http://pmse.scu.edu.cn

干性油脂肪酸多元醇改性水性聚氨酯木器漆树脂

任玉林[1]，杨 伦[2]，季永新[1]
(1. 南京林业大学 化学工程学院，江苏 南京 210037；2. 南通晗泰化工有限公司，江苏 南通 226000)

摘要：通过引入气干型油对水性聚氨酯木器漆树脂进行改性，解决了水性聚氨酯木器漆树脂耐水性差、漆膜交联密度低、易回黏等问题，提高了树脂耐水性，并缩短了漆膜表干时间。以干性油脂肪酸多元醇、聚酯、异佛尔酮二异氰酸酯为原料，通过缩聚制得聚氨酯预聚体，再加入二羟甲基丙酸制得亲水扩链预聚体；在体系中加入中和剂，pH值调为中性，加入去离子水分散，并加入扩链剂，继续进行扩链，再经催干剂处理，制成干性油脂肪酸多元醇改性水性聚氨酯木器漆树脂。采用红外光谱、乳液粒径、耐水性测试等方法对乳液结构和性能进行分析，通过原子力显微镜、透射电镜、接触角和力学性能测试等方法对涂层各项性能进行分析。试验显示，亚麻油酸单甘油酯改性后木器漆树脂乳液粒径为65.47 nm，分散性系数为0.186，紫外光透光率为85.75%，表干时间明显缩短，薄膜水接触角为81°，吸水率为11.97%，耐水性优异。

关键词：干性油脂肪酸多元醇；交联改性；水性聚氨酯木器漆；钴类催干剂
中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)11-0064-11

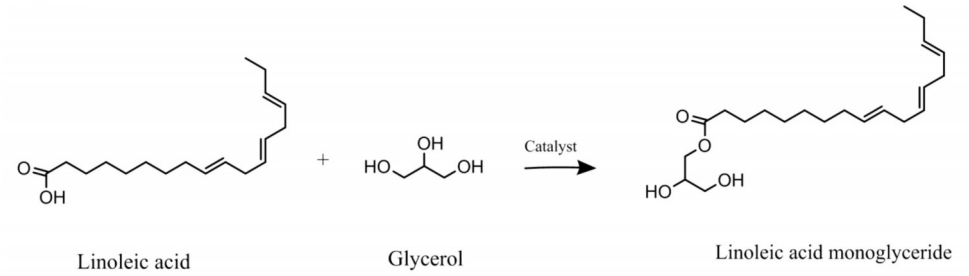
近年来，使用来自可再生生物质资源的多元醇来取代商业石油基多元醇用于开发生物基聚氨酯(PU)材料已在一些工业领域引起了兴趣，如涂料、泡沫、弹性体和黏合剂。生物基聚氨酯材料由于其优异的综合性能而具有吸引力，是与其植物油的内在结构、环境问题和可持续性特点有关。现在市场上常用的聚氨酯木器漆多是溶剂型油性涂料，稀释剂以苯、甲苯、二甲苯等有机溶剂为主。自2017年环保部印发《挥发性有机化合物污染防治“十三五”规划》以来，木器涂料的环保问题成为当务之急，高效、环保的木器涂料的研发成为木器涂料研究的热点[1]。

环境友善型水性聚氨酯(WPU)涂料迫切需要开发和替代溶剂型聚氨酯涂料，水性聚氨酯是以水代替有机溶剂作为分散介质的高分子材料，具有成膜性好、光泽度高、粘接强度大、抗腐蚀性强、环保等特点，取代溶剂型聚氨酯是其必然趋势[2]。这类涂料具有诸多优点，包括优异的工艺稳定性、多功能结构性能、可调硬度、高弹性、可剪裁力学强度、优异的耐磨性和低VOCs [3]。

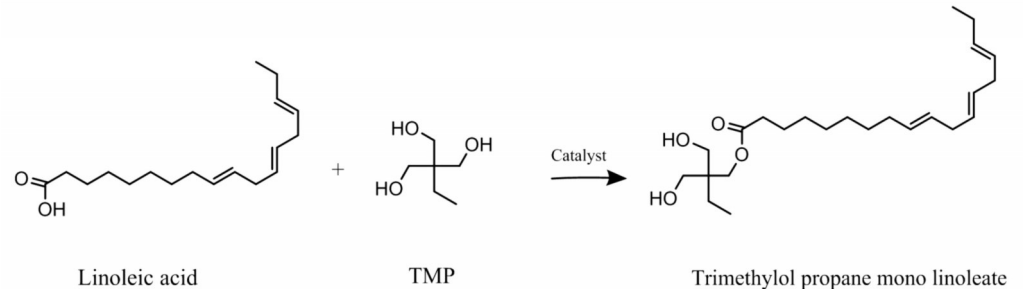
耐热性低、活化温度高是目前木材防护用水性聚氨酯透明清漆普遍存在的问题，耐热性低导致木器漆易回黏，活化温度高致使木器漆表干时间慢，较高温度环境才易成膜。由于水性聚氨酯链段上含有亲水基团存在导致其耐水性差，而且存在漆膜的交联密度低、易回黏、硬度低、漆膜表干时间长、干燥速度慢等不足，因而限制了在木器漆领域的应用，需要对其进行改性。目前国内外水性聚氨酯的研究主要集中于漆膜制备和改性方向，包括以交联改性、复合改性、有机硅改性、纳米改性及环氧树脂改性等，以及水性聚氨酯成膜技术与漆膜理化性能研究。

本文研究设计了一种干性油脂肪酸多元醇改性水性聚氨酯木器漆涂料。将干性油脂肪酸多元醇引入传统聚氨酯体系中，干性油脂肪酸多元醇为具有不饱和脂肪酸双键的长链结构，通过生物基的改性可实

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0269
收稿日期：2023-04-26
通讯联系人：季永新，主要从事胶黏剂与涂料的研究，E-mail：jiyongxin@njfu.com.cn



