

## 环氧改性高固含水性聚氨酯 消光树脂的制备及性能研究

杨丽娟<sup>1</sup> 李建军<sup>1</sup> 彭晓宏<sup>\*1</sup> 曹喜民<sup>2</sup> 张雅胜<sup>2</sup> 关仲翔<sup>2</sup> 陈旭东<sup>3</sup>

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 清远市美乐仕油墨有限公司, 广东清远 511540; 3. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

**摘 要:** 用聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、间苯二甲基异氰酸酯 (*m*-XDI)、二羟甲基丙酸 (DMPA) 为预聚物反应单体, 以 2-[(2-氨基乙基) 氨基]乙磺酸钠 (A95) 和乙二胺为扩链剂, 利用预聚体分散法制备高固含水性聚氨酯 (WPU) 消光树脂乳液及胶膜, 分析了乳液表观黏度、乳化工艺、*R* 值 [ $n(-\text{NCO}) : n(-\text{OH})$ ]、磺酸盐扩链剂的用量等因素对乳液固含量的影响, 探讨了环氧改性高固含水性聚氨酯消光树脂的性能。当乳化转速为 3 500 r/min 左右, 中和度为 90% 左右, *R* 值为 1.9 时, A95 含量为 30% 时, 环氧树脂含量为 7.5% 时, 能够制得固含量为 40% 以上的 WPU 乳液稳定性好, 性能优异。

**关键词:** 水性聚氨酯; 高固含; 低光泽

中图分类号: TQ 630.4<sup>+</sup>3 文献标识码: A 文章编号: 0253-4312(2015)12-0051-08

## Preparation and Properties of High Solid Content and Low Gloss Waterborne Polyurethane Modified with Epoxy

Yang Lijuan<sup>1</sup>, Li Jianjun<sup>1</sup>, Peng Xiaohong<sup>1</sup>, Cao Ximin<sup>2</sup>,  
Zhang Yasheng<sup>2</sup>, Guan Zhongxiang<sup>2</sup>, Chen Xudong<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Merlot Ink Co., Ltd. in Qingyuan City, Qingyuan, Guangzhou 511540, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** A high solid content and low gloss waterborne polyurethane (WPU) has been prepared by prepolymer dispersing process with isophorone diisocyanate (IPDI), 1,3-xylylene diisocyanate (*m*-XDI) and polytetramethylene glycol (PTMG) as main materials, and dimethylol propionic acid (DMPA) as hydrophilic chain extender, and 2-[(2-aminoethyl) amino] ethanesulfonic sodium (A95) and ethylene diamine as small molecule chain extender. The influence of apparent viscosity, the emulsion process, *R* value and A95 content on the solid content of WPU is discussed. Meanwhile, the performance of high solid and low gloss WPU is investigated. When the rotating speed is 3 500 r/min, the neutralization degree is about 90%, *R* value is 1.9, A95 content is 30%, the epoxy resin content is 7.5%, a WPU emulsion with a

[基金项目] 清远市成果转化专项资金资助(2013C002); 广东省科技计划项目(2014A010105019)

\* 通信联系人

solid content of 40% , good stability and excellent performance can be obtained.

