http://pmse.scu.edu.cn

自引发水性聚氨酯的制备及其在阴极电泳涂料中的应用

杨卓韬[1], 吴淑芳[1,2], 张 婷[3], 刘晓暄[1]

(1. 广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006; 2. 广东深展实业有限公司,广东 揭阳 522061;
3. 韶关学院 化学与土木工程学院,广东 韶关 512005)

摘要:文中开发了一种新型的光固化自引发水性聚氨酯(WPUA),以应对传统聚氨酯涂料中存在的有机溶剂挥发和环境污染等问题。采用自引发交联剂的策略,通过将自引发基团引入水性聚氨酯体系中,结合光固化技术,实现了WPUA 材料的快速固化和交联。利用红外分析和核磁共振氢谱技术证实了自引发 WPUA 的成功合成。探究了 n_{-NCO}/n_{-OH} 值(R 值)和亲水基团含量对乳液和电泳漆膜性能的影响。结果表明,在 $R=1.4$,$n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}=1.3$ 时,树脂材料具有优异的光固化活性和可耐 270 ℃未分解性,且该电泳漆膜在金属基材上附着力达 0 级,耐丙酮擦拭 18 次无脱落。

关键词:自引发;水性聚氨酯;阴极电泳;光固化
中图分类号:TQ323.8 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0117-13

在聚合物科学与工程领域,光固化技术因其高效性、环保性和可控性而受到广泛关注。电泳涂装作为一种先进的表面处理工艺[1],通过电场作用将涂料均匀沉积于金属表面,形成致密且连续的保护膜。该膜层具备卓越的防腐性能,可有效隔绝金属表面与外界环境接触,显著延长金属制品的使用寿命,降低维护成本,并提升外观质量。电泳涂装分为阴极电泳和阳极电泳 2 种类型,其中阴极电泳相较于阳极电泳表现出更优异的均匀性和耐腐蚀性,同时挥发性有机化合物(VOCs)排放量较低,更符合环保要求[2,3]。结合光固化技术与电泳涂装,可在金属表面制备快速固化且性能优越的涂层。Chen 等[4]制备了一种氟化水性丙烯酸酯(FWPA),利用阴极电泳和 UV 固化工艺,制备出覆盖在马口铁上,具有耐盐雾、强酸、磨蹭的涂层。

水性聚氨酯是一种重要的聚合物材料,以水为稀释剂,相比传统溶剂型产品具有更低的 VOCs 排放,低气味,良好耐水性和耐化学腐蚀性及优异涂覆性能,在胶黏剂和印刷油墨等领域有广阔的应用前景[5-7]。然而,传统光固化水性聚氨酯存在固化速度慢、效果差和深度不足的问题,且需外加光引发剂,导致引发剂迁移,限制了其应用推广[8]。自引发光固化体系由于具备自引发活性,可减少或避免使用光引发剂,能有效解决上述问题。常见的自引发固化体系分为 2 类:一类是将光引发剂接枝到低聚物分子链段上,赋予其光敏基团[9-11];另一类是分子内含有光敏结构,如巯基-烯、N-马来亚酰胺和丙烯酸乙烯酯体系[12]。关于自引发水性聚氨酯丙烯酸酯的研究较少[13,14]。专利[13]通过异氰酸酯基团与光引发剂 2959 的伯羟基反应,制备了可光敏自引发的聚氨酯丙烯酸酯齐聚物。尽管这种方法降低了光引发剂的迁移性,但制备的齐聚物中包含 2 种无效成分,仅含 1 个可光聚合丙烯酸酯双键的有效成分,导致固化速度较慢且膜硬度较低,无法满足实际应用要求。

针对现有研究存在的上述问题,本文以水性聚氨酯树脂为主体,向其主链接枝自引发基团,制备了

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0159
收稿日期: 2024-08-21
基金项目: 揭阳市(扬帆计划)引进创新创业团队和领军人才项目(CXTD2021001)
通讯联系人: 刘晓暄, 主要从事高分子光化学, 紫外光固化技术的研究与开发, E-mail: p-xxliu@gdut.edu.cn

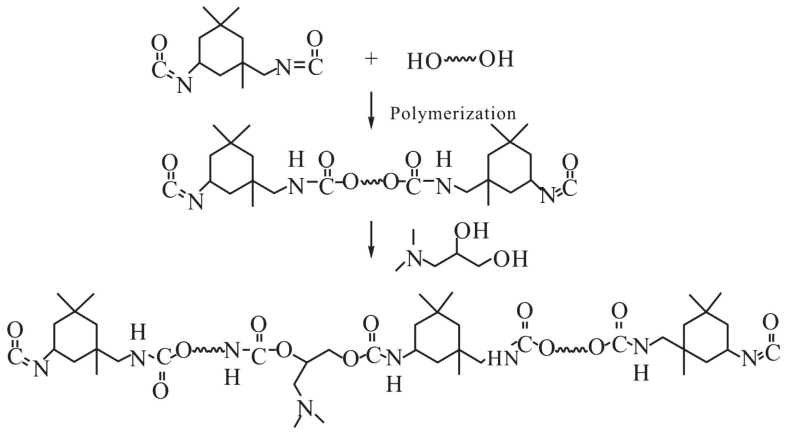


Fig. 1 Synthesis route of the prepolymer

一系列具有自交联结构的水性聚氨酯树脂,通过调整预聚物的n_{-NCO}/n_{-OH}(下述简称为R值)和亲水单体的用量制备了储存稳定性良好的乳液,结合电泳技术,制备了固化速度快、耐水泡、耐溶剂擦拭、附着力良好的平滑的自引发光固化电泳漆膜,为聚氨酯材料的研究与应用提供了新的思路和方法。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃二醇(PTMG-1000)、丙烯酸羟乙酯(HEA):分析纯,4A分子筛脱水,麦克林生化科技有限公司;3-二甲胺基-1,2-丙二醇(DMAD,4A分子筛脱水)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、对羟基苯甲醚(MEHQ):分析纯,上海阿拉丁有限公司;光引发剂2959:分析纯,金克隆(G-CLONE);异氰酸酯丙烯酸乙酯(AOI):分析纯,4A分子筛脱水,力森诺科(RESONAC);1,2-乙二胺:分析纯,广州牌;丙酮、冰乙酸:分析纯,天津大茂化学试剂厂;去离子水:自制

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、HAAKEMARs 60 型旋转流变仪:赛默飞世尔科技(中国)有限公司;Avance Ⅲ HD 400 核磁共振波谱仪:德国 Bruker 公司;凝胶渗透色谱仪(GPC):配有 P3100 高压恒流泵、RI-201H 折射率检测仪和 O1100 柱温箱,大连依利特分析仪器有限公司;ELSZ-2000ZS 型电位粒径测量仪、ELSZ-2000ZS 型表面接触角测定仪:美国 BeckmanCoulter 公司;TGA/SDTA851 型热重分析仪:瑞士 METTLER 公司;SERIES 2000 型紫外辐射光源装置:加拿大 Lumen Dynamics 公司;MK-3086 型铅笔硬度计:上海楚工实业有限公司;QFD 电动型漆膜附着力测试仪:济南美特斯测试技术有限公司;YG268 型三角度光泽度计:深圳市三恩时科技有限公司;LT-UV102 型紫外履带式光固化机:同方(东莞)特种光源有限公司;60 型盐雾箱:无锡玛瑞特科技有限公司;QUV/SPRAY 型紫外线加速老化试验机:美国 Q.PANEL 公司。