Scheme 1 Synthesis of linoleic acid monoglyceride



Scheme 2 Synthesis of trimethylol propane mono linoleate

现水性聚氨酯的光固化;采用的钴类催干剂能与天然抗氧物质形成可沉淀的金属络合物,具有阻氧作用,加速自由基的吸氧速率,降低金属皂催干过程的活化能,使木器漆树脂成膜速度加快、表干时间缩短,改善了目前聚氨酯木器漆涂料普遍存在的干燥速度慢、成膜时间长的问题;通过引入气干性油对水性聚氨酯木器漆树脂进行改性,解决了水性聚氨酯木器漆树脂耐水性差、漆膜交联密度低、附着力差、易回黏等问题,提高了树脂耐水性,并缩短漆膜表干时间。因此,该木器漆涂料在工业上具有良好的应用前景。

1　实验部分

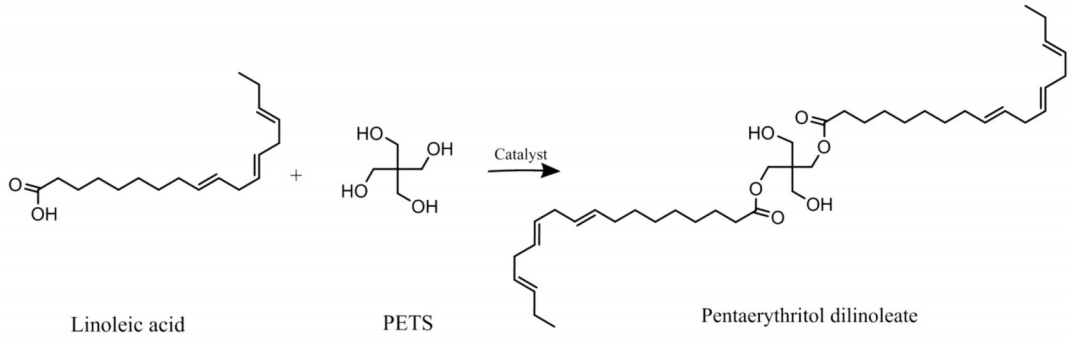
1.1　主要原料

聚新戊二醇己二酸酯(PNA, M_n=1000)、蓖麻油(CO)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、消泡剂BYK-028、钴类催干剂OS-123:工业级,南通市晗泰化工有限公司;亚麻油酸:工业级,安徽省瑞芬得油脂深加工有限公司;豆油酸单甘油酯:工业级,安徽恒远化工有限公司,N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、三乙胺(TEA)、丙三醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三羟甲基丙烷(TMP)、季戊四醇(PETS)、无水硫酸镁:分析纯,上海罗恩化学试剂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、异辛酸铋:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;二乙醇胺(DEA)、硫酸氢钠:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;二乙烯三胺(DETA)、二甲苯(OX):分析纯,南京化学试剂有限公司;增稠剂RM-8W、流平剂BYK-346:工业级,南京钟山化工有限公司;润湿剂TiGo-346:工业级,安徽嘉智信诺化工有限公司。

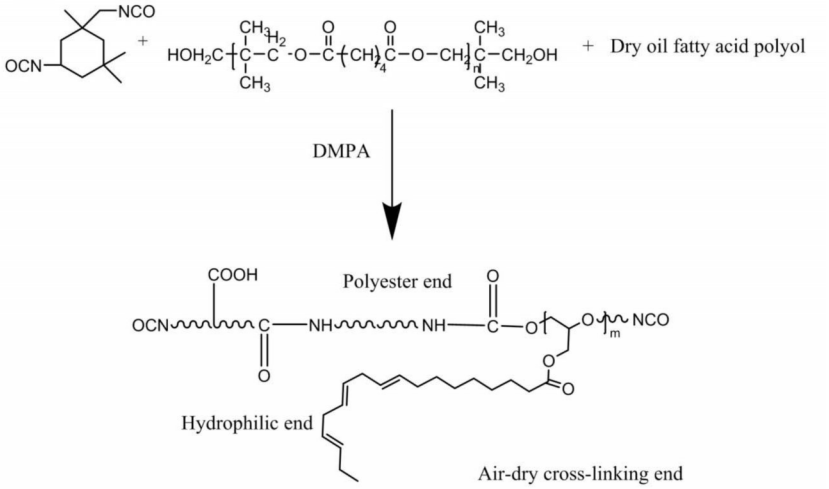
1.2　干性油脂肪酸多元醇的制备

1.2.1　亚麻油酸单甘油酯的制备:将称量好的亚麻油酸与过量甘油(摩尔为1∶2)、带水剂二甲苯(亚麻油酸与甘油总质量的5%~8%)、催化剂硫酸氢钠(反应单体总质量的0.5%)加入到装有分水器、温度计、球形冷凝管、机械搅拌、氮气入口的四口烧瓶中,反应全程通干燥氮气保护,加热搅拌使原料充分混合均匀,期间温度控制在190~200 ℃之间反应4 h,直到分水器中水量不再变化,停止反应。减压除去过量甘油,无水硫酸镁除去反应生成的水。得到浅黄色油状液体,即为亚麻油酸单甘油酯,测定酸值计算得产率为99.47%。

1.2.2　三羟甲基丙烷单甘油酯的制备:将称量好的亚麻油酸与TMP(摩尔比为1∶1.1)、带水剂二甲苯(亚麻油酸与三羟甲基丙烷总质量的10%)、催化剂对甲苯磺酸(反应单体总质量的0.5%)、阻聚剂TEMPO(反应单体总质量的0.7%)、抗氧剂次磷酸和亚磷酸三苯酯(反应单体总质量的0.5‰)加入到装有分水器、温度计、球形冷凝管、机械搅拌、氮气入口的四口烧瓶中,反应全程通干燥氮气保护,加热搅拌使原料充分混合均匀,期间温度控制在130 ℃反应3 h,直到分水器中



Scheme 3 Synthesis of pentaerythritol dilinoleate



Scheme 4 Formation of hydrophilic prepolymer

水量不再变化，停止反应。无水硫酸镁除去反应生成的水。得到浅黄色油状液体，即为三羟甲基丙烷单亚麻油酸酯，测定酸值计算得产率为98.72%。

1.2.3 季戊四醇二亚麻油酸酯的制备：将称量好的亚麻油酸与PETS（摩尔比为2∶1.05）、带水剂二甲苯（亚麻油酸与季戊四醇总质量的10%）、催化剂对甲苯磺酸（反应单体总质量的0.5%）、抗氧剂次磷酸和亚磷酸三苯酯（反应单体总质量的0.5‰）加入到装有分水器、温度计、球形冷凝管、机械搅拌、氮气入口的四口烧瓶中。反应全程通干燥氮气保护，加热搅拌使原料充分混合均匀，期间温度控制在130 ℃反应3 h，直到分水器中水量不再变化，停止反应。无水硫酸镁除去反应生成的水。得到浅黄色油状液体，即为季戊四醇二亚麻油酸酯，测定酸值计算得产率为99.19%。

