

# 水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备与研究

## 摘要

水性紫外光固化涂料以固化速度快、涂膜性能优良、环境友好、节约能源、可涂装各种基材和费用较低等优异性能在近 20 多年来得到了高速发展，是面向二十一世纪的绿色环保产品。

本实验合成了四种不同的水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂，编号分别为：WPUA-1、WPUA-2、WPUA-3、WPUA-4；其中 WPUA-1 树脂是基于聚丙二醇（PPG）、甲苯二异氰酸酯（TDI）、2,2-二羟甲基丙酸（DMPA）、丙烯酸羟乙酯（HEA），采用分步法合成的；WPUA-2 树脂用聚酯二元醇（PHA）代替聚醚二元醇（PPG），其它单体不变，采用分步法合成的；WPUA-3 树脂用合成出来的亲水二元醇（M-T）代替 DMPA，其它单体不变，采用分步法合成的；WPUA-4 树脂以聚丙二醇（PPG）、甲苯二异氰酸酯（TDI）、2,2-二羟甲基丙酸（DMPA）、丙烯酸羟乙酯（HEA）为单体，采用一步法合成的。本文主要讨论 WPUA-1 树脂及其乳液的性能，并对四种树脂及其乳液的性能进行对比。

本文详细讨论了在 WPUA-1 体系中，亲水基团含量、中和剂种类和中和度对树脂亲水性、乳液外观和乳液稳定性的影响，以及预聚物分子结构设计、光引发剂种类、光引发剂用量、干燥条件、中和度和乳液固含量对涂膜光固化速度的影响；同时对 WPUA-1 固化膜的力学性能及耐化学试剂性能进行了测定，最后考察了高支化聚酯加入量对 WPUA-1 涂膜光

固化速度和力学性能的影响。

结果表明：在 WPUA-1 体系中， $n(-\text{COOH})$  为 0.61 mmol 时，制备的乳液为蓝光半透明稳定，乳液平均粒径为 40.7nm，此时涂膜的光固化速度最快，固化膜的力学性能和耐化学试剂性能最好；选用三乙胺作为中和剂时，中和度为 90%，树脂的水分散效果最佳；阻聚剂选用对羟基苯甲醚，占树脂的质量分数为 5%，溶剂为丁酮，在树脂合成中加入 10mL，催化剂选用二月桂酸二丁基锡，合成出的树脂及其乳液的稳定性较好； $n(\text{PPG}):n(\text{TDI})$  为 1:3，光引发剂为 819-DW，占乳液的质量分数为 3%，中和度为 90%，乳液固含量为 40%，涂膜在 80℃ 条件下干燥 2min，涂膜的光固化速度最快；高支化聚酯加入量为 10% 时，WPUA-1 涂膜光固化速度和涂膜力学性能都大副提高；在 WPUA-1、WPUA-2、WPUA-3、WPUA-4 四种不同体系中，WPUA-1 体系的综合性能最好。

**关键词：**水性紫外光固化，聚氨酯丙烯酸酯，高支化聚酯，改性，光引发剂

# PREPARATION AND STUDY ON WATERBORNE UV-CURABLE POLYURETHANE ACRYLATE RESIN

## ABSTRACT

Water-borne UV-curable coating for fast curing speed, film with excellent performance, environment friendly and energy saving, low cost of base material of excellent performance has been high-speed development in the past 20 years, is oriented to green products of the 21st century.

This experiment has four different synthesis of UV-curable polyurethane acrylates resins, respectively numbers for WPUA-1, WPUA-2, WPUA-3, WPUA-4. WPUA-1 resin is synthesized by polypropylene glycol (PPG), toluene diisocyanate (TDI), dimethylol propionic acid (DMPA), hydroxyl ethyl acrylate (HEA) for monomer by stepwise way; WPUA-2 resin is synthesized by polyester glycol (PHA) instead of polyether glycol (PPG) by stepwise way, and other monomers is constant; WPUA-3 resin is synthesized by hydrophilic glycol (M-T) instead of DMPA by stepwise way, and other monomers is constant; WPUA-4 resin is synthesized by polypropylene glycol (PPG), toluene diisocyanate (TDI), dimethylol propionic acid (DMPA), hydroxyl ethyl acrylate (HEA) for the monomer by one-step way. This article mainly discusses properties of WPUA-1 resin and emulsion, and compares the properties of four kinds of resins and emulsions.

This paper discusses WPUA-1 system, the hydrophilic group content, neutralizer type and neutralizer content, the degree of neutralization on the hydrophilicity of the resin and the appearance and stability of the emulsion, as well as prepolymer molecular design, photoinitiator type, photoinitiator, dry condition, neutralization degree, and solid content of the emulsion on the curing speed of the coating; the same time, mechanical properties and resistance to chemical reagents of the cured film of WPUA-1 are determined, the final test inspects effect of the high-branched polyester volume on curing rate and mechanical properties of the film of WPUA-1.

The results show that: In WPUA-1 system, when the amount of -COOH is 0.61 mmol, emulsion is stable translucent blue, which latex average particle size is 42nm, curing speed of the coating is the fastest, mechanical properties of cured film properties and resistance to chemical reagents are the best; Using triethylamine as the neutralizer, the neutralization degree of 90%, Water dispersion of the resin is the best; Hydroxyanisole is used as the inhibitor, total mass fraction of resin 5 %, methyl ethyl ketone is used as the solvent, adding volume to 10mL in the resin process, dibutyltin dilaurate is used as the catalyst, the synthesized resin and emulsion stability is good;  $n(\text{PPG}) : n(\text{TDI})$  for 1:3, photoinitiator for the 819-DW, total mass fraction of emulsion 3%, the neutralization degree of 90%, 40% solid content of the emulsion, coating film dried at 80 °C for 2min, the coating curing speed is the fastest; Addition of high-branched polyester for 10%, coating film curing rate and coating

mechanical properties of WPUA-1 are both improved greatly; In the four different systems, WPUA-1, WPUA-2, WPUA-3, WPUA-4, WPUA-1 system has the best comprehensive properties.

**KEY WORDS:** water-borne UV-curable, polyurethane acrylate, high-branched polyester, modification, photoinitiat

## 北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 万成龙      日期： \_\_\_\_\_

### 关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 万成龙      日期： \_\_\_\_\_

导师签名： 贺建宝      日期： \_\_\_\_\_

## 第一章 前言

### 1.1 本课题相关领域的历史、现状和前沿发展情况

#### 1.1.1 水性光固化涂料的发展历史

光固化涂料体系以固化速度快、涂膜性能优良、环境友好、节约能源、可涂装各种基材、费用低等优异性能在近30多年来得到了高速发展。但是，由于其主要组分预聚物，一般具有较高的粘度，在使用过程中必须加入活性单体（活性稀释剂）以调节其粘度和流变性，提高工艺性能。这些活性稀释剂除具有一定的挥发性外，还会对人体产生一定的危害。特别是目前常用的丙烯酸酯类活性稀释剂对眼睛和粘膜有较强的刺激作用，皮肤接触也易导致过敏。而且许多反应性稀释剂在紫外光固化过程中难以反应完全，直接影响着固化后产品的卫生安全性能，目前还没有一项光固化涂料产品得到美国FDA的许可。近年来，随着人们环保意识的不断增强，环保立法的日益严厉，水性光固化涂料越来越引起大家的关注。水性光固化涂料继承和发展了传统的光固化涂料与水性涂料的许多优点，已成为涂料发展的主要方向之一<sup>[1-3]</sup>。

对于水性光固化体系的研究从19世纪就已经开始了，1832年德国人Suckow在实验中发现了重铬酸盐在明胶等有机物中具有感光性；紧接着在1839年英国Ponton首先将重铬酸盐用于照相技术；后来英国人Talbot在1850年将重铬酸盐与明胶涂于钢板上，制作照相凹版；到19世纪中叶，重氮感光树脂逐渐取代了重铬酸盐，与聚乙烯醇组成丝网感光胶，用于印制版；19世纪70年代，用聚乙烯醇、水溶性尼龙与交联剂、光引发剂组成水溶性感光树脂版；19世纪80年代开始，欧、美、日本等一些发达国家相继开展了水性光固化材料的研究与开发工作，已有一些产品面世<sup>[4-6]</sup>；19世纪90年代起，水性光固化材料开始进入到光固化涂料、油墨、印刷版材等领域。

水性光固化涂料从发展的历史上看，可以分为四个阶段<sup>[7-8]</sup>。

第一代是外乳化型水性光固化涂料，就是通过外部（不是聚合物本身的特性）添加表面活性剂（乳化剂），在高剪切力作用下，使传统的光固化树脂在水中得

以乳化，成为水分散体系。用于这种体系的低聚物一般没有亲水链段或基团，与水的亲和性较差，而主要由乳化剂提供与水的混合能力，乳化剂由亲水基团和亲油基团两部分组成，亲油基团一般为烷烃长链，与树脂混溶，剩下的亲水基团露在外面，形成亲水层。得到的这种体系固含量相对较高，它的不足之处在于，外加的乳化剂在固化后仍然存在于涂膜，使其耐水性能下降，并影响干膜的质量和光泽，力学性能也大幅下降，并且对PH值也较为敏感。

第二代是非离子型自乳化型水性光固化涂料。为了避免外加乳化剂，把非离子型亲水链段引入树脂分子链段中，在树脂上引入永久性的亲水基团，使树脂可以自行稳定分散在水中，如聚乙二醇链段。这种树脂本身就具备一定的亲水性，所以不需外加乳化剂也能稳定地分散。它的不足之处是由于分子链上带有亲水基团，在光固化后也不会被消除，因此这类涂料相对于传统光固化涂料来说其固化膜耐水、耐化学性能较差。

第三代是与水分散树脂混合型的水性光固化涂料。由光固化聚合物与物理干燥型水分散树脂（通常为丙烯酸类树脂）混合，光固化型聚合物组分通过非光固化的水分散型丙烯酸树脂分散在水相中。相对于第一代光固化水性涂料来说，相当于将乳化剂换成大分子的乳化剂，这将使得在固化后，固化膜中小分子含量下降，耐水性增强。但是光固化组分在整个体系中的含量较低，导致体系中双键含量较低，所得固化膜的交联密度不高，其耐化学性和力学性能较低。

第四代是离子基自乳化型水性光固化涂料。就是把亲水基团，通常是羧基和胺基，引入树脂骨架中，然后用对抗离子来中和分子链上的亲水基团，得到的树脂具有很好的自乳化性能。由于优良的润湿性，这类树脂在水中自己可以形成很小的颗粒，并且稳定性好，因而保存期很长，同时由于它是小尺寸颗粒所以具有较好的剪切稳定性。

### 1.1.2 水性光固化涂料的应用现状

由于对环境保护的重视等因素，水性光固化涂料近20年来在欧美先进国家发展较快，已有专利技术和产品面世<sup>[9-10]</sup>，如德国的Vianova Resins公司（Hoechst公司的子公司）生产的水性光固化涂料，其产品的牌号为：LR8895和LR8949。由于国内的环保法规日趋完善和严格，近年来水性光固化涂料技术在国内发展较快。近年来国内刊物陆续发表了有关水性光固化涂料技术的综述及研究报告<sup>[11-15]</sup>，可见国内对该技术已经逐渐开始重视。

水性光固化涂料的应用领域有以下几个方面<sup>[16]</sup>：

1) 纸张上光油：这是水性光固化涂料最早应用的领域之一。有水性光固化底油、水性光固化上光油，目前光泽 $\geq 90$ ，可联机上光或脱机单独上光。欧美先进国家绝大部分纸品上光用的是水性光固化涂料。而国内这方面发展较慢，应用还不广泛。

2) 木器涂料：水性光固化涂料在木器和木材涂饰上有较高的应用价值，特别在胶合板与成型木器的涂装上比较方便。采用低固含量清漆，能够很好地展现木器的纹理，增加木质美感。德国Vianova Resins公司生产的水性光固化涂料已成功用于木器涂装。

3) 丝印油墨：这也是水性光固化涂料一个重要应用领域。

4) 电沉积抗蚀剂：将抗蚀剂中感光性树脂进行亲水改性后变成水性光固化树脂，经电沉积后在覆铜板表面形成一层薄薄的均匀而致密的抗蚀膜，其分辨率可达 $0.02\sim 0.03\text{mm}$ ，高于光固化抗蚀油墨干膜和湿膜的分辨率。

5) 水显影型光成像阻焊剂：这是针对碱显影型光成像阻焊剂存在的弊端而开发的。它是在酚醛环氧丙烯酸树脂中，引入水溶性可热分解性基团，变成水溶性树脂，该基团还能在 $100^\circ\text{C}$ 时与树脂中环氧基发生交联反应，失去亲水性，故固化膜具有优良的耐热性和电气性能。

6) 凹印油墨和柔印油墨：目前凹印和柔印大量使用水性油墨，正适合水性光固化材料拓展应用领域，但要解决油墨稳定性和印刷性的问题，才能成为实用产品，这又是水性光固化涂料的一个重要应用领域。

7) 喷墨油墨：喷墨印刷作为一种非接触式，无压力、无印版的数字化印刷方式，从20世纪90年代获得迅速发展，20世纪末又出现了光固化喷墨印刷，在平台式喷绘机—大幅画、小批量的广告牌和户外指示牌生产中获得广泛应用，水性光固化喷墨油墨则利用其低黏度、高性能的特点，将成为UV喷墨油墨研究和发展的方向之一。

8) 皮革涂料和织物涂料：皮革（包括人造革）和各种织物都是穿戴在人的身体上，因此要求在生产中使用环保涂料，最终穿着时才能不会受到污染。而水性光固化涂料是一种最佳的选择，既环保、安全、又高效、优质，因此开发水性光固化皮革涂料和织物涂料，也是水性光固化涂料应用的一个重要方面。

### 1.1.3 水性光固化涂料的研究进展

目前对水性光固化涂料的成膜机理研究得比较少，但是成膜机理的研究对于水性光固化涂料非常重要，只有弄清楚整个的光固化成膜过程的原理，才能选择

更合适的主体树脂、水性光引发剂和助剂。一般认为成膜过程大致分为三个阶段<sup>[17-18]</sup>:初期,对涂膜的预干燥过程,随着水分逐渐挥发,分散状态的聚合物分子链逐渐靠拢,但仍可自由运动。水性光固化涂料一般采用红外、烘烤等加热办法,来缩短初期水分蒸发的过程,但干燥温度不易过高,以免损坏基材。中期,随着水分进一步挥发,聚合物分子链紧密堆积在一起,不能自由运动。后期,聚合物界面分子链相互渗透、缠绕,提高涂膜的性能,同时含可光聚合官能团的分子链在光引发剂的光引发下,在涂膜的表面及其内部发生光交联反应。Tom Scherzer等<sup>[19]</sup>通过检测双键的转化率,在线监控涂膜固化过程。

在水性光固化低聚物方面,水溶性的高支化聚合物是一类具有重要应用前景的化合物,是一种新型的具有三型结构和高度支化的聚合物,黏度比相同分子质量的线型聚合物低,终端官能度非常大,端基又是具有反应活性的基团,可根据需要进行改性。Anila Asif等<sup>[20-21]</sup>将水溶性的多官能高枝化聚酯引入聚氨酯丙烯酸酯乳液中,降低了树脂的黏度,涂膜的光固化速率也大副的提高。

在光引发剂方面,大分子、可聚合型和水溶性好的光引发剂成为水性光引发剂重要的研究方向。目前自由基光引发剂从结构上大多为芳基烷基酮类有机物,在光固化后,残留的光引发剂或光解产物会向涂膜表面迁移,影响涂层性能,而且紫外光照射会引起黄变,不少光解产物有异味,影响其在食品和卫生包装材料上使用。为了克服小分子光引发剂的上述弊端,大分子光引发剂和可聚合光引发剂的研究成为发展的重要方向。若引入亲水基团和光引发基团,就成为水溶性大分子型光引发剂;若再引入丙烯酸酯基团,则成为水溶性可聚合的光引发剂。Xuesong Jiang等<sup>[22-25]</sup>合成一系列大分子光引发剂,并对它们的性能进行了深入的分析研究。

在聚合方法上,双重固化体系和多重固化体系是一个可以改善现有单一体系不足的有效选择,特别是厚涂层。诸如自由基光固化/热固化、自由基光固化/阳离子光固化、自由基光固化/湿固化、自由基光固化/厌氧固化、自由基光固化/缩聚、自由基光固化/氧化还原固化或多种固化等都已经广泛地研究,而且证明非常有利于厚涂层和有色涂层的固化。魏丹<sup>[26]</sup>等合成固化剂交联多重交联水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料,研究表明,涂膜的交联密度、耐水性、硬度等方面性能得到较大提高。

而纳米材料的应用可以进一步改善固化涂层的性质,纳米二氧化钛、二氧化硅、三氧化铁加入涂料可提高涂层的抗紫外线和耐老化性;纳米三氧化二铝、二氧化硅、二氧化锆加入涂料后涂层的耐磨性明显提高;纳米二氧化钛能有效抑制细菌和霉菌生成,分解空气中的有机物和臭味,有效净化了有害气体;纳米碳酸钙、二氧化硅对涂层有明显增强作用,提高硬度。陈士昆等<sup>[27]</sup>将纳米碳化硅引

入水性光固化树脂, 纳米材料和基体树脂之间存在相互作用力并且均匀分散在基体树脂中, 起到很好的补强作用。

## 1.2 水性光固化涂料的组成

水性光固化涂料一般由水性光固化树脂、光引发剂、水性助剂(表面活性剂、辅助添加剂和稀释剂)和水组成, 其中水性光固化树脂和光引发剂是最主要的成分。

### 1.2.1 水性光固化树脂

水性光固化树脂是水性光固化涂料最重要的组份, 又称为预聚的, 它决定了固化膜的物理机械性能, 如硬度、柔韧性、强度、耐磨性、附着力和耐化学试剂性能等, 也影响涂膜的光固化速度。

水性光固化树脂从结构上看, 必须具有可以进行光聚合的基团, 如丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基、烯丙基等, 由于丙烯酰氧基固化速度最快, 所以各类丙烯酸树脂成为各类水性光固化树脂的主要品种。同时其分子链上也必须含有一定数量的亲水基团, 如羧基、羟基、氨基、季铵基、醚基、酰胺基等。目前水性光固化树脂制备时大多在油性光固化树脂中引入亲水基团, 如羧基、季铵基、聚乙二醇链等方式, 使油性光固化树脂转变成水性光固化树脂。

水性光固化预聚物按亲水性的不同可分为乳液型和水分散型<sup>[28]</sup>。

#### 1) 乳液型水性 UV 预聚物

早期采用外加乳化剂, 预聚物不含亲水基团, 通过施加剪切力, 使预聚物分散于水中, 得到预聚物的乳液。但是由于乳化剂加入, 预聚物成膜时由于乳化剂残余在固化膜内, 必然影响了固化膜的耐水性和光泽, 力学性能也大幅下降。现在多采用自乳化型, 即在预聚物中引入亲水基团(如羧基、胺基), 在水中有自乳化作用, 故不用外加乳化剂, 固化膜的耐水性和光泽不受影响。

#### 2) 水分散型水性 UV 预聚物

这类预聚物中, 结构中含有亲水基团和疏水基团, 一般为羧基, 用中和剂(一般为有机胺)进行中和预聚物分子链上的亲水基团形成强亲水性的亲水离子, 在水中分散后, 形成稳定半透明水分散体; 如果亲水离子足够多, 甚至可形成透明