1.2 自交联水性聚氨酯的制备

1.2.1 预聚物的合成:将 IPDI 添加到配有冷凝管、温度计和搅拌器的四颈烧瓶中,并将温度升高至 60 ℃,随后将 PTMG-1000 和催化剂 DBTDL 的混合物通过恒压漏斗逐滴加入到烧杯中,控制在 30min 内滴加完毕,然后在 60 ℃恒温条件下反应 1 h 后,利用二正丁胺法监控—NCO 的含量,往恒压漏斗内加入 DMAD,通过漏斗往烧瓶内逐滴加入,60 ℃充分反应 2 h 后得到预聚物(PEA),反应式如 Fig.1 所示。

1.2.2 光引发剂 E-2959 的合成:向配有冷凝管、温度计、搅拌器的四口烧瓶中加入光引发剂 2959,并加入其 4 倍体积的丙酮溶剂,用恒压漏斗加入等物质的量的 AOI 及催化剂 DBTD,将温度升至 40 ℃,充分反应 1 h 后,用二正丁胺法测定其—NCO 的含量到达理论值后,制得光引发剂 A-2959,再往恒压漏斗中加入乙二胺,温度不变,充分反应 2 h 后得到光引发剂 E-2959,随后在−0.1 mPa,60 ℃旋蒸 30 min,除去溶剂后,得到产率为 74.23% 的 E-2959。反应式如 Fig.2 所示。

1.2.3 自引发水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成与制备:向合成的预聚物(PEA)中加入适量丙酮来降低其黏度,通过恒压漏斗将混有 E-2959 和 DBTDL 的

加成物逐滴加入到丙烯酸预聚物中,控制 5 min 滴加完成,在 60 ℃保温反应 2 h,其—NCO 含量达到理论值后,加入封端剂 HEA,使剩余的—NCO 全部反应,制得自引发水性聚氨酯丙烯酸酯树脂。随后在 60 ℃条件下加入冰醋酸反应 30 min 成盐,最后加入去离子水乳化,制成固含量为 15% 的自引发水性聚氨酯丙烯酸酯乳液(WPUA)。反应式如 Fig.3 所示。

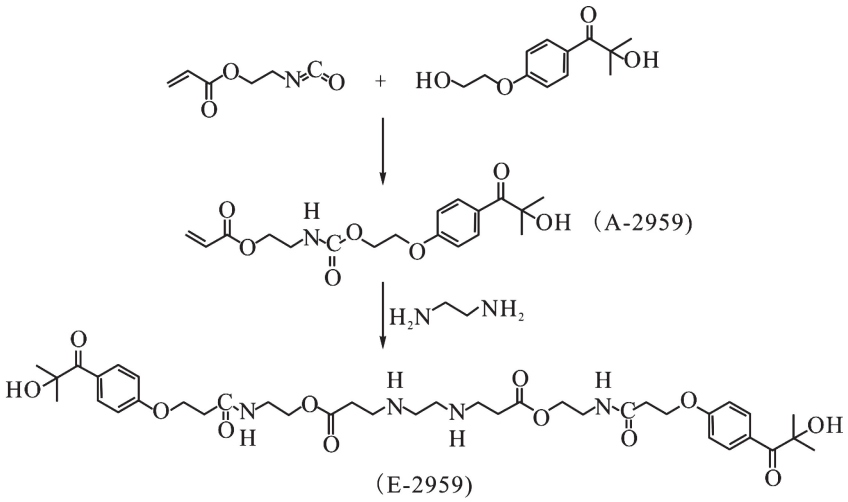


Fig. 2　Synthesis route of photoinitiator E-2959

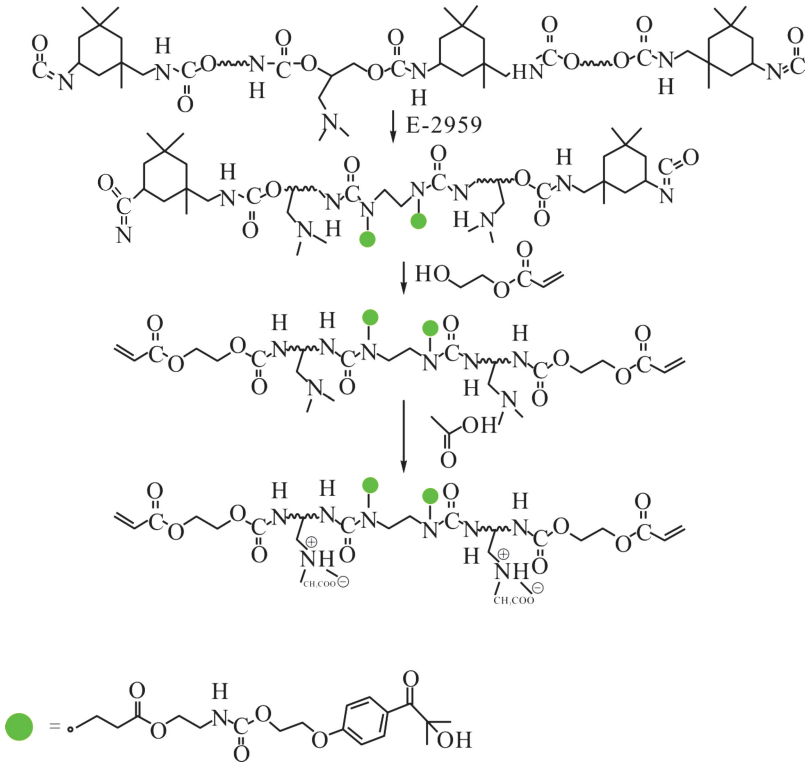


Fig. 3　Synthesis route of self-initiating waterborne polyurethane acrylate emulsions

1.3　聚氨酯电泳涂膜的制备

将酒精擦洗过表面并风干的 304 不锈钢片浸入到聚氨酯乳液中,调整阴极和阳极板的水平距离为 15 cm,电泳时间设为 3 min,电压设置为 100 V,开始电泳。待电泳结束后取出阴极板,用大量去离子水冲洗附着在板表面的泡沫,随后放在 80 ℃的烘箱中闪蒸 4 min,最后将阴极板放入光固化机中固化。

1.4 测定与表征

1.4.1 乳液基本物理性能分析：外观：采用目测观察法（观测乳液颜色，有无分层，是否均匀）；储存稳定性：室温条件下，取 20~30 mL 乳液进行离心实验（3000 r/min，30 min）后观测乳液是否出现分层和沉淀；粒径及其分布：采用电位粒径测量仪进行测量（要求样品清澈透光）。