1.3 WPU的制备

1.3.1 原料预处理：将PNA提前在105 ℃真空条件下脱水处理30 min；亚麻油单甘油酯用无水硫酸镁吸附、抽滤脱水（无水硫酸镁用量为5%）；DMPA于80 ℃真空干燥条件下除水30 min。

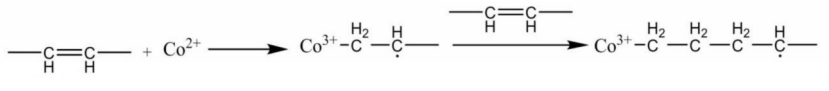
1.3.2 WPU的合成：将计量好的IPDI、PNA、DMAC、干性油脂肪酸多元醇、CO、异辛酸铋（用量为反应单体总质量的0.5%）加入装有机械搅拌器、回流冷凝管、温度计、氮气入口的四口烧瓶中，将烧瓶置于85 ℃的油浴锅中，通入干燥氮气保护，反应2 h，生成NCO端基聚氨酯预聚体。体系降温至60 ℃，将一定量溶于DMAC的DMPA通过滴液漏斗逐渐加入反应体系，升温至70 ℃反应4 h，制得水性聚氨酯预聚体。将体系降温至50 ℃，加入一定量TEA中和15 min，然后缓慢加入去离子水，在机械搅拌下高速乳化分散15 min，得到水性聚氨酯分散体。待物料完全分散开后，缓慢持续加入DETA水溶液(V(DETA)∶V(H_2O)=1∶10)，继续搅拌10 min至物料混合均匀，体系内温度不得超过40 ℃。缓慢持续加入DEA水溶液(V(DEA)∶V(H_2O)=1∶10)，待物料混合均匀后持续搅拌40 min。不同WPU组分的添加量如Tab.1所示。

1.3.3 漆膜制备：称取一定量水性聚氨酯乳液，与适

Tab. 1 Addition amount of different WPU components

Sample	Mass fraction/%					Mole ratio of NCO/OH
	PNA	Dry oil fatty acid polyols	IPDI	DMPA	CO	
WPU-0	41.61	0	36.26	4.4	17.82	1.56
WPU-1	46.03	11.26	38.33	4.4	0	1.56
WPU-2	45.98	11.28	38.34	4.4	0	1.56
WPU-3	44.69	12.15	38.76	4.4	0	1.56
WPU-4	41.20	18.88	35.50	4.4	0	1.56
WPU-5	42.80	2.60	36.48	4.4	13.75	1.56
WPU-6	43.83	5.30	37.07	4.4	9.40	1.56
WPU-7	44.92	8.17	37.72	4.4	4.80	1.56

note: WPU-0 is enterprise waterborne polyurethane wood paint resin; WPU-1 is modified with linoleic acid monoglyceride; WPU-2 is modified with soybean oleic acid monoglyceride; WPU-3 is modified with trimethylol propane mono linoleic acid; WPU-4 is modified with pentaerythritol dilinoleate. Because the comprehensive properties of linoleic acid monoglyceride modified with different dry oil fatty acid polyols are the best, WPU-5, WPU-6 and WPU-7 are modified with linoleic acid monoglyceride



Scheme 5 Cobalt-based drier catalyzes cross-linking

量的消泡剂BYK-028、增稠剂RM-8W、流平剂BYK-346、润湿剂TiGo-346、钴类催干剂OS-123及一定量的去离子水加入反应釜中,室温搅拌15 min,后取出,制得水性聚氨酯树脂清漆。水性聚氨酯木器漆配方见Tab.2。Tab.2中所述钴类催干剂催化交联反应如Scheme 5。

Tab. 2 Formulation of waterborne polyurethane wood paint

Serial number	Raw material	*w*/%
A	WPU	76.91
B	Cobalt drier OS-123	3.85
C	Deionized water	17.31
D	Defoamer BYK-028	0.48
E	Thickening agent RM-8W	0.48
F	Leveling agent BYK-346	0.48
G	Wetting agent TiGo-346	0.48

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析:水性聚氨酯的结构采用VERTEX 80V型衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,德国布鲁克公司)进行分析。溴化压片法制样,测试扫描范围为500~4000 cm^{-1},分辨率为2 cm^{-1},扫描次数为16。

1.4.2 树脂粒径测定:水性聚氨酯乳液粒径和粒度分布采用激光粒度仪(纳米粒度Zeta电位仪(Nano-ZS)型,英国Malvern公司)进行测试。在25 ℃,将样品用蒸馏水稀释至1∶100,将样品转置于样品池中,通过动态光散射技术测试共聚物分散体粒度。

1.4.3 乳液黏度测试:乳液的黏度按照国标GB/T1723-1993进行测试。在一定温度条件下,采用规格为100 mL的NK-2-黏度杯测量定量的乳液样品从规定直径的口流出来所需要的时间,测试过程重复3次取平均值。

1.4.4 凝胶含量和耐水性测试

(1) 凝胶含量测试:将固化后的WPU膜切割为长×宽1 cm×1 cm,于丙酮中浸泡48 h,初始质量记为M_0(g),将不溶物置于50 ℃烘箱中干燥,直至质量恒定,冷却至室温后,称其质量记为M_1(g)。按式(1)计算薄膜凝胶含量(G)

$$G=M_1 / M_0 \quad (1)$$

(2) 耐水性试验:将漆膜置于常温条件下干燥7 d后,控制厚度为约1 mm的膜,将涂膜裁剪成3 cm×3 cm方形样品,称取干膜质量(记为m_1),将其浸没在去离