**Key Words:** waterborne polyurethane; high solid content; low gloss

水性聚氨酯 (WPU) 具有无毒、不燃及绿色环保等优点<sup>[1]</sup>, 广泛用于轻纺、皮革、木器、塑料、建筑、造纸、汽车和工业维护等领域<sup>[2]</sup>, 国内聚氨酯分散体消费量不断增长, 我国已成为全球最大的水性聚氨酯市场<sup>[3-4]</sup>。然而, 目前市场上应用的水性聚氨酯涂料的固含量较低, 干燥时间长, 降低了生产效率, 另外, 传统的水性聚氨酯是通过添加一些消光剂来达到消光效果, 但是消光剂的加入易使乳液的稳定性降低, 涂膜的耐水解性、耐热性、耐刮性等性能下降。国外对 WPU 高固含及消光性能有一些研究<sup>[5-6]</sup>, Bayer 公司制备的 Disper-coll 系列 WPU 乳液, 采用乙二胺磺酸钠为亲水性单体, 固含均在 50% 以上, 乳液旋转黏度小于 1 000 mPa·s, 现已工业化生产。而我国聚氨酯工业起步较晚, 制备的水性聚氨酯固含量大多在 25%~40% 之间, 相比于国外还有很大的差距。高固含水性聚氨酯涂料可以使涂膜的丰满度和手感增加, 减少涂布次数, 缩短表干、实干时间与施工周期及物化指标达标时间; 在合成的过程中生成类似消光剂的微粒(粒径大小合适、分布均匀的小球状结构), 微粒能够浮于漆膜表面, 使表面的微观粗糙度增大, 达到消光的效果, 消除消光剂与树脂的不相容性, 提高漆膜的耐揉搓性、耐折牢度和耐擦牢度, 同时通过添加环氧树脂改善漆膜的耐水解性和耐热性, 从而得到综合性能优异的水性聚氨酯消光涂料。

本研究利用预聚体分散法研制出高固含水性聚氨酯消光树脂, 对一系列水性消光树脂乳液进行研究, 分析了乳液表观黏度、乳化工艺、 $R$  值、磺酸盐扩链剂的用量等因素对 WPU 固含量的影响, 探讨了高固含水性聚氨酯消光树脂的性能, 同时研究了环氧树脂改性高固含水性聚氨酯消光树脂的耐水解性能和耐热性能。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG,  $M_n = 1\ 000$ )、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二羟甲基丙酸 (DMPA)、2-[[2-氨基乙基]氨基]乙磺酸钠 (A95): 工业级, 清远

市美乐仕油墨有限公司; 间苯二甲基异氰酸酯 ( $m$ -XDI): 工业级, 天津天环聚氨酯有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、三乙胺 (TEA): 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 环氧树脂 (E-44): 分析纯, 唐山市北方化工原料试剂仪器厂; 乙二胺 (EDA): 分析纯, 天津凯通化学试剂有限公司; 二正丁胺: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 高固含水性聚氨酯消光树脂乳液及膜的制备

在  $N_2$  保护下, 将真空干燥后的预聚物反应单体 DMPA、PTMG、IPDI、 $m$ -XDI 置于 250 mL 的四颈圆底烧瓶中, 滴入 2~3 滴催化剂 DBTDL, 缓慢升温至 50 °C, 反应 1 h, 然后升温至 70 °C 及 80 °C 各反应 1 h, 降温至 70 °C 加入计量的环氧树脂 (E-44) 反应 1 h, 采用盐酸-二正丁胺滴定法<sup>[7]</sup> 每隔 30 min 测试 1 次预聚体中—NCO 含量, 当测试结果接近理论值时, 再降温到 45 °C 加入计量的三乙胺 (TEA), 中和反应 30 min, 得到 WPU 预聚体, 待预聚体降温至 30 °C 以下, 加入溶解了 A95 的去离子水, 控制搅拌速率为 3 500 r/min, 乳化 20 min 后, 继续缓慢滴入乙二胺水溶液, 使剩余的异氰酸酯基团反应完全, 最后用 60 目的筛网过滤得到均匀的乳液。

将水性聚氨酯乳液在聚四氟乙烯板中流延成膜, 60 °C 下真空干燥 24 h, 剥离薄膜, 备用。将乳液在皮革表面进行涂饰, 清洁皮革表面, 使用细螺紋刮涂棒在恒定压力下将水性聚氨酯乳液铺展开, 80 °C 下真空干燥 2 min, 进行下一步消光测试。

### 1.3 性能测试

采用美国 Beckman Coulter 公司 N5 型纳米粒度测定仪测试乳液粒径; 采用德国仪力信 500MC 光泽计测定 WPU 膜的 60° 光泽; 参照标准 GB/T 2794—2013, 以 NDJ-1 型旋转黏度计测量乳液黏度; 用电子万能试验机测试 WPU 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率; 依据 QB/T 2537—2001 进行擦牢度的测定; 依据 GB/T 9286—1998 进行附着力测试; 依据 GB/T 531.1—2008 进行邵氏硬度测试; 采用 NETZSCH TG 热重分析仪测试热重性能 (TG)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 WPU 固含量的主要影响因素