1.4.2 电泳涂层的基本物理性能分析：漆膜外观：采用目测观察法（观测漆膜状态，有无气泡和橘皮现象，是否均匀涂抹）；厚度：按国标 GB 1764-79 测试标准，利用干膜测厚仪测定；硬度：按照国标 GB/T 6739-2006 测试标准，将固化后的漆膜，用不同硬度 3M 铅笔进行测定；光泽度：根据国标 GB 1743-1979（1989）测试标准，利用三角度光泽度计（60°）进行测试；附着力：根据国标 GB/T 9286-1998 测试标准，使涂覆在马口铁的漆膜厚度为 22 μm，按百格法测定电泳漆膜的附着力；吸水率：根据国标 GB/T 1733-1993 测试标准进行测试；接触角：采用表面接触角测定仪测定（室温 25 ℃）；耐盐雾：根据国标 GB/T 1771-2007 测试标准，利用盐雾箱进行测定；耐酸碱性：根据国标 GB/T 9274-1988 进行测试；耐老化性：根据国标 GB/T 1865-1997 测试标准，用紫外线加速老化试验机进行测定；耐丙酮擦拭次数：根据国标 GB/T 23989-2009 测试标准进行测试。

1.4.3 —NCO 含量的测定：为了监控反应进行程度，采用二正丁胺法测定体系中—NCO 的含量。从体系中称量 0.5~1.0 g 样品于塑料杯中，向该杯加入 25 mL 浓度为 0.1 mol/L 的二正丁胺-乙酸丁酯溶液，使其完全溶解，随后加入 2~3 滴溴酚蓝指示剂，轻轻摇晃使其混合均匀，杯中溶液颜色变蓝，滴加 0.1 mol/L 的盐酸-乙醇溶液，直到杯中溶液的颜色由蓝色变成浅黄且 1 min 内不变色，视为滴定终点。除不加样品外，其他步骤均按照上述方法做空白滴定实验，排除无关因素影响。记录相关数据。

$$W=\frac{(V_0-V_1)\times c\times 4.2}{m} \tag{1}$$

式中：V_0——空白实验所消耗的盐酸-乙醇溶液的体积，mL；V_1——样品所消耗的盐酸-乙醇溶液的体积，mL；c——盐酸-乙醇溶液的浓度，mol/L；m——称取样品的质量，g。

1.4.4 结构表征：红外谱图：采用 FT-IR 法进行表征，扫描范围为 600~4000 cm^{-1}；核磁共振氢谱：使用核磁共振波谱仪，用 TMS 作为内标，氘代氯仿（$CDCl_3$）作为溶剂，扫描 16 次。

1.4.5 相对分子质量及其分布测定：采用凝胶色谱仪法进行表征，流动相为 DMF。

1.4.6 光固化动力学性能分析：利用旋转流变仪进行测试。试验条件频率为 3 Hz，应变为 5%，转子的法向应力 f_n<0.1 N，样品表面辐照光强为 60 mW/cm^2（365 nm）。

1.4.7 热重分析：薄膜的热重分析采用热重分析仪（TGA）。测试样品质量在 5~10 mg，氮气流速为 20 mL/min，测试温度为 25~600 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.4.8 实时红外（Real time FT-IR）分析：利用傅里叶变换红外光谱仪测定其反应的双键转化率及反应速率。BOPP 膜作为载体，扫描波长范围为 400~4000 cm^{-1}，以 810 cm^{-1} 附近的双键特征吸收峰为标准。

2 结果与讨论

2.1 E-2959 与聚氨酯丙烯酸树脂的结构表征

Fig.4（a）为原料 AOI、中间产物 A-2959 与光引发剂 E-2959 的红外光谱图，可以看到，在曲线 a 中，1640 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处出现了明显的丙烯酸酯双键的特征吸收峰，2276 cm^{-1} 处出现了明显的—NCO 特征吸收峰，说明原料 AOI 含有碳碳双键和—NCO 基团；对于中间产物 A-2959 的曲线 c，与原料 AOI 的曲线 a 相比，AOI 在 2276 cm^{-1} 处—NCO 特征峰消失，表明 AOI 反应完全，A-2959 成功合成；对于光引发剂 E2959 的曲线 b，与 A-2959 的曲线 c 相比，A-2959 在 1640 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处丙烯酸酯双键的特征吸收峰完全消失，表明 A-2959 的丙烯酸酯双键完全反应，A-2959 成功与乙二胺发生 aza-Michael 加成反应，合成了 E-2959。

本文使用红外光谱对合成的 WPUA 进行表征。由 Fig.4（b）可知，3357 cm^{-1} 与 1586 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 N—H 键的伸缩振动峰和弯曲振动峰；1728 cm^{-1} 处为 C═O 的伸缩振动峰；2200~2300 cm^{-1} 处并未出现—NCO 的特征吸收峰，1230 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处可以观测到 C—O—C 的对称伸缩振动

及不对称伸缩振动吸收峰,上述结果表明,WPUA 含有氨基甲酸酯键(—NHCOO—)。同时,1640 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 对应于丙烯酸酯双键的特征吸收峰。因此,WPUA 成功合成。

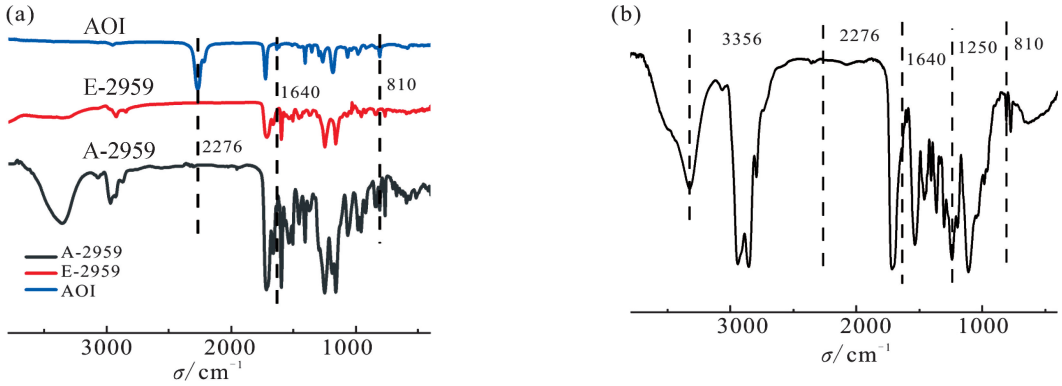


Fig. 4　(a) Infrared spectra of AOI, A-2959 and photoinitiator E-2959; (b) infrared spectrum of self-initiating waterborne polyurethane acrylate (WPUA)