子水中，室温浸泡48 h后取出，迅速用滤纸吸干表面水分，称其质量（记为m_2）。按式(2)计算吸水率(W)

$$W=(m_2-m_1)/m_1 \quad (2)$$

1.4.5 接触角测试：采用OCA 20型（德国Dataphysics公司）接触角测量仪通过座滴法对薄膜亲疏水性能进行测量。

1.4.6 涂膜透光率测定：在样品厚度0.5 mm、光谱扫描范围200~800 nm的条件下用紫外可见分光光度计（美国PE公司）测定WPU薄膜的透光率。

1.4.7 涂膜表面形态表征：采用湿膜制备器，将不同干性油脂肪酸多元醇改性的水性聚氨酯的乳液均匀涂覆在石英片上，膜厚度为100 nm。在室温放置2 d后，在轻敲模式下用Dimesion Ed型号原子力显微镜（AFM，德国布鲁克公司）观察薄膜表面的微观结构。

1.4.8 透射电镜分析：用去离子水将乳液浓度稀释为质量分数0.1%，使用超声振荡5~10 min得到样品，取稀释后的样品液滴到碳薄膜改性的铜网上，自然环境干燥后采用JEM-1400型（日本电子）透射电子显微镜（TEM）在120 kV加速电压下观察WPUA乳液的粒径分布形貌。

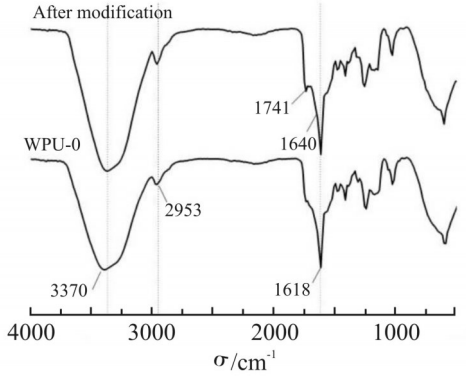


Fig. 1 Infrared spectra of WPU before and after modification

1.4.9 涂膜力学性能测试：在25 ℃、相对湿度40%的环境下采用万能试验机（MTS E44.304）进行力学拉伸测试。按照国标GB/T 13022-91，将固化后的薄膜切割成指定尺寸的小矩形。沿纵轴施加拉伸载荷，直到矩形试件断裂。拉伸速率10 mm/min，每组进行5次测量，计算平均值，获得最终的拉伸强度和断裂伸长率。

1.4.10 漆膜性能测试

(1) 漆膜表面干燥时间测试：按照《G/BT 1728—1979（1989）漆膜、腻子膜干燥时间测定法》要求，用涂膜器在打磨过的马口铁板上（70 mm×50 mm×0.5 mm），涂布厚度为0.1 mm，用指触法测定表干时间。

(2) 抗回黏性检测：按照《GB/T 23982—2009 木器漆涂料抗粘连性检测方法》测定。

(3) 漆膜硬度测试：按照《GB/T 6739—2006 涂膜铅笔硬度测定法》测定。

(4) 耐水性测试：按照《GB/T 1733—1993 漆膜耐水性测定法》测定。

(5) 漆膜附着力测试：通过横切试验，漆膜附着力根据《GB/T4893.4-2013 家具表面漆膜理化性能试验：附着力交叉切割测定法》，以划格法测试木材漆膜的附着力等级，附着力由0至5级依次递减，每个样品测试3次取平均值。

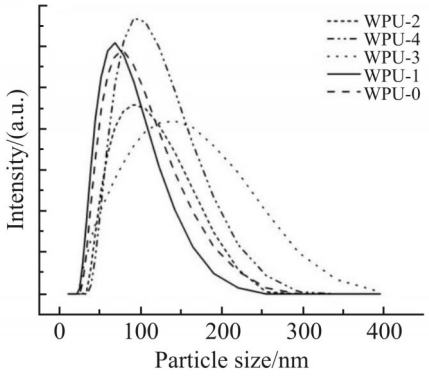


Fig. 2 Effect of different dry oil fatty acid polyols on particle size distribution of WPU

2 结果与讨论

2.1 结构表征

改性前后WPU的红外光谱如Fig.1所述，在红外光谱中改性前后3480~3550 cm^{-1}的宽峰的消失表明没有剩余—OH的存在，2270 cm^{-1}处均未发现—NCO基团产生的吸收峰，表明—OH与—NCO在反应中已被完全消耗；3370 cm^{-1}处的峰对应为N—H的伸缩振动，表明反应体系中有氨酯键生成；2953 cm^{-1}处为C—H的吸收峰；1688cm^{-1}处—COOH产生的特征峰基本消失，说明体系中DMPA已基本被三乙胺中和[4]；1618 cm^{-1}处出现酰胺碳基的特征吸收峰；改性后红外光谱中1741 cm^{-1}处为干性油脂肪酸多元醇中C=O伸缩振动吸收峰；1640 cm^{-1}处为干性油不饱和脂肪酸多元醇中不饱和双键特征峰[5]。

2.2 乳液粒径分布及透射电镜分析

对不同组分的WPU乳液粒径及分布进行了测试，不同干性油脂肪酸多元醇对水性聚氨酯乳液粒径分布的影响如Fig.2所示。Tab.3为不同干性油脂肪酸多元醇改性的水性聚氨酯乳液的物理性质。由Tab.3可以看出，WPU乳液粒径平均值在65.47～105.1 nm，所合成的产物均有较小粒径。乳液粒径分散指数（PDI）变化范围为0.129～0.297，分散指数较低，说明合成过程中体系稳定，分子量分布均匀[6]。WPU乳液颜色为

Tab. 3 Physical properties of WPU emulsion

Sample	WPU-0	WPU-1	WPU-2	WPU-3	WPU-4
Average particle size / nm	73.5	65.47	105.1	102.1	92.59
PDI	0.193	0.186	0.297	0.278	0.179
Appearance	Milky white	Milky white	Light yellow	Light yellow	Light yellow
Viscous property / S	32	30	24	150	150
Blue light phenomenon	++	++	+	+	+
Solid content / %	39.8	38.2	37.9	38.1	38.3

note: "+" indicates small blue light phenomenon; "++" indicates bright blue light phenomenon[3]

Tab. 4 Effects of different components on gel content, bibulous rate light transmittance of WPU films

Samples	Gel content/%	Bibulous rate /%	Light transmittance/%
WPU-0	94.34	195.5	80.54
WPU-1	95.17	11.97	85.75
WPU-2	83.33	15.64	72.99
WPU-3	85.83	94.97	75.38
WPU-4	88.64	110.82	80.48