#### 2.1.1 乳液黏度与固含量的关系

采用配方为  $R=1.9$ 、 $w(\text{IPDI})=25.69\%$  (占预聚体总质量的百分数,下同)、 $w(m\text{-XDI})=5.43\%$ 、 $w(\text{PTMG})=59.3\%$ 、 $w(\text{DMPA})=2.24\%$ 、 $w(\text{E-44})=7.5\%$ 、 $w(\text{TEA})=1.69\%$ 、 $w(\text{A95})=2.69\%$ 、 $w(\text{EDA})=7.76\%$  制备水性聚氨酯乳液,进行各项测试。乳液黏度和固含量的关系见图 1。

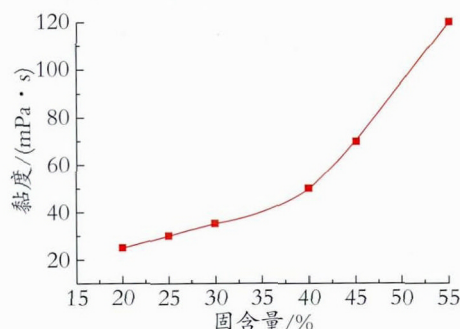


图 1 WPU 固含量与表观黏度的关系

Fig. 1 Relationship between WPU solid content and apparent viscosity

从图 1 中可以看出,随着固含量的增大,乳液的黏度增加,当固含量在 20%~35% 之间,黏度的增大幅度较小,固含量超过 35% 之后,黏度的增长趋势变大。这是由于随着固含量的提高,水的比例减少,乳胶粒子浓度增大,粒子间的距离减小,体系中分子间的内摩擦力增大,导致体系剪切黏度变大,当固含量超过 35% 之后,乳化后粒子之间的距离更小,WPU 的黏度也会增大很多,乳液易沉淀,影响了 WPU 的综合性能。

#### 2.1.2 乳化工艺对固含量的影响

##### (1) 乳化机转速对粒径和固含量的影响

固定配方其他条件,改变乳化机转速,考察粒径和固含量的变化,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着乳化机转速增大,乳胶粒子的粒径逐渐减小,固含量降低。当转速从 2 000 r/min 调整到 4 000 r/min 的过程中,粒径由 2 300 nm 降低至 1 370 nm,乳液固含量由 48% 减少到 37%。综合分析,转速为 3 500 r/min 左右,能够制得固含量为 40% 的 WPU 乳液,此时乳液的贮存稳定期在 3 个月以上。