的水溶型水分散体。

目前，水性光固化预聚物主要有三类：

### 1) 水性聚氨酯丙烯酸酯

在合成聚氨酯丙烯酸酯时，加入一定量的二羟甲基丙酸，从而在分子链上引入亲水基团羧基，再用有机胺（如三乙胺）中和成为羧酸铵盐，随着二羟甲基丙酸加入量增加，树脂的亲水性也逐渐增强。

### 2) 水性聚酯丙烯酸酯

偏苯三甲酸酐或均苯四甲酸二酐与二元醇反应，制得带有羧基的端羟基聚酯，再与丙烯酸反应，得到带羧基的聚酯丙烯酸酯，再用有机胺中和成羧酸铵盐，成为亲水性的聚酯丙烯酸酯。

### 3) 水性环氧丙烯酸酯

①将环氧丙烯酸酯中的羟基用酸酐反应得到含羧基的环氧丙烯酸酯，再中和成盐，使其具有亲水性。

②用叔胺与酚醛环氧树脂中部分环氧基反应，生成部分带季氨基的酚醛环氧树脂，然后再丙烯酸酯化，得到亲水性的酚醛环氧丙烯酸树脂。

实际应用上，水性 UV 预聚物主要为水性聚氨酯丙烯酸酯，它具有较好的柔韧性、耐磨性、耐化学性，有高抗冲击和拉伸强度；芳香族的硬度好，但耐黄变性较差，而脂肪族的耐黄变性和柔韧性较好<sup>[1]</sup>。

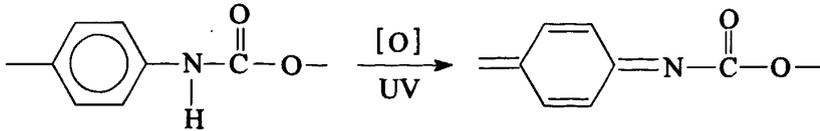
常用的水性光固化涂料树脂有如下几种：

### 1) 聚氨酯丙烯酸酯 (PUA)

该产品是目前研究得最多的体系，根据多元醇的不同种类可分为聚醚型聚氨酯丙烯酸酯和聚酯型聚氨酯丙烯酸酯，此体系一般以聚醚型聚氨酯丙烯酸酯的报道较多<sup>[29-31]</sup>。将聚氨酯与丙烯酸复合是提高水性光固化涂料性价比的理想方法之一。如 P. H. Stenson<sup>[32]</sup> (ZENECA Resins) 已推出了二种水性聚氨酯丙烯酸酯型 UV 固化木器涂料: NeoRad-3709 和 NeoRad-440。但 Hegedus 等人<sup>[33]</sup>的研究表明，通过复合，丙烯酸树脂与聚氨酯的相容性不好，所得体系的综合性能很差，应采用两者形成互穿网络的所谓“杂化”体系，这种杂化增强了这两种树脂的相容性，达到了互补甚至协同的效果，分散体系的稳定性及涂层性能大副提高，但杂化制备光固化树脂仍有较大难度。杨小毛<sup>[11]</sup>等通过将聚氨酯 (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，经胺中和后制得自乳化丙烯酸树脂接枝聚氨酯体系 (g-PUA)。该方法是增强聚氨酯与丙烯酸树脂相容性、提高储存稳定性的有效途径。

从其它原料的选择情况来看，异氰酸酯有芳香族二异氰酸酯和脂肪族二异氰酸酯。芳香族二异氰酸酯以甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为主，因其价格较低而且两

个不同位置的异氰酸根活性相差很大,有利于化学反应中的结构设计,所以应用较为广泛<sup>[34]</sup>。另外芳香族异氰酸酯具有刚性的芳环,硬段内聚能大,其强度比脂肪族异氰酸酯大。但是在芳香族异氰酸酯结构中,由于异氰酸酯基团直接与苯环相连,易于氧化变黄<sup>[35]</sup>,所以以 TDI 合成出的聚氨酯树脂一般为淡黄色。其变黄机理如下:



而脂肪族异氰酸酯是以饱和碳氢链或环为骨架,不存在分解形成有色基团的大共扼体系,因此以脂肪族异氰酸酯为原料合成的 PUA 在紫外光的照射下不变黄,从根本上解决了产品的黄变问题。目前,在水性 PUA 的合成中脂肪族二异氰酸酯用得较多的为异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),其反应活性虽不如 TDI,但产品的韧性较好。

聚氨酯丙烯酸酯按亲水基团的不同可以分为三类:

#### ①阴离子体系

阴离子体系主要有磺酸盐类、磷酸盐类和羧酸盐类。在阴离子型中,又以羧酸型的较多,而羧酸型中的常用的亲水性单体一般是二羟甲基丙酸 (DMPA)。

#### ②阳离子体系

阳离子型体系一般是在主链中引入叔胺基团,然后季铵化,从而具有水溶性。

#### ③非离子体系

非离子型体系一般是在主链中引入聚乙二醇 (PEG) 作为亲水链段。

### 2) 不饱和聚酯 (UPE)

水性光固化不饱和聚酯体系,是在传统的多元醇和多元羧酸缩聚反应得到不饱和聚酯的基础上引入一定量的亲水基团,如 PEG, 偏苯三酸酐或均苯四酸酐等,从而使之具有水溶性。Meixner J<sup>[36]</sup>等报道了一种水性 UV 不饱和聚酯,通过调节二元醇与聚二元醇的比例,可以在水分散性与涂膜性能之间获得平衡。Dvorchak M J<sup>[37]</sup>等用三羟甲基丙烷二烯丙基醚代替烷氧基化三羟甲基丙烷进行封端,合成了水性 UV 不饱和聚酯。

### 3) 丙烯酸酯化聚丙烯酸酯 (PAA)

丙烯酸酯化聚丙烯酸酯具有涂膜丰满、光泽度好、易制备、价廉等优点,所以目前研究也比较多。多数用丙烯酸共聚引入亲水性的羧基,用(甲基)丙烯酸羟乙酯或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚引入羟基或环氧基,以便进一步引入丙烯酰基团<sup>[38]</sup>。杨小毛等<sup>[39]</sup>以 TDI 和甲基丙烯酸羟乙酯的半加成物对丙烯酸树脂进行接枝改性,制得的树脂经中和可以自乳化形式分散于水中形成白色乳液。

#### 4) 聚酯丙烯酸酯 (PEA)

水性聚酯丙烯酸酯涂料是由偏苯三甲酸酐或均苯四甲酸酐与二元醇反应,得到带羧基的端羟基聚酯,再与丙烯酸反应,得到带羧基的聚酯丙烯酸树脂,经有机胺中和成盐后,成为亲水性的聚酯丙烯酸预聚物,最后加水乳化而成。M.Philips 等人<sup>[40]</sup>以不同多元醇和多元酸合成的聚酯丙烯酸酯,研究认为体系中的亲水性基团至少为 6%~7%才能保证树脂获得较好的水溶性,其分子量在 640~3000,涂膜具有较好的耐水性和耐溶剂性。但是加入的水的量与涂布粘度之间的平衡仍然是一个问题。

#### 5) 环氧丙烯酸酯 (EA)

水性环氧丙烯酸酯具有价格低,涂膜硬度高,附着力好,光泽度高和耐化学性好等优点。水性环氧丙烯酸酯涂料是先用 EPO 和 AA 反应得到环氧丙烯酸酯,再利用环氧丙烯酸中的羟基和酸酐反应(如顺酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、苯酐、琥珀酐、四氢苯酐等)引入-COOH 作为亲水基团,再用有机胺中和得到水性环氧丙烯酸酯树脂,最后加水乳化而成<sup>[41-43]</sup>。

#### 6) 复合体系

丙烯酸酯体系和聚氨酯丙烯酸酯体系各有其优缺点,如果将它们简单共混则其优点并不能互补,例如其抗张强度小于两者按比例的加和值。杨建文<sup>[13]</sup>等研究了两者形成互穿网络的复合体系,把丙烯酸酯链段接到聚氨酯上,增强了这两种树脂的相容性,达到了互补甚至协同的效果,分散体系的稳定性及涂层性能大大提高。但在制备这种互穿网络的复合体系上仍然存在较大的难度。

### 1.2.2 水性光引发剂

光引发剂是光固化体系的重要组成部分,它决定了涂膜的光固化速度。对水性光固化体系,有必要使用水溶性的光引发剂(WSP)。值得注意的是,目前水性光固化涂料配方中所使用的光引发剂并非都是水溶性的,对于乳化分散体系或悬浮分散体系继续使用某些传统的光引发剂,例如常用的 Darocur1173、Iragcure184、Darocur953、Iragcure651 等,也有可能达到与树脂相容的目的。

应用于水性光固化材料的光引发剂应当具有与水性预聚物相容性好、在水介质中光活性高、引发效率高、低挥发性、无毒、无味、无色等特点;近年来水性光引发剂的研究和开发已成为一个热门课题<sup>[44-48]</sup>。用于水性光固化涂料的光引发剂种类很多,按其亲水性可分为水分散型和水溶型两大类<sup>[1,16]</sup>,水分散型光引发剂为油溶性的,需借助乳化剂或少量单体才能分散到水基光固化体系中,因此存

在相容性问题,影响了成膜性能和引发效率。考虑到传统的光固化涂料所用光引发剂大多为油溶性的,在水中不溶或溶解度很小,人们开发研究水溶型光引发剂,它是在油溶性光引发剂结构中引入一些亲水基团(如阴离子、阳离子或亲水性的非离子基团),使其具有一定的水溶性,分散后形成稳定的水乳液。在引入亲水基团的同时,为了避免降低原来光引发剂的活性,亲水基团都是通过 $-O-$ 和 $-(CH_2)_n-$ 与苯环相隔离,以保持母体光引发剂的活性不变。

出于价格和相容性的考虑,目前在配方上得到广泛应用的水溶性引发剂种类不多,仍以芳酮类 WSP 及 Darocur2959 等  $\alpha$ -羟烷基苯基酮占绝大多数。按化学结构来分,目前的水溶性光引发剂主要可分为芳酮类、稠环芳烃类、聚硅烷类、芳酰基膦酸盐类、偶氮类及金属有机配合物类。其中芳酮类品种最多,可分为硫杂蒽酮衍生物、二苯酮衍生物、苯偶酰衍生物及烷基芳酮衍生物,而目前以硫杂蒽酮类、二苯甲酮类和  $\alpha$ -羟烷基苯基酮类的研究报道较多。

常用的水溶型光引发剂有以下几类:

1) 酰基膦酸盐类,该类光引发剂的引发效率高,热稳定性好,缺点在于稳定性不好,且易受亲核物质进攻而分解。苯环的酰基邻位上导入甲基,增大酰基的位阻,可以改善其稳定性。已经商业化的产品有 819、819DW (819 稳定的水分散体);

2) 二苯甲酮类,这是近年来研究最多的水性光引发剂,主要有阴离子型、阳离子型和非离子型。已经商业化的产品有 WB4784、WB4785、WB4789 等。

3) 硫杂蒽酮衍生物类,这类光引发剂必须在叔胺类化合物作为促进剂时才能发生引发,并可防止氧的阻聚作用,它是一种效率较高的光引发剂。商业化的产品有 QTX。

4) 羟基苯基酮衍生物类, $\alpha$ -羟基苯基酮是一类很有效的油溶性光引发剂。由它的衍生出来的水溶性光引发剂是在苯环对位上引入离子性基团或其他极性基团,从而能在水溶液中引发光聚合反应。目前常用的水性光引发剂是 Darocur2959,是在传统的油溶性光引发剂 Darocur1173 的苯环对位上引入了羟基-2-乙氧基而得到的,使在水中溶解度为从 0.1%提高到 1.7%。此外商业化的产品还有 KIP150、KIPEM 等。

### 1.2.3 表面活性剂

对于需外加表面活性剂的水性光固化涂料,选择恰当的表面活性剂很重要。表面活性剂可分为非离子型和离子型,而离子型又分为阴离子型、阳离子型和两

性离子型。除两性离子型表面活性剂较少用于水性光固化涂料外，其它三种类型的表面活性剂都可选用。通过研究，离子型表面活性剂与固化膜不是均相体系，所以与固化膜的相容性较差，导致离子型表面活性剂易富集于膜的表层，结果涂膜的综合性能会受到一定的影响，也容易引起一些卫生安全问题，限制其在各种商品包装（如烟包、食品袋等）方面的应用<sup>[8]</sup>。研发可聚合的表面活性剂，使之参与涂膜的光固化过程而使其固定在固化膜中，可以从根本上解决了离子型表面活性剂易富集于膜的表层的问题。

### 1.3 水性光固化涂料的优缺点

#### 1.3.1 水性光固化涂料的优点

水性光固化涂料结合了光固化涂料和水性涂料的各自特点<sup>[8]</sup>，具有下列优点：

- 1) 水是最方便获得、最廉价的原料，用水来代替活性稀释剂稀释预聚物，很容易调节黏度；
- 2) 预聚物不必借助活性稀释剂来调节粘度，可解决 VOC 及毒性刺激性气体挥发的问题；
- 3) 可用水或增稠剂方便地控制流变性，可用于喷涂；多数体系可适用于通用的涂布设备，如辊涂、淋涂、喷涂等；
- 4) 可避免由于活性稀释剂所引起的固化收缩问题，可用于非吸收性的表面如塑料的涂布；
- 5) 由于黏度低，且可调节性好，可得到极薄的涂层；
- 6) 设备、容器等可以用水性清洗液清洗，易于清洗；
- 7) 涂膜光固化前可指触，可堆放和修理；
- 8) 因为水性光固化涂料中需要加入大量的水，而水是很好的阻燃材料，所以大大减少火灾危害；
- 9) 不存在黏度随预聚体分子量的增加而增大的问题，解决了光固化涂料高硬度和高柔顺性之间的矛盾问题。

### 1.3.2 水性光固化涂料的存在的问题

水性光固化涂料虽然有很多优点，但同样也存在一些不足之处：

1) 水的高蒸发热（约 40.6 kJ/mol），使预干燥不仅消耗能量而且费时，对于铁质基材还可能引起“瞬时锈蚀”的问题；

2) 水的高表面张力（约 7.2 Pa）带来的一系列问题，如对底材（特别是低表面能底材）和颜料的浸润性差、易引起涂布不均等，虽然可加入共溶剂或表面活性剂解决，但又会造成污染以及底材表面起泡、针眼等其它问题；

3) 水的凝固点比一般有机溶剂高，在低温运输和贮存过程中需要加入防冻剂；水性体系还容易产生霉菌，需加入防霉剂，使得涂料配方复杂化；

4) 固化膜较传统光固化涂料的固化膜光泽较低，而且耐水性和耐洗涤性也较差；

5) 体系的稳定性较差，对 pH 较为敏感；

6) 有机胺的加入，加大了 VOC 的排放，且成本提高；

7) 由于少量水残留在涂膜内部，固化膜的力学性能较传统光固化涂料的固化膜有所下降。

### 1.3.3 水性光固化涂料的技术难点

介于水性光固化涂料还存在以上诸多的问题，它在生产中的主要技术难点有：

1) 有机胺的加入量问题，大多水性体系必须用有机胺中和成盐，但是有机胺的加入会加大 VOC 含量，且成本提高；

2) 水性光固化体系的粘度控制问题，如何把握乳液粘度与固含量的对应关系，获得均衡配方是技术难点之一；

3) 水性光固化体系较厚的涂层在烘烤过程的“爆泡”问题是成型工艺难以控制的质量问题。

虽然，水性涂料与油性涂料相比有很多优点，但是它的致命的缺点是涂膜的附着力较差，由于水分蒸发或发生某些化学反应时会形成一定的凝聚力，同时伴随着固化又使涂膜收缩而产生内应力，这是使涂膜附着性降低的原因。涂膜的附着力的下降间接影响到涂膜的硬度、耐久性，这些是阻碍它快速发展的主要原因。

涂膜的附着力主要由以下 3 个条件来保证：

1) 涂膜对基材表面要有浸润作用，这取决于界面张力和表面的形态及污染

程度；

2) 涂装时涂膜应有适当的粘度，要求有一定流动性，避免形成空隙、气泡或形成应力集中而引起涂膜的剥离；

3) 涂膜固化后的附着力将左右涂膜的强度。

总的来说，水性光固化涂料的优点突出，其有利于环境保护的特点符合时代发展要求。因此，继续开展基础性研究，扬长避短并大力拓展其应用领域<sup>[50]</sup>，仍是当前发展水性光固化涂料技术的当务之急。

## 1.4 本课题研究的目的和内容

### 1.4.1 本课题研究的目的

水性光固化技术在国内虽已有应用，但是，国内开发的水性光固化涂料与油性光固化涂料相比存在涂膜预干燥慢、涂膜硬度不足、体系储存稳定性较差、耐水性和耐溶剂性差、光泽度较差等问题，因此，其应用受到了很大制约，用量也比较有限。本次课题就是针对国内水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料存在的问题，争取在几个问题上取得突破，改善水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂及涂料的性能。

### 1.4.2 本课题研究的内容

1) 设计一条可行的实验路线，合成出水性聚氨酯丙烯酸酯树脂水性树脂；考察羧基和双键的含量对预聚物性能（如乳液粒径、稳定性等）和涂膜性能的影响，确定最佳的实验工艺条件；

2) 考察不同的光引发剂、稀释剂、中和剂、功能单体及其加入量对预聚物及涂膜性能的影响；

3) 考察高支化聚酯加入量对涂膜性能（硬度、附着力及光固化速度）的影响。

## 第二章实验部分

## 2.1 实验原料

表 2-1 实验原材料

Table 2-1 Experimental materials

原料	规格	生产厂家
甲苯二异氰酸酯 (TDI)	化学纯	天津化学试剂厂
聚丙二醇 (PPG)	工业品	天津石化三厂
聚己二酸己二醇酯 (PHA)	工业品	天津石化三厂
2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA)	化学纯	天津市化学试剂研究所
丙烯酸羟乙酯 (HEA)	工业品	北京东方亚科力化工科技有限公司
二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)	分析纯	北京正恒化工有限公司
三乙胺 (TEA)	分析纯	北京化工厂
对羟基苯甲醛 (MEHQ)	化学纯	北京东方化工厂
顺丁烯二酸酯 (MA)	化学纯	天津元立化工厂
三羟甲基丙烷 (TMP)	化学纯	天津大茂化工厂
三乙醇胺	分析纯	北京化工厂
丁酮	分析纯	北京化工厂
二正丁胺	分析纯	北京化学试剂厂
溴酚蓝指示剂	分析纯	天津市化学试剂研究所
酚酞指示剂	分析纯	天津市化学试剂研究所
石油醚	分析纯	北京益利化学品公司
N-吡啶	分析纯	北京化工厂
乙醇	分析纯	北京化工大学
盐酸	分析纯	北京化工大学
氢氧化钠	分析纯	北京益利精细化学品公司
碳酸氢钠	分析纯	天津市塘沽鹏达化工厂
氨水	分析纯	北京化学试剂厂
蒸馏水	分析纯	北京化工大学
Darocur1173	工业品	瑞士汽巴精化公司
819-DW	工业品	瑞士汽巴精化公司
Darocur2959	工业品	瑞士汽巴精化公司

