

蓖麻油基 UV/空气双重固化水性聚氨酯 木器漆的制备及性能研究

胡隆^{1a}, 苏佳琦^{1a}, 林兴^{1a}, 桂成胜², 张彦华^{1a}, 韦双颖^{1a,1b}

(1.东北林业大学 a.材料科学与工程学院 b.生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040; 2.浙江升华云峰新材股份有限公司, 浙江 湖州 313200)

摘要:目的 由紫外光固化/空气后固化构成双重固化体系,以弥补单一紫外光固化存在固化速度慢及边角棱固化不充分的缺陷。方法 将具有气干固化性质的蓖麻油引入两端带有 C=C 双键的水性聚氨酯中,使水性聚氨酯体系不仅能进行紫外固化,还可进行空气后固化。通过控制光引发剂、催干剂的添加量,制得了紫外光固化、紫外光/空气双重固化、空气/紫外光双重固化的水性聚氨酯木器涂料,研究了不同水性聚氨酯乳液配方、固化方式对涂膜、漆膜性能的影响。结果 制备的水性聚氨酯分散体具有良好的储存稳定性且 90 天内无沉淀、分层现象。DMPA 质量分数为 6.5%,CO 质量分数为 15.24%时,乳液较稳定,且涂膜耐水性和力学性能好。紫外光/空气双重固化涂膜拉伸强度为 13.06 MPa,断裂伸长率为 22.53%,弹性模量为 11.39 MPa,紫外光/空气和空气/紫外光双重固化体系木器漆膜硬度均达到 4H,附着力均为 0 级。结论 与空气/紫外光固化、单一紫外光固化两种固化方式相比,紫外光/空气双重固化涂膜力学性能最优异,热稳定性介于两者之间。紫外光/空气和空气/紫外光双重固化体系木器漆膜硬度、附着力优于传统单一紫外光固化的漆膜。

关键词: 蓖麻油; 水性聚氨酯; 氧化聚合; 紫外光/空气双重固化; 固化方式

中图分类号: TQ325 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)03-0219-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.030

Synthesis and Properties of Castor Oil-based Waterborne Polyurethane Wood Coating Cured through UV/Air Dual Process

HU Long^{1a}, SU Jia-qi^{1a}, LIN Xing^{1a}, GUI Cheng-sheng², ZHANG Yan-hua^{1a}, WEI Shuang-ying^{1a,1b}

(1. a. School of Material Science and Engineering, b. Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;
2. Zhejiang Shenghua Yunfeng Modern Material Company, Huzhou 313200, China)

ABSTRACT: The work aims to develop an UV/air dual curing system by ultraviolet curing and air post curing so as to make up

收稿日期: 2018-08-25; 修订日期: 2018-11-06

Received: 2018-08-25; Revised: 2018-11-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目资助(2572017CB19); 创新团队与重大项目培育资金项目(2572017EB06); 林业公益性行业科研专项(201504502)

Fund: Fundamental Research Funds for the Central Universities (2572017CB19), Innovation Training Program for College Students of Northeast Forestry University (2572017EB06), the Special Fund for Forestry-scientific Research In the Public Interest (201504502)

作者简介: 胡隆(1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为紫外光固化水性涂料。

Biography: HU Long (1995—), Male, Master, Research focus: water-borne coatings cured through UV process.

通讯作者: 韦双颖(1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为水性涂料。邮箱: dephnewsy@163.com

Corresponding author: WEI Shuang-ying (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: water-borne coatings. E-mail: dephnewsy@163.com

the low curing speed of the single UV curing system and the deficiency of incomplete curing in the corner and edge. Castor oil with air-drying curing property was introduced into waterborne polyurethane with carbon-carbon double bond at both ends. Thus, the waterborne polyurethane system could be UV-cured and air-cured. Waterborne polyurethane wood coatings with UV curing, UV/air dual curing and air/UV dual curing were synthesized by controlling the amount of photoinitiator and drier. The effects of different waterborne polyurethane emulsion formulations and different curing processes on the properties of film were characterized. The PUD had good storage stability with no precipitation and delamination within 90 days. The emulsion was stable and the water resistance and mechanical properties of the coating were good with 6.5% DMPA and 15.24% CO. The tensile strength, elongation at break and modulus of elasticity of the film by UV/air dual curing were 13.06 MPa, 22.53% and 11.39 MPa, respectively. Both the films by UV/air and air/UV dual curing systems had hardness of 4H and adhesion of 0 grade. The mechanical properties of the film by UV/air dual curing are the best compared with that of film by air/UV curing film and single UV curing, and the thermal stability is between that of film by air/UV curing and single UV curing. The hardness and adhesion of wood coating film cured by UV/air and air/UV dual curing are better than that of film by traditional single UV curing method.

KEY WORDS: castor oil; waterborne polyurethane; oxidation polymerization; UV/air dual curing; curing ways

自 2017 年环保部印发《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》以来,木器涂装的环保化迫在眉睫,研发高效、环保的木器涂料成为木器涂料研究的热门课题^[1]。根据当前对涂料控制的不断加强,低挥发性的水溶性涂料以及紫外光固化涂料是国内家具涂料行业的创新、发展方向。

紫外光(UV)固化涂料具有固化速率快、效率高、施工周期短、涂装设备成本低和挥发性有机物(VOC)排放低等优点,一直是涂料环保化的发展方向之一,并且在最近的30年中得到了快速的发展^[2]。其耗量由1993年的400吨/年发展至今的15万吨/年。截至2016年,紫外光固化涂料的产量将达到全球涂料行业总产量的50%以上,其中UV固化涂料在木器涂装领域的应用最为成功,但主要集中在木器地板的制造,木器家具的涂装仍存在单体残留及边角棱固化不充分的缺点,因此近年来水性UV固化木器涂料得到迅速发展。水性UV固化木器涂料可以解决单体残留问题,得到低固含量的高分子预聚物,但仍存在氧阻聚、交联固化不均匀等缺点,尤其是有复杂型面的木制品家具在紫外光照射时,会形成阴影区或紫外光达不到的区域,使紫外光固化受到了固化对象形状的限制,导致涂层固化不完全^[3]。虽有人设计了针对家具的UV固化设备,但是这样的设备在生产中很难对复杂的家具进行操作。也有人提出了光/热双重固化系统的构想,然而因为木材的形状及尺寸会受温度影响而发生变化,光固化/热固化并用构想并没有取得实质性进展。由于这些限制,UV固化涂料仍不能满足中国家具等木制品市场多样化和高质量的需要。因此设计一种既能在紫外光下固化又能在空气中固化的双重固化涂料显得尤为关键^[4-5]。此外,高成本原材料的消耗显著增加了涂料的成本,并产生了严重的环境问题,为减少对石化产品的依赖,利用可再生资源(如天然蓖麻油)来替代用于合成树脂的石油衍生物也是必要的。

