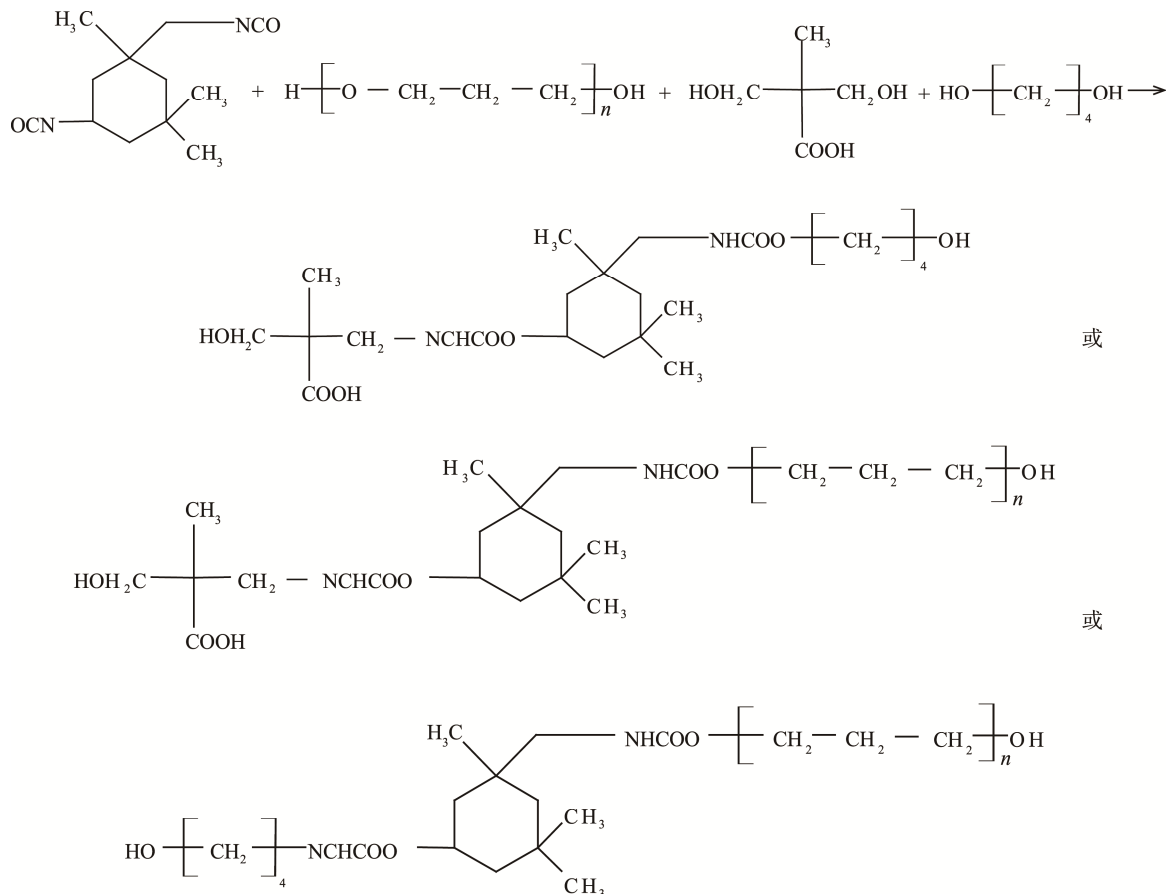


图 1 聚氨酯的合成反应
Fig.1 Polyurethane synthesis reaction

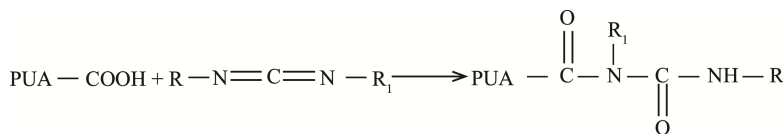


图 2 聚碳化二亚胺与水性聚氨酯中的羧基交联反应
Fig.2 The reaction of polycarbodiimide and carboxyl in waterborne polyurethane

2.2 合成条件对分子量的影响

合成过程的反应条件和原料配比: 前期反应温度 θ_1 为 90 °C, 反应时间 t_1 为 2 h; 后期反应温度 θ_2 为 50 °C, 反应时间 t_2 为 2 h, IPDI 为 16.5% (质量分数, 全文同), PPG-1000 为 17%, DMPA 为 3%, BDO 为 1%, TEA 为 1.6%, 去离子水 60%, EDA 为 0.4%。