## 2.2 主要仪器及设备

表 2-2 实验主要仪器  
Table2-2 Experimental main instrument

仪器名称	型号或规格	生产厂家
紫外光光固化机	HT-300C	北京恒泰基业科技有限公司
粒径测量仪	ZETASIZER	英国 MALVERN 公司
电子天平	JT202N	上海伦捷机电仪表有限公司
真空泵	ZXZ-2	浙江黄岩求精真空泵厂
红外光谱仪	NEXUS670	美国 Nicolet 仪器公司

## 2.3 合成工艺

### 2.3.1 原材料的预处理

聚丙二元醇 (PPG) 反应前于 110℃、真空度为 1325Pa 的条件下脱水 0.5 小时; DMPA 在温度 80℃ 常温烘箱下干燥 1 小时, 放入干燥器冷却备用; 丁酮于反应前经过重新蒸馏提纯; 丙烯酸羟乙酯 (HEA) 和丁酮加 5A 分子筛处理放置 2 周之后, 待用。

### 2.3.2 实验装置和设备图

实验反应装置如下图 2-1 所示:

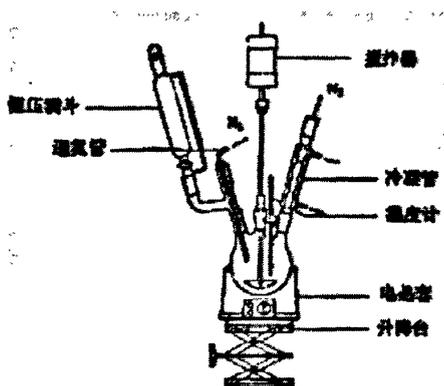


图 2-1 实验反应装置

Fig.2-1 Experimental response device

履带紫外光固化机，带红外和紫外辐射，灯管功率 1000W，如下图 2-2 所示：

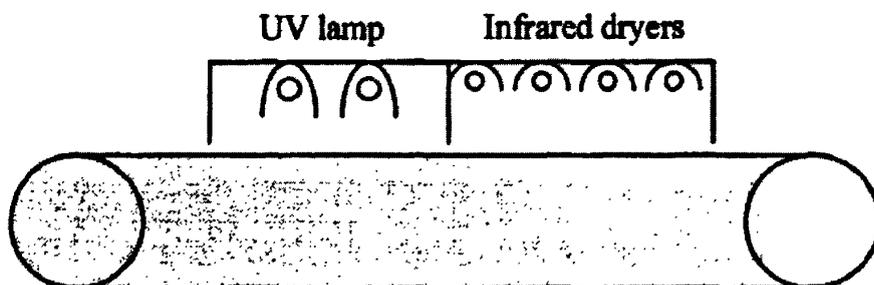


图 2-2 紫外光固化机

Fig.2-2 UV curing machine

### 2.3.3 实验工艺路线

本实验合成出四种水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂，分别编号为 WPUA-1、WPUA-2、WPUA-3、WPUA-4；本文主要讨论 WPUA-1 树脂及其乳液的性能，并以其它三种树脂及其乳液的性能进行对比。

分步法合成 WPUA-1 的步骤如下：

1) 在装有搅拌器、冷凝管（带干燥管）、温度计的三口烧瓶中加入计量的聚丙二醇（PPG）、甲苯二异氰酸酯（TDI），在 40℃ 以下混合均匀后，升温反应一段时间。

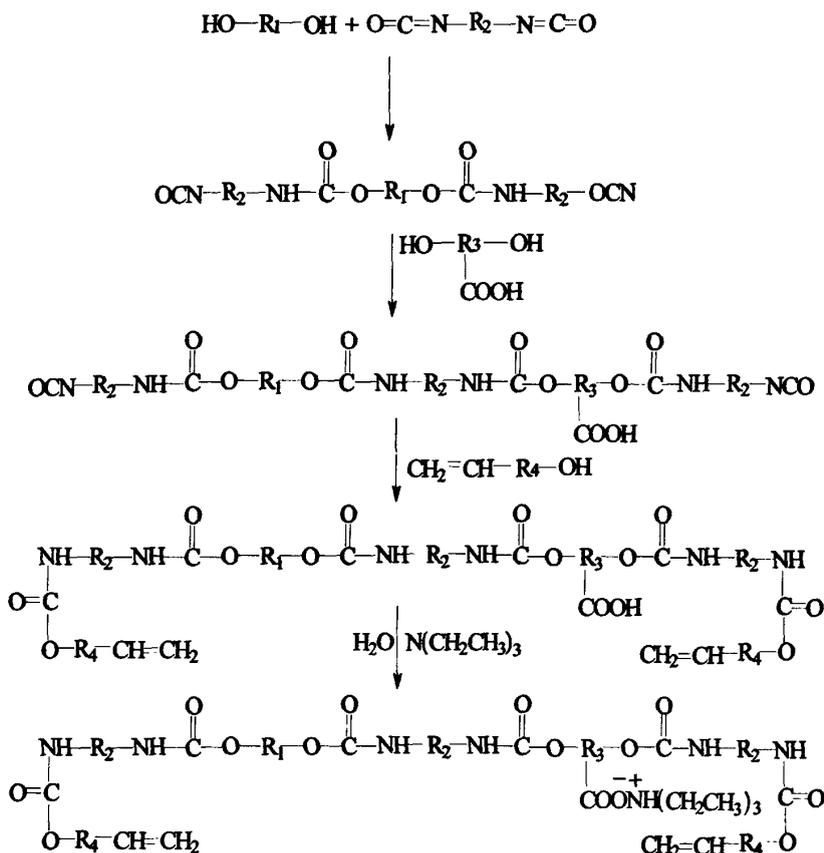
2) 当异氰酸根（-NCO）值达到预定值后降低温度，加入计量的 2,2-二羟甲基丙酸（DMPA）和催化剂二月桂酸二丁基锡（DBTDL），升温反应一段时间，当异氰酸根（-NCO）值达到理论值后降低温度，在此过程中如果体系粘度变大

影响反应进程可加入少量丁酮进行调节。

3) 加入计量好的丙烯酸羟乙酯 (HEA) 和少量的阻聚剂对羟基苯甲醚 (MEHQ), 混合均匀后升温反应一段时间后降温, 得到聚氨酯丙烯酸酯树脂。

4) 树脂在常温搅拌下, 加入中和剂三乙胺 (TEA) 进行中和成盐反应, 反应完全后, 在高速搅拌下加入去离子水进行乳化, 得到水性光固化聚氨酯丙烯酸酯乳液, 备用。

分步法合成 WPUA-1 工艺路线如下:



采用分步法合成 WPUA-2, 用聚酯二元醇 (PHA) 代替聚醚二元醇 (PPG), 工艺路线与 WPUA-1 的合成工艺路线基本相似。

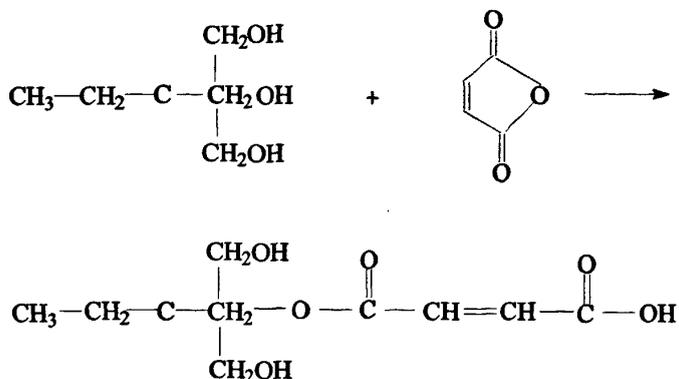
采用分步法合成 WPUA-3, 合成亲水二元醇 (M-T) 代替 DMPA, 工艺路线与 WPUA-1 的合成工艺路线基本相似。

在传统阴离子型水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成中, 一般常以二羟甲基丙酸 (DMPA) 作为亲水二元醇, 由此来引入亲水性基团。本实验中 WPUA-1、WPUA-2 和 WPUA-4 都是用 DMPA 作为亲水二元醇引入亲水性基团的, 而 WPUA-3 是用合成的 M-T 作为亲水二元醇引入亲水基团。

WPUA-3 是由亲水二元醇 (M-T) 引入亲水性基团, 具体的合成步骤:将干

燥处理过的顺酐（MA）与三羟甲基丙烷（TMP）加入到反应器中，先加热到一定温度下使单体熔化，滴加计量的催化剂和阻聚剂，升高温度反应一段时间，最后抽真空除水，降低温度出料，备用。

M-T 的合成工艺路线如下：



采用一步法合成 WPUA-4，步骤如下：

在设定的温度下向反应器中加入 PPG 和 DMPA，混合均匀后，加入 TDI 及 DBTDL，于一定温度下反应完全后，加入 MEHQ 及 HEA，继续反应一段时间。反应过程中若体系的粘稠度过大，加入适量的丁酮。采用二正丁胺法测定体系中异氰酸酯基的浓度，来判断反应程度。确定异氰酸酯基的浓度达到理论值后，降低温度，加入 TAE 进行中和，并加入去离子水进行乳化，减压蒸馏除去丁酮，备用。

一步法合成 WPUA-4 工艺路线如下：



果实测酸值与理论酸值有较大的差别则说明体系存在着上述两个副反应。如果差别不大则说明了本体系的合成环境条件是合适的。

在 M-T 的合成中也需要用酸值来衡量其反应进度。准确称取 1~2g 样品, 加入吡啶-水溶液 15mL (比例为 1:2), 充分摇动使样品溶解, 加 4 滴 1% 的酚酞指示剂, 用  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准 KOH 溶液滴定到出现桃红色且在 15s 内不褪色为终点, 并做空白实验。

酸值( $A_V$ )的计算公式如下:

$$A_V = [ 56.11 \times C_{\text{NaOH}} \times (V_S - V_0) ] / m$$

其中:  $C_{\text{NaOH}}$ —NaOH 的摩尔浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );

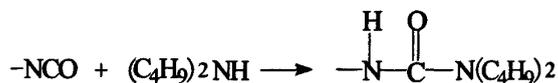
$m$ —样品的重量(g);

$V_S$ 、 $V_0$ —滴定样品和空白滴定所耗用的 NaOH 的体积(mL)。

#### 2.4.2 异氰酸酯基含量的测定

异氰酸根值是指样品中异氰酸根基团 ( $-\text{NCO}$ ) 占树脂的质量分数 (以%表示)。在水性光固化 PUA 的合成反应中,  $-\text{NCO}$  参与了每一步的反应, 通过测定  $-\text{NCO}$  含量可得知每一步反应的情况。

化学分析测定异氰酸值含量一般采用二正丁胺法。因为  $-\text{NCO}$  在甲苯溶剂中与二正丁胺的反应比较迅速, 5~10min 内就可完成。所以用标准盐酸滴定过量的二正丁胺, 即可得到体系中  $-\text{NCO}$  的含量。反应方程式如下所示:



操作步骤:

首先配制  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的二正丁胺-甲苯溶液: 将 32.25g 无水二正丁胺用无水甲苯稀释至 0.5L, 贮存于棕色瓶备用。

准确称取 1g 左右的样品于干净锥形瓶中, 加入 5mL 无水甲苯, 使样品溶解。用移液管加入 4mL 二正丁胺-甲苯溶液, 摇晃使瓶内液体混合均匀, 室温放置 20~30min, 加入 10mL 乙醇, 四滴溴甲酚绿指示剂, 用  $0.125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 标准溶液进行滴定。当溶液由蓝色变成黄色且在 15s 内不褪色则为终点, 并作空白实验。

公式如下:

$$w(\text{NCO}) = [(V_0 - V_S) \times C_{\text{HCl}} \times (0.4202 / m)] \times 100\%$$

其中:  $C_{\text{HCl}}$ —HCl 的浓度(g);

$m$ —样品的重量(g);

$w(\text{NCO})$ —NCO 质量百分数(%);

$V_0$ 、 $V_S$ —空白试验和样品滴定所消耗的 HCl 体积(mL)。

### 2.4.3 树脂的提纯

称取 3g 试样, 加入 5 mL 丙酮, 搅拌使其溶解, 然后迅速倒入 50 mL 石油醚中, 沉析分层, 重复三次, 将沉淀物真空干燥。

### 2.4.4 红外光谱分析

取约 5g 的试样, 加入丙酮溶解, 再沉析于石油醚中, 反复三次, 提纯样品后用红外光谱仪测定。

光固化体系在聚合反应时, 随光照时间延长, 双键减少, 其  $-\text{C}=\text{C}$  吸收峰也相应发生变化, 因此, 经常利用  $-\text{C}=\text{C}$  吸收峰的变化来表征单体聚合双键转化率  $P$ 。

转化率的计算公式如下:

$$P = (1 - A_t / A_0) \times 100\%$$

其中:  $A_0$ —光照前的吸收特征峰面积;

$A$ —光照  $t$  时间的吸收特征峰面积。

聚合速率 ( $R_p / [M_0]$ ) 通过对转化率微分来计算。

公式如下:

$$R_p / [M_0] = d_p / d_t$$

其中:  $R_p$ —光聚合反应速度;

$[M_0]$ —单体初始浓度。

### 2.4.5 固含量的测定

按照[GB1725-79]。取干燥好的表面皿沉重, 然后用减量法称取 1.5~2g 水

性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂分散体平铺于表面皿中，放入烘箱中 60℃干燥 24h，取出冷却至室温称重，再放入烘箱干燥至两次称量差值不超过 0.01g。即可按下式算得固体含量：

$$Q = (m / m_0) \times 100\%$$

其中：Q—乳液固含量；

$m_0$ 、 $m$ —树脂烘干前后的质量。

#### 2.4.6 平均粒径的测定

平均粒径由 ZETASIZER 粒径测试仪（英国 MALVERN 公司）测定。

#### 2.4.7 凝胶含量的测定

称取 5~7g 树脂，加入一定量的光引发剂后，再用碱中和，然后加入 40%的水进行稀释。搅拌均匀后将其均匀涂布在聚酯片基上，经烘干、固化后剥膜并称量膜重；称量后将膜在丙酮中浸泡 48 小时，然后经过滤、烘干再称量溶后膜重，溶解后的膜重与未溶解的膜重的比值即为凝胶含量。

公式如下：

$$G = (m / m_0) \times 100\%$$

其中：G—凝胶含量；

$m_0$ 、 $m$ —涂膜溶解前后的质量。

#### 2.4.8 涂膜光固化速度的测定

指干法(压痕法):将试样涂于规定的基材上，在紫外光下曝光一定的时间后，以手指轻压涂膜，若压不出痕，则视其为表面固化（表干），此时可认为涂膜已经固化完全，所用的紫外光照时间为涂膜光固化时间，时间越短，涂膜光固化速度越快。

#### 2.4.9 固化膜吸水率的测定

将固化后的膜剪好后称重,放入水中浸泡 48h 后取出,擦干表面水份后称重,并按以下公式计算出吸水率:

$$A = [(m - m_0) / m_0] \times 100\%$$

其中: A—固化膜吸水率

$m_0$ 、 $m$ —固化膜浸泡前后的质量。

#### 2.4.10 铅笔硬度的测定

漆膜硬度的测定方法很多,目前国内外常用的有以下五种方法:摆杆阻尼硬度法、斯华特(Sward)硬度法、克利曼(Clelmen)硬度法、铅笔硬度法、巴克霍尔兹(Buchholz)硬度法。其中铅笔硬度法系采用一套已知硬度的铅笔来进行漆膜硬度的测定,其测试原理与划痕基本相同。此种方法操作方便、测定准确度较高是最常用的测定方法。实验中采用这种方法测定了不同交联度涂膜的硬度。本文采用 GB6739 为测定标准,选用中华牌铅笔,硬度范围 HB~6H 测定。

试样制备:将一定配方的涂料涂布于铝板上,于 60℃下烘 2h,然后在紫外灯下固化完全。

仪器测量:参照国家标准[GB6739-86]。

#### 2.4.11 涂膜附着力的测定

漆膜与被涂面之间结合的坚牢程度称为附着力。附着力是涂料的重要指标。漆膜的牢固附着是涂料实现对基体材料保护的重要基础。因此,漆膜附着力的测定受到涂料、涂装行业的广泛关注。本文采用 GB/T9286-1998(色漆和清漆漆膜的划格试验)为测定标准,该标准规定了以直角网格图形切割涂层穿透至底材时,评定涂层从底材上脱离的抗性的一种试验方法。试验结果分为 0~5 六个等级,0 级附着性能最好,5 级最差。

#### 2.4.12 涂膜柔顺性的测定

涂膜的柔韧性定义为涂膜在断裂之前或断裂过程中吸收能量的能力,取决于涂膜的拉伸强度和伸长率。涂膜的柔韧性与抗冲性能一样,对涂料,尤其是金属涂料,具有重要意义,是重要的指标。本文采用 GB1748-76(88)为测定标准,观察膜层弯曲后,膜层产生裂纹和脱落现象。

### 2.4.13 储存稳定性的测定

按照[GB-6753.3-86]。取一定量的试样置于玻璃试管中,加塞密封后,于恒温干燥箱中,50℃条件下储存30天。若无结块、无聚合,则储存稳定期可视为大于半年,否则视为小于半年。

### 2.4.14 涂膜耐水性的测定

耐水性是膨胀性和透水性两项数值的总和,大多高分子物质形成的涂膜都有在水及大气湿度作用下膨胀的性质,涂膜物质中羟基以及其它极性基团和各种低分子水溶性的杂质增多,都能促进水膨胀性的增大,并在一定程度上促进涂膜透水性的增大。

耐水性试验的测定分为“浸水试验”和“浸沸水试验”。浸水试验是将涂膜样板放在温度为25℃±1℃的蒸馏水中,浸沸水试验是将涂膜样板放在沸腾的蒸馏水中,待达到一段时间后取出观察漆膜有无剥落、起皱、起泡、失光、变色、生锈等现象。详见 GB/T9274。试验用水应符合 GB/T6682 中三级水的要求。

### 2.4.15 涂膜耐化学试品的测定

化学腐蚀性是指涂膜经受化学腐蚀介质(酸、碱、溶剂、汽油、盐水、盐雾或者其他腐蚀性气体)的能力,这是检查耐腐蚀涂料的主要项目。测定方法是将涂膜浸入或放置在规定的介质中,达到产品规定的时间后,取出观察有无剥落、起皱、起泡、斑点、生锈、变色、失光等现象。

光固化涂膜的耐腐蚀性能包括对稀酸,稀碱以及有机溶剂的耐受能力,可以从光固化涂膜的融解和溶胀两个方面评价,它反映膜层对溶剂破坏的耐受性能。具体方法:①用棉球蘸取溶剂对膜层进行双向擦拭,以涂层被擦穿见底材的时的

擦拭次数作为耐溶剂性能评价指标；②用溶剂溶胀法表征，以固定溶胀时间下膜层增重率作为评价指标。

本论文采用溶胀法对涂膜耐化学试品性能进行测试。

先按规定对三批相同的已编号的光固化涂料试样进行紫外光固化，取两批试样分别浸入 10% $\text{HCl}$  的水溶液、10% $\text{NaOH}$  的水溶液、10% $\text{NaHCO}_3$  的水溶液和丁酮中，每隔 8h 观察一次表面颜色及状态，并将其与未浸入的第三批试样进行颜色及状态变化的对比。浸泡时间大于 8h 小于 24h，膜无变化视其耐介质性一般；浸泡时间大于 24h，膜无变化视其耐介质性优良。耐水、耐碱、耐酸性和丁酮均以 PVC 板为基