本文设计并研究了一种蓖麻油基水性聚氨酯紫

外固化涂料,将蓖麻油引入传统聚氨酯体系中。该涂料能在保持挥发性有机物(VOC)极低、固化速度快、能量利用率高的辐射固化涂料特点的前提下,经光固化后,自行进行室温气干固化,它由紫外光固化/空气固化构成双重固化体系,从而弥补了单一光固化体系的不足。紫外光/空气双重固化体系可以利用光固化使体系快速定型,达到“表干”状态,并利用催干剂加速蓖麻油中活泼亚甲基的氧化,为紫外光不能辐射到的阴影部分提供漆膜氧化、聚合、干燥的辅助固化作用,从而使体系固化完全,达到“实干”状态^[6]。紫外光/空气双重固化能够使木器涂料体系表面形成高质量涂层,进而成为适应多样化的产品。

1 实验

1.1 原料

实验所用原料为:蓖麻油(CO),西陇化工有限公司;六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)及三乙胺(TEA),均为试剂级,中国上海阿拉丁试剂;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,上海思域化工;催干剂(环烷酸钴、环烷酸钙、异辛酸钴),深圳市集田化工;丙酮,哈尔滨华利尔化工有限公司;光引发剂Irgacure 2959,上海思域化工。

1.2 实验步骤

1.2.1 水性聚氨酯乳液的制备

在干燥氮气的保护下,将计量的IPDI、DMPA及HDI加入装有搅拌桨、回流冷凝管、温度计以及氮气通入口的四口烧瓶中,混合均匀后,逐步升温至50℃并反应3h。接着在体系中加入计量的HEMA,在65℃下反应至NCO基达到规定值,然后逐滴加入经过干燥处理的蓖麻油。最后,混合物在65℃下反

应 3 h，即得到水性聚氨酯预聚体。将分散体降温至 40 ℃，按计量加入 TEA 中和羧基，然后缓慢滴加去离子水，在机械搅拌下高速乳化 45 min，静置消泡后，通过减压蒸馏除去体系中的丙酮，即得到水性聚氨酯分散体（PUD）。乳液组分如表 1 所示，制备步骤如图 1 所示^[6]。

1.2.2 不同固化方式的涂料的制备

称取一定量水性聚氨酯乳液，通过控制光引发剂、催干剂的含量将乳液分为三组，在紫外光固化涂料（UV）加入计量的光引发剂 Irgacure 2959（吸收波长为 276 nm，结构式如图 2 所示），在紫外光/空气双重（UV/air）、空气/紫外光双重固化涂料（air/UV）中加入计量光引发剂、催干剂，常温下搅拌均匀，如表 2 所示。

表 1 不同涂料中组分的添加量
Tab.1 Dosage of component in different coatings

Samples	HDI	IPDI	DMPA	TEA	HEMA	CO	Molar ratio of NCO/OH
PUD-1	12.3	5.4	4.5	4.9	12.7	9.5	1.6
PUD-2	12.3	5.4	5.0	5.4	12.7	9.5	1.6
PUD-3	12.3	5.4	5.5	5.9	12.7	9.5	1.6
PUD-4	12.3	5.4	6.0	6.4	12.7	9.5	1.6
PUD-5	12.3	5.4	6.5	6.9	12.7	9.5	1.6
PUD-6	12.3	5.4	6.5	6.9	12.4	11.6	1.6
PUD-7	12.3	5.4	6.5	6.9	11.9	12.7	1.6
PUD-8	12.3	5.4	6.5	6.9	11.5	13.4	1.6
PUD-9	12.3	5.4	6.5	6.9	11.0	14.8	1.6