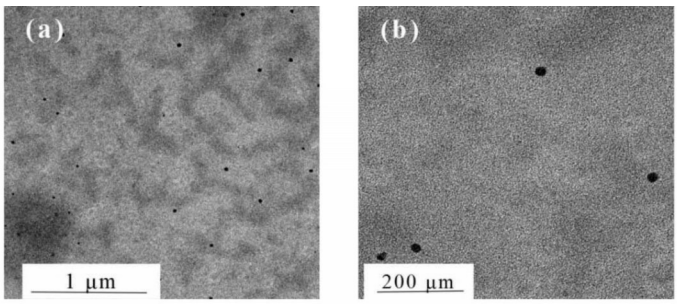


Fig. 3 Transmission electron microscope photos of WPU-1
(a): 1 μm;(b): 200 μm

乳白色和淡黄色,均有不同程度的蓝光现象。

由水性聚氨酯乳液WPU-1的透射电镜照片(Fig.3)可看出,WPU乳液成较规则球形,这是因为在WPU分子链中,疏水基团向内收缩,而亲水基团向外分布在疏水基团表面,形成球形结构[7]。粒子分散均匀且均匀分散在65 nm左右,测试结果与纳米粒度仪相符。

2.3 薄膜耐水性分析

Tab.4为不同干性油脂肪酸多元醇对WPU膜凝胶含量和吸水率的影响。由Tab.4可知,经干性油脂肪酸多元醇改性后的WPU膜吸水率均小于企业型WPU膜,通过亚麻油酸单甘油酯改性后的水性聚氨酯树脂涂膜凝胶率达到95.17%,吸水率最低为11.97%,说明其耐水性最佳。因为改性后体系中含有不饱和脂肪酸双键的长链结构,WPU膜的表面致密度随之提高,水分子难以进入,疏水性得到改善。

Fig.4为采用坐滴法测定WPU图层表面的静态水接触角图。由Fig.4可知,经干性油脂肪酸多元醇改性后的WPU的水接触角均大于企业WPU的水接触角[8]。改性后WPU膜的表面致密度增加,从而提高涂层的疏水性能。亚麻油酸单甘油酯改性后WPU的水接触角最大为81°,因为WPU-1的平均粒径较小,涂膜粒径分布均匀,降低涂膜表面粗糙度,从而提高亲水表面的水接触角[9]。

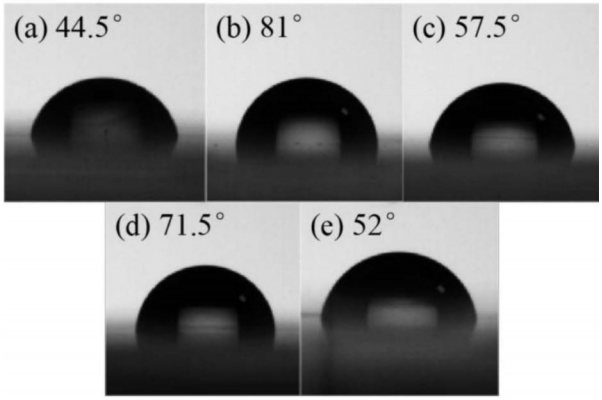


Fig. 4 Water contact angle of different dry oil fatty acid polyol WPU films

(a): WPU-0; (b): WPU-1; (c): WPU-2; (d): WPU-3; (e): WPU-4

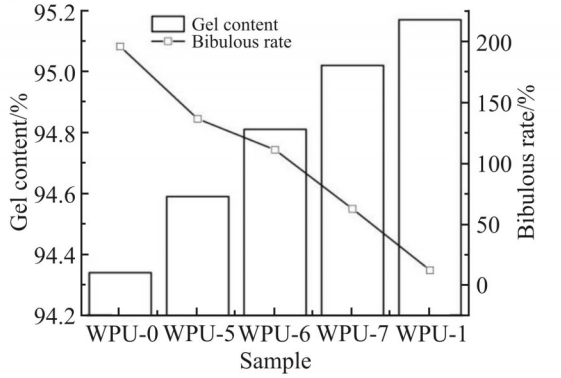


Fig. 5 Effect of amount of dry oil fatty acid polyol on gel content and bibulous rate of WPU films

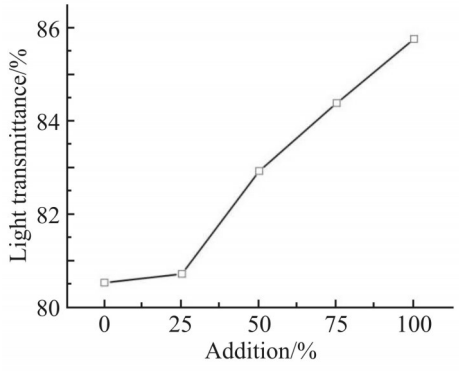


Fig. 6 Effect of amount of dry oil fatty acid polyol on ultraviolet transmittance of WPU film

Fig.5为干性油脂肪酸多元醇用量对WPU膜凝胶含量和吸水率的影响。由Fig.5可知，随着干性油脂肪酸多元醇的含量增加，涂膜凝胶率增大，吸水率减小，聚氨酯的亲水性随干性油脂肪酸多元醇基聚氨酯形成具有高交联度的网状结构而变差[10]，且干性油脂肪酸多元醇结构中含有大量疏水脂肪酸长链，聚氨酯涂膜的交联密度随着干性油脂肪酸多元醇的含量增加而增大，具有疏水性的长脂肪链含量增加，WPU膜的表面致密度也随互相缠绕的长碳链增加而增加，使水分子难以渗入，疏水性提高，吸水率降低。

2.4 薄膜透光率分析

如Fig.6所示为干性油脂肪酸多元醇用量对涂膜（WPU-0, 1, 5, 6, 7）紫外光透光率的影响，随着干性油脂肪酸多元醇添加量的增加，膜的透光率也随之增加。从Tab.4可知，仅亚麻油酸单甘油酯改性后WPU膜透光率为85.75%高于企业水性聚氨酯树脂，因为同一波长下，由于极性酯键的折射率较高，乳液透光率会降低[11]；同时，当乳液通过同一入射光时，粒径越大，光散射强度越低，导致乳液的透光率下降。