##### (2) 中和度对黏度和固含量的影响

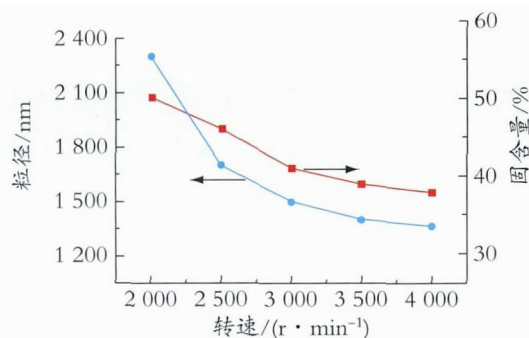


图 2 乳化转速对粒径和固含量的影响

Fig. 2 Effect of emulsified speed on particle size and solid content

固定配方其他条件,以 TEA 作为中和剂,将中和度定义为 TEA 与 DMPA 的质量百分比,改变中和度,考察中和度对乳液黏度以及固含量的影响,结果见图 3。

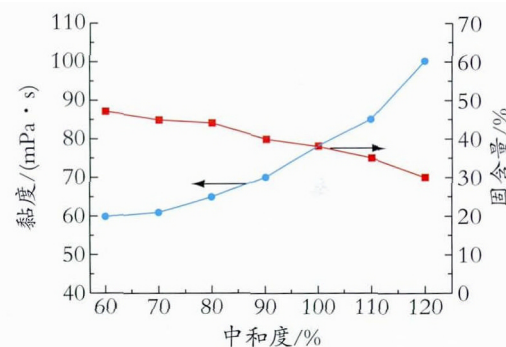


图 3 中和剂对乳液黏度与固含量的影响

Fig. 3 Effect of neutralization degree on emulsion viscosity and solid content

由图 3 可以看出,当中和度从 60% 逐渐增加到 100% 时,乳液黏度随之增大,固含量减小;当中和度继续增加 (>100%) 乳液黏度迅速增大,固含量明显减小。这是因为,当中和度在 60%~100% 时,随着中和度的变大,大分子中  $-\text{COO}^-$  等离子基团增加,由于水化作用,乳液中大分子链间的作用力减弱,使得乳胶粒子增多、粒径减小,乳液黏度增大。同时,由于中和度的增大,大分子中的离子与反离子浓度也会增大,双电层结构增多且微离子点阵密度提高<sup>[8]</sup>,也会使黏度增大。当中和度超过 100% 以后,会使乳液由酸性转化为碱性,乳液出现自增稠作用,黏度迅速变大,固含量也会明显降低。综合分析,选用中和度为 90% 左右时能制备固含量为 40% 以上的 WPU 乳液,同时能够保持优异的稳定性。

#### 2.1.3 R 值对乳液固含量的影响

固定配方其他条件,改变 R 值,乳液性能的变化见表 1。

表 1 不同  $R$  值对乳液性能的影响Table 1 Influence of different  $R$  values on performance of emulsion

项目	$R$ 值					
	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
预聚物黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	$>10\times 10^4$	$>10\times 10^4$	$6.5\times 10^4$	$3.3\times 10^4$	$2.3\times 10^4$	$1.6\times 10^4$
乳液黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	71	68	64	58	61	62
粒径/nm	181	300	800	850	1 273	1 900
固含量/%	30	33	38	38	40	39
乳液外观	微蓝光	乳白轻微蓝光	乳白	乳白	乳白	乳白

从表 1 可以看出,随着  $R$  值的增加,预聚体的黏度减小,乳液的黏度总体上呈减小的趋势;乳胶粒子的粒径和固含量不断增大,乳液外观逐渐由微蓝光转变为乳白色。当  $R$  值较小时,原料中的—NCO 和—OH 基团的物质的量接近,反应生成的预聚体分子量很大,预聚体的黏度增大,扩链程度较小,得到的乳液粒径也较小,但是粒径总数增多,乳液黏度增大,固含量下降。当  $R$  值较大时,扩链程度较大,尤其加入 EDA 扩链时,能明显看到乳液由淡蓝色转变成乳白

色,说明乳液的粒径明显增大,粒径分布也更宽,但是乳液的稳定性容易下降。综合考虑, $R$  值为 1.9 时能够得到性能优异、固含量为 40% 的乳液。

#### 2.1.4 2-[(2-氨基乙基)氨基]乙磺酸钠(A95)的影响

固定配方其他条件,改变 A95 的含量(相对于预聚体的质量分数),考察 A95 的含量对乳液固含量和胶膜光泽的影响,结果见表 2。

表 2 A95 含量对乳液固含量和胶膜光泽的影响

Table 2 Effect of A95 content on solid content of emulsion and film gloss

项目	$w(\text{A95})/\%$										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
固含量/%	33	34	39	42	44	45	45	46	46	48	50
光泽	0.9	2.3	4.7	5.5	7.4	11	16	23	30	37	48

通过表 2 可以看出,随着 A95 含量的增加,固含量也从 33% 增大到 50%,这是由于磺酸盐含量增大,聚氨酯大分子的亲水性增强,乳液稳定性提高,固含量也增大。然而本实验制备的 WPU 乳液主要用于工业皮革涂饰,使皮革表面产生亚光的效果,涂层光泽必须小于 6,从表 2 中看出,A95 含量增大会导致涂饰后形成的胶膜光泽增大,综合考虑,选用 30% 含量的 A95 制备 WPU 乳液,固含量能够达到 42%。