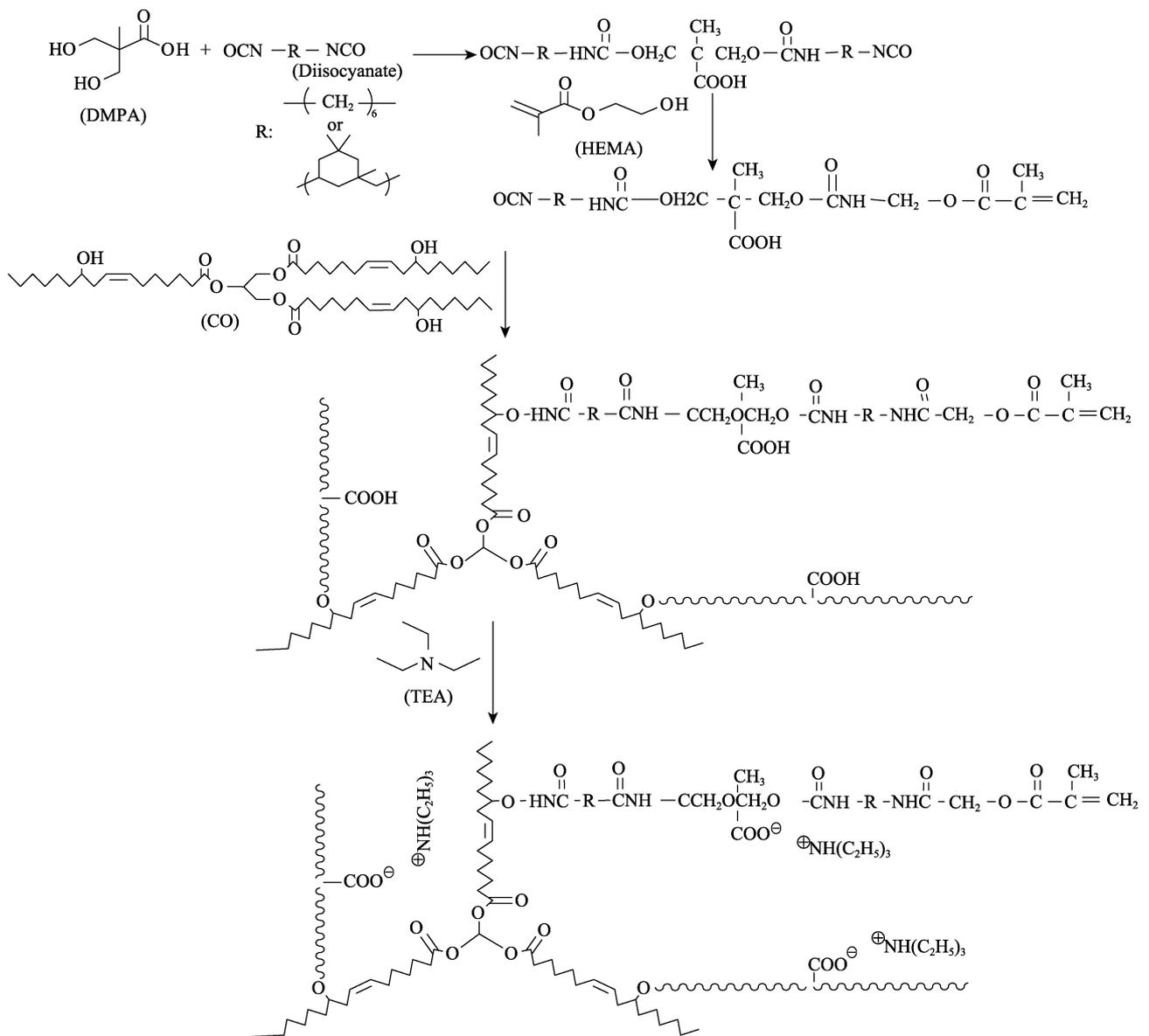


图 1 水性聚氨酯乳液的制备过程
Fig.1 Synthesis of the waterborne polyurethane emulsion

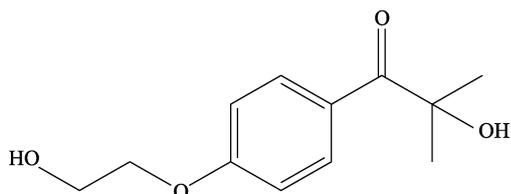


图2 Irgacure 2959 结构式
Fig.2 Structural formula of Irgacure 2959

表2 不同涂料中光引发剂/催干剂的添加量
Tab.2 Dosage of photosensitive initiator and drier in different coatings

Coatings	wt. %	
	Photosensitive initiator	Drier
UV curing only	3	0
UV curing and/air post curing	3	0.05%Co+0.2%Zr+0.3%Ca
Air curing and UV post curing	3	0.05%Co+0.2%Zr+0.3%Ca

1.2.3 涂膜的制备

水性聚氨酯涂膜的制备:将涂料分别铺入聚四氟乙烯板中,所有样品放置在 50 °C 红外烘箱干燥 4 h,除去水分备用。

水性聚氨酯漆膜的制备:将水曲柳单板沿纹理方向打磨光滑,待磨屑掸扫干净后,先放置在 50 °C 红外烘箱干燥 4 h,除去水分,再将涂料沿木材纹理方向均匀刮涂到水曲柳单板上,湿涂膜厚度约为 40 μm。

1.2.4 固化过程

紫外光固化涂料仅在紫外光固化机下(能量密度为 600 mW/cm²,辐照距离为 10 cm)照射 45 s;紫外光/空气固化涂料先在紫外光固化机下照射 45 s,接着放置在空气中固化 7 天;空气/紫外光固化涂料先放置在空气中固化 7 天,接着在紫外光固化机下照射 45 s。固化过程如图 3 所示。

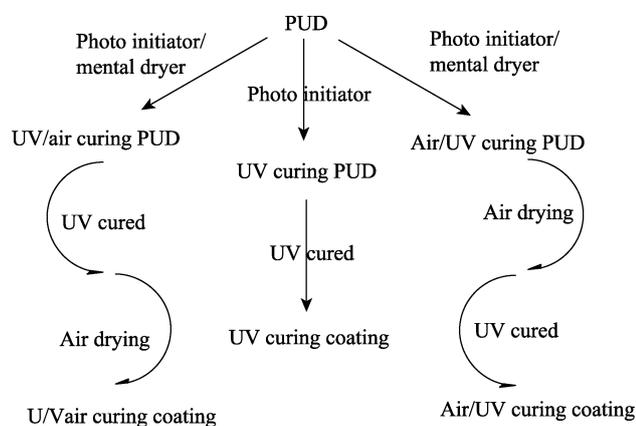


图3 不同固化方式水性聚氨酯涂膜的制备
Fig.3 Formation of PUD coatings by different curing processes

1.3 测试与表征

1.3.1 傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析

水性聚氨酯的结构采用 Tensor 型全反射傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司)进行分析,分析范围为 400~4000 cm⁻¹。采用薄膜法制备样品,将水性聚氨酯分散体均匀涂在铝片上,待分散体干燥成膜后,将铝片放置于红外光谱仪上进行测试。

1.3.2 乳液粒径及透射电子显微镜 (TEM) 测试

水性聚氨酯乳液的粒径和粒度分布采用激光粒度仪(ZetaPALS,美国布鲁克海文仪器公司)进行测试,测定范围 0.6~6000 nm,在 25 °C 下滴一小滴乳液于试管中,用蒸馏水稀释,直至乳液呈透明泛蓝光,再将样品转置于样品池中,置于粒度仪上测试。

用日本电子株式会社 JEM-2100 透射电子显微镜观察水性聚氨酯粒子的粒径大小及分散情况。首先用蒸馏水将乳液稀释至合适的浓度,然后吸取少许滴于铜网上,待铜网上液滴干燥后,用 2% (质量分数) 的磷钨酸溶液进行染色。放置一段时间后,用干燥滤纸吸取多余染色液,待染色液干燥后,在透射电镜下观察。