### 第三章 结果与讨论

实验中主要讨论了 WPUA-1 乳液性能及其影响乳液和涂膜性能的各种因素，并与其它三 WPUA 树脂及其乳液性能进行对比。

#### 3.1 预聚体的结构分析

本实验采用甲苯二异氰酸酯、聚丙二醇或聚酯二元醇、亲水二元醇和丙烯酸羟乙酯合成了水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂。利用甲苯二异氰酸酯在主链上引入硬段，使高分子链获得刚性；利用聚丙二醇在主链上引入软段，使高分子链获得柔韧性；利用亲水二元醇在树脂侧链上引入羧基，然后经中和成盐，使高分子链获得亲水性；利用丙烯酸羟乙酯对树脂进行封端，引入丙烯酰基，使高分子链获得感光性能。

下图 3-1 为水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂 (WPUA-1) 的红外光谱图。

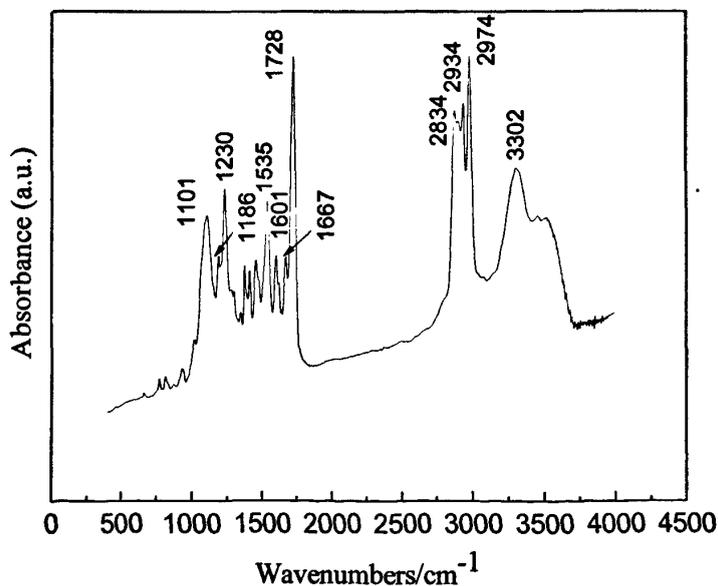


图 3-1 WPUA-1 树脂的红外光谱图  
Fig.3-1 FT-IR spectra of the WPUA-1 resin

从图 3-1 中可以看出, 2270 $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{-NCO}$  的特征吸收峰消失, 3302 $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{-NH}$  伸缩振动吸收峰的出现, 说明体系中的  $\text{-NCO}$  基本上都已参加了反应; 1728  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{-C=O}$  的伸缩振动吸收峰, 表明聚氨酯已经形成; 1670 $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{-C=C}$  的伸缩振动吸收峰, 表明 HEA 上的双键已经接入聚合物主链上, 实验合成的树脂具有感光性能; 2974、2934 和 2874  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{-C-H}$  的伸缩振动吸收峰; 1601 和 1535  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的伸缩振动吸收峰。1230、1186 和 1101 $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{-C-O}$  的伸缩振动吸收峰。由此可以说明反应产物与理论结构基本相符。

### 3.2 预聚体分子链的软硬段对体系的影响

WPUA-1树脂中的软段由聚丙二醇引入, 硬段由甲苯二异氰酸酯 (TDI) 引入。

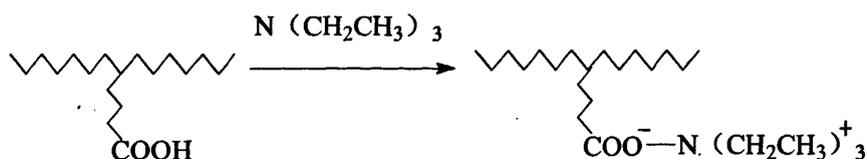
WPUA-1树脂中的聚醚软段 (PPG) 的含量越多, 相应的硬段含量越少, 预聚体中软硬段结合的更好, 涂膜越柔软, 但是由于玻璃化转变温度降低, 涂膜的力学性能降低, 而且 PPG 分子链对水有一定亲和性, 涂膜的吸水率将增大, 但羧基含量才是涂膜吸水率最主要的影响因素。玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 是高分子链从冻结到运动 (或反之) 的转变温度, 是非晶态高分子材料固有的性质, 是高分子运动形式转变的宏观体现, 它直接影响到材料的使用性能和工艺性能; 因此, 凡是能影响高分子链柔顺性的因素, 都对  $T_g$  有影响。

预聚体中  $\text{-NCO}$  的含量与 WPUA 乳液的性能关系十分密切。随着  $\text{-NCO}$  含量的增大, 氢键数增多, 由于氢键的存在, 使预聚体中的硬链段互相聚集, 也使硬链段与软链段之间微相分离, 故涂膜的力学强度增大, 柔韧性也增加, 玻璃化转变温度升高。但是当  $\text{-NCO}$  含量增大到一定程度以后, 乳液的贮存期明显缩短, 这是由于包裹在乳液粒子中的残余异氰酸酯基团与水反应生成取代脲的时间相对比较长, 分散后的粒子由于取代脲极性大, 以及  $\text{-NCO}$  基团的反应性, 易相互碰撞而粘连, 不易被剪切力分散, 最终使乳液粒径增大, 贮存稳定性下降。

### 3.3 亲水基团对体系的影响

WPUA 树脂中亲水基团  $\text{-COOH}$  一般是由 DMPA 引入的,  $\text{-COOH}$  可与碱性化合物<sup>[51]</sup> (一般为有机胺类) 中和成盐而分散于水中, 随着  $\text{-COOH}$  含量的增高, 预聚物

的亲水性也随着增加,从而减少了分子链间的相互缠绕,有利于预聚物的分散;并且随着分子链内离子基团的增加,各链段之间库仑力的作用也增加,乳化时,水分子易进入软、硬链段微离子聚集区,从而有利相反转过程,使乳胶粒的数目增加,导致乳液粒径减小。由于WPUA树脂水分散时,疏水的分子链卷曲成核,而亲水的离子基团位于核的表面,并朝向水中,当大量 $\text{COO}^-$ 负离子聚集在核表面,并吸引相应的正离子,稳定后核表面形成一个双电层,就会产生电动势,阻止带电的核之间的相互靠近而凝聚,提高了乳液的稳定性<sup>[52-53]</sup>。所以 $\text{COOH}$ 的含量对WPUA树脂分散状态、体系粘度和稳定性都有很大的影响。用三乙胺作为中和剂,机理如下:



### 3.3.1 预聚体水分散过程

水性光固化聚氨酯丙烯酸酯预聚体结构中含有亲水基团又含有疏水链段,因此WPUA预聚体水分散的过程是一个相转变的过程。与其它体系的相转变一样,WPUA预聚体的水乳化也要经历一个从W/O到O/W的转变过程。随着乳化过程的进行,预聚体的聚集态结构也会发生相应的变化,并体现在物化性质(如粘度)的改变上。随着乳化过程的进行,体系的粘度发生显著的变化,这说明预聚体的聚集态变化导致了上述性质的改变,因而可用体系粘度的变化来表征乳化过程的相反转。从微观上讲,WPUA预聚体的相转变包括了带离子链段微聚集区的解聚和疏水链段的聚集两个过程。

乳化过程可以分为以下三个阶段<sup>[54-55]</sup>:

第一阶段,随着少量水的加入,体系局部出现浑浊,但很快消失。水被位于离聚体硬段表面的羧酸盐微胶束吸收,说明水分子进入了由离子基团组成的微离子点阵,促使成盐基团电离,导致相邻的链段和离子胶束的分离,同时还破坏了靠库仑力形成的微离子点阵,削弱了含离子链段之间的吸引力,造成体系粘度略有下降。

第二阶段,随着水的进一步加入,体系逐渐变得浑浊,标志着多相体系的形成,同时体系的导电率持续增大,粘度也急剧增长。这是因为水含量的增加加大了成盐基团的电离程度,同时水的引入还破坏了预聚体分子的溶剂化层,分子中疏水链段发生蜷曲并相互靠近,形成疏水性聚集体,这种聚集体起到了物理交联的作用,导致体系粘度逐渐升高,并达到一个极值。此时疏水链段的聚集程度达到了最大,即体系达到

了相反转的临界状态，再加入少量水就会引起相转变的发生，因而可以将粘度的极值点定义为体系的相转变点。

第三阶段，随着水的含量进一步增大，体系粘度快速下降，这是由于此时体系已开始由 W/O 型向 O/W 型转变，连续相由有机相变为水相。但由于连续相中的水分子大多以结合水的形式包围在分散相周围，体系中的自由水很少，分散相粒子间的相互作用依然较高，体系的粘度虽降低，但仍维持在较高的水平。此时，随着水的进一步加入，体系的粘度骤然下降，这标志着相反转已经发展完全，分离后的离子位于颗粒的表面，疏水的链段结合后形成颗粒的内核，形成以大量水为分散介质和以分散的预聚体为分散相的分散体系。加入更多的水只是使体系的固含量降低，起到稀释的作用。

WPUA-1 乳液的固含量对体系的影响如下表 3-1 所示。

表 3-1 固含量对体系的影响

Table 3-1 Effect of the solid content on the system

固含量/%	颜色	透光度	固含量/%	颜色	透光度
90	淡黄	近透明	60	淡黄	浑浊
80	淡黄	近透明	50	蓝光白色	微透明
70	淡黄	半透明	40	蓝光白色	半透明

注： $n(-\text{COOH})$  为 0.61 mmol，中和度为 90%。

由表 3-1 可以看出，当体系中加入少量水时，体系的固含量较高，水进入到聚氨酯分子链中，使被有机胺中和的成盐离子发生电离，水以较大的液滴形式被树脂包裹，导致局部出现浑浊，此时搅拌，水以分子形式或者较小的液滴形式进入到分子链中，形成一种油包水的结构，故体系变为透明或半透明的外观。随着水的加入量增加，体系的固含量下降，水逐渐由分散相变为连续相，体系发生相转变，树脂成为分散相，树脂以乳胶粒的形式分散在水相中，体系变成白色甚至蓝光半透明的乳液，固含量为 50% 时体系已经是白色乳液。

### 3.3.2 亲水基团对乳液外观及其稳定性的影响

水溶型 PUA 不同于一般油溶性 PUA，PUA 分子链在成膜之前首先有机相分子之间的缠绕形成聚集体，这种聚集体越均匀，固化后的涂膜光泽度和物理性能越好；反之，则越差。聚集体的均匀性与乳液平均粒径密切相关。当粒径大于  $1\mu\text{m}$  时，不仅体系稳定性下降，而且聚集体的均匀性也不好。小粒径的乳液贮存稳定性较好，且有较高的表面能，容易生成均匀的聚集体，所以在实际研究或生产中控制粒径是很重要的。由于粒径大小的不同，WPUA 乳液外观可以从透明到乳白色再到两相，也即体系的透光率不同，WPUA 的亲水性越强，粒径越小乳液的透光率越高。所以，可用透光率表征 WPUA 水溶性和乳液粒径大小。

关于分散相粒径的大小与乳液外观的关系可以参考下表 3-2<sup>[56]</sup>。

表 3-2 乳液粒径大小对体系外观的影响

Table3-2 Effect of emulsion particle size on the appearance of system

粒径大小	外观
大滴	两相
>1 $\mu\text{m}$	白色乳液
0.1~1 $\mu\text{m}$	蓝光白色乳液
0.05~0.1 $\mu\text{m}$	蓝光半透明乳液
<0.05 $\mu\text{m}$	蓝光透明乳液

从表 3-2 可知,当分散体粒径越大,聚集体的均匀性越差,体系稳定性也就越差,最后呈现出两相。而当分散体粒径减小时,聚集体的均匀性、乳液透光率和稳定性增加,体系由白色乳液向半透明或是透明液转变。

WPUA-1 树脂中亲水基团含量对乳液外观和稳定性的影响如下表 3-3 所示,其中亲水基团含量可用每克树脂所含  $-\text{COOH}$  的物质的量进行表征。

表 3-3 亲水基团含量对体系的影响

Table3-3 Effect of hydrophilic group content on the system

$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	体系的外观	体系的稳定性
0.91	蓝光近透明乳液	稳定
0.61	蓝光半透明乳液	稳定
0.44	蓝光微透明乳液	稳定
0.31	蓝光白色乳液	稳定
0.20	结块无法乳化	不稳定

注:固含量为 40%,中和度为 90%。

由表 3-3 可知,当  $n(-\text{COOH})$  为 0.20 mmol 时,由于 WPUA-1 预聚物中亲水基团含量过低,亲水性不够,预聚物无法乳化,导致凝结成块。随着  $-\text{COOH}$  含量的增大,预聚物的亲水性逐渐增加,预聚物可以在水中自乳化,体系的储存稳定性也变好,其外观也由乳白色变化至半透明。虽然预聚物水分散性受分散时的温度和搅拌速度的影响,但关键在于分子链的亲水性,分子链的亲水性受亲水单体用量和中和度共同影响。在一定的中和度下,随着  $-\text{COOH}$  含量增加,分子链的亲水性越强,预聚物的分散性和分散体的稳定性也越好。

### 3.3.3 亲水基团对乳液粒径的影响

图 3-2 表示的是亲水基团含量对固含量 40%的 WPUA-1 乳液平均粒径的影响。

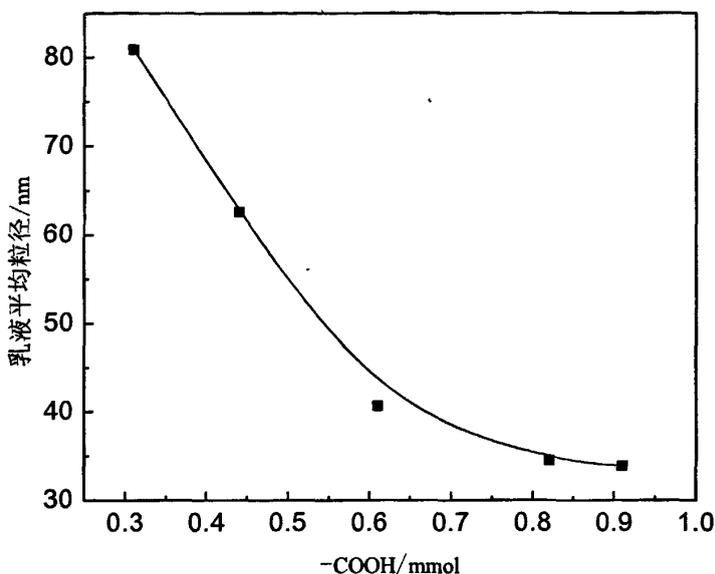


图 3-2 亲水基团含量对乳液粒径的影响

Fig.3-2 Effect of hydrophilic group content on the emulsion particle size

从图 3-2 中可以看出, 在  $-\text{COOH}$  含量较低时, 乳液粒径随  $-\text{COOH}$  含量的提高, 粒径下降趋势非常明显。这可能是由于以下两个方面原因引起的: 一方面, 随着亲水基团含量的增加, 树脂的亲水性提高, 聚合物和水之间的界面张力  $r$  越小, 由于整个聚合物体系的吉布斯能守恒, 所以体系的吉布斯自由能  $G$  是恒定的, 按照  $\Delta G = r \times \Delta A$  的关系, 当  $r$  减小时, 聚合物表面积  $A$  必然增大, 即粒子表面积增大, 当聚合物质量一定时, 其粒子粒径必然变小; 另一方面, 随着亲水基团含量的增加, 乳液粒子的双电层厚度和粒子的流体动力学体积增加。另外由于亲水性的增加而产生的颗粒膨胀性也能使粒径明显增大, 这种膨胀性随亲水性的增大而愈见明显。当  $-\text{COOH}$  达到一定量以后, 粒径下降不再那么明显, 而是趋于平衡, 这是因为体系的界面张力  $r$  不再降低, 聚合物的体积保持恒定, 这时即使羧基含量继续增加, 乳液粒径仍保持在一定范围内而不再减小。因此, 随着体系亲水基团含量的增加, 乳液平均粒径逐渐减少, 最后趋于平衡<sup>[57-58]</sup>。

### 3.4 中和剂对体系的影响

水性光固化树脂之所以有较好的亲水性, 是由于在预聚体的分子链上含有一定数

量的亲水基团,如含有羧基、羟基、氨基、醚基、酰胺基等。但是带有这些极性基团的预聚体与水混合时大多数只能形成乳液,若用碱性化合物(一般为有机胺)中和成盐,使树脂带有羧酸盐离子则可大副增强树脂的亲水性,所以亲水性强的预聚体绝大多数是将 $-COOH$ 中和成盐<sup>[51]</sup>。在体系中加入中和剂的作用就是改变树脂的亲水基团,增强其亲水性。阴离子型 WPUA 分散体的 pH 值一般须介于 7~8 之间,即偏碱性,若中和度不足,则呈酸性,分散体易凝聚。若中和度过高,则呈碱性,分散体的粘度会增大,过量的有机胺还会影响涂膜性能。特别是若用氢氧化钠中和羧基,由于成膜时钠离子残留,对涂膜的性能不利。中和度一般在 90%~100%之间。

由于中和阶段是放热过程,温度过高时,预聚物可能生成含有醌式结构的物质而变黄严重,最终所得乳液外观呈黄色或者浅黄色;温度太低,预聚物的粘度很大,搅拌均匀困难效率低,中和效果变差,导致乳化后产品粒径变大或者无法乳化。通过多次实验证明,中和阶段的温度控制在 40~50℃比较适宜。

下表 3-4 给出了在三乙胺作为中和剂的条件下,不同中和度对 WPUA-1 乳液(其中  $n(-COOH)$  为 0.61 mmol,固含量为 40%)外观及其稳定性的影响。

表 3-4 中和度对乳液外观及稳定性的影响

Table 3-4 Effect of neutralization degree on the appearance and stability of emulsion

中和度/%	体系的外观	体系的稳定性
100	蓝光半透明乳液	稳定
90	蓝光半透明乳液	稳定
80	蓝光微透明乳液	稳定
70	蓝光白色乳液	稳定
60	白色乳液	不稳定
50	白色乳液	不稳定

从表 3-4 可知,随着中和度的增加,WPUA-1 乳液外观由白色不稳定乳液向蓝光半透明乳液转变。这是因为在分子链中 $-COOH$ 在中和之前一般不能成为亲水的离子中心,虽然它有一定亲水性,但它的作用力小,不足以抵消疏水基团的作用力,所以预聚体水溶性较差。随着中和剂(三乙胺)的加入,分子链上的强亲水性基团羧酸铵盐离子增多,与水的互溶性增强。预聚体分散后,疏水的分子链卷曲成核,而亲水的羧酸铵盐离子位于核表面,并朝向水中,当大量的亲水离子聚集在核表面,并吸引相应的正离子,稳定后颗粒表面形成一个双电层,产生电动势<sup>[59]</sup>,这种电动势阻止了颗粒之间的相互靠近而凝聚,因此随着中和度的提高,分子链亲水性增强,乳液粒径下降,乳液的分散性、稳定性均得到了提高。因此,在一定范围内,随着三乙胺的加入量的增大,体系的中和程度增大,预聚体的亲水性也增强。