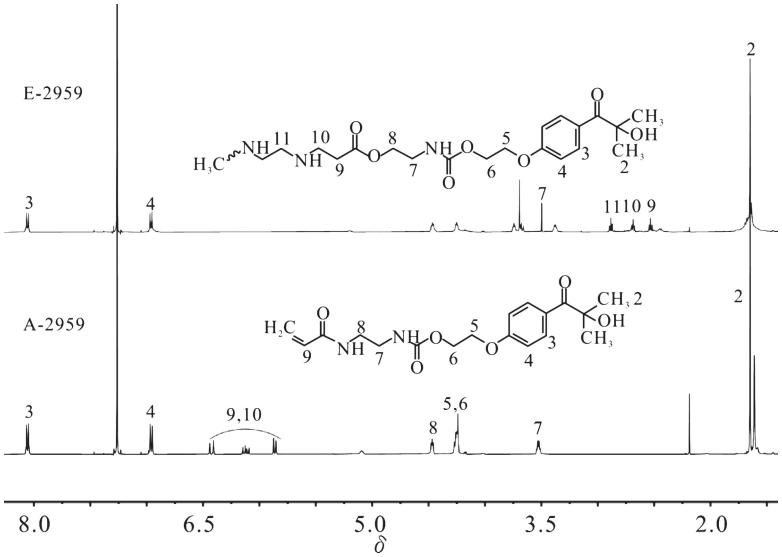


Fig. 5　^{1}H-NMR spectra of A-2959 and E-2959

为了进一步证实中间产物 A-2959 和光引发剂 E-2959 的成功合成,用^{1}H-NMR 对其结构进行分析,如 Fig.5 所示。A-2959 的^{1}H-NMR,在 δ8.02~8.10 和 δ6.92~7.02 处出现了光引发剂 Irgacure2959 中苯环的质子峰;在 δ5.79~6.53 处出现了丙烯酸酯双键的质子峰;进一步确认了 A-2959 成功合成。而对于光引发剂 E-2959 的^{1}H-NMR 谱图,中间产物 A-2959 在 δ5.79~δ6.53 处的丙烯酸酯双键质子峰完全消失,同时在 δ2.5~3.0 处出现了新的亚甲基峰,表明乙二胺成功与 A-2959 进行了 aza-Michael 加成反应,进一步确认了 E-2959 成功合成。

通过上述分析,E-2959 和自引发聚氨酯丙烯酸树脂成功制备。

由于预聚物的 *R* 值及亲水基团(DMAD)用量对乳液及涂膜性能有重要影响,本文采用单因素控制变量法,制备了 A,B2 个系列的聚氨酯乳液,用料和配方参数如 Tab.1 所示。其中 A1~A5 改变预聚阶段 *R* 值,亲水基团 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ 的值为 1.2/1,光引发剂质量分数为 3%;B1~B5 改变亲水基团含量,*R* 值为 1.4,光引发剂质量分数为 3%。

2.2　预聚物 *R* 值对树脂及电泳膜性能的影响

为了探究预聚物的 *R* 值对 WPUA 乳液性质及电泳膜性能的影响,固定亲水单体 DMAD 用量为 1.2,光引发剂质量分数为 3%,改变 *R* 值合成了一系列 WPUA,对合成的树脂的相对分子质量及其分布(*Đ*)、乳液的状态及稳定性和电泳膜的性能进行了研究。

Tab. 1 Raw material formula of polyurethane lotion

Number	$n_{—NCO}/n_{—OH}$	$n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$	w(E-2959)/%
A1	1.2	1.2/1	3
A2	1.3	1.2/1	3
A3	1.4	1.2/1	3
A4	1.5	1.2/1	3
A5	1.6	1.2/1	3
B1	1.4	1.1/1	3
B2	1.4	1.2/1	3
B3	1.4	1.3/1	3
B4	1.4	1.4/1	3
B5	1.4	1.5/1	3

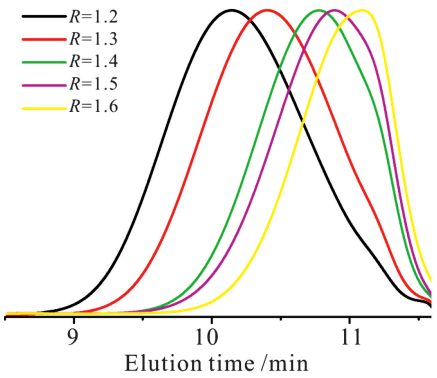


Fig. 6 GPC curves for theA series

首先,探究了 R 值对聚氨酯丙烯酸酯的相对分子质量及其分布的影响。通过凝胶渗透色谱,分子从大到小的流动顺序,可测得聚氨酯的相对分子质量,而相对分子质量大小的宏观表现为树脂的黏度。由 Fig.6 可知,随着 R 值减小,合成产物相对分子质量增大,宏观表现为树脂黏度增大。黏度太大会导致反应物接触不充分,反应时间延长,增加凝胶几率,乳化时出现爬杆等现象,反应时要加大量的丙酮稀释降黏。因此,需要选择合适的 R 值使合成的树脂黏度合适。

随后,对材料的热稳定性进行了探究。热重分析是衡量材料热稳定性的常用分析手段,主要通过材料在升温过程中的质量变化及变化速率来判断材料结构的热分解行为。微商热重曲线(DTG)是 TGA 曲线对温度进行 1 次微分得到的曲线,可以更加清晰地看到材料结构热分解的主要过程。在实际分析中,一般选择 TGA 曲线中 5% 的失重温度和 DTG 曲线中最大失重速率温度来衡量聚氨酯材料的热稳定性。

对不同 R 值的 WPUA 薄膜进行热重分析,得到相对应的 TGA(Fig.7(a))及 DTG 曲线(Fig.7(b))。由 Fig.7(a)可知,不同 R 值的 WPUA 薄膜的热分解过程(曲线形状)基本一致。由 Tab.2 可知,随着 R 值的增加,树脂 5% 分解温度($T_{5\%}$)和最大失重速率

Tab. 2 Thermal mass loss data of the A series paint films

Sample	A1	A2	A3	A4	A5
$n_{—NCO}/n_{—OH}$	1.2/1	1.3/1	1.4/1	1.5/1	1.6/1
$T_{5\%}$/℃	268.5	272.0	277.5	281.0	284.5
T_{max}/℃	408.5	409.5	410.3	410.5	418.8