1.3.3 乳液稳定性测试

稀释稳定性:称取 20 g 聚氨酯乳液,用去离子水将其稀释成 3% 的乳液,并倒入试管中,室温放置 72 h 观察是否有分层、沉淀、絮凝等现象发生。

离心稳定性:通过离心加速沉降试验模拟乳液的贮存稳定性,将制得的乳液在 3000 r/min 的条件下离心 15 min,观察是否有沉淀、絮凝、分层等现象。

1.3.4 涂膜凝胶率及耐水性的测定

将固化后的聚氨酯膜剪成 2 cm×2 cm 的方块,初始质量记作 m_0 。在甲苯中浸泡 48 h,30 °C 条件下干燥 72 h,质量记作 m_1 。按公式 $m_{\text{凝胶率}}=m_1/m_0 \times 100\%$,计算涂膜的凝胶率。将涂膜剪成 2 cm×2 cm 的规则方块,称取质量,记为 w_1 。将涂膜方块浸泡水中一段时间,取出后用滤纸吸干水分,称取质量,记为 w_2 。按 $w_{\text{吸水率}}=(w_2-w_1)/w_1 \times 100\%$,计算胶膜的吸水率。

1.3.5 涂膜热重(TG)分析

采用 209F1Libra 型热重分析仪(德国 Netzsch 公司)测定涂层的 TGA,在氮气气氛下,设置温度范围为 40~600 °C,升温速率为 20 °C/min。

1.3.6 涂膜力学性能分析

利用万能力学试验机对纳米纤维膜的力学性能进行测试。将涂膜裁剪成 10 mm×35 mm 的矩形,用螺旋测微仪测量每个样品的厚度。在力学测试中,标距为 20 mm,拉伸速率为 4 mm/min,每个涂膜采用 5 个样品进行实验。

1.3.7 漆膜性能测试

根据国家标准 GB/T 6739—2006 中的规定,将木

器漆膜干燥固化后, 放置 10 天, 使漆膜完全干燥, 再进行相应的漆膜性能检测。漆膜硬度根据 GB/T 6739—2006, 采用铅笔硬度法测定; 漆膜附着力根据 GB/T 1720—1979, 采用附着力测试仪, 以划格法测定; 根据 GB/T 1768—2006, 漆膜耐磨性通过在漆膜损耗仪中进行规定次数的摩擦循环后, 以漆膜的质量损耗来表示。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱 (FTIR) 分析

蓖麻油 (CO) 与水性聚氨酯乳液 (PUD) 的红外光谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 在水性聚氨酯 (PUD) 的红外谱图中, 2270 cm^{-1} 的 —NCO 基团特征吸收峰消失, 说明反应中的剩余 —NCO 基团已完全跟 HEMA 反应。红外谱图中的 1727 cm^{-1} 为结构中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 3361 cm^{-1} 为 N—H 的伸缩振动, 而 C=O 、 N—H 的标准吸收峰为 1750 、 3365 cm^{-1} , 这是因为 C=O 和邻位上 N—H 中氢原子之间的氢键化作用导致吸收峰降低了波数。 1166 cm^{-1} 处为 —CO— 基团的吸收峰, 而 1356 cm^{-1} 处为甲基对称弯曲振动吸收峰。综合以上的几个峰可以看出, PUD 中含有一 NHCOO— 氨基甲酸酯结构。 2915 、 2840 cm^{-1} 为 —CH_3 、 —CH_2 结构中 C—H 的吸收峰, 蓖麻油和水性聚氨酯都含较多的 —CH_2 —、 —CH— 基团。 1688 cm^{-1} 处羧基 (—COOH) 的特征吸收峰基本消失, 说明 DMPA 上的羧基已基本被三乙胺中和^[7-8]。

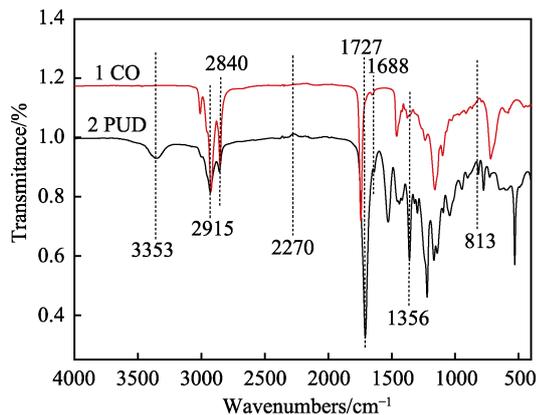


图 4 蓖麻油 (CO) 与水性聚氨酯乳液 (PUD) 的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of the castor oil (CO) and the waterborne polyurethane emulsion (PUD)

固化前后的水性聚氨酯乳液红外光谱如图 5 所示, 由图 5 可知, 在 1354 cm^{-1} 处可以看到较强的 =CH_2 和 =CH 中 —C—H 键的面内摇摆振动, 在 536 cm^{-1} 处出现了 =CH_2 和 =CH 中 C—H 键的弯曲振动, 这些都是 —C=C— 键的特征吸收峰。这说明

PUD 中成功地引入了 HEMA 以及蓖麻油中的不饱和双键。紫外光固化后, 谱图中所表现出的双键特征吸收峰 (1634 、 1354 、 810 、 536 cm^{-1}) 强度变弱或消失, 说明水性聚氨酯乳液在紫外光固化过程中双键打开, 与引发剂自由基发生交联反应, 从而固化^[9]。

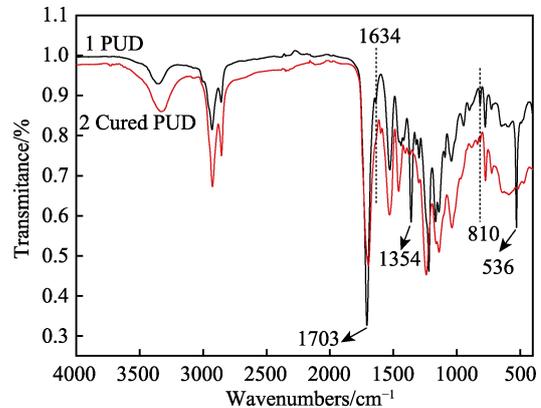


图 5 固化前后的水性聚氨酯乳液 (PUD) 的红外光谱
Fig.5 FTIR spectra of the waterborne polyurethane emulsion (PUD) before and after curing