下表 3-5 考察了三乙醇胺、三乙胺、氨水和氢氧化钠四种不同的中和剂对 WPUA-1 乳液外观的影响。

表 3-5 不同中和剂对树脂亲水性的影响

Table3-5 Effect of different neutralizer on the hydrophilicity of the resin

中和剂	乳液外观	中和剂	乳液外观
三乙胺	半透明	氨水	分相
三乙醇胺	半透明	氢氧化钠	分相

注： $n(-\text{COOH})$  为 0.61 mmol，中和度为 90%。

从表3-5可以看出，三乙胺和三乙醇胺的中和效果最好，中和度在一定范围内，体系稳定性和光泽度都较好。而用氢氧化钠和氨水中和的体系都出现了不同程度的分层。这可能是因为氢氧化钠和氨水是无机溶液，与树脂进行油-水异相反应，由于中和剂与分子链中的 $-\text{COOH}$ 接触不够充分，所以中和反应不够完全，树脂水分散效果较差。而用三乙胺和三乙醇胺进行中和，由于是油-油同相反应，中和剂与分子链中的 $-\text{COOH}$ 接触充分，中和反应完全，所以树脂水分散效果好，特别是三乙醇胺，不仅引入了强亲水的铵盐基团，同时还引入了三个亲水的羟基基团，从而进一步提高了树脂的亲水性。

表3-6考察的是用三乙胺、三乙醇胺和氨水三种不同的中和剂中和后的水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂，经紫外光固化成膜后，常温条件下，WPUA-1涂膜的表面吸水性和气味性。

表3-6 中和剂对涂膜表面性能的影响

Table3-6 Effect of neutralizer on the surface properties of the film

中和剂	表面吸水性	表面气味性
三乙胺	无	略微的刺激性氨味
三乙醇胺	有	无异味
氨水	无	较强的刺激性氨味

表3-6的结果表明，用三乙胺和氨水中和时，刚固化的涂膜均有刺激性气味。因为中和过程产生热量，使涂膜温度升高，未完全反应的三乙胺和氨水由于受热挥发所至，所以涂膜表面会有刺激性氨味，但是涂膜固化后放置一段时间，基本上没有刺激性味道。而三乙醇胺由于本身没有什么气味，因此光固化以后涂膜也没有刺激性气味。用三乙胺和氨水中和的涂膜固化后放置在空气中表面没有吸水的现象，而三乙醇胺中和的涂膜固化后放置在空气中一段时间在表面有层细水珠，这可能是因为三乙醇胺中亲水的羟基造成的。当生产中要求涂膜的表面水分含量很低时，如膜表面需要镀铝，三乙醇胺的应用会受到限制。

图3-3表示的为 $n(-\text{COOH})$ 为0.31 mmol，固含量为40%时，不同的中和度对WPUA-1乳液粒径的影响。

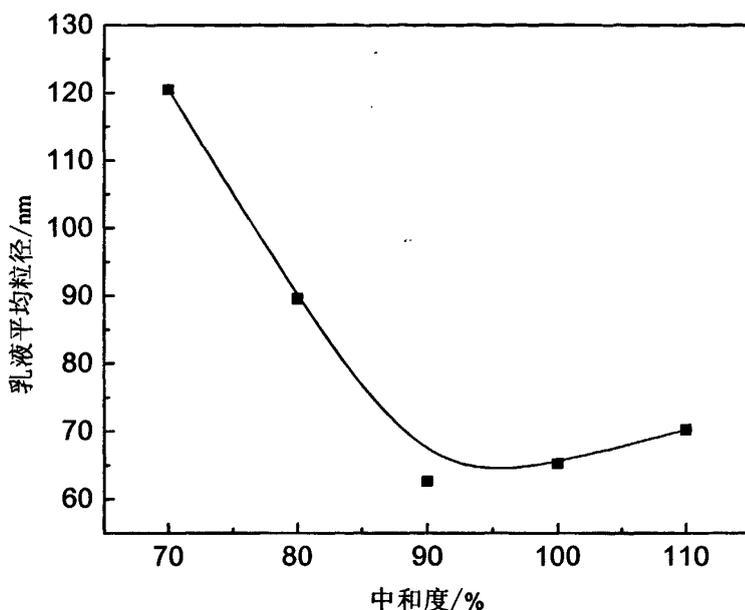


图3-3 中和度对乳液粒径的影响

Fig.3-3 Effect of neutralization degree on the emulsion particle size

从图3-3中可以看出当中和度较低时,随着中和度的增加,乳液粒子的平均粒径明显减小,在中和度为90%时,乳液的平均粒径达到最小,此时的预聚体的水分散效果最好;如果再提高中和度,乳液粒子的平均粒径反而逐渐增大。

水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料中的光引发剂能强烈地吸收波长 290~400nm 的高能紫外线,并分解出活性自由基,引发碳碳双键发生聚合反应。但是涂膜光固化速度很容易受到空气中氧的阻聚作用。加入三乙胺和三乙醇胺等叔胺类化合物除了作为中和剂,还可以消除空气中氧的阻聚作用,使固化速度加快。这是因为激发态的二苯甲酮和胺发生“给体/受体”共振,生成三乙胺自由基,三乙胺自由基可以吸收空气中的氧气,产生新的自由基,从而消除氧的干扰。

### 3.5 催化剂对体系的影响

催化剂能降低反应活化能,加快反应速率,缩短反应时间,控制副反应,所以在水性光固化聚氨酯制备中常常使用催化剂。常用的催化剂为有机叔胺类、有机金属化合物及有机磷等。不同的催化剂对异氰酸酯与活性氢的基本反应都有不同程度的催化活性及选择性。如二月桂酸二丁基锡及辛酸亚锡类对于 $-NCOR/-OH$ 型反应的催化

能力比叔胺强，而叔胺对—NCO/H<sub>2</sub>O 型反应则催化能力强，而且叔胺对于芳香族异氰酸酯如 TDI 有显著催化作用，对脂肪族如 HDI 催化作用极弱，能催化生成脲基甲酸酯<sup>[60-61]</sup>。有机金属化合物则对芳香族和脂肪族异氰酸酯均有强烈的催化活性<sup>[62-63]</sup>。一般认为异氰酸酯与羟基化合物的催化机理<sup>[64]</sup>是异氰酸酯或羟基化合物先与催化剂形成不稳定的络合物，然后发生反应，生成聚氨酯。

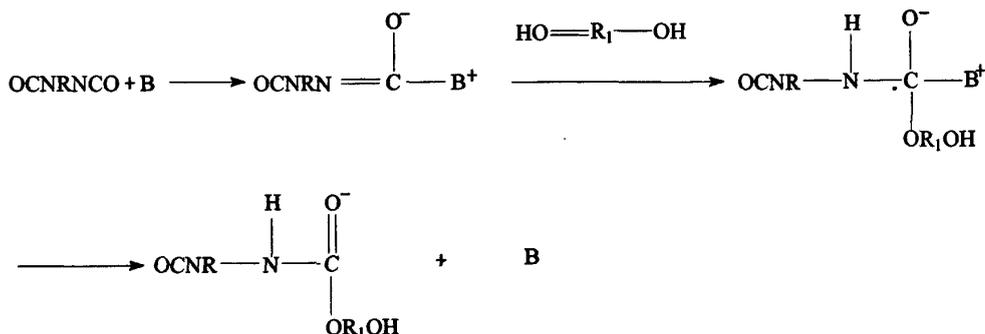
表 3-7 给出了不同催化剂的相对活性的数据<sup>[65]</sup>。

表 3-7 不同催化剂的相对活性数据

Table3-7 The relative activity of different catalysts data

催化剂	浓度	相对活性
无	-	1
三亚甲基二胺	0.1	130
三亚甲基二胺	0.2	260
二月桂酸二丁基锡	0.1	210
二月桂酸二丁基锡	0.5	670

由表 3-7 可知二月桂酸二丁基锡的催化效率较高。所以，采用二月桂酸二丁基锡作为本实验中的催化剂，其催化机理如下所示：

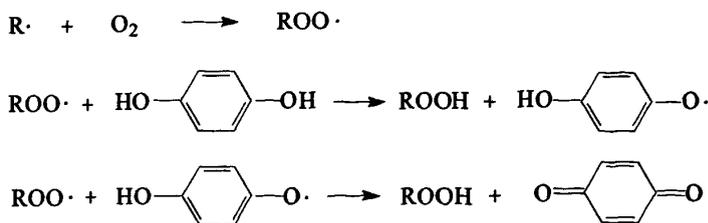


### 3.6 阻聚剂对体系的影响

水性光固化涂料是一种聚合活性很高的特殊涂料，主要成份预聚物是高聚合活性的丙烯酸酯类，另一重要组成光引发剂又可以极易产生自由基或阳离子。在这样一个混合体系中，极易因受外界光、热等影响而发生聚合，所以必须加入适量的阻聚剂。

阻聚剂能终止全部自由基，使聚合反应完全停止。常用的阻聚剂有酚类、醌类、芳胺类、芳烃硝基化合物等。空气中的氧也是很好的阻聚剂，因氧自身是双自由基，极易与自由基结合，生成低聚物。光固化涂料阻聚剂主要用酚类，如对羟基苯甲醚、

2,6-二叔丁基对甲酚、对苯二酚等。酚类阻聚剂必须在有氧气的条件下才能表现出阻聚效应，下面以对苯二酚为例给出了阻聚剂的阻聚机理：



高温下，丙烯酸中需加入少量酚类或胺类等阻聚剂来防止其聚合反应发生。实验中分别用对羟基苯甲醚、2,6-二叔丁基对甲酚和对二苯酚为阻聚剂。为保证合成产物的纯度，阻聚剂以丙烯酸不发生聚合且加入最少的量为宜。

不同阻聚剂最小加入量的实验结果如表 3-8。

表 3-8 不同阻聚剂的最小用量

Table 3-8 The minimum amount of different inhibitors

阻聚剂	w (阻聚剂) /%
对羟基苯甲醚	3
对二苯酚 (空气中)	7
对二苯酚 (N <sub>2</sub> 中)	8

由表 3-8 可知，在 WPUA 体系中，对羟基苯甲醚的用量要小于对二苯酚，阻聚效果最好。而且对苯二酚作为阻聚剂时，产物呈深褐色，所以通常不被采用，其原因可能是对苯二酚在高温下的氧化产物深褐色的醌类等物质。研究发现，N<sub>2</sub> 气氛下，对二苯酚的用量须略微增加，此时产物几乎为无色。其原因可能是 N<sub>2</sub> 气氛下，体系中的氧含量极低。而对苯二酚的阻聚作用必须是在氧气的存在下才有阻聚作用，并且氧本身也是优良的阻聚剂，导致同样的阻聚剂用量下，丙烯酸仍有聚合现象。因此，用量应略为增加，合适的 N<sub>2</sub> 保护可以有效避免阻聚剂的氧化变色问题。在酚类阻聚剂存在下，使过氧化自由基很快终止，保证体系中有足够浓度的氧，延长了阻聚时间。因此光固化涂料除了加酚类阻聚剂以提高贮存稳定性外，还必须注意存放的容器内涂料不能盛得太满，以保证有足够的氧气。

在 WPUA 树脂的合成时，由于反应体系中 HEA 和产物中都含有高聚合活性的碳碳双键，在较高温度下容易发生聚合，因此，为了防止其聚合而降低产率，在反应体系中应该加入一定量的阻聚剂，从而增加了树脂和乳液的储存稳定性。在本实验中选择对羟基苯甲醚作为阻聚剂。

表 3-9 考察的是对羟基苯甲醚对 WPUA-1 乳液稳定性的影响。

表 3-9 对羟基苯甲醚对乳液稳定性的影响

Table3-9 Effect of hydroxyanisole on the emulsion stability

w (阻聚剂) /‰	乳液稳定时间	w (阻聚剂) /‰	乳液稳定时间
0	<1 个月	3	<5 个月
1	<3 个月	5	>6 个月

从表 3-9 可以看出, 随着对羟基苯甲醚含量越多, WPUA-1 乳液稳定性增加; 没有加入阻聚剂的树脂和乳液储存时间很短, 达不到要求, 只有当对羟基苯甲醚含量大于 1‰ 方能达到生产要求。

### 3.7 溶剂对体系的影响

水是制备水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料必不可少的原料之一, 它充当分散剂的角色。但在制备水性光固化聚氨酯丙烯酸酯预聚体的时候, 由于异氰酸酯基的高反应活性, 水不可能充当溶剂或稀释剂, 此时我们采用丙酮或丁酮作为溶剂, 调节初始反应物的粘度, 较高粘度的体系不利于搅拌及反应的进行, 而且也会使反应产生的热量难以扩散, 导致在体系的局部发生副反应, 使反应体系变得不稳定。而丙酮或丁酮可以降低体系的粘度, 同时, 可在成膜后作为流平剂, 加速涂膜的形成和促使涂膜表面均匀, 而且其沸点较低, 在涂膜干燥过程中可较快挥发, 降低干燥时间。

表 3-10 为 WPUA-1 树脂合成时丁酮用量对反应进程的影响。

表 3-10 丁酮用量对反应进程的影响

Table3-10 Effect of butanone amount on the reaction process

V (丁酮) / mL	反应现象	V (丁酮) / mL	反应现象
0	粘度大	10	粘度较小
	反应不稳定		反应稳定
5	粘度较大	15	粘度较小
	反应不稳定		反应稳定

从表 3-10 可以看出, 加入丁酮为 10 mL 时, 就可以保证反应的顺利进行。虽然加入 15mL 丁酮同样可以保证反应顺利进行, 但是考虑到在反应结束后, 加入的丁酮还要除掉, 否则残余的丁酮会影响固化膜的性能, 因此在保证反应顺利进行的前提下, 丁酮的加入量越少越好。

### 3.8 温度对体系的影响

在分步法制备树脂WPUA-1反应中第一步是TDI与PPG反应，第二步是与亲水扩链剂DMPA反应。TDI由于位阻效应，使2、4位上-NCO的反应活性大不相同，并且两个-NCO的反应活性差距随反应温度的升高而减小。若温度过低，反应速度太慢，效率太低；温度过高，反应选择性不强，并易发生副反应，不能得到预期产物，而且散热不及时，体系易发生凝胶。Levy<sup>[66]</sup>指出，低温有利于第一步反应，高温更有利于第二步反应。第二步反应是加入亲水二元醇（DMPA或M-T）作为扩链剂进行扩链反应阶段，亲水二元醇上的-OH及-COOH都可与-NCO反应，但-COOH的活性及反应速度都比-OH弱得多，在较低温度下（70℃~80℃）进行扩链反应既能保证-OH与-NCO的反应，又能抑制副反应的发生。

2、4位上-NCO基团的反应速率及随温度变化情况如下表3-11所示<sup>[67]</sup>。

表3-11 温度对邻位-NCO和对位-NCO反应速率常数的影响

Table3-11 Effect of temperature on ortho-NCO and on the bit-NCO reaction rate constants

温度/℃	对位-NCO反	邻位-NCO反	差距（倍数）
	应速率常数 $k/L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	应速率常数 $k/L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
29	$4.5 \times 10^{-5}$	$5.7 \times 10^{-6}$	7.9
49	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-5}$	6.7
72	$3.4 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-5}$	4.7
100	$8.5 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	2.7

从表3-11中可看出，2,4-TDI的2位-NCO和4位-NCO基的活性差异在低温下相差很大，随着温度的升高，取代基的位阻效应逐渐减小，反应温度达到100℃时，邻、对位-NCO的反应速度差异就不到3倍了。因此合成2,4-TDI预聚物时，温度的选择很重要。

在WPUA-1的合成过程中，在第一步反应中利用-NCO反应活性的差异，在较低的温度下反应，可以得到粘度较小，分子量分布较窄的预聚物，所以反应温度最好不要超过70℃。在第二步反应中，由于对位-NCO基本反应完，邻位-NCO的反应速率要慢得多，所以适当的升高反应温度，提高反应速率，增加反应时间；同时，温度过高，副反应较多，导致预聚体的交联，体系粘度增大，因此温度选择在75~80℃之间。在第三步反应中，为了兼顾反应速率和减少副反应，温度应选择在70~75℃之间。

温度不仅对树脂合成中起着关键作用，对树脂的水分散同样存在一定的影响；表3-12表示的是不同温度对WPUA-1乳液外观的影响。

表3-12 温度对预聚物分散效果的影响

Table3-12 Effect of temperature on the dispersion of the prepolymer

乳化温度/°C	乳液外观
20	蓝光微透明
50	蓝光半透明
80	蓝光微透明

从表3-12可以看出，在同样条件下，控制反应体系在较低温度（45°C~50°C）乳化，一般有利于制得粒径细小的稳定乳液。当温度升高时，刚乳化的粒子表面较粘，容易在碰撞中粘接在一起，粒径变大，容易导致沉淀。

在紫外光固化的过程中，温度对固化膜的性能也有一定影响。灯具除了发出一定波长的紫外光外，还有红外光，虽然不能引发自由基反应，但是会产生一定的热效应，涂膜在聚合过程中也会产生聚合热，这些热量被涂层吸收，加速了自由基反应，当反应速率增加时，又会放出更多的热量，从而进一步增大了温度效应，加速固化反应速率，所以相互间起到协同作用，提高了固化程度。到了固化后期，由于涂膜已经达到一定的交联程度，自由基的运动能力开始下降，涂膜的光固化速度也开始减慢，但由于温度效应，体系温度会保持在一定的范围，给自由基提供足够的能量，保持其有较高的“活性”，从而整体上加速了光聚合的速度。虽然体系的温度对固化速度有一定的影响，但是由于光引发的聚合活化能较低，约 $20\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，因此温度的影响比较光引发剂的影响而言，是比较小的<sup>[68]</sup>。

### 3.9 涂膜光固化速度的影响因素

水性光固化涂料的固化反应实质上是由光引发剂受紫外光激发后生成的自由基快速引发活性预聚体中的碳碳双键发生自由基聚合反应，最终生成体型网状结构的交联膜。

水性光固化聚氨酯丙烯酸酯干燥后已经是固体状态，本文采用的固化体系是两端具有双键的长链聚合物；在 WPUA-1 高分子链中，高分子链的软硬段相分离，由—NCO 和—OH 反应形成的氨基甲酸酯基构成高分子链硬段区，聚醚二元醇链段构成高分子链软段区，而带双键的丙烯酸酯是通过自身的—OH 与高分子链两端的—NCO 反应连接在高分子链上的，因此体系中的双键富集在高分子链的硬段区，在光引发剂的引发下形成一个以硬段区为中心向四周辐射的网状结构，涂膜光固化交联后的内部网状结构如图 3-4<sup>[69]</sup>所示。