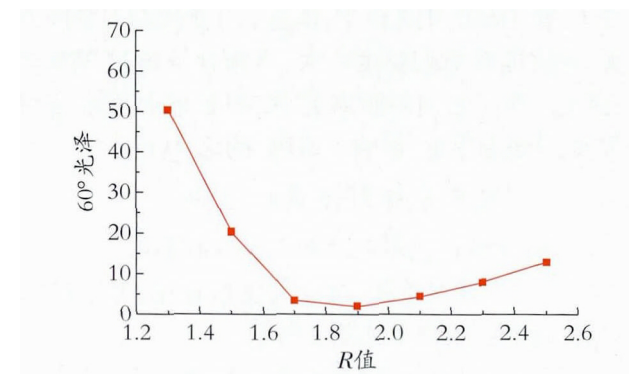
## 2.2 高固含水性聚氨酯消光树脂的性能研究

### 2.2.1 WPU 胶膜消光性能的分析

#### (1) $R$ 值的影响

固定 2.1.1 的原料配方其他条件,改变  $R$  值,制备 WPU 消光涂料的过程中,光泽随  $R$  值改变的结果见图 4。

从图 4 中可以看出,当  $1.3 \leq R \leq 1.9$  时,胶膜的

图 4  $R$  值对胶膜光泽的影响Fig.4 Effect of  $R$  value on film gloss

光泽随着  $R$  值的增大而减小;当  $1.9 \leq R \leq 2.5$  时,胶膜的光泽随着  $R$  值的增大而增大。当  $R = 1.9$  时,胶膜的光泽只有 0.9,表现出很好的低光泽性能。

当  $R$  值较低时( $R < 1.5$ ),一方面预聚体中剩余的—NCO 含量较少,在乳化过程中,参与二次扩链反应



的 A95 和 EDA 含量较少, 分子链不能有效地增长, 形成的乳胶粒子较小, 乳液平均粒径只有 537 nm ( $R=1.3$ ); 另一方面  $R$  值较小时软段含量在大分子中比例较多, 涂料在 PVC、PU 基材表面成膜后, 难以形成凹凸不平的微光粗糙表面, 只会出现大量褶皱(如图 5 所示), 消光性较差。而且胶膜柔软发黏, 不能对皮革起到很好的涂饰作用。

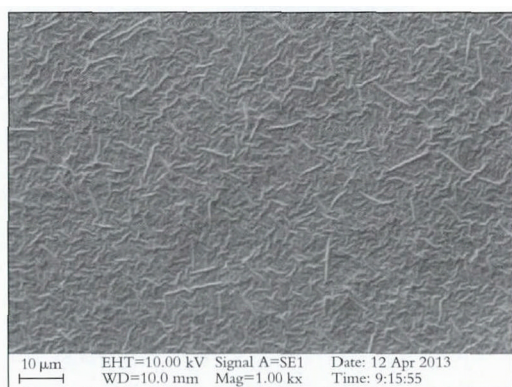


图 5 胶膜 SEM 照片( $R=1.3$ )  
Fig.5 SEM of film( $R=1.3$ )

随着  $R$  值的不断增大(1.7~2.1), 预聚体中剩余的—NCO 含量增多, 在乳化过程中, 参与二次扩链的 A95 和 EDA 含量相应增多, 反应过程中乳液由微蓝色变为乳白色, 表明粒径明显增大。通过测试分析得出粒径由 537 nm 增大到 1 250 nm ( $R=1.9$ ) 左右。且随着  $R$  值增大, 分子链中软段含量减少, 硬段含量增大, 乳胶粒子刚性增加, 硬度增大, 涂料在 PVC 和 PU 基材表面成膜后, SEM 测试分析得出凸起的球形颗粒明显增多, 形成微光的粗糙表面(如图 6 所示), 光线照射时漫反射增强, 镜面反射减弱, 符合消光的原理, 结果表明  $R$  值设定在 1.9 左右能够制得消光效果优异的 WPU 涂料。