2.2 乳液粒径分布

2.2.1 DMPA 用量对乳液粒径的影响

不同 DMPA 用量对水性聚氨酯乳液粒径分布的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出, 随着 DMPA 用量的增加 (PUD1-5), 水性聚氨酯乳液的粒径逐渐变小。这是由于 DMPA 中含有亲水羧基, 随着 DMPA 用量的增加, 亲水羧基增多, 分子亲水性增强, 乳液在水中自乳化时更容易分散, 粒径也就更小。由水性聚氨酯乳液 (PUD-5) 的透射电镜照片 (图 7) 可以看出, 粒子大小分布均匀且皆分布在 50 nm 左右, 与纳米粒度仪测试结果相符。

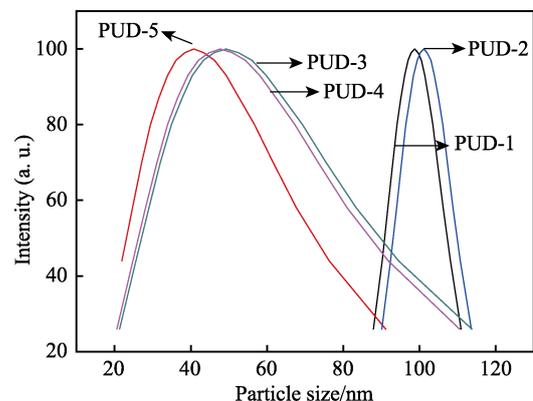


图 6 DMPA 用量对水性聚氨酯乳液的粒径分布的影响
Fig.6 Effect of DMPA dosage on particle size distribution of PUD

2.2.2 蓖麻油用量对乳液粒径的影响

不同蓖麻油用量对乳液粒径分布的影响如图 8 所示。由图可知, 随着蓖麻油用量的增加, 乳液粒径

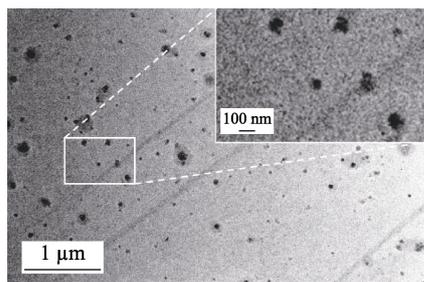


图 7 水性聚氨酯乳液 (PUD-5) 的透射电镜照片
Fig.7 Transmission electron microscope photos of PUD-5

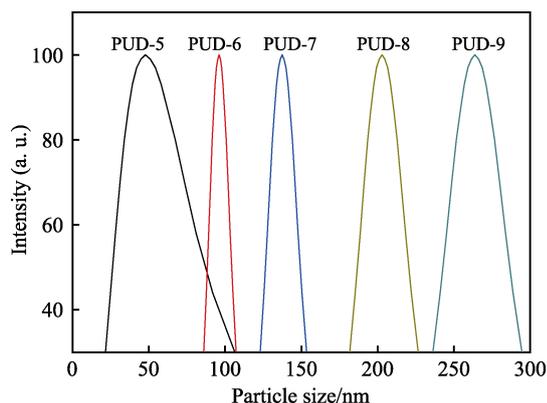


图 8 蓖麻油用量对水性聚氨酯乳液粒径分布的影响
Fig.8 Effect of castor oil dosage on particle size distribution of PUD

逐渐增大。这是因为蓖麻油在聚氨酯的合成中能够部分取代聚酯二醇或聚醚多元醇作为交联剂,蓖麻油基聚氨酯形成具有高交联度的网状结构,使得聚氨酯的亲水性变差,且蓖麻油结构中含有大量疏水脂肪长

链,蓖麻油用量的增加会让聚氨酯的疏水性变强。因此随着蓖麻油用量的增加(PUD5—PUD9),蓖麻油基水性聚氨酯在水中自乳化变得困难,乳液容易发生凝胶现象,稳定性变差,粒径变大。

2.3 乳液稳定性

表 3 为水性聚氨酯乳液贮存 30、60、90 天后的乳液稳定性。由表 3 可知,乳液在贮存 90 天后黏度变化不大。将乳液从 30% 稀释到 3%, 室温下静置 72 h, 乳液未出现分层、絮凝、沉降等现象,且稀释以后,乳液几乎透明,说明乳液的粒径较小。将乳液置于离心机中,在转速为 3000 r/min 的条件下离心 15 min, 乳液均未出现沉降或分层现象,转速提高至 5000 r/min, 15 min 后乳液仍为均一液体,可见该水性聚氨酯乳液具有良好的储存稳定性。

2.4 涂膜凝胶率与耐水性

2.4.1 不同组分对涂膜凝胶率与耐水性的影响

表 4 为不同组分对涂膜凝胶率及吸水率的影响。由表 4 可知,随着 DMPA 的增加,涂膜的吸水率逐渐增加。这主要是由于随着 DMPA 用量的增大,聚氨酯分子中的羧基离子增多,这更利于聚氨酯吸附水分子,使水分子容易渗入到涂膜的离子聚集区,涂膜的亲水性增强,吸水率增大。而随着 CO 的增加,涂膜的凝胶率增大,吸水率减小,这是因为蓖麻油的引入,使聚氨酯涂膜的交联程度增大,具有疏水性的长脂肪链含量增加,并且互相缠绕的长碳链也增加了涂膜表面的致密度,水分子难以渗入。

表 3 水性聚氨酯乳液贮存 30、60、90 天后的乳液稳定性

Tab.3 Stability of waterborne polyurethane emulsion after stored for 30, 60 and 90 days

Storage time/d	Viscosity /(mPa·s)	Appearance	Dilution stability	Centrifugal stability
30	226	Ivory-white	Translucent liquid no precipitation	No precipitation, flocculation
60	258	Ivory-white	Translucent liquid no precipitation	No precipitation, flocculation
90	272	Ivory-white	Translucent liquid no precipitation	No precipitation, flocculation

表 4 不同组分对涂膜凝胶率和吸水率的影响

Tab.4 Effects of different components on the gel content and bibulous rate of PUD film