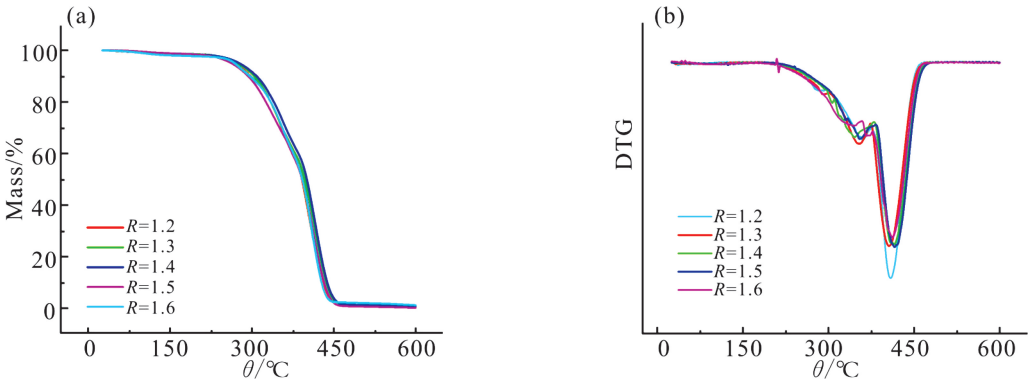


Fig. 7 (a) TGA and (b) DTG curves of the A series paint film

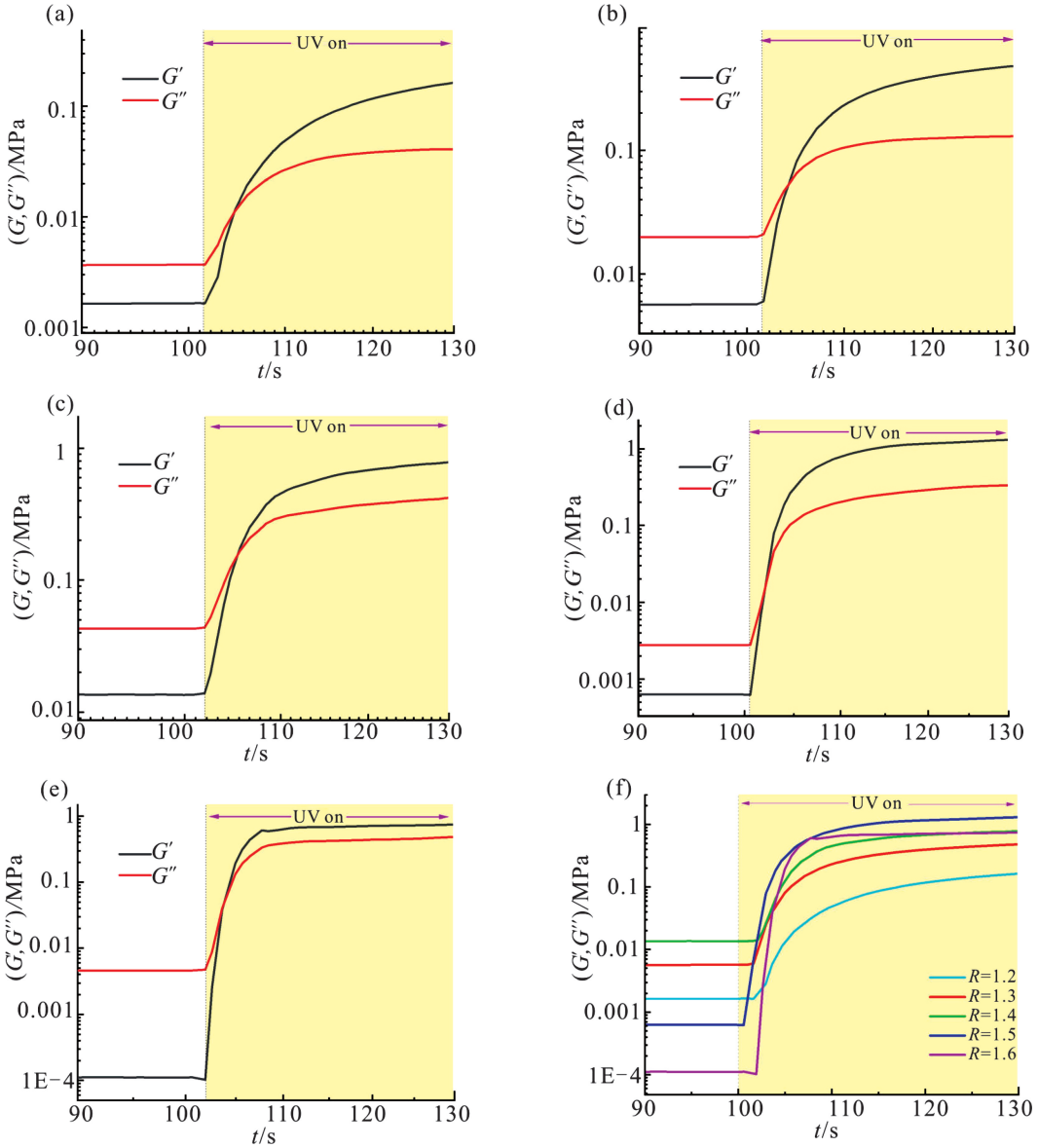


Fig. 8　In situ photorheological plots of elastic modulus (G') and loss modulus (G'')as a function of illumination time: (a)R=1.2, (b)R=1.3, (c)R=1.4, (d)R=1.4, (e)R=1.6; (f) in situ photorheological plots of elastic modulus as a function of illumination time for R=1.2~1.6

温度(T_{max})逐渐升高,这是因为随着 R 值的增大,电泳膜的交联密度增大,需要更多的能量去破坏其链结构,使得薄膜的热分解温度升高。还可以看出,当温度低于 300 ℃时,薄膜的失重变化小于 10%,说明薄膜具有良好的热稳定性,高于 450 ℃后,薄膜几乎完全分解。

从 DTG 曲线可以看出,WPUA 薄膜热分解主要分为 2 个阶段。第 1 个阶段在 200~350 ℃之间,主要是树脂中氨基甲酸酯键的断裂导致的多元醇和异氰酸酯的分解;第 2 个阶段是 350~450 ℃之间,主要是多元醇(PTMG-1000)分子链段进一步降解成氮和碳挥发物。这 2 个阶段是大分子的热分解过程,可以看到硬段的热稳定性低于软段,是因为硬段中的氨基甲酸酯键分子间的作用力较弱,在 250 ℃左右就会分解成烯烃及二氧化碳等小分子[15]。

接着,探究了 R 值对 WPUA 溶液流变性能的影响,利用原位紫外光流变测试追踪溶液的黏弹性变化[16]。如 Fig.8(a~e)所示,在 UV 光照前,树脂的弹性模量(G')和损耗模量(G'')几乎不变,且 $G''>G'$,说明树脂是黏性流体状态,在 100 s 后,随着光照的进