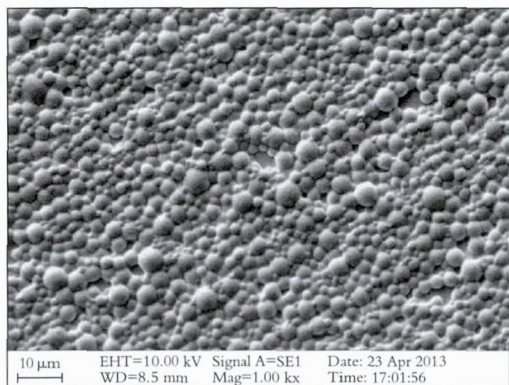


图 6 胶膜 SEM 照片( $R=1.9$ )  
Fig.6 SEM of film( $R=1.9$ )

当  $R$  值大于 2.3 时, 预聚体中剩余的—NCO 含量太多, 在乳化过程中, 不仅二次扩链的 A95 和 EDA 与—NCO 基团反应剧烈, 而且由于二次扩链是放热反应, 乳液温度上升, —NCO 与水的副反应增强, 结果导致乳化效果变差, 制备出的乳胶粒子大小不均匀, 乳胶颗粒容易团聚, 乳液的整体稳定性下降, 不利于制备性能优异的 WPU 皮革涂料。

综合考虑,  $R$  值为 1.9 时, 可制备出消光性能良好的 WPU 涂料, 与前文结果一致。

## (2) DMPA 含量的影响

固定原料配方其他条件, 改变 DMPA 含量, 考察胶膜的消光性能, 结果见图 7。

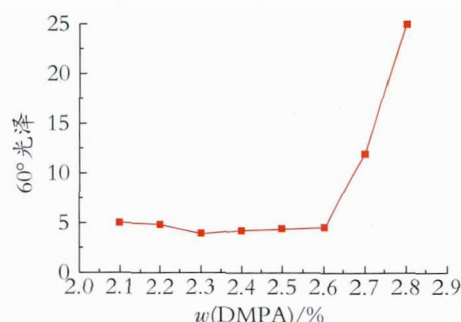


图 7 不同 DMPA 含量对胶膜消光性的影响  
Fig.7 Effect of DMPA content on film gloss

从图 7 中可以看出, 当 DMPA 含量在 2.1%~2.6% 时, 胶膜的光泽变化很小, 其值均小于 6, 能够达到消光的要求; 当 DMPA 含量超过 2.6% 以后, 胶膜的光泽迅速增大。通过对乳液粒径测试(见图 8)可以看出, 随着 DMPA 含量的增加, 乳液粒径明显减小, 当 DMPA 含量为 2.3%~2.5% 时, 乳液平均粒径在 1 215~1 513 nm 范围之内; 当 DMPA 含量超过 2.7% 时, 乳液平均粒径小于 542 nm。胶膜的消光性和乳液粒径有很密切的关系, 粒径相对较大时(1 300 nm 左右), 胶膜表面才能形成较多微光的球形凸起结构, 光线照射时发生漫反射, 对光的吸收作用加强, 低光泽效果更加显著。因此制备低光泽 WPU 涂料时, DMPA 含量不能添加太多, 需要保持在 2.3%~2.5% 范围内。

## (3) $n(\text{EDA}) : n(\text{A95})$ 的影响

固定原料配方其他条件, 改变  $n(\text{EDA}) : n(\text{A95})$  的比值, 在预聚体中剩余—NCO 不变的情况下, EDA、A95 相对含量对胶膜消光性能的影响见图 9。

从图 9 中可以看出, 当  $n(\text{EDA}) : n(\text{A95}) < 4$  时, 胶膜的光泽随  $n(\text{EDA}) : n(\text{A95})$  增大而迅速减小, 当