研究反应温度 (θ_1 和 θ_2)、反应时间 (t_1 和 t_2) 和原料配比 ($n_{(-NCO)}/n_{(-OH)}$) 对分子量的影响, 选择 3 水平 4 因素方案, 其中 θ_1 分别取 80、85、90 °C, θ_2 分别取 40、50、60 °C; $n_{(-NCO)}/n_{(-OH)}$ (IPDI 中—NCO 与 PPG-1000 中—OH 物质的量之比) 取 4、5、6, t_1 、 t_2 为 1、2、3 h, 得到不同分子量的聚氨酯, 结果见表 1。

根据表 1 计算各因素的分子量极差, 结果如表 2 所示。极差越大的因素对分子量影响越大, 从表 2 可以看出, $R_f(\theta_2) > R_f(\theta_1) > R_f(n_{(-NCO)}/n_{(-OH)}) > R_f(t_1/t_2)$,

表 1 不同条件下合成的聚氨酯粘均分子量
Tab.1 Polyurethane viscosity average molecular weight under different conditions

序号	$n_{(-NCO)}/n_{(-OH)}$	$\theta_1/^\circ\text{C}$	t_1/h	t_2/h	$\theta_2/^\circ\text{C}$	粘均分子量
1	4	80	2	2	40	339 000
2	4	85	1	3	50	662 000
3	4	90	3	1	60	570 000
4	5	80	1	3	60	209 000
5	5	85	3	1	40	214 000
6	5	90	2	2	50	774 000
7	6	80	3	1	50	441 000
8	6	85	2	2	60	352 000
9	6	90	1	3	40	371 000

因此合成条件对分子量大小的影响为 $\theta_2 > \theta_1 > n_{(-NCO)}/n_{(-OH)} > t_1/t_2$, 此时的最佳组合为表 1 中的序

号 6。所以，在合成过程中，控制 IPDI 的质量分数为 16.5%、PPG-1000 的质量分数为 17%，前期反应温度 θ_1 为 90℃并反应 2 h (t_1)，加入 DMPA 和 BDO 后，反应时间控制在 2 h (t_2)，后期反应温度 θ_2 控制在 50℃时，合成的自乳化性水性聚氨酯的分子量最大。

表 2 各影响因素下粘均分子量极差表
Tab.2 Viscosity average molecular weight range table under various influencing factors

影响因素	$n_{(-NCO)}/n_{(-OH)}$	θ_1	t_1/t_2	θ_2
J_1	524 000	330 000	488 000	308 000
J_2	399 000	409 000	414 000	626 000
J_3	388 000	572 000	408 000	377 000
R_J	136 000	242 000	80 000	318 000

2.3 TEA 和水含量对水性聚氨酯自乳化性的影响

2.3.1 TEA 含量

保持其他反应物所占比例不变，即 $\omega_{DMPA}=3\%$ ， $\omega_{BDO}=1\%$ ， $\omega_{H_2O}=60\%$ ， $\omega_{EDA}=0.5\%$ ，TEA 含量对水性聚氨酯自乳化性能的影响结果见表 3。从表 3 可以看出，随着 TEA 含量的增加，外观相应地发生变化：当 TEA 含量为 1.5%时，乳液泛黄，静置 3 d 后，自乳化性消失；当 TEA 含量为 2%时，静置 60 d 后仍保持乳化状态，自乳化性稳定；随着 TEA 含量继续增加，自乳化性逐渐下降。另外，不同 TEA 含量的聚氨酯制备的涂料涂层耐水性也不同，具体情况见表 3。因此，TEA 的质量分数以 2%为宜。

表 3 TEA 含量对水性聚氨酯自乳化性的影响
Tab.3 Effect of TEA content on self-emulsification of waterborne polyurethane

$\omega_{TEA}/\%$	存储时间/d	外观	耐水性
1.5	3	泛黄、后分层	差
1.8	35	乳白色	一般
2.0	60	乳白色	好
2.3	20	透明未乳化	一般

2.3.2 H₂O 含量

保持其他反应物所占比例不变，即 $\omega_{DMPA}=3\%$ ， $\omega_{BDO}=1\%$ ， $\omega_{EDA}=0.5\%$ ， $\omega_{TEA}=2\%$ ，H₂O 含量对水性聚氨酯自乳化性能的影响结果见表 4。从表 4 可以看出，随着 H₂O 含量的增加，外观也相应地发生变化：当 H₂O 含量为 50%时，乳液泛黄，静置 1.5 d 后自乳化性消失；当 H₂O 含量为 60%时，静置 60 d 后仍旧保持乳化状态，自乳化性稳定；随着 H₂O 含量继续增加，自乳化性逐渐下降。另外，不同 H₂O 含量的