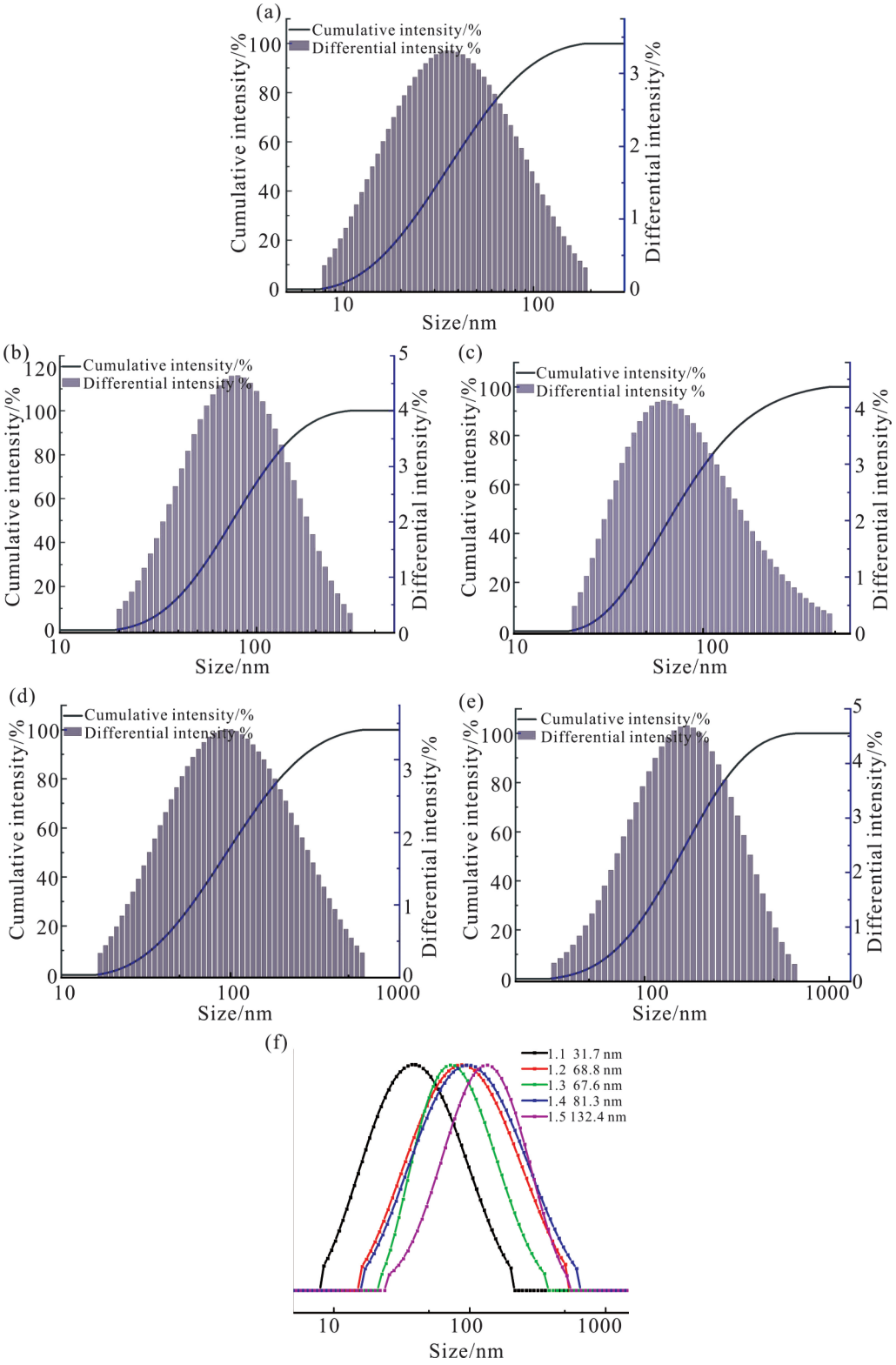


Fig. 9 Cumulative intensity and differential intensity particle size distribution test chart: (a) $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ = 1.1, (b) $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ = 1.2, (c) $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ = 1.3, (d) $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ = 1.4, (e) $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ = 1.5; (f) comparison of particle size distributions for $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ = 1.1~1.5

Tab. 3　Effect of *R* value of the　prepolymer on the characteristics of WPUA emulsions and coatings

Sample	A1	A2	A3	A4	A5
$n_{—NCO}/n_{—OH}$	1.2/1	1.3/1	1.4/1	1.5/1	1.6/1
Emulsion state	Yellowish	Milky white	Milky white	Milky white	Milky white
Storage stability	Stable and on-stratified	Stable and non-stratified	Stable and non-stratified	Stable and non-stratified	Stable and non-stratified
$Đ$	2.02	1.89	1.59	1.54	1.36
$M_n\times10^{-3}$	18.297	11.953	6.329	5.439	4.099
Paint film appearance	Slight orange peel	Flat and smooth	Flat and smooth	Flat and smooth	Slight orange peel
Ro meter	HB	H	H	2H	H
Adhesion/grade	0 level	0 level	0 level	0 level	0 level
Acetone two-way wipe/times	17	19	21	21	21

行,在 E-2959 基团引发下,树脂中的不饱和双键打开,发生交联,树脂由黏性变成弹性状态,G' 和 G'' 均随光照不断上升,说明树脂开始凝胶化,且 G' 的上升速度大于 G'',且在 10 s 内 G' 和 G'' 出现交点,说明树脂已经凝胶。在 Fig.8(f)中可以看到,在 1.2~1.5 这个范围内,随着 R 值增大,G' 和凝胶速度逐渐增大,这是因为树脂中的双键密度增加,使交联密度随之增大,树脂的力学性能得到增强。在 $R=1.6$ 的树脂中,可以看到 G' 降低,这是因为 R 值太大时,粒子之间的排斥力下降,树脂的内聚力降低,导致强度和弹性模量下降[17]。最后,对 R 值对 WPUA 乳液状态及电泳膜的性能影响进行了研究,总结于 Tab.3 中。由 Tab.3 可知,随着 R 值增大,乳液外观由淡黄色变成乳白色,储存稳定性良好,相对分子质量和 $Đ$ 不断下降,说明乳液的稳定性和分散性不断增强;同时,随着 R 值增大,电泳漆膜外观由轻微桔皮到平整光滑,这是因为当 $R=1.2$ 时,聚合物相对分子质量较大,不容易在不锈钢板铺展开,导致电泳漆膜不平整;随着 R 值增大,电泳漆膜的硬度增大,由 HB 增加到 2H,且耐丙酮擦拭次数增多,由 17 次增加到 21 次;而在本文 R 值范围内,电泳漆膜对不锈钢的附着力均较好,为 0 级。综上所述,当 R 值为 1.4/1 时,乳液状态、漆膜性能、固化速率良好。

2.3　亲水单体用量对树脂及电泳膜性能的影响

为了探究亲水单体 DMAD 用量对 WPUA 乳液性质及涂膜耐水性能的影响,固定 R 值为 1.4,光引发剂质量分数为 3%,改变亲水单体含量合成了一系列 WPUA,对合成的乳液粒径、状态及稳定性和电泳膜的性能进行了研究。

亲水基团是 WPUA 乳胶粒子良好分散的关键因素,增加其用量可以明显改善 WPUA 乳胶粒子在水中的分散性,如 Fig.9(a~e)所示,在固定 R 值的前提下,随着亲水基团 DMAD 含量的增加,乳液粒径随之减小,从 132.4 减小到 31.17,这是因为增加聚氨酯中的亲水基团会增强其与水的相互作用,使得聚氨酯以微小的颗粒分散在水中,形成更稳定的分散体系。当 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}=1.2\sim1.3$ 时,粒径变化不明显,但 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}=1.3$ 时粒径分布更窄,说明该比例下制得的乳液粒径更均匀、更稳定。