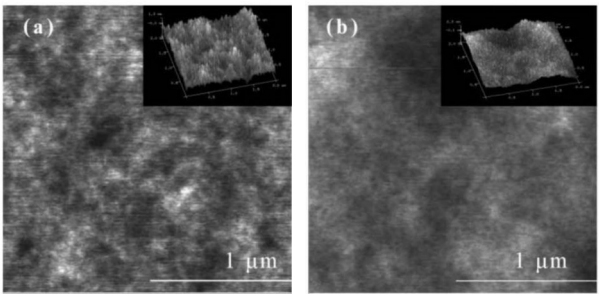


Fig. 7 AFM diagrams of (a)WPU-0 and (b)WPU-1

2.5 涂层AFM表征

Fig.7为改性前后水性聚氨酯树脂涂层的原子力显微镜相图及相应的三维立体图，根据原子力显微镜敲击模式的测试原理：薄膜的三维立体图中，聚氨酯胶膜表面呈现凹凸不平，其中明亮突起的区域为硬段分布区，灰暗低凹区域为软段分布区，硬相分散在软相中，软相与硬相处于微相分离状态[12]。经干性油脂肪酸多元醇改性后的WPU薄膜，膜均匀且光滑，凹凸区域减少，更多的硬段分散于软段，硬段与软段的相容性增加，微相分离程度降低[13]。因为软段与硬段之间生成了更多的氢键，使得软段与硬段间的相互作用增强，同时也降低了软段的有序化程度，使软段的结晶性减弱。

2.6 干性油脂肪酸多元醇改性聚氨酯木器漆树脂力学性能

不同干性油脂肪酸多元醇改性的水性聚氨酯WPU薄膜应力应变曲线见Fig.8，WPU薄膜的拉伸性能见Tab.5。由Fig.8可知，WPU薄膜有明显的屈服点和塑性变形区。经干性油脂肪酸多元醇改性后的WPU薄膜拉伸强度与断裂伸长率均优于企业WPU薄膜，断裂伸长率由高到低顺序为WPU-1＞WPU-4＞WPU-2＞WPU-3＞WPU-0，拉伸强度由高到低顺序为WPU-3＞WPU-1＞WPU-4＞WPU-2＞WPU-0。这是因为改性后聚氨酯具有微交联和半互穿网络结构，通

Tab. 5 Mechanical properties of WPU films modified with different dry oil fatty acid polyols

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus /MPa
WPU-0	10.2±0.1	132.7±5.2	1.02
WPU-1	30.9±0.3	284.7±7.2	2.73
WPU-2	22.5±0.3	261.2±5.3	2.04
WPU-3	47.6±0.4	240.7±4.1	0.87
WPU-4	25.4±0.3	266.8±11.3	0.91

Tab. 6 Mechanical properties of coating WPU film with different dry oil fatty acid polyol contents

Sample	Addition/%	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Elastic Modulus /MPa
WPU-0	0	10.2±0.2	132.7±6.2	1.02
WPU-5	25	12.6±0.1	226.6±7.1	4.08
WPU-6	50	13.3±0.2	126.4±5.6	2.04
WPU-7	75	22.2±0.2	201.5±4.3	0.23
WPU-1	100	30.9±0.4	284.7±8.8	2.73

过交联密度的增加可以有效增大产品的内聚能密度[14,15],分子交联密度较高,拉伸强度增大但其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,致使涂膜柔韧性下降脆性增加,硬段微区的内聚力升高,断裂伸长率下降。综合研究结果,兼顾乳液稳定性的同时还使WPU薄膜具有较好的力学性能与耐水性,选用亚麻油酸单甘油酯改性水性聚氨酯木器漆树脂为宜。

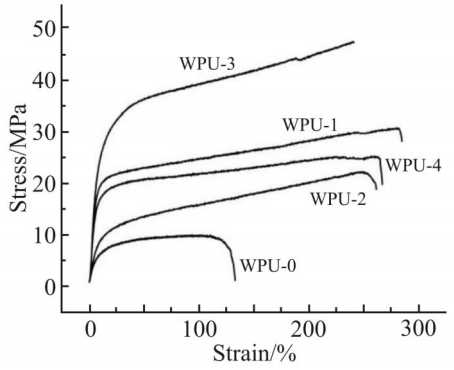


Fig. 8 Effects of different dry oil fatty acid polyols on mechanical properties of WPU film

干性油脂肪酸多元醇不同量改性的水性聚氨酯WPU薄膜应力应变曲线见Fig.9,WPU薄膜的拉伸性能见Tab.6。由Fig.9可知,WPU薄膜有明显的屈服点和塑性变形区。随着干性油脂肪酸多元醇的增加,WPU薄膜的拉伸强度从10.15 MPa增加到30.85 MPa,拉伸强度明显上升,这是因为由于干性油脂肪酸多元醇的引入能使体系具有一定交联度的网状结构,涂膜中交联密度增加,相对分子质量不易发生滑移,拉伸强度随之提高。

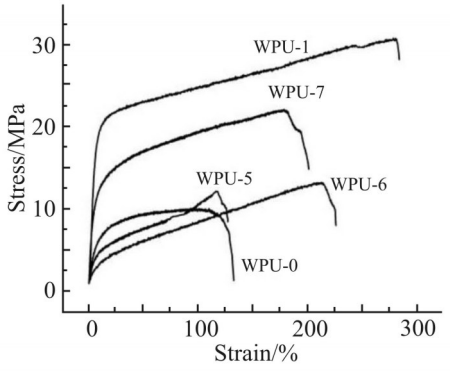


Fig. 9 Effect of amount of dry oil fatty acid polyol on mechanical properties of WPU films

2.7 木器漆膜性能分析

干性油脂肪酸多元醇不同量改性的水性聚氨酯漆膜表干时间如Fig.10所示,由Fig.10可知,实验制得

改性后木器漆表干时间均短于企业木器漆表干时间，不同浓度干性油脂肪酸改性漆膜的表干时间均随温度升高而缩短，且随着干性油脂肪酸多元醇的增加，在20 ℃时从160 min缩短至66 min，40 ℃时从43 min缩短至17 min，表干时间明显缩短。因为实验制得干性脂肪酸多元醇含气干型基团，通过气干性催化提高成膜速度与表干时间，使用钴类催干剂可与天然抗氧物质生成可沉淀的金属配合物，具有阻氧作用，可加速自由基的吸氧速率，降低金属皂催干过程的活化能，使木器漆树脂成膜速度变快表干时间变短，活化温度降低。