聚氨酯制备的涂料涂层耐水性也不同，具体情况见表 4。因此，H₂O 的含量以 60%为宜。

表 4 H₂O 含量对水性聚氨酯自乳化性的影响
Tab.4 Effect of H₂O content on self-emulsification of waterborne polyurethane

$\omega(H_2O)/\%$	存储时间/d	外观	耐水性
50	1.5	泛黄、后分层	差
60	60	乳白色	一般
70	30	乳白色	好
80	10	透明未乳化	一般

2.4 合成水性聚氨酯的原料配比

得到粘均分子量最大的水性聚氨酯的合成原料比例如表 5 所示，该合成原料比例合成的水性聚氨酯制备涂料的涂层耐水性较好。

表 5 水性聚氨酯合成的原料配比
Tab.5 The ratio of raw materials for waterborne polyurethane synthesis

原料名称	质量分数/%
IPDI	16.5
PPG-1000	17.0
BDO	1.0
DMPA	3.0
TEA	1.6
H ₂ O	60.0
EDA	0.4

2.5 水性聚氨酯的表征

2.5.1 红外分析

合成的水性聚氨酯红外特征峰吸收图谱如图 3 所示，在 3500 cm⁻¹ 处的—OH 峰与 2270 cm⁻¹ 处的—NCO 特征峰消失，说明 PPG-1000 与 IPDI 已反应完全。在 3400 cm⁻¹ 处出现了新的 N—H 伸缩振动峰，说明—OH 与—NCO 反应生成了—NHCOO，这表明成功合成了聚氨酯。

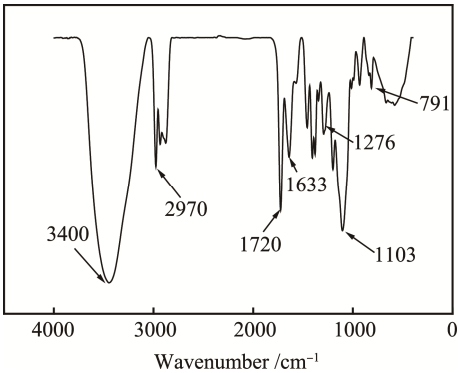


图 3 水性聚氨酯的红外光谱图
Fig.3 FTIR of waterborne polyurethane

2.5.2 热重分析

合成的水性聚氨酯热重曲线如图4所示。从图4可以看出,起始分解温度为195℃,质量减少一半时的温度为399℃,分解终止温度为453℃。195℃开始发生热分解,是氨基甲酸酯基团在C—O键断裂,分解产物为多元醇和异氰酸酯。当温度达到341℃时,进一步分解得到的产物为烯烃、胺类和CO₂。在热分解过程中,一部分二异氰酸酯产物反应生成了二酞亚胺。当氨基甲酸酯分解完成,二酞亚胺开始分解生成异氰酸酯,当温度到了430℃,H元素开始脱离。当温度达到453℃时,分解完成,质量保持不变。