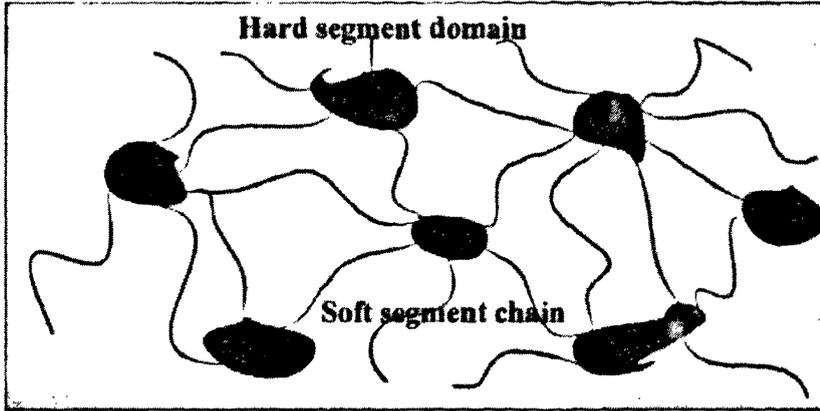


图 3-4 涂膜光固化交联后的内部网状结构

Fig.3-4 The internal network structure of the light-cured crosslinkde coating

### 3.9.1 预聚物结构对涂膜光固化速度的影响

预聚物结构对涂膜光固化速度的影响因素很多，其中体系中 $-C=C$ 含量是影响涂膜光固化速度最主要的影响因素之一，而体系中 $-C=C$ 含量的主要预聚物结构决定，如单体配比和二元醇的分子量。

在 WPUA-1 树脂合成过程中，PPG 和 TDI 不同的物质的量之比对涂膜光固化速度的影响如表 3-13 所示。

表 3-13 单体比对涂膜光固化速度的影响

Table3-13 Effect of monomer ratio on the curing speed of film

$n(\text{PPG}):n(\text{TDI})$	光固化时间/s
1:3	3
1:2.5	4
1:2	6

注：80℃干燥 2min，固含量为 40%， $w$ （光引发剂）为 3%。

由表 3-13 可知，随着  $n(\text{PPG}):n(\text{TDI})$  增大，涂膜光固化时间呈增加的趋势。因为随着  $n(\text{PPG}):n(\text{TDI})$  的增加，体系中残余的  $-NCO$  减少，反应最后一步加入封端用的 HEA 含量也相应减少，导致预聚体中  $-C=C$  含量降低，因此涂膜的光固化速度减慢。

在 WPUA-1 树脂合成过程中，可以改变 PPG 的分子量来调整分子链中软硬段比例，图 3-5 给出了两种不同分子量的 PPG 对 WPUA-1 涂膜光固化速度的影响。

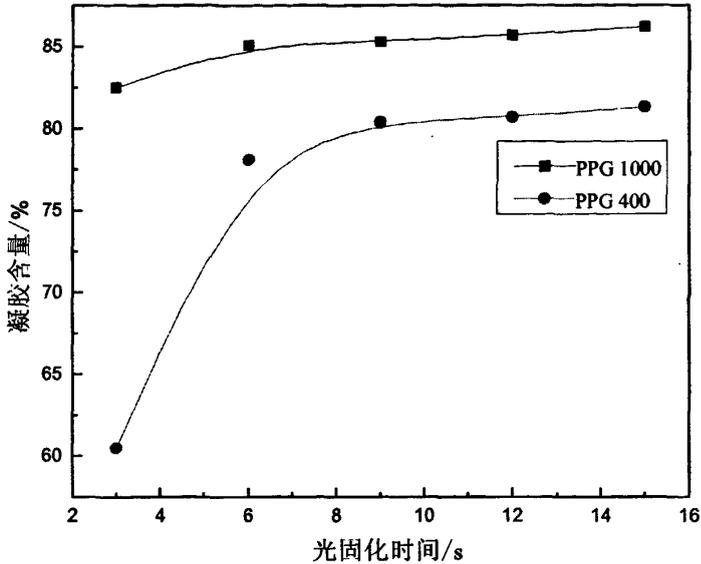


图 3-5 不同分子量 PPG 对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-5 Effect of PPG of different molecular weight on the curing speed of film

图 3-5 表示的为不同分子量的 PPG 对涂膜固化速度的影响。对于软段为 PPG1000 的聚氨酯丙烯酸酯预聚体，由于软段链比较长，软段链含量也比较多，因此预聚物较软段为 PPG400 的聚氨酯丙烯酸酯分子链要柔顺许多，预聚体链段活动更加自由，因此涂膜光固化速度比较快，4s 内就接近最高凝胶点；而软段为 PPG400 的聚氨酯丙烯酸酯预聚体要 6s 才到达最高凝胶点。

除了上述两个主要因素影响体系中双键含量及其最终转化率，体系中亲水基团也对体系中的双键最终转化率有一定的影响。

下图 3-6 考察了不同亲水基团含量对 WPUA-1 涂膜光固化速度的影响。

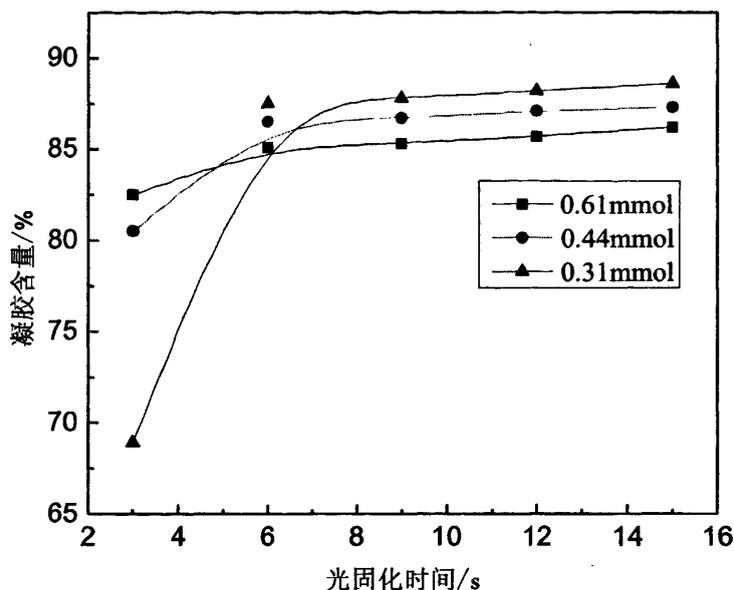


图 3-6 亲水基团含量对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-6 Effect of PPG of hydrophilic group content on the curing speed of film

从图 3-6 中可以看出随着体系中羧基含量增高，涂膜固化速度加快，但是最高凝胶含量略有降低。最高凝胶含量降低这可能是由于随羧基百分含量增加，链段间的电荷作用力增强，分子链变得更为僵硬，体系越容易在较低转化率下达到与环境温度相近的玻璃化转变温度，分子链越长越容易被冻结，链段的活动性越差，同时羧基离子之间的库仑力牵制和阻碍了链段的移动，使得最终双键的转化率降低，最高凝胶含量也降低。因此可以得出结论，较长的链段和较低的羧基含量有利于得到较高的凝胶含量。

图 3-7 考察了不同亲水二元醇的 WPUA 体系光固化速度曲线。

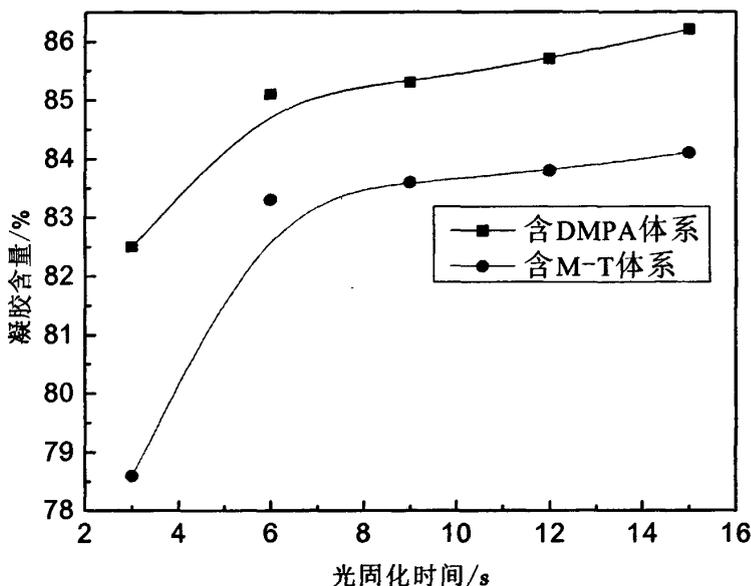


图 3-7 不同亲水二元醇对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-7 Effect of different hydrophilic glycol on the curing speed of film

由图 3-7 可以看出,当亲水扩链剂为 DMPA 时,涂膜达到最高凝胶点所需要的时间比以 M-T 为亲水扩链剂所需要的时间短;这可能是因为合成亲水二元醇 M-T 过程中,体系中的双键有部分损耗,所以在相同物质的量的条件下,DMPA 所含的双键的物质的量较多,涂膜光固化较快。

### 3.9.2 光引发剂对涂膜光固化速度的影响

光引发剂是任何光固化体系都需要的重要组成部分之一,它对固化体系的固化速度起着决定性作用。光引发剂可简单定义为能吸收辐射能量、经过化学变化产生具有引发能力的活性中间体的一类分子。在水性光固化体系中,光引发剂种类对体系光固化速度的影响除了其吸收峰是否与光源辐射波段相匹配以外,还应当考虑其与水性光固化树脂相容性的问题以及在脱水过程中的损失问题。Wang 等人<sup>[70]</sup>提出了选择光引发剂的 3 条原则:(1)充分考虑吸收的紫外光波长范围和光引发剂的最大消光系数,尽量以最少量的光引发剂达到较好的光引发效率;(2)需要有高效的光引发速率;(3)固化膜要有长时间的稳定性,所以需要考虑残留在涂膜内部的少量光引发剂对涂膜性能及以后光降解过程对涂膜性能的影响程度。

紫外光固化涂膜之所以具有优良的物理性能和耐化学品侵蚀性,是因为其涂层在

紫外光照射下能迅速地转化为具有交联网状结构的固化膜。其涂膜的交联程度可以用凝胶含量来表示，凝胶含量是指紫外光固化涂膜中交联网状结构的固态成分的含量，用百分数表示交联程度的高低，它直接影响到涂膜的机械强度、硬度、抗磨损性和耐化学试剂等方面的性能，所以表征和确定涂膜的交联程度具有理论研究和实际应用的价值。

图 3-8 为不同光引发剂用量占乳液质量分数为 3% 时对 WPUA-1 涂膜光固化速度的影响。

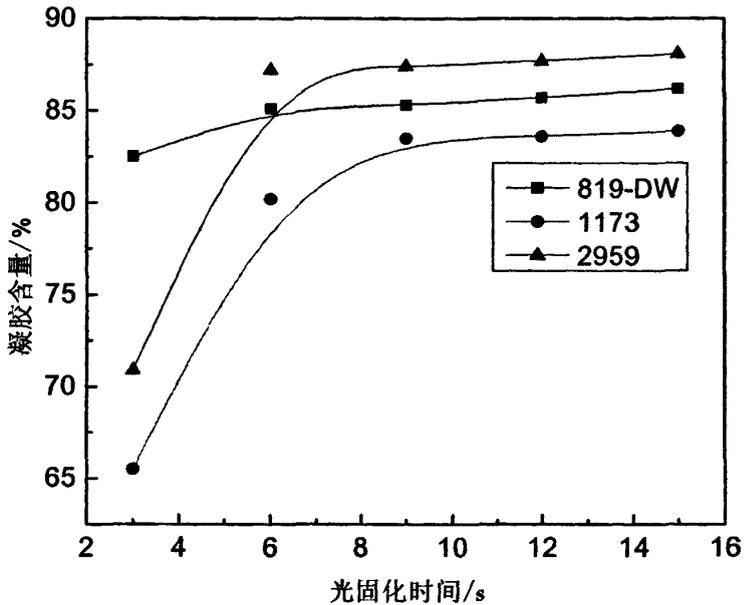


图 3-8 光引发剂种类对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-8 Effect of photoinitiator on the curing speed of film

从图 3-8 中得出结论，对于本体系，819-DW 光固化速度最快，引发效率最高，只需 3s 体系中的双键最终转化率达到最大，接近最高凝胶含量。选择适当的光引发剂除了考虑其作用效率和成本外，还需要考虑光引发剂的毒性、与树脂的相容性以及与涂料配方中其他组分的相容性等问题；由于本体系是乳液，819-DW 和 Darocur2959 都亲水性的光引发剂，所以可以直接加入到体系中使用；而 Darocur1173 是亲油型的光引发剂，亲水性差，所以在加入体系之前需要用有机溶剂 N,N-二甲基甲酰胺溶解。总之，选择合适的光引发剂是光固化涂料配方设计的重要环节。

表 3-14 和图 3-9 表示的是改变 819-DW 用量而其它工艺条件不变的条件下，WPUA-1 涂膜的凝胶含量随光固化时间的变化趋势。

表 3-14 819-DW 含量对 WPUA-1 涂膜光固化速度的影响

Table3-14 Effect of 819-DW content on the curing speed of film

w(819-DW)/%	光固化时间/s	w(819-DW)/%	光固化时间/s
0	1min 后仍发粘	3	3
1	15	5	4

注:  $n(-COOH)$ 为0.61 mmol, 中和度为90%, 固含量为40%。

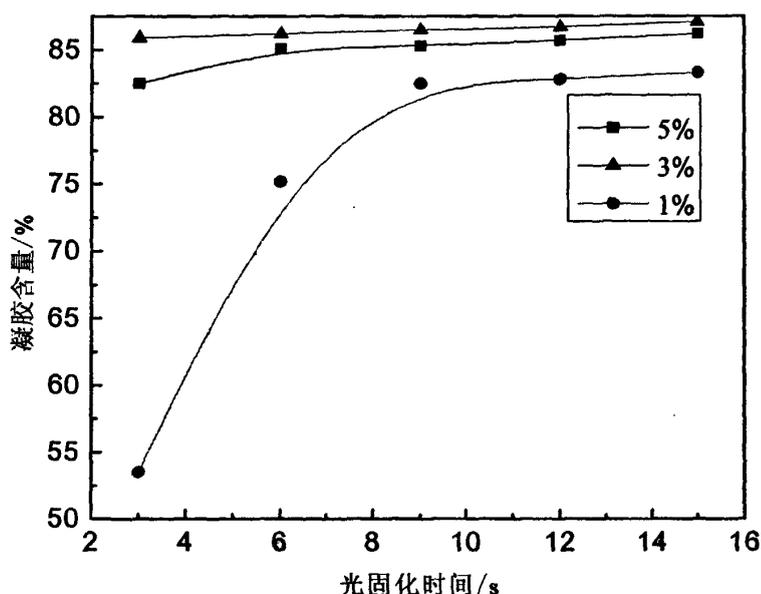


图 3-9 819-DW 含量对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-9 Effect of 819-DW content on the curing speed of film

从表3-14和图3-9可知,随着光引发剂加入量的增加,涂膜光固化时间先缩短,达到一个最小值,然后又有所延长。当光引发剂用量为3%时,涂膜的光固化时间达到最小值3s。可见光固化时间并不是随着光引发剂质量分数的增加而加快,它存在一个最佳值3%。文献<sup>[71-72]</sup>报导这是因为在特定的体系中,都有一个最佳的光引发剂用量。当引发剂浓度较低时,所生成的自由基少于反应进行所需求的数目,会延长涂膜光固化所需的时间;随着引发剂浓度的提高,产生自由基的数目增多,涂膜光固化时间缩短。但如果引发剂浓度过高,将会出现过量的自由基,两自由基的独电子容易结合成共价键,产生偶合终止。若偶合终止变成主要反应,则反而会降低涂膜的固化速度,而且涂膜表层存在过量的光引发剂,表层对光的吸收也增加,从而使进入涂膜深层的紫外光强度大幅减弱,涂膜光固化速度减慢,体系凝胶含量降低,固化膜质量下降。

涂膜的光固化是在空气气氛中进行的,空气中的氧对该自由基聚合反应有阻聚效

应。有文献报道<sup>[73]</sup>，要使涂层暴露在空气中的 1 $\mu\text{m}$  厚的涂层达到 5 $\mu\text{m}$  厚涂层同样的固化程度，需要多消耗高达 20 倍的能量。因此，正确选择光引发体系，以及克服或减轻氧阻聚效应，从而提高涂膜光固化速度是制备紫外光固化涂料的关键之一。

### 3.9.3 干燥条件对涂膜光固化速度的影响

水性光固化涂料根据水分散体的颗粒尺寸和透光度可分为两类，分别为水溶型光固化体系和水乳型光固化体系，它们在干燥过程中也呈现出不同的阶段。水溶型光固化体系的干燥过程可以分为两个阶段：第一阶段，体系粘度不大，水分子直接从空气和水的界面上挥发，水的挥发速度非常快；第二阶段，随着体系中水含量减少，体系粘度逐渐增加，体系粘度对水分扩散、挥发的影响越来越大，水分子首先需要从聚合物中间隙渗透，然后迁移到与空气接触的表面，才能挥发出去，直到挥发的水分子与吸附的水分子达到平衡态为止。而水乳型光固化体系的干燥过程可以分为三个阶段：第一阶段，和水溶型体系一样，水分子直接从空气和水的界面上挥发，挥发的速度非常快；第二阶段，乳液粒子相互聚积并开始变形，水分子从粒子的间隙中挥发，挥发速度逐渐下降；第三阶段，由于聚合物分子链的相互扩散，水分子首先从涂膜内部迁移到表面，然后离开涂膜，挥发到空气中。

下图3-10表示的为水溶型与水乳型光固化涂料体系的干燥过程<sup>[69]</sup>。

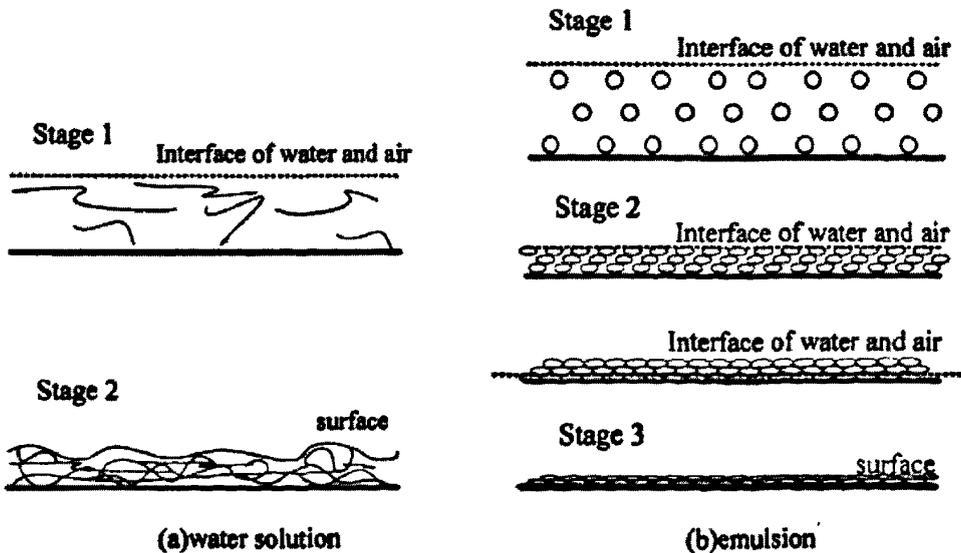


图3-10 水溶型与水乳型光固化涂料体系的干燥过程

Fig. 3-10 The drying process of water-soluble and water-based UV-curable coating system