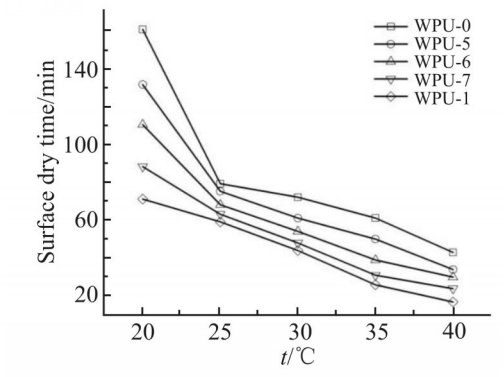


Fig. 10 Effect of addition of dry oil fatty acid polyol on surface drying time of paint films

不同干性油脂肪酸多元醇改性的水性聚氨酯漆膜表干时间如Fig.11所示，由Fig.11可知，合成的4种干性油脂肪酸多元醇改性后漆膜表干时间都小于企业水性聚氨酯木器漆树脂漆膜，季戊四醇二亚麻油酸酯改性的漆膜表干时间在不同温度下均为最短，亚麻油酸单甘油酯与三羟甲基丙烷单亚麻油酸酯改性的漆膜表干时间在不同温度下均较短，是因为随着不饱和脂肪酸双键数增多，漆膜中所用钴类催干剂可与其中双键生成可沉淀的金属配合物，具有阻氧作用，可加速自由基的吸氧速率，降低金属皂催干过程的活化能，使木器漆树脂成膜速度变快，表干时间缩短，活化温度降低。

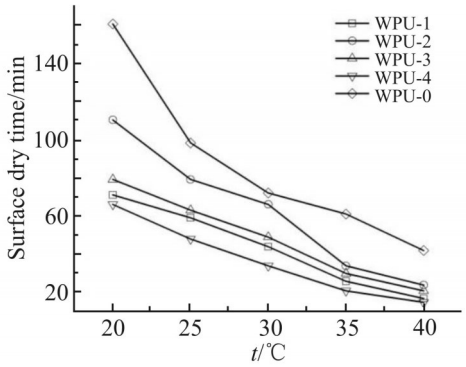


Fig. 11 Effect of different dry oil fatty acid polyols on surface drying time of paint films

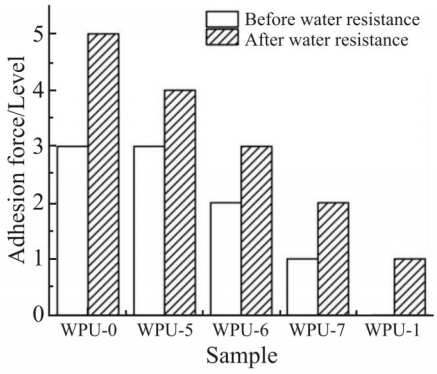


Fig. 12 Effect of content of dry oil fatty acid polyol on adhesion of WPU films

不同干性油脂肪酸含量改性的水性聚氨酯木器漆膜耐水前与耐水后的附着力测试如Fig.12所示，无

Tab. 7 Comparison of film properties between laboratory made wood coatings and enterprise wood coating

Sample	Hardness	Adhesion			Resistant to water at room temperature for 24 h
		Resistance to sticky	After water resistance	Before water resistance	
WPU-0	1H	Level 1	Level 3	Level 5	Whitening without bubbling after 15 h
WPU-1	1H	Level 3	Level 0	Level 1	No whitening, no blistering, no delamination
WPU-2	1H	Level 3	Level 0	Level 2	No whitening, no blistering, no delamination
WPU-3	1H	Level 3	Level 0	Level 3	No whitening, no blistering, no delamination
WPU-4	1H	Level 3	Level 0	Level 3	No whitening, no blistering, no delamination

论是耐水前还是耐水后附着力均随干性油脂肪酸多元醇含量的增加而得到一定程度上的改善且均优于企业水性聚氨酯木器漆膜,这是因为体系中引入不饱和脂肪酸双键的长链结构,WPU膜的表面致密度随之提高,水分子难以进入,耐水性得到提升。

不同干性油脂肪酸多元醇改性水性聚氨酯木器漆膜性能分析见Tab.7。由表可知改性后木器漆膜硬度均与企业水性聚氨酯木器漆膜硬度相等,硬度未得到明显改善;改性后所得木器漆膜抗回黏性与附着力均优于企业水性聚氨酯木器漆膜,说明回黏性与附着力已得到明显改善,这是因为水性聚氨酯涂料中存在羟基,可与木材表面的大量羟基形成氢键连接[16,17];改性后漆膜常温24 h浸水均未发白未鼓泡未脱层,而企业水性聚氨酯木漆膜常温15 h浸水后漆面发白但不鼓泡,说明改性后木器膜耐水性已得到明显提高,这是由于改性后引入的具有疏水性的长脂肪链导致漆膜表面致密度随之增加,水分子难以进入,疏水性提高。

3　结论

本文通过引入气干型油对水性聚氨酯木器漆树脂进行改性,提高了树脂耐水性,并缩短了漆膜表干时间,得到了综合性能良好的水性聚氨酯木器漆树脂。增加不饱和脂肪酸多元醇用量,涂膜干燥时间缩短、附着力增强、力学性能提高。

三羟甲基丙烷单亚麻油酸酯改性后树脂漆膜力学性能最优;亚麻油酸单甘油酯改性后木器漆树脂乳液黏度为30 S,粒径为65.47 nm,分散性系数为0.186,树脂紫外光透光率为85.75%,透光率良好;粒径分布均匀,表面粗糙度降低,薄膜水接触角为81°,吸水率为11.97%,耐水前后附着力均最佳,耐水性优异;季戊四醇二亚麻油酸酯改性后木器漆表干时间在不同温度下均最短,不同不饱和脂肪酸多元醇,不饱和脂肪酸双键含量越多,气干性交联越快,表干时间越短。为满足日益增长的市场需求与环保需求,还需要进一步开发其他新型水性聚氨酯木器漆树脂。

参考文献:

[1] 宁超峰, 潘施宏, 陆亨荣, 等. 水性聚氨酯木器漆性能及应用研究 [J]. 化学建材, 2003, 19(1): 14-16.
Ning C F, Pan S H, Lu H R, *et al*. Study on properties and application of waterborne polyurethane wood paint [J]. Chemical Building Materials, 2003, 19(1): 14-16.