Samples	Gel content/%	Bibulous rate/%
PUD-1	95.28	9.24
PUD-2	94.69	10.36
PUD-3	95.41	11.10
PUD-4	95.31	12.04
PUD-5	95.30	12.00
PUD-6	95.40	11.33
PUD-7	95.11	11.50
PUD-8	95.62	10.11
PUD-9	97.13	10.53

2.4.2 不同固化方式对凝胶率与耐水性的影响

表 5 为通过不同固化方式固化的涂膜的凝胶率及吸水率。由表 5 可知,通过紫外光/空气固化的涂膜凝胶率达到 95.3%, 吸水率为 12%; 而紫外光固化涂膜凝胶率为 93%, 吸水率为 14.5%。这是因为相较于紫外光固化涂膜,紫外光/空气固化涂膜在空气固化的过程中,因其聚氨酯分子链中交联点增多,导致涂膜中的分子缠结成网状结构,进而使凝胶率增大,而涂膜的交联程度增大使蓖麻油中的不饱和脂肪酸长链交联进入大分子中,具有疏水性的长脂肪链含量增加。此外,互相缠绕的长碳链也增加了涂膜表面的致密度,使水分子难以渗入,吸水率降低^[8-9]。

表 5 不同固化方式对涂膜凝胶率和吸水率的影响
Tab.5 Effects of different curing processes on the gel content and bibulous rate of PUD film

Curing processes	Gel content/%	Bibulous rate/%
UV curing only	93.00	14.50
UV curing and/air post curing	95.30	12.00
Air curing and UV post curing	90.40	15.60

2.5 涂膜热重(TG)分析

使用不同方式固化的水性聚氨酯涂膜的热重分析曲线如图 9 所示, DTG 曲线如图 10 所示。聚氨酯的分子链由软硬段组成: 硬段由扩链剂蓖麻油、异氰酸酯以及两者反应形成的氨基甲酸酯等构成, 软段由聚酯或聚醚多元醇构成, 且软段的耐热性优于硬段。PUD 中各基团的热分解温度为: 酯基 > 醚键 > 氨基甲酸酯^[10]。由图 9、10 可以看出, 水性聚氨酯涂膜的失重过程分为 3 个阶段: 第一段失重为 150 °C 以下的失重, 此阶段涂膜失重主要是因为涂膜中水分的流失, 涂膜失重率不超过 3%, 在一般的实际应用中可以满足耐热性能要求。第二阶段为 250~320 °C 的失

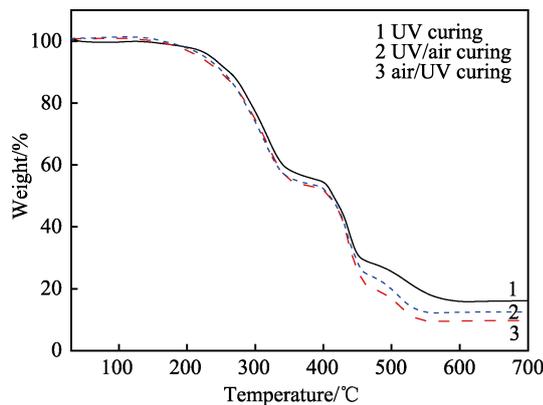


图 9 使用不同方式固化的水性聚氨酯涂膜的热重分析曲线
Fig.9 TGA curves of the PUD films prepared by different curing processes

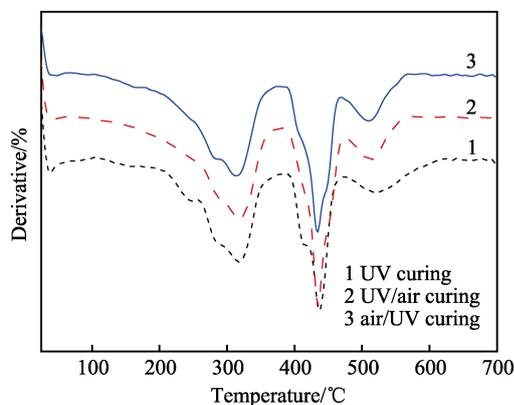


图 10 使用不同方式固化的水性聚氨酯涂膜的 DTG 分析曲线

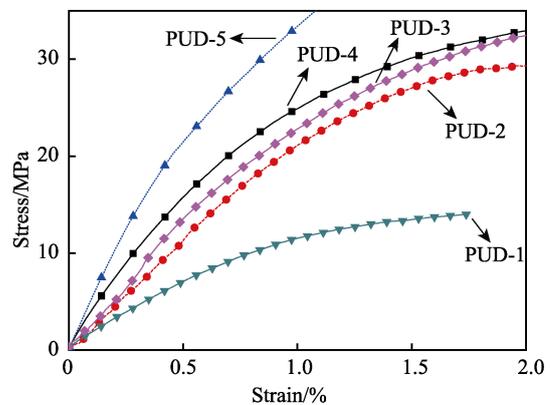
Fig.10 DTG curves of the PUD films prepared by different curing processes

重, 主要是因为氨基甲酸酯分解成—NH₂、—COOH 等小分子基团, 在一、二阶段中, 双重固化的涂膜热稳定性优于紫外光固化的涂膜。第三阶段热分解温度为 420~600 °C, 此阶段涂膜失重主要归因于水性聚氨酯的脂肪长链的解聚以及烷基(—CH₂—CH₂—)的脱氢。由图可知, 在此阶段中, 小分子进一步裂解, 紫外光固化涂膜失重率最低, 耐热性最稳定^[10-13]。