由图3-10可知，由于水溶型光固化体系在第二阶段还有相当量的水分子需要扩散

到表面挥发，干燥时间相对较长，所以影响了整体的干燥速度；而水乳型体系中大部分水分子已经在前两个阶段挥发掉，大大减少了水分子扩散阶段的时间，所以总体的干燥时间要短于水溶型的体系。

干燥条件对固化速度的影响主要是水分对体系固化速度的影响。当不烘干时，水对体系影响是两方面的，一方面，水有一定的增塑作用，同时水的存在还可以破坏体系中极性硬段的聚集，使链段的活动能力有一定的提高，这有利于涂膜光交联固化过程的进行；一定量的水还起到了隔氧的作用，防止了氧的阻聚作用，这也利于涂膜的光交联固化过程的进行。另一方面，前面提到水分子的存在有利于涂膜的固化过程，但这只能加快涂膜表面的迅速固化，而不能促使涂膜内部的固化，残留在涂膜中大量的水分严重阻碍了涂膜内部的固化。所以，水的存在只是提高了涂膜表面的光固化速度，而非涂膜整体的光固化速度，而且固化膜中残余水的存在会严重影响光固化涂膜的力学性能和耐水性。所以综合这两方面考虑，对于涂膜，特别是较厚的涂膜，预先干燥可以很好地提高涂膜的光固化速度和保证涂膜的各种性能。

表 3-15 和图 3-11 表示的是不同的干燥条件（干燥时间和干燥温度）对 WPUA-1 涂膜光固化速度的影响，其中  $n(-\text{COOH})$  为 0.61 mmol，固含量为 40%， $w(819\text{-DW})$  为 3%。

表 3-15 干燥条件对涂膜光固化速度的影响

Table3-15 Effect of the dry condition on the curing speed of film

干燥时间/min	干燥温度/°C	固化时间/s
1	20	15
2	20	8
1	80	5
2	80	3
1	100	3
2	100	3
1	120	3
2	120	2

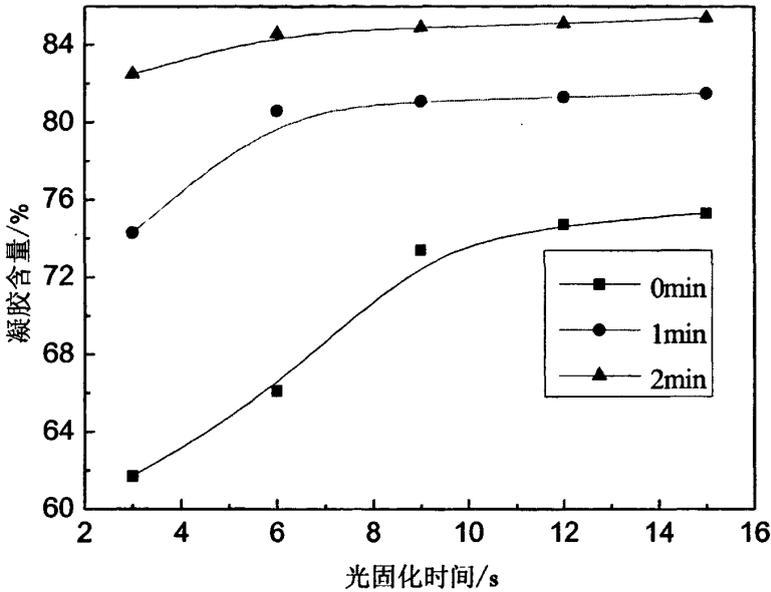


图 3-11 干燥条件对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-11 Effect of the dry condition on the curing speed of film

从表 3-15 可知,当温度不变,随着干燥时间增加,涂膜光固化速度整体呈加快趋势,特别是在较低温度下干燥时;当干燥时间不变,干燥温度上升,涂膜光固化速度整体呈加快的趋势,但干燥温度不能过高,否则会导致过多的热交联,甚至破坏基材和固化膜。本实验干燥温度在  $80^{\circ}\text{C}$ ,干燥时间为 2min,这样既可以使涂膜中水分较快地挥发掉,而且涂膜光固化速度也比较快。从图 3-11 可知,干燥条件对涂膜光固化速度影响很大,不干燥或干燥不完全时,紫外线很难穿透内层,导致只固化一部分,特别是当涂层较厚时。有文献<sup>[74]</sup>报道随着曝光时间的延长,水性光固化体系中凝胶含量无明显提高,这可能是因为尽管水对抑制氧的阻聚作用有一定的效果,但是只能使涂膜表面迅速固化,而不能达到实干,大量的水分残留在涂膜中,阻止了膜的进一步固化。所以对于较厚的涂膜,预先干燥可以提高其涂膜的光固化速度。

#### 3.9.4 中和度对涂膜光固化速度的影响

表 3-16 和图 3-12 表示的为中和度对 WPUA-1 涂膜光固化速度的影响。

表 3-16 中和度对涂膜光固化速度的影响

Table 3-16 Effect of the neutralization degree on the curing speed of film

中和度/%	固化时间/s	中和度/%	固化时间/s
70	6	100	4
80	5	110	5
90	3	120	5

注:  $n(-COOH)$ 为0.61 mmol,  $w(819-DW)$ 为3%, 固含量为40%。

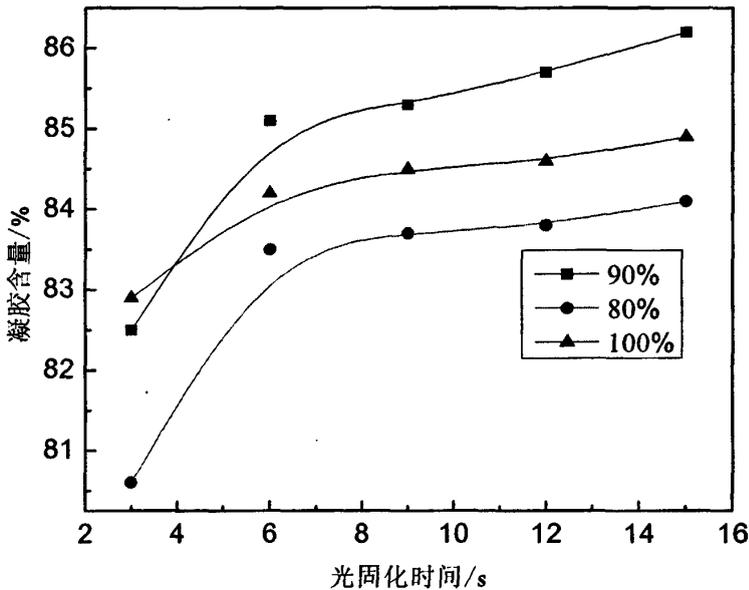


图 3-12 中和度对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-12 Effect of the neutralization degree on the curing speed of film

从表 3-16 和图 3-12 中可以得出中和度为 90%时涂膜的光固化速度最快, 并且中和度为 90%时涂膜到达最高凝胶点所需时间最短, 即涂膜的光固化速度最快。这可能是以下几个原因: 由于在水性光固化聚氨酯丙烯酸酯体系中, 存在着极性的硬段和非极性的软段, 它们之间的相容性较差。当中和度逐渐提高时, 引入的离子基团增加, 促使分子链的软硬段之间相互聚集, 同时它们之间强的库仑力会使微相分离程度的提高, 使分子链的活动能力下降, 从而导致涂膜的光固化速度的下降。中和度低, 其微相分离程度低, 分子活动性上升, 有利于涂膜光聚合的发生, 但中和度过低, 乳液体系不稳定, 树脂出现无法水分散现象; 所以中和度在 90%比较合适。另外在自由基引发体系中的最大弊病就是空气中的氧的阻聚作用<sup>[75-76]</sup>, 但还原性物质的存在可以减少氧的干扰。上述中和剂是三乙胺, 可以有效的克服氧的阻聚作用。所以在一定程度

上,随着中和度的提高,即三乙胺的量增加,光固化速度也会有所加快。因此,在上述几方面因素综合影响下,中和度并不是在 80%或 100%时涂膜的交联固化速度最快,而是 90%时最快,而且中和剂三乙胺的增加不仅加大了生产成本,而且三乙胺为刺激性气味的有机溶剂,它的加入会对环境带来一定污染。

### 3.9.5 其它因素对涂膜光固化速度的影响

在涂料配方和工艺条件不变的情况下,涂膜厚度的不同,涂膜光固化交联的速度也会有较明显差异。

下表 3-17 考察的是不同涂层的厚度对 WPUA-1 涂膜光固化时间的影响。

表 3-17 涂膜厚度对涂膜光固化速度的影响

Table3-17 Effect of film thickness on the curing speed of film

涂膜厚度/ $\mu\text{m}$	固化时间/s
<20	3~10
20~40	10~30
>40	>30

从表 3-17 中可以看出,当涂膜的厚度逐渐增加时固化的时间基本上是上升的,这是由于在增加涂层的厚度时,涂层表面固化交联部分随着固化程度的提高对紫外光线的镜面反射能力增强,降低了光能的有效利用率,所以涂膜的光固化速度降低,而且涂膜过厚的话,紫外光很难进入深层的涂膜,导致涂膜会出现只有表面固化而内层没有完全交联固化的现象,这在很大程度上影响了涂膜的最终凝胶含量和整体性能,所以涂膜不可太厚,满足施工要求即可,当然也不能一味追求固化速度而降低涂层厚度使得涂层过薄,因为涂层太薄,涂膜的力学性能下降,对基材的保护性能也会相应下降,同时也会影响涂层的外观,给人一种很不饱满的感觉。

表 3-18 和图 3-13 都表示的是 WPUA-1 乳液的固含量对涂膜光固化速度的影响,体系中  $n(-\text{COOH})$  为 0.61 mmol,  $w(819\text{-DW})$  为 3%。

表 3-18 固含量对涂膜光固化速度的影响

Table3-18 Effect of the solid content on the curing speed of film

$w(819\text{-DW})/\%$	干燥时间/min	干燥温度/ $^{\circ}\text{C}$	固含量/ $\%$	固化时间/s
3	2	80	20	6
3	2	80	30	4
3	2	80	40	3
3	2	80	50	5

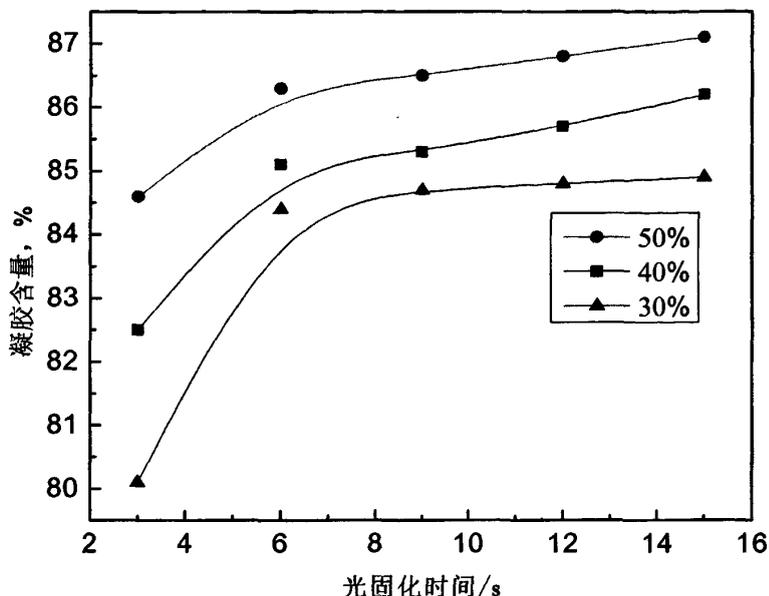


图 3-13 固含量对涂膜光固化速度的影响

Fig.3-13 Effect of the solid content on the curing speed of film

由表 3-18 和图 3-13 可知,在一定范围内,随着乳液固含量增加, WPUA-1 涂膜的固化速度加快,这可能是由于乳液固含量高,体系中加入的水相对较少,干燥过程中水分挥发程度相同的情况下,涂膜中残余的水分就越少,这有利于提高涂膜的固化速度;但是随着固含量继续增大,涂膜光固化时间反而略微增加,这可能是由于涂膜光固化关联过程中存在氧阻聚作用,固含量比较高,体系中水对氧的阻隔作用就减小了,氧阻聚作用加强,所以涂膜的光固化速度降低。最高凝胶含量随着固含量的增加有增大的趋势,这是因为体系中水份越少,干燥过程条件相同的情况下,涂膜表面越易达到实干,所以涂膜交联固化更彻底,最终凝胶含量也更高。

下表 3-19 考察了阻聚剂对羟基苯甲醚含量对 WPUA-1 涂膜光固化速度的影响,体系中  $n(-COOH)$  为 0.61 mmol,  $w(819-DW)$  为 3%。

表 3-19 阻聚剂含量对涂膜光固化速度的影响

Table3-19 Effect of the inhibitor content on the curing speed of film

$w$ (阻聚剂) /%	光固化时间/s
0	3
1	3
5	4

由表 3-19 可知,在其它条件相同的情况下,阻聚剂用量对涂膜光固化时间影响不大,可能是因为体系中阻聚剂含量很少的缘故。

### 3.10 高支化聚酯改性 WPUA-1 涂膜性能的研究

高支化聚合物分子高度支化，分子中原子紧密堆积，这种独特的分子结构导致了它具有特殊的性能，与线型高分子表现出很大的性能差异，主要表现为较低的结晶性能、相对低的粘度、高官能度，并且可根据性能需要进一步改性。

表 3-20 考察了高支化聚酯加入量（占乳液的质量分数）对 WPUA-1 涂膜性能的影响。

表 3-20 高支化聚酯含量对涂膜性能的影响

Table3-20 Effect of the hyperbranched polyester content on the curing speed of film

w(高支化聚酯)/%	光固化时间/s	硬度/H	附着力
0	3	3	0
10	2	6	0
20	1.5	6	0

注：固含量为 40%， $n(-COOH)$ 为 0.61 mmol， $w(819-DW)$ 为 3%。

从表 3-20 中可以看出，随着高支化聚酯加入量的增加，WPUA-1 涂膜光固化速度和涂膜力学性能都有较大提高，这是因为高支化聚酯具有网状结构，而且实验中采用的高支化聚酯的端官能基团为碳碳双键，随着其含量的升高，体系中双键含量也大幅提高，从而提高涂膜的光固化速度，而且以高支化聚酯为核心，涂膜固化形成致密的网状结构，其力学性能也得到较大地提高。综合成本与性能考虑，高支化聚酯质量分数以 10%为最佳。

### 3.11 涂膜耐化学药品性能研究

水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂膜不仅要具备一定的力学性能，而且还必须对水和化学药品有一定的抗性。

表 3-21 反映的是以 PVC 板为基材，WPUA-1 涂膜在水中浸泡 24h 后膜的变化。

表 3-21 涂膜耐水性能测试

Table3-21 Water resistance test of the film

$n(COOH)/mmol$	膜	脱膜	$n(COOH)/mmol$	膜	脱膜
0.91	无变化	有	0.44	无变化	无
0.61	无变化	无	0.31	无变化	无

从表 3-21 可以看出, 亲水基团含量在一定范围内, 固化膜具有较好的耐水性。随着亲水基团含量继续增大, 涂膜耐水性开始变差,  $n(\text{COOH})$  为  $0.91\text{mmol}$  的树脂固化膜在水中浸泡 24h 开始脱膜。普通水性聚氨酯在应用时存在一个主要缺点就是由于亲水基团的存在引起的耐水性能差<sup>[77]</sup>。而在水性光固化体系中能一定程度上提高涂膜的耐水性, 这是由于树脂引入了可光固化的双键, 涂膜固化后形成三维网络结构, 使水不容易渗透到膜内, 使固化膜的耐水性得到很大的提高。在水性光固化聚氨酯丙烯酸酯中, 亲水基团含量越低, 分子链的亲水性越低, 水解稳定性越好; 反之, 亲水性越强, 水解稳定性就越差; 而且交联密度越大, 水解稳定性越好。

表 3-22 和表 3-23 表示的是以 PVC 为基材, 室温下, WPUA-1 涂膜分别在丁酮溶剂和 10% 盐酸溶液中浸泡 24h 后膜的变化情况。

表格 3-22 涂膜耐溶剂性能测试

Table3-22 Solvent resistance test of the film

$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜	$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜
0.91	无变化	无	0.44	无变化	无
0.61	无变化	无	0.31	无变化	无

表格 3-23 涂膜耐强酸性能测试

Table3-23 Strong acid resistance test of the film

$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜	$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜
0.91	无变化	有	0.44	无变化	无
0.61	无变化	无	0.31	无变化	无

从表 3-22 和表 3-23 中可以看出, 除了亲水基团含量为  $0.91\text{mmol}$  的树脂固化膜以外, 其它几组不同亲水基团含量的树脂固化膜具有较好的耐溶剂性和耐酸性。这可能是由于树脂本身决定的。聚酯型聚氨酯丙烯酸酯本身具有良好的耐溶剂性和耐酸性, 经过交联固化后, 进一步提高了其对溶剂和酸的抗性。

表 3-24 和 3-25 表示的是以 PVC 基材, 室温下, WPUA-1 涂膜分别在弱碱 (10% $\text{NaHCO}_3$  溶液) 和强碱 (10% $\text{NaOH}$  溶液) 中浸泡 24h 后膜的变化情况。

表格 3-24 涂膜耐弱碱性能测试

Table3-24 Weak base resistance test of the film

$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜	$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜
0.91	无变化	有	0.44	无变化	无
0.61	无变化	无	0.31	无变化	无

表格 3-25 涂膜耐强碱性能测试

Table3-25 Strong base resistance test of the film

$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜	$n(\text{COOH})/\text{mmol}$	膜	脱膜
0.91	无变化	有	0.44	无变化	有
0.61	无变化	有	0.31	无变化	有

由表 3-24 和 3-25 可知,涂膜在  $\text{NaHCO}_3$  溶液浸泡 24h 后,除了亲水基团含量为 0.91mmol 的树脂固化膜以外,其它涂膜基本无明显变化,由此可以说明水性光固化 PUA 树脂固化膜具有较好的耐弱碱性。涂膜在  $\text{NaOH}$  溶液中浸泡 24h 后,所有的涂膜均发生脱落,并且膜碎裂,这是由于聚氨酯丙烯酸酯在强碱作用下发生水解反应所致,由此可以说明水性光固化聚氨酯丙烯酸酯涂膜耐强碱性较弱。

### 3.12 四种不同树脂的比较

下表 3-26 给出了四种不同 WPUA 树脂、乳液外观及其稳定性的比较。

表格 3-26 四种不同 WPUA 体系的树脂和乳液的外观及其稳定性的对比

Table3-26 Comparison of appearance and stability of four different WPUA resins and emulsions

树脂	树脂外观	乳液外观	乳液粒径/nm	乳液稳定性
WPUA-1	微黄	蓝光半透明	62.6	稳定
WPUA-2	微黄	蓝光半透明	67.3	稳定
WPUA-3	发黄	蓝光微透明	70.1	稳定
WPUA-4	发白	乳白	105.7	不稳定

注:  $n(-\text{COOH})$  为 0.61 mmol,  $w(819\text{-DW})$  为 3%, 固含量为 40%。

WPUA-1 树脂的理想结构为:

HEA-TDI-PPG-TDI-DMPA-TDI-PPG-TDI-HEA, 采用分步法合成。

WPUA-2 树脂的理想结构为:

HEA-TDI-PHA-TDI-DMPA-TDI-PHA-TDI-HEA, 采用分步法合成。

WPUA-3 树脂的理想结构为:

HEA-TDI-PPG-TDI-M-T-TDI-PPG-TDI-HEA, 采用分步法合成。

WPUA-4 树脂的理想结构应该和 WPUA-1 树脂的理想结构一样,但由于采用一步法合成,分子链结构不易控制,得到的树脂结构不规整。

四种合成的不同树脂中, WPUA-2 树脂和 WPUA-3 树脂与 WPUA-1 树脂相比,主要是预聚物结构发生了改变; WPUA-4 树脂与 WPUA-1 树脂相比,主要是工艺条

件发生了改变。

从表 3-26 中可以看出，四种树脂乳液中只有一步法合成的 WPUA-4 乳液呈透明性较差，乳液粒径也较大，乳液稳定性差；其它三种乳液透光性较好，乳液平均粒径小，乳液稳定性好，这可能是分步法能更好控制分子链的结构，羧基能够均匀的分布在分子主链上，合成的树脂亲水性更好；其中乳液平均粒径最小的是 WPUA-1 体系。

下表 3-27 给出了四种不同 WPUA 体系的涂膜性能之间的对比。

表格 3-27 四种不同 WPUA 体系的涂膜性能的对比

Table3-27 Comparison of appearance and stability of four different WPUA resins and

树脂	硬度/H	附着力	光固化时间/s
WPUA-1	2	0	3
WPUA-2	3	1	5
WPUA-3	2	0	5
WPUA-4	1	3	8

注： $n(-COOH)$ 为 0.61 mmol， $w(819-DW)$ 为 3%，固含量为 40%。

从表 3-27 中可以看出，硬度方面 WPUA-2 涂膜最好，达到 3H，这与预聚体的结构有关，聚酯型 WPUA 体系比聚醚型 WPUA 体系中的硬段含量更高。一步法合成的 WPUA-4 硬度最差，这可能是由于合成的树脂结构不规整所导致的。

附着力方面聚醚型 WPUA 体系要好过聚酯型 WPUA 体系；体系中软段含量对涂膜的附着力起着重要作用。

涂膜光固化速度方面聚醚型 WPUA 体系要好过聚酯型 WPUA 体系；可能是由于体系中软段含量高，高分子链段的活动性较好，所以涂膜的光固化速度较快。

## 第四章 结论

1. 在本实验中,以甲苯二异氰酸脂(TDI)、聚丙二醇(PPG)或聚酯二元醇(PHA)、亲水二元醇(DMPA 或 M-T)和丙烯酸羟乙酯(HEA)合成了四种水性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂及其涂料,分别编号为 WPUA-1、WPUA-2、WPUA-3、WPUA-4;通过对 WPUA-1 树脂进行红外谱图分析,说明 WPUA-1 的反应产物与预期产物基本相同。
2. 在 WPUA-1 体系中,中和剂和中和度一定,随着体系中-COOH 含量的增加,乳液平均粒径减小,乳液的稳定性和折光率越好,乳液外观逐渐由两相向白色均一乳液再向半透明甚至近透明乳液转变;当  $n(-\text{COOH})$  为 0.91 mmol 时,WPUA-1 体系呈蓝光近透明稳定乳液,此时乳液平均粒径为 33.9nm。
3. 在 WPUA-1 体系中,-COOH 含量一定,选用三乙胺和三乙醇胺作为中和剂时,体系的中和效果最好;当选用三乙胺作为中和剂时,随着三乙胺的加入量的增大,即体系的中和度增大,树脂的亲水性和乳液稳定性增加,当中和度增大到一定程度后,树脂的亲水性和乳液稳定性又开始缓慢降低。所以中和度一般选在 90%~100%,此时的乳液稳定性最好,乳液的平均粒径较小,树脂的水分散效果最佳。
4. 在 WPUA-1 体系中,催化剂选用二月桂酸二丁基锡,阻聚剂选用对羟基苯甲醚时,反应能够顺利进行,树脂的稳定性较好,并且当对羟基苯甲醚含量大于 1% 体系稳定性才能达到生产要求。
5. 在 WPUA-1 体系中,当  $n(\text{PPG}):n(\text{TDI})$  为 1:3,光引发剂为 819-DW,质量分数为 3%,中和度为 90%,固含量为 40%,涂膜在 80℃ 条件下干燥 2min 时,涂膜的光固化速度最快,仅需 3s 涂膜就已经固化完全,此时涂膜的硬度为 2H,附着力为 0 级。
6. 在 WPUA-1 体系中,随着高支化聚酯加入量的增加,涂膜光固化速度和涂膜力学性能都有较大提高,综合成本考虑高支化聚酯加入量以 10% 为最佳,此时涂膜光固化时间为 2s,硬度为 6H,附着力为 0 级。
7. 在 WPUA-1 体系中, $n(-\text{COOH})$  为 0.91 mmol 的 WPUA 体系耐水性较差,其它三种不同羧基含量的 WPUA 体系耐水性、耐溶剂性、耐强酸、耐弱碱性均较好,但四种不同羧基含量的 WPUA 体系的耐强碱性能都较差。
8. 在四种 WPUA 体系中,WPUA-1 体系综合性能最佳,涂膜光固化时间为 3s,硬度为 2H,附着力为 0 级;WPUA-1、WPUA-2 和 WPUA-3 体系均呈为蓝光

半透明稳定乳液，WPUA-4 体系呈白色不稳定乳液。

## 参考文献

- [1] 魏杰, 金养智. 光固化涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [2] Miller H C. UV/EB-curing urethane acrylate and epoxy acrylate coating. *Modern Paint & Coating*, 1993, 83(12): 40-43
- [3] Wood K A. Waterborne radiation curable coatings for wood. *Polymers Paint Colour Journal*, 1993, 183(4332): 34-37
- [4] Decker C. UV-curing chemistry. *J. Coat. Tech.*, 1987, 59(751): 97-103
- [5] Garratt P G, Klimesch K F. Radiation curable waterborne coatings. *Polymer Paint Colour Journal*, 1994, 184(4343): 30-32.
- [6] Kosnik F J. Water offers possibilities in radiation-cure coatings. *Modern Paint & Coating*, 1989, 79(6): 42-44.
- [7] 何勇, 聂俊. 水性光固化材料[J], *涂料技术与文摘*, 2007, 2(6): 1-5
- [8] 杨建文, 曾兆华, 陈用烈. 光固化涂料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [9] Garratt P G, Klimesch K F. Radiation curable waterborne coatings[J]. *Polymers Paint Colour Journal*, 1994, 184 (4343): 30-32
- [10] Kosnik F J. Water offers possibilities in radiation-cure coatings[J]. *Modern Paint & Coatings*, 1989, 79(6): 42-44
- [11] 杨小毛, 杨建文, 陈用烈等. 光固化聚氨酯改性丙烯酸系水性涂料[J]. *功能高分子学报*, 1999, 12(3): 285-288
- [12] 张洁, 张可达. 紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的合成与感光性能[J]. *苏州大学学报*, 2000, 16(2): 66-71
- [13] 杨建文, 曾兆华, 陈用烈. 丙烯酸树脂接枝聚氨酯光固化水性体系的研究[J]. *材料研究学报*, 2000, 14(1): 109-112
- [14] 沈效峰, 郁建华, 光交联型聚氨酯乳液的研究[[J]. *聚氨酯工业*, 1998, 13(2): 9-11
- Zhi M W, Dong B G, Jian W Y, Yon G H. Synthesis and Characterization of UV
- [15] Curable Waterborne Polyurethane-Acrylate Ionomers for Coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73: 2869-2876
- [16] 何勇, 聂俊. 水性光固化材料. *涂料技术与文摘*, 2007, (6): 5-9+66
- [17] Alex, Wegmann. Chemical Resistance of Waterborne Epoxy / Amine Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*. 1997, (32); 231-239
- [18] 艾照全, 周雪松. 紫外光固化水性涂料综述. *涂料技术与文摘*, 2007, (2): 1-4
- Scherzer T, Mullera S, Mehnerta R, etal. In-line monitoring of the conversion in
- [19] photopolymerized acrylate coatings on polymer foils using NIR spectroscopy [J]. *Polymer*, 2005, 46: 7072-7081
- [20] Asif A, Huang C, Shi W. Structure property study of waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester for UV-curable coatings[J]. *Colloid Polym. Sci.*, 2004, 283: 200-208
- [21] Asif A, Shi W. Synthesis and properties of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic

- polyester[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(5): 933-938
- [22] Xuesong Jiang, Jie Yin. Dendritic Macrophotoinitiator Containing Thioxanthone and Cointiator Amine. *Macromolecules*, 2004, 37(21): 7850-7853
- [23] Xuesong Jiang, Jie Yin. Study of macrophotoinitiator containing in-chain thioxanthone and cointiator amines. *Polymer*, 2004, 45(15): 5057-5063
- [24] Xuesong Jiang, Hongjie Xu, Jie Yin. Copolymeric dendritic macrophotoinitiators. *Polymer*, 2005, 46 (24): 11079-11084
- [25] Xuesong Jiang, Wenfeng Wang, Hongjie Xu, et al. Water-compatible dendritic macro-photoinitiator containing thioxanthone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2006, 181: 233-237
- [26] 魏丹, 叶代勇, 黄洪等. 多重交联紫外光固化水性聚氨酯涂料[J]. *涂料工业*, 2008, 38(5): 4-7
- [27] 陈士昆, 储昭荣. 紫外光固化纳米复合树脂的制备[J]. *涂料工业*, 2006, 36(2): 19-21
- [28] 金养智. 水性光固化材料[J]. *热固性树脂*, 2006, 21(增刊): 25-30
- [29] 李红强, 葛会勤, 赵建设等. 水性 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯涂料的制备及其合成工艺的研究[J]. *涂料工业*, 2007, 37(7): 1-3
- [30] 杨政险, 张爱清. 光固化聚氨酯丙烯酸酯预聚物合成工艺的探讨[J]. *聚氨酯工业*, 2004, 19(4): 41-44
- [31] 魏燕彦, 罗英武, 李宝芳等. 乳液型紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的涂膜性能及其影响因素. *涂料工业*, 2007, 37(5): 30-33
- [32] Stenson P H. and Coogan R G. *Rad. Tech. Rep.*, 1993, 2(1): 18
- [33] Hegedus C L and Kloiber K A. *JCT.*, 1993, 68(860): 39
- [34] 陈红, 张洪涛, 刘继芳. 自乳化型聚氨酯乳液研究进展[J]. *粘接*, 1998, 19(3): 19
- [35] 沈效峰. 脂肪族水性 PU 皮革涂饰剂耐黄变性能研究, *皮革化工*, 1998, 15(1): 23-25
- [36] Meixner J, Kremer W. 15<sup>th</sup> international conference on organic coatings and technology, Athens, Greece, 1989, 7: 489
- [37] Dvorchak M J, Riberi B H. *J. Coat. Technol.* 1992, 64(808): 43
- [38] Wood K A. *Acrylic Emulsions for Radiation Curing Offer Formulation Ease. Rad Tech 94 International UV/EB Processing Conference and Exhibition*, 1994. 5
- [39] 杨小毛等, 光固化氨酯改性丙烯酸系水性涂料, *功能高分子学报*, 1999, 12(3): 285-288
- [40] Philips M, Loutz J M., Peeters S, et al. *Rad. Curing*, 1993, 183(4322):38
- [41] Ajithkumar S, Kansara S S, Patel N K. Kinetics of castor oil based polyol-toluene diisocyanate reactions[J]. *Eur. Polym. J.*, 1998, 34(9): 1273-1276
- [42] Rockery M, Vroman I, Lam T M. Kinetic model for the reaction of IPDI and macrodiols: study on the relative reactivity of isocyanate groups[J]. *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, 2000, A37(3): 259-275
- [43] 山西省化工研究所编. 聚氨酯弹性体手册[M], 化学工业出版社, 材料科学与工程出版中心, 2001: 53-57, 67-69, 109-112
- [44] 孙镛, 陆玮洁, 李建文, 等. 水溶性光敏引发剂 2-羟基-1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮[J]. *山东化工*, 1999, (3): 5-10
- [45] Ito K, Mori Y, Mizutani K. Photoinitiator for Water-soluble polymer preparation, Process for preparation of Water-soluble polymer, and polymer flocculant prepared by this

- precess[P]. JP: 2000273110(2000)
- [46] Visconti M, Cattaneo M. Highly efficient photoinitiator for water-borne UV-curable systems[J]. Prog. Org. Coatings, 2000, 40(1-4): 243-251
- [47] 刘宣淦, 吕亚萍, 胡惟孝. 光引发剂 1-氯-4-丙氧基硫杂蒽酮的合成[J]. 精细化工 2003, 20 (6): 343-345
- [48] Liska R, Herzog D. New photocleavable structures II a-Cleavable photoinitiators based on pyridines[J]. J. Poly. Sci. , Part A: Polym Chem, 2004, 42(3): 752-764
- [49]
- [50] 杨建文, 曾光华, 杨小毛, 等. 紫外光固化水性涂料的发展概况[J], 信息记录材料, 2001, 9(1): 32-35
- [51] 钱逢麟. 涂料助剂品种和性能手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990, 286-287
- [52] Tobin J M, Roux J C. Mucor Biosorption for chromium removal from tanning effluent. Water Research, 1998, 32(5): 1407-1416
- [53] 邓朝霞, 叶代勇, 陈焕钦. 影响水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯乳液性能的因素[J]. 中国皮革, 2007, 35(15): 46-50
- [54] 鹿秀山. 水性聚氨酯乳化过程中相转变的研究[J]. 高分子学报, 2001, (3): 21-25
- [55] 张辉, 沈慧芳, 陈焕钦. 三乙胺对丙烯酸酯-聚氨酯复合乳液的影响研究[J]. 涂料工业. 2005, 35(3): 26-28
- [56] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 383-384
- [57] 徐强, 景浩, 胡春圃, 等. 聚氨酯脲丙烯酸酯水分散液的粒径及形态研究[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(4): 405-408
- [58] 冯利邦, 苏致兴, 郭金山. 紫外光固化水性聚氨酯-丙烯酸酯涂料研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2004, 40(3): 48-52
- [59] 台会文, 张留成. 聚氨酯水乳液的制备、性能及应用[J]. 河北工业大学学报, 1997, 26(4): 1-9
- [60] Schwetlick K., Noack R. Kinetics and catalysis of consecutive isocyanate reactions[J]. Formation of carbamates, allophanates and isocyanurates[J]. J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 2, 1995, 2: 395-402
- [61] Iskender Yilgor, James E. MCGrath. Effect of catalysts on the reaction between acycloaliphatic diisocyanate (H-MDI) and n-butanol[J]. J. Appl. polym. Sci. ,1985, 30: 1733-1739
- Shaio-Wen Wong, Kurt C. Frisch, Catalysis in competing isocyanate reactions. I. Effect of organotin-tertiary amine catalysts on phenyl isocyanate and N-butanol reaction[J]. J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. , 1986, 24: 2867-2877
- [62] 丛树枫, 喻露如, 聚氨酯涂料[M], 北京, 化学工业出版社, 2003: 74-77
- [64] Van F W, Der Weij. Kinetics and mechanism of urethane formation catalyzed by organotin compounds. I. The reaction of phenyl isocyanate with methanol in dibutyl ether under the action of dibutyltin diacetate[J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. , 1981, 19: 381-388
- [65] 吕君亮. 水性紫外光固化树脂基料的合成与性能以及应用研究[D]. 广州: 化学与环境学院, 2007
- [66] Levy N. PE-masy polym. Eng. Sci. ,1981, 21(7): 406
- [67] 盛茂桂, 邓桂琴. 新型聚氨酯树脂涂料生产技术与应用[M]. 广州: 广东科技出版社, 2001, 45-51
- [68] 潘祖仁. 高分子化学[M], 化学工业出版社. 1997

- [69] 魏燕彦. 水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯[D]. 浙江: 材料与化工学院
- [70] Wang W Z, Cheng K X. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 1891-1897
- [71] 韩仕甸, 金养智, 王菲. 水性紫外光固化体系中光固化速度的影响因素[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(1): 30-32
- [72] Allen N S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties[J]. *J Photochem Photobiology, A: Chemistry*, 1996, (100): 101-107
- [73] Holman R, Olding P. UV and EB Curing Formulation for Printing Inks. Coatings and Paints. Selective Industrial Training Associates Limited. 1988
- [74] 黄玮, 赵鹏翼, 蒋波等. 辐射固化过程中抗氧抑制效应研究进展[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(2): 111-112
- [75] 唐薰, 张继德, 陈洪. UV 自由基固化和阳离子固化涂层的比较研究[J]. 湖南大学学报, 2002, 29(2): 33-34
- [76] Roffey C G 著, 黄毓礼译, 功能性丙烯酸酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [77] 宣兆龙, 易建政, 杜仕国等, 水性聚氨酯涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 1999, 27(7): 20-22

## 致谢

本论文是在导师贺建芸副教授的悉心指导下完成的。贺老师待人和蔼、热诚、有耐心，而且学识渊博，治学态度严谨认真，在我三年的学习生活过程中让我受益匪浅，不仅培养了我科研工作的能力，而且使我学到了很多知识，更重要的是学到了做事做人的道理，这将成为我一生享用不尽的精神财富，在此感谢导师在我攻读硕士学位期间给予的培养、关怀、鼓励和支持。

在此论文完成过程中，得到了在一起工作和学习的各位师兄弟、师姐妹、同学及室友的帮助。他们团结合作、勤奋进取、虚心谨慎与朝气蓬勃的精神为我提供了一个良好的学术氛围和研究环境。在此向所有关心和帮助过我的同学们说一声：谢谢！

最后，我要感谢我的父母，在硕士学习期间对我的关怀和支持，忠心地表示感谢！

寥寥数语无法抒发我此时内心的全部感受，谨以此论文来表达我对所有人深深的感激之情。

## 攻读硕士期间发表的学术论文

### 发表及已接收的论文

1. 万成龙, 贺建芸. 水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备与研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 已于 2010 年 5 月收录。

## 作者及导师简介

### 导师简介

贺建芸 博士 副教授

主要工作经历:

1988年7月 硕士毕业后任教于北京化工大学

1995.9~1998.12 北京化工大学在职博士, 高分子材料加工机械

1998年12月 获北京化工大学工学博士学位

2002.6~2003.7 美国 Syracuse 大学, 机械、材料、航空学院, 博士后

2003.8~2004.7 美国 Akron(阿克隆)大学, 材料科学与工程学院, 光固化中心, 博士后

主要从事高分子材料及其加工机械、光固化树脂、光固化涂料等方面的研究和工程材料等课程的教学。

联系方式: jyhe2009@163.com

### 作者简介

万成龙, 男, 硕士研究生, 1985年01月03日出生, 江西南昌人。

2003.9~2007.7 就读于合肥工业大学化工学院, 攻读高分子化学专业。

2007.9~2010.6 就读于北京化工大学材料科学与工程学院, 攻读高分子材料专业, 主要研究方向为: 水性紫外光固化树脂和涂料。

联系方式: 8491972@163.com 手机: 13581885530