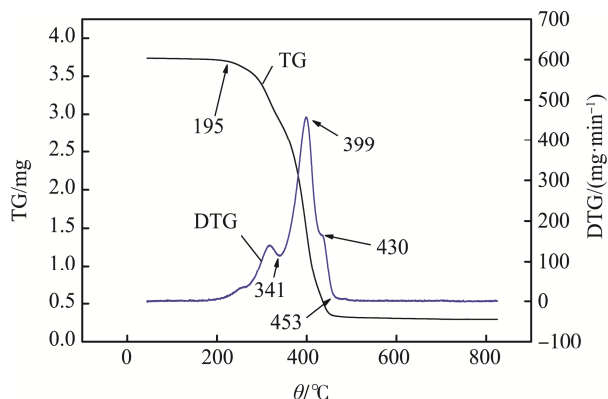


图4 水性聚氨酯的热重曲线
Fig.4 TG of waterborne polyurethane

2.6 可剥涂层性能

2.6.1 可剥性测试

1) 剥离试验。将配制好的涂料刷涂在有机玻璃板上,2 d后进行剥离。涂层的剥离过程如图5所示,可见涂层的可剥性良好。

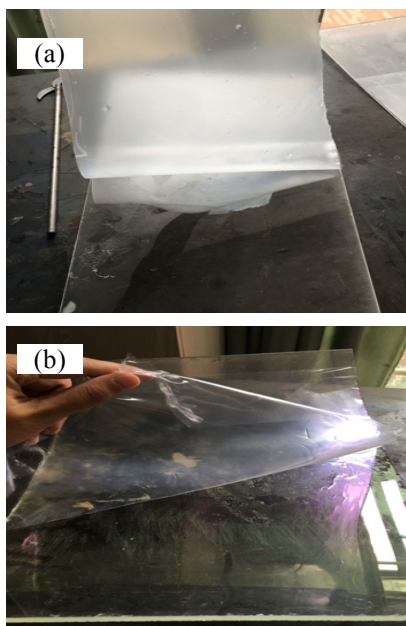


图5 涂层的剥离过程
Fig.5 The peel process of the coating

2) 剥离强度。不使用固化剂而只用合成的水性聚氨酯也能成膜,进行剥离时发现不易剥离,测得其剥离强度大约为1 kN/m。采用XR-201对水性聚氨酯进行交联固化,涂层具有良好的可剥性,测得剥离强度为180 N/m。此外,固化的涂层具有良好的耐水性。

2.6.2 涂层的其他力学性能

按相应标准,测得涂层的拉伸强度为37.7 MPa,断裂伸长率为540%,邵氏硬度为82HA,附着力为4B。

2.7 涂层的耐水性

2.7.1 表面形貌

用扫描电子显微镜(SEM)观察耐水试验前后涂层的表面形貌,如图6所示,其中白色颗粒为气相SiO₂。从图6可以看出,水中浸泡后,涂层表面粗糙度变化不大,也没有出现被溶解的区域,说明涂层的耐水性良好。

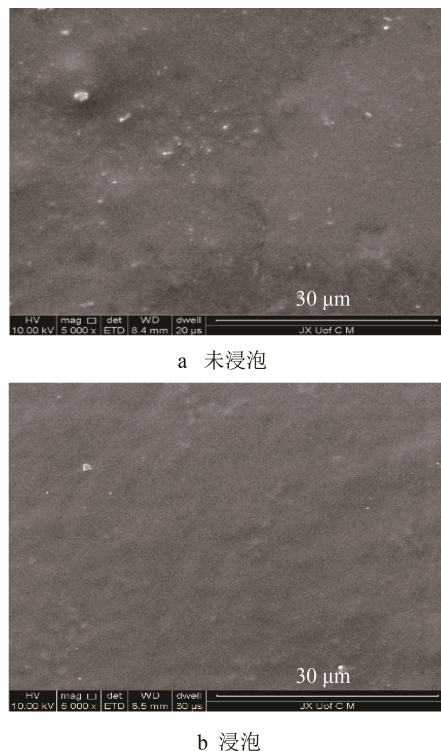


图6 涂层耐水试验前后表面形貌
Fig.6 The SEM of the coating after solvent resistance

2.7.2 浸泡后的力学性能

耐水性试验前后,涂层的质量、拉伸强度、断裂伸长率、邵氏硬度和涂层透明性等的变化情况见表6。从表6可以看出,涂层在水中浸泡48 h后,质量、拉伸强度、断裂伸长率和硬度变化率分别为3.0%、10.9%、5.6%和0.0%,且透明性没有发生变化。因此,涂层的耐水性能良好。

表 6 涂层耐水性试验前后的力学性能变化情况
Tab.6 The mechanical properties of the coating before and after the water resistance test

性能	未浸泡	浸泡	变化率/%
质量/g	0.67	0.65	3.0
拉伸强度/MPa	37.7	33.6	10.9
断裂伸长率/%	540	510	5.6
邵氏硬度 (HA)	82	82	0.0
涂层透明性	透明	透明	

3 结论

1) 合成了水性聚氨酯, 合成条件对水性聚氨酯粘均分子量大小的影响顺序为 $\theta_2 > \theta_1 > n(-\text{NCO})/n(-\text{OH}) > t_1/t_2$ 。合成的原料配比为 16.5% IPDI、17% PPG-1000、3% DMPA、1% BDO、1.6% TEA、60%去离子水和 0.4% EDA 时, 所得到的水性聚氨酯的粘均分子量大约为 800 000。

2) 以合成的水性聚氨酯为主要成膜物质, 聚碳化二亚胺为固化剂制备的水溶性涂料, 固化后的涂层具有良好的可剥性和耐水性。

参考文献:

[1] 刘文杰. 水性带锈防锈涂料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
LIU Wen-jie. Study on Preparation and Properties of Water Based Rust Preventive Coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.