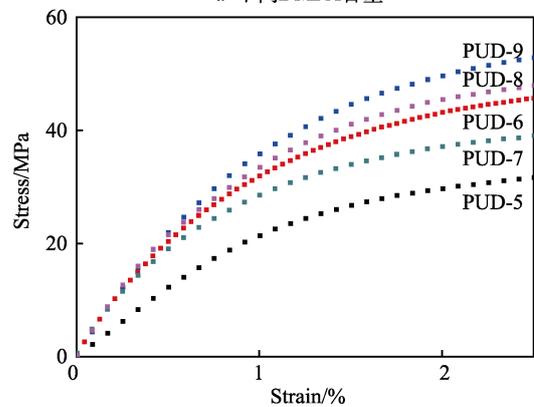
2.6 涂膜力学性能分析

2.6.1 不同组分对涂膜力学性能的影响

不同组分对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响如图 11 和表 6 所示。由图、表可知, 随着 DMPA 含量的增大, 涂膜拉伸强度逐渐增大, 断裂伸长率逐渐降低。这是因为聚氨酯结构中的硬段含量会随着 DMPA 用量的增加而增加, 分子内的氢键作用力和静电力相应增大, 氢键的物理作用能增大涂膜的拉伸强度。而随着 CO 用量的增加, 涂膜的拉伸强度增大, 断裂伸长率降低。这是由于蓖麻油的引入能让体系形成具有一定交联度的网状结构, 涂膜中交联密度增大, 分子链不易发生相对滑移, 拉伸强度增大, 但分子链中大量相互缠绕交联的网状结构极大地限制了分子链的移动, 结晶度下降, 取向困难致使涂膜柔韧性变差而脆性增大, 断裂伸长率减小。综合研究结果, 要使水



a 不同DMPA含量



b 不同CO含量

图 11 不同组分对涂膜力学性能的影响

Fig.11 Effects of different components on mechanical properties of PUD film: a) different DMPA; b) different CO

表6 不同组分对涂膜力学性能的影响
Tab.6 Effect of different components on mechanical properties of PUD film

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Modulus of elasticity/MPa
PUD-1	1.36	31.25	8.00
PUD-2	12.38	16.42	14.8
PUD-3	10.03	12.47	16.25
PUD-4	13.08	11.70	16.24
PUD-5	13.06	12.53	16.39
PUD-6	15.24	17.41	15.83
PUD-7	13.10	34.26	18.10
PUD-8	17.46	8.72	19.15
PUD-9	19.08	11.7	21.42

性聚氨酯涂膜具有较好的耐水性及力学性能,并且要兼顾乳液稳定性, DMPA 用量选用 6.5%, CO 用量选用 15.24%为宜。

2.6.2 不同固化方式对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响

不同固化方式对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响如图 12 和表 7 所示。由图、表可知, 紫外光/空气固化涂膜拉伸强度最高, 为 13.06 MPa, 断裂伸长率最低, 为 22.53%, 弹性模量最高, 为 11.39 MPa; 而

紫外光固化涂膜拉伸强度为 7.29 MPa, 断裂伸长率为 32.85%, 弹性模量为 5.64 MPa。这是因为相较于紫外光固化涂膜, 紫外光/空气固化涂膜在空气固化的过程中, 组成蓖麻油的不饱和脂肪酸长链中的活泼亚甲基发生氧化聚合反应, 涂膜中交联密度增大, 分子链不易发生相对滑移, 拉伸强度增大, 此结果与涂膜的凝胶率测定实验结果相吻合^[11]。与之对应, 分子链中大量相互缠绕交联的网状结构极大地限制了分子链的移动, 结晶度下降, 取向困难致使涂膜柔韧性变差而脆性增大, 断裂伸长率减小^[14-15]。

表7 不同固化方式下涂膜的力学性能
Tab.7 Mechanical properties of PUD film under different curing processes

Curing process	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	Modulus of elasticity/MPa
UV curing only	7.29	32.85	5.64
UV curing and/air post curing	13.06	22.53	11.39
Air curing and UV post curing	3.01	33.29	3.69

空气/紫外光固化涂膜拉伸强度为 3.01 MPa, 断裂伸长率为 33.29%, 弹性模量为 3.69 MPa, 力学性能相比紫外光/空气固化涂膜较差。这是由于紫外光/空气双重固化涂膜经紫外光照射固化后, 涂膜内部除了发生紫外光引发的自由基聚合反应, 同时由于涂膜表面吸收大量热, 温度迅速提高, 加速了氧气参与的氧化聚合反应, 使交联密度迅速提高, 最终形成了具有较高交联密度且力学性能优异的涂膜^[6]。而空气/紫外光固化涂膜首先在室温下发生氧化聚合反应, 涂膜发生了预固化, 但是由于此氧化反应在室温下进行, 较缓慢, 交联密度比较有限。虽然后期经过紫外线照射, 涂膜发生进一步固化, 但是由于预固化的影响, 交联密度比紫外光/空气固化体系低。

2.7 木器漆膜性能分析

不同固化方式的漆膜性能分析见表 8。由表 8 可知, 紫外光/空气和空气/紫外光双重固化漆膜硬度均达到了 4H, 附着力均为 0 级; 紫外光固化漆膜硬度为 3H, 附着力为 1 级。三种固化方式下的漆膜磨转 100 圈后, 质量损失稍有不同, 耐磨性基本相当。

可见, 通过紫外光/空气和空气/紫外光双重固化得到的漆膜硬度、附着力相同, 均优于紫外光单固化的漆膜性能。这是由于空气/紫外光双重固化漆膜在放置空气中陈放的 7 天里, 氧气慢慢渗透进漆膜, 在催干剂的作用下, 促使之前未参与反应的活泼亚甲基继续发生氧化聚合反应, 交联密度进一步增大, 漆膜硬度提高, 达到完全干燥阶段, 与紫外光/空气双重固化漆膜性能相当。此外, 双重固化体系与单一固化

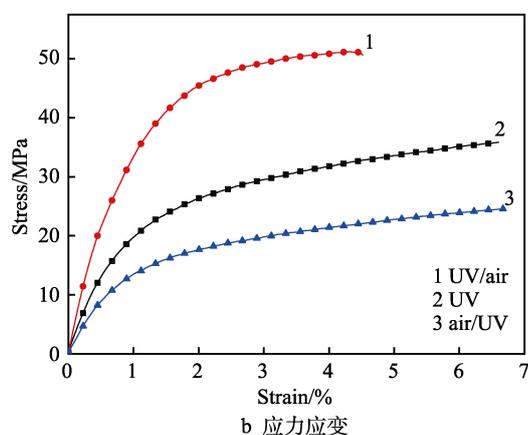
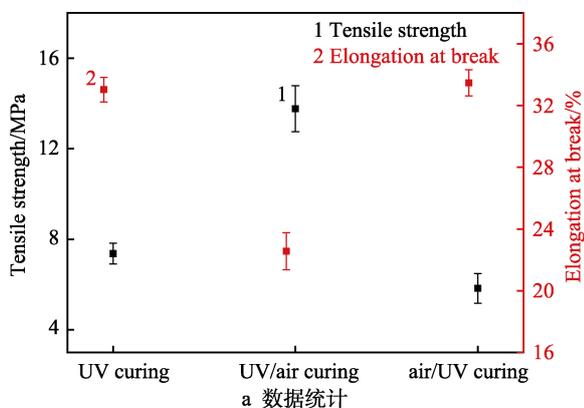