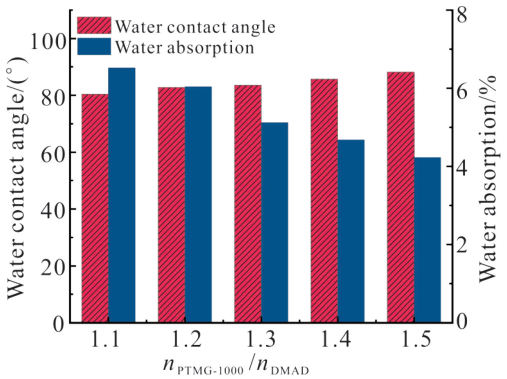


Fig. 10　Effect of B series on contact angle and water absorption of paint film

随后,探究了 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ 对漆膜表面亲疏水性的影响,如 Fig.10 所示,随着 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ 减小(即 DMAD 增多),WPUA 固化膜的水接触角度从 88°

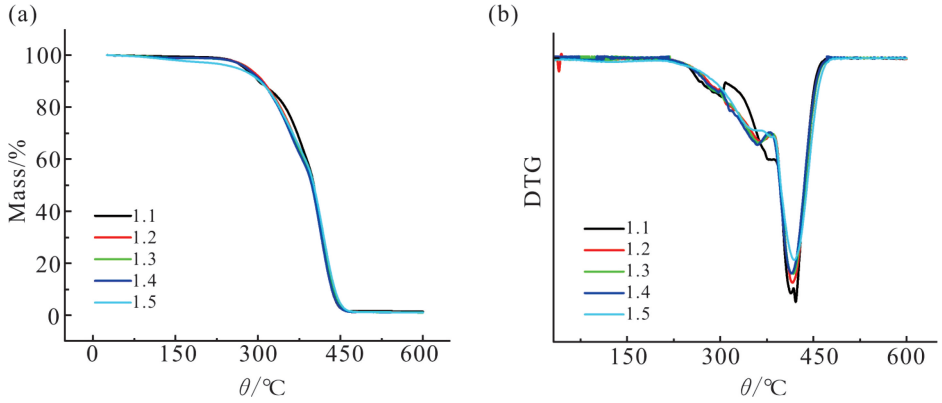


Fig. 11 (a) TGA and (b) DTG curves of the B series paint films

Tab. 4 Thermal mass loss of the B series paint films

Sample	B1	B2	B3	B4	B5
$n_{PTMG-1000}/n_{DMAD}$	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
$T_{5\%}$/℃	275.8	282.5	279.5	278.8	261.7
T_{max}/℃	420.5	415.2	417.7	414.0	418.0

Tab. 5 Influence of the B series on the status of WPUA emulsion and the characteristics of the paint film

Sample	B1	B2	B3	B4	B5
$n_{PTMG-1000}/n_{DMAD}$	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Emulsion appearance	Transparent yellow	Transparent yellow	Milky white	Milky white	Milky white
Storage stability	Stable and non-stratified	Stable and non-stratified	Stable and non-stratified	Stable and non-stratified	Stable and non-stratified
Particle size /nm	31.7	68.8	67.6	81.3	132.4
Paint film appearance	Orange peel shrinkage	Slight orange peel	Flat and smooth	Flat and smooth	Orange peel shrinkage
Ro meter	HB	H	H	H	HB
Adhesion	0 level	0 level	0 level	0 level	0 level

减小到 81°,且吸水率由 4.23% 增加到 6.52%,说明 WPUA 固化膜的亲水性增强,这是因为其链段上的—OH 基变多,增加了链段表面的亲水性,提高了表面能,使得液体更容易在漆膜表面展开,形成更大的接触面积,从而使其接触角减小。同时,增加 DMAD 用量相当于增加 WPUA 中成盐的胺基(亲水基团)比例,聚合物的水化作用增强,更容易吸附水分子。

接着,研究了 $n_{PTMG-1000}/n_{DMAD}$ 对漆膜热稳定性的影响,如 Fig.11 和 Tab.4 所示。在 R 值一定时,$n_{PTMG-1000}/n_{DMAD}$ 由 1.5 减小到 1.2 时,随着亲水基团 DMAD 含量增多,树脂 5% 分解温度逐渐升高,这是因为引入的亲水基团改善了聚氨酯的分子结构稳定性,降低了分子的自由度,增加了分子间的相互作用,使得分子结构更稳定,提高了其分解温度,而在 1.1 时,树脂的分解温度反而最低,可能的原因是当 DMAD 含量过多时,引入的亲水基团过多,分子内结合的水分子较多,在加热情况下更多的水分子蒸发导致树脂 5% 分解温度下降。

最后,亲水基团对 WPUA 乳液状态及电泳膜的性能影响进行了研究,总结于 Tab.5 中。由 Tab.5 可知,随着 DMAD 用量增加(即 $n_{PTMG-1000}/n_{DMAD}$ 减小),乳液的透明性和稳定性变好,乳液颜色从乳白色变为黄色透明[18],漆膜外观从桔皮缩孔到平稳光滑

Tab. 6　Test results of comprehensive performance of electrophoretic coatings

	A1[31]	B1
Emulsion state	Milky white light	Milky white
Paint film appearance	Smooth and flat	Smooth and flat
60° Gloss/Gs	81	120
Ro meter	H	2H
Water absorption	28.41%	6.35%
Salt spray resistance (72 h)	Qualified	Qualified
Resistant to acetone wiping/times	19	18
Adhesion/grade	0 level	0 level
Aging resistance (72 h)	Qualified	Qualified
Acid resistance 50 g·L^{-1} H_2SO_4(72 h)	Qualified	Qualified
Alkali resistance 50 g·L^{-1} NaOH (72 h)	Qualified	Qualified

A1:the control group; B1:the experimental group

再到轻微桔皮,这可能是由于当 DMAD 的含量较多时,分子链变短,更多水分子进入到电泳膜中,导致闪蒸阶段较多的水分子蒸发使得漆膜外观不平整;当 DMAD 含量较少时,其乳液粒径较大,不容易在不锈钢板上铺展流平,因此漆膜外观不平整;随着 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ 从 1.1 提高到 1.4,电泳漆膜的硬度增大,由 HB 增加到 H,但当 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}=1.5$ 时,硬度反而下降,这是因为 PTMG-1000 是软链段,当合成树脂含有过量软链时会导致硬度下降;而在本文 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ 范围内,电泳漆膜对不锈钢的附着力均较好,为 0 级。综上所述,当 $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ 值为 1.3 时,乳液状态、漆膜性能最好。

2.4　聚氨酯基树脂光固化动力学

使用实时红外对聚氨酯基树脂的光固化动力学进行研究,选择 R 值 = 1.4、$n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ 值为 1.3、自引发基团占主体树脂的 3% 的自引发水性聚氨酯树脂为研究对象,在波长为 365 nm,光强为 5 mW/cm^2 的紫外光照射下,体系中的自引发基团断开生成自由基引发碳碳双键打开并开始聚合,通过观察反应过程中红外谱图在 810 cm^{-1} 处碳碳双键特征吸收峰峰面积的变化,计算反应过程中的双键转化率。如 Fig.12 所示,在辐照初始阶段(30 s 内),双键转化率随着辐照时间的延长而迅速增大,达到 70%;在辐照的第 2 个阶段(30~90 s),双键的转化率随辐照时间的延长而缓慢增加,达到 90%;继续延长辐照时间(>90 s),转化率基本保持不变,这可能是因为 90 s 后,树脂已经高度交联,高的交联密度限制了分子链的运动,使得剩余的活性基团不能继续聚合,导致转化率不再增加。