[2] 王亚飞, 王明晶, 陈开强, 等. 水性聚氨酯木器漆的研究进展 [J]. 广东化工, 2015, 42(21): 81-82.
Wang Y F, Wang M J, Chen K Q, *et al*. Research progress of waterborne polyurethane wood paint [J]. Guangdong Chemical Industry, 2015,42(21): 81-82.

[3] Wang C S, Zhang J, Wang H, *et al*. Simultaneously improving the fracture toughness and flame retardancy of soybean oil- based waterborne polyurethane coatings by phosphorus- nitrogen chain extender [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 163:113328.

[4] 胡隆, 苏佳琦, 林兴, 等. 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 [J]. 表面技术, 2019, 48(3): 219-227.
Hu L, Su J Q, Lin X, *et al*. Preparation and properties of castor oil-based UV/ air-curable waterborne polyurethane wood paint[J]. Surface Technology, 2019,48(3): 219-227.

[5] 李林涛, 李小瑞, 姜变, 等. 水性氟化丙烯酸酯-环氧酯复合涂层的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(11): 29-37.
Li L T, Li X R, Jiang L, *et al*. Preparation and properties of waterborne fluorinated acrylate- epoxy ester composite coating [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(11): 29-37.

[6] Li X, Wang D, Zhao L, *et al*. UV LED curable epoxy soybean-oil-based waterborne PUA resin for wood coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151:105942.

[7] 辛华, 王静会, 杨江鹏, 等. 环氧树脂对蓖麻油基WPUA乳液性能的影响 [J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(6): 1516-1522.
Xin H, Wang J H, Yang J P, *et al*. Effect of epoxy resin on properties of castor oil- based WPUA emulsion [J]. Journal of Chemical Engineering in Colleges and Universities, 2019,33(6): 1516-1522.

[8] 刘莉, 单浩然, 贾晓珂, 等. 紫外光固化桐油基水性聚氨酯木器涂料的制备 [J]. 林业工程学报, 2022, 7(4): 115-121.
Liu L, Shan H R, Jia X K, *et al*. Preparation of UV-curable tung oil based waterborne polyurethane wood coatings [J]. Journal of Forestry Engineering, 2022,7(4): 115-121.

[9] Cheng D, Wen Y, An X, *et al*. TEMPO- oxidized cellulose nanofibers (TOCNs) as a green reinforcement for waterborne polyurethane coating (WPU) on wood [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 326-334.

[10] Keskin H, Tekin A. Abrasion resistances of cellulosic, synthetic, polyurethane, waterborne and acidhardening varnishes used woods [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25: 638-643.

[11] Wolkenhauer A, Avramidis G, Hauswald E, *et al*. Plasma treatment of wood-plastic composites to enhance their adhesion

properties [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 22: 2025-2037.

[12] Wang L, Zhu Y, Qu J. Preparation and assistant-film-forming performance of aqueous polyurethane dispersions [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 105: 9-17.

[13] Lee Y J, La Y, Jeon O S, *et al*. Effects of boron nitride nanotube content on waterborne polyurethane-acrylate composite coating materials [J]. RSC Advances, 2021, 11: 12748-12756.

[14] Sun Z, Fan H, Chen Y, *et al*. Synthesis of self-matting waterborne polyurethane coatings with excellent transmittance [J]. Polymer International, 2018, 67: 78-84.

[15] 胡国文. 蓖麻油和环氧树脂改性水性聚氨酯-丙烯酸酯的合成与表征 [J]. 精细化工, 2011, 28(8): 812-817.
Hu G W. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane-acrylate modified by castor oil and epoxy resin [J]. Fine Chemicals, 2011, 28(8): 812-817.

[16] 李凡, 贺余兵, 叶林. 聚酯型热塑性聚氨酯弹性体的制备及阻尼性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007,23(2): 198-202.
Li F, He Y B, Ye L. Preparation and damping property of polyester thermoplastic polyurethane elastomer [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(2): 198-202.

[17] Man L, Feng Y, Hu Y, *et al*. A renewable and multifunctional eco-friendly coating from novel tung oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 241:118341.

Dry Oil Fatty Acid Polyol Modified Waterborne Polyurethane Wood Paint Resin

Yulin Ren[1], Lun Yang[2], Yongxin Ji[1]

(*1.College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;*
2. Nantong Hantai Chemical Co., Ltd., Nantong 226000, China)

ABSTRACT: Through the introduction of air-dried oil to modify waterborne polyurethane wood paint resin, the problems such as poor water resistance, low cross-linking density and easy adhesion of paint film were solved, water resistance of resin can be improved, and surface drying time of paint film can be shortened. Using dry oil fatty acid polyol, polyester and isophorone diisocyanate as raw material, the polyurethane prepolymer was prepared by polycondensation, and then dimethylol propionic acid was added to prepare the hydrophilic chain extension prepolymer; the neutralizer was added to the system, pH value was adjusted to neutral, the deionized water dispersion was added, the chain extender was added, the chain extension continued, and then the dry oil fatty acid polyol modified waterborne polyurethane wood paint resin was prepared. The structure and properties of the emulsion were analyzed by infrared spectrum, emulsion particle size and water resistance test, and the properties of the coating were analyzed by atomic force microscope, transmission electron microscope, contact angle and mechanical properties test. The experimental results show that the particle size of linoleic acid monoglyceride modified wood paint resin emulsion is 65.47 nm, the dispersibility coefficient is 0.186, the UV light transmittance is 85.75%, the surface drying time is obviously shortened, the film water contact angle is 81°, the water absorption is 11.97%, and the water resistance is excellent.

Keywords: dry oil fatty acid polyol; cross-linking modification; waterborne polyurethane wood paint; cobalt drier