[2] 刘玉欣, 吕耀辉, 魏世丞, 等. 有机硅-丙烯酸酯水性带锈防锈涂料的研制[J]. 上海涂料, 2014, 52(2): 1-4.
LIU Yu-xin, LYU Yao-hui, WEI Shi-cheng, et al. Development of Silicone Acrylate Waterborne Antirust Coatings[J]. Shanghai Coating, 2014, 52(2): 1-4.

[3] 李婷婷. 新型水性可剥涂料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
LI Ting-ting. Study on Preparation and Properties of a New Type of Water Borne Coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.

[4] 林粤顺, 刘汉涛, 赖汉辉, 等. 常温固化型双组分水性聚氨酯玻璃清漆的制备及性能[J]. 材料导报, 2015, 29(2): 77-81.
LIN Yue-shun, LIU Han-tao, LAI Han-hui, et al. Preparation and Properties of Room Temperature Curing Two Component Waterborne Polyurethane Glass Varnish[J]. Materials Review, 2015, 29(2): 77-81.

[5] JANABI A, MALAYERI M R. Environmentally Friendly Solvent and Water-based Coatings for Mitigation of Crystallization Fouling[J]. Chemical Engineering & Technology, 2015, 38(1): 147-154.

[6] HORIUCHI R, SUSZYNSKI W J, CARVALHO M S.

Simultaneous Multilayer Coating of Water-based and Alcohol-based Solutions[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(5): 819-826.

[7] 徐东峰, 黄东平. 涂料用水性聚氨酯研究进展[J]. 广州化工, 2016, 44(6): 18-19.
XU Dong-feng, HUANG Dong-ping. Research Progress of Waterborne Polyurethane for Coatings[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(6): 18-19.

[8] 陆刚. 聚氨酯涂料现状及发展趋势[J]. 化学工业, 2013, 31(1): 23-26.
LU Gang. Present Situation and Development Trend of Polyurethane Coatings[J]. Chemical Industry, 2013, 31(1): 23-26.

[9] 李进卫. 聚焦聚氨酯涂料及其市场观察与分析[J]. 染整技术, 2015(10): 9-15.
LI Jin-wei. Focusing Polyurethane Coating and Its Market Observation and Analysis[J]. Dyeing and Finishing Technology, 2015(10): 9-15.

[10] YEW M C, RAMLI S N H, YEW M K, et al. The Formulation and Study of the Thermal Stability and Mechanical Properties of an Acrylic Coating Using Chicken Eggshell as a Novel Bio-filler[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1549-1555.

[11] NOROUZI S, MOHSENI M, YAHYAEI H. Preparation and Characterization of an Acrylic Acid Modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Investigating Its Effect in a UV Curable Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 99: 1-10.

[12] HWANG H, KIM H. Enhanced Thermal and Surface Properties of Waterborne UV-curable Polycarbonate-based Polyurethane (meth) Acrylate Dispersion by Incorporation of Polydimethylsiloxane[J]. Reactive and Functional Polymers, 2011, 71(6): 655-665.

[13] ALBANO M, MORLES R B, CIOETA F, et al. Coating Effects on Thermal Properties of Carbon Carbon and Carbon Silicon Carbide Composites for Space Thermal Protection Systems[J]. Acta Astronautica, 2014, 99: 276-282.

[14] 罗春晖, 瞿金清. 水性聚氨酯的交联改性及其性能[J]. 高校化学工程学报, 2009(4): 650-654.
LUO Chun-hui, QU Jin-qing. The Crosslinking Modification of Aqueous Polyurethane and Its Properties [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009(4): 650-654.

[15] SARDON H, IRUSTA L, FERNÁNDEZ-BERRIDI M J, et al. Synthesis of Room Temperature Self-curable Waterborne Hybrid Polyurethanes Functionalized with (3-Aminopropyl) Triethoxysilane (APTES)[J]. Polymer, 2010, 51(22): 5051-5057.

[16] 王学川, 卢先博, 强涛涛. 聚氨酯预聚体中异氰酸酯基团含量的测定[J]. 西部皮革, 2009, 31(5): 18-19.
WANG Xue-chuan, LU Xian-bo, QIANG Tao-tao. Content Test of Isocyanate Group in Polyurethane Prepolymer[J]. Western Leather, 2009, 31(5): 18-19.

[17] MARK E B. Polymer Data Handbook[M]. London: Oxford University press, 1999.