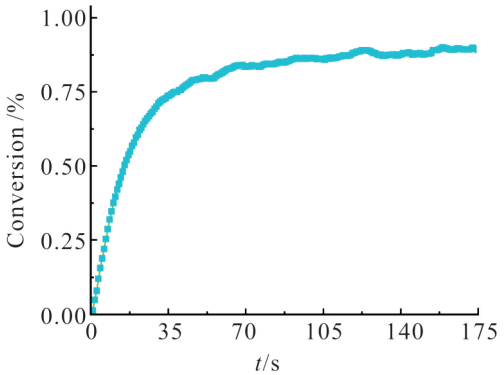


Fig. 12　Variation curve of double bond conversion rate of polyurethane based resin with irradiation time

2.5　电泳镀膜综合性能评价

如 Tab.6 所示,当 R 值为 1.4,$n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ = 1.3,接入自引发基团为 3% 时,制得的电泳涂膜平整光滑,与笔者课题组之前制得的水性聚氨酯相比[18],有着较低的吸水率、较高的硬度和更好的透光性能(光泽度:120 vs. 81),并具有一定的耐老化、耐酸碱和耐盐雾性能,符合金属底漆的标准。

3 结论

本文通过向水性聚氨酯主链结构中引入光敏基团,成功制备了自引发水性聚氨酯树脂。该材料在紫外光照射下能够快速固化,形成具有一定硬度的交联结构,解决了传统水性聚氨酯需外加引发剂导致的迁移问题;通过调整 R 值和亲水基团含量可以调控自引发水性聚氨酯树脂的性能,当 R 值为 1.4,$n_{\mathrm{PTMG\text{-}1000}}/n_{\mathrm{DMAD}}$ = 1.3,接入自引发基团质量分数为 3%时,所制树脂黏度适中,自引发光固化聚氨酯具有优异的性能。其固化速度快,可在几秒钟内完成固化,大大提高了生产效率,同时,该材料还具有良好的化学稳定性和耐候性。结合电泳技术,该材料在异形金属材料的防腐方面有重要的应用前景。

参考文献:

[1] 区菊花, 张敏, 杨永, 等. 铝型材阳极电泳消光涂料的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 5-8.
Ou J H, Zhang M, Yang Y, *et al*. Synthesis and properties of matting coatings for aluminum profile anodic electrophoresis[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(3): 5-8.

[2] Liu F G, Wang B, Zhang L Y, *et al*. Application of ionic liquids in aluminum and alloy electrodeposition[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32: 2004-2012.

[3] Zhou J, Li X Y, Tian M G, *et al*. Research progress on treatment and recovery of metals in wastewater by electrodeposition[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51: 1735-1746.

[4] Chen J H, Ke Q P, Li S T, *et al*. Robust UV-curable anti-smudge electrodeposition coating for self-cleaning, anti-graffiti and corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 179: 107526.

[5] 杨宏军, 张晔, 常贺, 等. 自抛光水性聚氨酯防污涂料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(12): 63-68.
Yang H J, Zhang Y, Chang H, *et al*. Preparation and properties of self-polishing waterborne polyurethane antifouling coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(12): 63-68.

[6] 单昌礼, 张英强, 娄静洁, 等. UV 固化的水性含氟聚氨酯的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 45-51.
Shan C L, Zhang Y Q, Lou J J, *et al*. Preparation and characterization of UV-cured waterborne fluorinated polyurethanes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(3): 45-51.

[7] Agnol L D, Dias F T G, Ornaghi H L, *et al*. UV-curable waterborne polyurethane coatings: a state-of-the-art and recent advances review[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 154: 106156.

[8] 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: 40-46.

[9] Han W, Lin B, Zhou Y, *et al*. Synthesis and properties of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate oligomers containing photoinitiator[J]. Polymer Bulletin, 2012, 68: 729-743.

[10] Yuan Y, Shi W. Preparation and properties of exfoliated nanocomposites through intercalated a photoinitiator into LDH interlayer used for UV curing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69: 92-99.

[11] Chen F, Ye F, Chu G, *et al*. Synthesis of acrylate modified vinyl chloride and vinyl isobutyl ether copolymers and their properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67: 60-65.

[12] 周谭. 一种可光敏自引发的聚氨酯丙烯酸酯齐聚物及其合成方法: 中国, 101481450[P]. 2009-07-15.

[13] 唐增超, 李业. 一种自交联水性光固化聚氨酯及其制备方法和应用: 中国, 110835397B[P]. 2020-02-25.

[14] Feng J, Ye D. Self-photoinitiating water-diluted polyurethane acrylates and their UV-curing kinetics[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 129: 300-308.

[15] 赖培旭. 一种二苯甲酮功能化水性聚氨酯的制备及其光交联行为[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
Lai P X. Preparation of a benzophenone functionalized waterborne polyurethane and its photocrosslinking behavior[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022

[16] 胡招湘. 纤维素纳米晶体间界面作用的调控及其结构色薄膜的增强增韧[D]. 广州: 华南理工大学, 2023. .
Hu Z X. Regulation of interfacial interaction between cellulose nanocrystals and its enhancement and toughening of structured color films[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2023.

[17] Yuan C, Wang M, Li H, *et al*. Preparation and properties of UV-curable waterborne polyurethane -acrylate emulsion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45208.

[18] 孙悦. 金属用光固化阴极电泳涂料的制备及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.
Sun Y. Preparation and performance study of light-curing cathodic electrophoretic coatings for metals[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2022.

Preparation of Self Induced Waterborne Polyurethane and Its Application in Cathodic Electrophoretic Coatings

Zhuotao Yang[1], Shufang Wu[1,2], Ting Zhang[3], Xiaoxuan Liu[1]

(*1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Shenzhan Industrial Co., Ltd., Jieyang 522061, China; 3. School of Chemistry and Civil Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China*)

ABSTRACT: The aim of this study was to develop a novel light-curing self-initiating waterborne polyurethane (WPUA) to cope with the problems of organic solvent volatilization and environmental pollution in conventional polyurethane coatings. The strategy of a self-initiating cross-linker was adopted to achieve rapid curing and cross-linking of the WPUA material by introducing self-initiating groups into the aqueous polyurethane system and combining with light-curing technology. The successful synthesis of self-initiated WPUA was confirmed by FT-IR and ^{1}H-NMR. The effects of n_{-NCO}/n_{-OH} (R value) and the content of hydrophilic groups on the properties of emulsion and electrophoretic paint film were also investigated, and the results show that the resin material has excellent light-curing activity and could withstand 270 ℃ without decomposition when the R-value is 1.4 and $n_{PTMG\text{-}1000}/n_{DMAD}$ is 1.3, the electrophoretic paint film has grade 0 adhesion on metal substrate and is resistant to acetone wiping for 18 times without peeling off.

Keywords: self-initiation; waterborne polyurethane; cathodic electrophoresis; light-curing