图 12 不同固化方式对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响
Fig.12 Effects of different curing processes on mechanical properties of PUD film: a) data statistics; b) stress and strain

体系相比,前者还包括氧化聚合反应,可以使渗透进入木材细胞管孔中的涂料发生交联固化,从而形成大

量“锚”,与木材的机械胶接理论相一致,所以附着力更高一些。

表 8 不同固化方式对漆膜性能的影响
Tab.8 Effects of different curing processes on the performance of PUD film

Curing processes	Hardness	Adhesion (Level)	The wear rate $/(g \cdot cm^{-2})$	Impact resistance (Level)
UV curing only	3H	1	0.012	2
UV curing and /air post curing	4H	0	0.008	3
Air curing and UV post curing	4H	0	0.032	3

3 结论

1) 采用预聚体分散法,以 HDI、IPDI 为原料, DMPA 作为亲水性单体,合成了主链和端基均含不饱和和双键的蓖麻油基水性聚氨酯乳液。乳液具有良好的储存稳定性,且 90 天内无沉淀、分层现象。通过红外光谱图可以看出合成的 PUD 中含有—NHCOO—氨基甲酸酯结构,说明蓖麻油接入聚氨酯长链中达到了预期目的。

2) DMPA 含量为 6.5%, CO 含量为 15.24% 时,乳液较稳定,且涂膜耐水性和力学性能好。

3) 涂膜失重率排列顺序为:紫外光固化体系 < 紫外光/空气双重固化 < 空气/紫外光双重固化。相比之下,紫外光固化体系耐热性最高。

4) 紫外光/空气双重固化漆膜拉伸强度为 13.06 MPa,断裂伸长率为 22.53%,弹性模量为 11.39 MPa,相比于空气/紫外光固化和单一紫外光固化漆膜,其力学性能显著提高。

5) 紫外光/空气和空气/紫外光双重固化体系漆膜硬度达到 4H,附着力为 0 级,抗冲击性为 3 级。

参考文献

- [1] 王臻. 2017 年中国涂料行业相关政策汇总[J]. 中国涂料, 2017, 32(12): 69-73.
WANG Zhen. Summary of policies related to China's coatings industry in 2017[J]. China coatings, 2017, 32(12): 69-73.
- [2] 张静, 郭永良, 郭军红. 环境友好型紫外光固化水性涂料研究进展[J]. 中国涂料, 2018, 32(7): 1-5.
ZHANG Jing, GUO Yong-liang, GUO Jun-hong. Research progress of environmentally friendly ultraviolet light curable waterborne coatings[J]. China coatings, 2018, 32(7): 1-5.
- [3] ALAM M, AKRA D. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article[J]. Arabian journal of chemistry, 2014, 7(4): 469-479.
- [4] 姚永平, 崔艳艳, 董智贤, 等. 水性光固化涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2011, 41(8): 10-15.
YAO Yong-ping, CUI Yan-yan, DONG Zhi-xian, et al. Progress of waterborne UV-curable coatings[J]. Paint & coatings industry, 2011, 41(8): 10-15.
- [5] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学[M]. 北京: 科学出版社,

2005: 359-361.

- [6] HONG Xiao-yin, FENG Han-bao. Coatings chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2005: 359-361.
BYOUNG U A, SU K L. High performance UV curable polyurethane dispersions by incorporating multifunctional extender[J]. Progress in organic coatings, 2007, 60: 18-25.
- [7] SEYYDIYO, MISRA M, MOHANTY A, et al. Green polyurethane nanocomposites from soy polyol and bacterial cellulose[J]. Journal of material science, 2013, 45(5): 2167-2175.
- [8] VIKASH M. Development of green waterborne UV-curable castor oil-based urethane acrylate coatings: Preparation and property analysis[J]. International journal of polymer analysis and characterization, 2015, 20(6): 504-513.
- [9] AQDAS N, KHALID M, MOHAMAAD Z, et al. Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review[J]. Progress in organic coatings, 2016, 91: 25-32.
- [10] AHN B U, LEE S K, LEE S K, et al. UV curable polyurethane dispersions from polyisocyanate and organosilane[J]. Progress in organic coatings, 2008, 62(3): 258-264.
- [11] ILGUN K, OKTAY A, NILHAN K. Methacrylate functionalized MWCNTs/PDMS-polyurethane methacrylate UV-curable nanocomposites[J]. Journal of inorganic and organometallic polymers and materials, 2018, 28(3): 1235-1237.
- [12] 马园园, 吴明华, 缪凯伦, 等. 蓖麻油改性水性聚氨酯及其性能[J]. 印染助剂, 2016, 33(10): 25-28.
MA Yuan-yuan, WU Ming-hua, MIU Kai-lun, et al. Preparation of castor oil modified waterborne polyurethane and its properties[J]. Textile auxiliaries, 2016, 33(10): 25-28.
- [13] MATHEW A, KURMVANSHI S, MOHANTY S, et al. Sustainable production of polyurethane from castor oil, functionalized with epoxy and hydroxyl-terminated poly(dimethyl siloxane) for biomedical applications[J]. Journal of materials science, 2018, 53(5): 3119-3130.
- [14] MALIK M, KAUR R. Mechanical and thermal properties of castor oil-based polyurethane adhesive: Effect of TiO₂ filler[J]. Advances in polymer, 2018, 37(1): 24-30.
- [15] 赵海平, 姚伯龙, 郑春森, 等. 蓖麻油酸基 UV 固化水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5): 127-129.
ZHAO Hai-ping, YAO Bo-long, ZHENG Chun-sen, et al. Synthesis and property of ricinoleic acid-based waterborne polyurethane under UV curing[J]. New chemical materials, 2017, 45(5): 127-129.