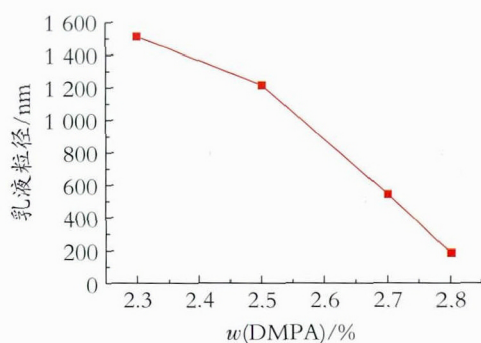
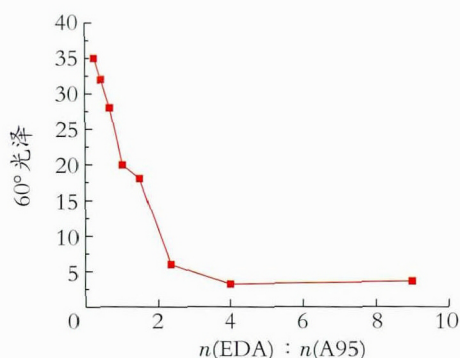


图8 不同 DMPA 含量对乳液粒径的影响

Fig.8 Effect of DMPA content on particle size of the emulsion

图9  $n(\text{EDA}) : n(\text{A95})$  对胶膜消光性能的影响Fig.9 Effect of  $n(\text{EDA}) : n(\text{A95})$  on film gloss

$n(\text{EDA}) : n(\text{A95})$  超过 4 时, 光泽基本无变化。这是因为在乳化过程中, EDA 主要参与扩链反应, 其不仅可以与乳胶粒子内部的一NCO反应, 还可以与周围乳胶粒子中的一NCO进行反应, 使两个乳胶粒子互相融合而增大乳胶粒子。随着 EDA 相对含量的增加, 乳液粒径明显增大。A95 磺酸盐在乳化过程中, 扩链作用相对较小, 而增强乳化作用比较明显。磺酸盐的引入, 乳胶粒子亲水性增强, 随其相对含量的增加, 乳胶粒子更加均匀, 乳液稳定性也不断提高, 乳化效果明显改善, 但是光泽也明显增大, 不利于得到低光泽胶膜。

综合考虑, 实验中设定  $n(\text{EDA}) : n(\text{A95})$  为 4~8 时, 可制备光泽较低、稳定性优异的 WPU 涂料。

### 2.2.2 WPU 胶膜的原子力显微镜 (AFM) 分析

采用 2.1.1 所述配方制备的 WPU 乳液, 分别加入一定比例的流平剂、消泡剂、增稠剂等助剂得到 WPU 消光涂料。成膜后利用 AFM 测试其表面的微观形貌。结果如图 10 所示。

从图 10 中可以看出, WPU 消光涂料干燥后, 其表面形成大量的微观凸起结构, 大部分呈致密规整的球形状, 表面的刚性颗粒密度约为  $2.76 \times 10^5$  个/ $\text{mm}^2$ 。由于这种微观粗糙的表面存在, 照射在其表面的光线

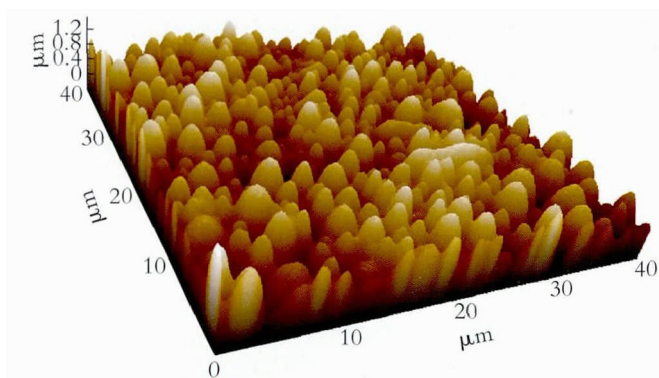


图10 胶膜原子力显微镜 (AFM) 图

Fig.10 Atomic force microscopy (AFM) of film

大部分被吸收或发生漫反射, 用此 WPU 涂料涂饰的皮革材料可以产生显著的低光泽效果。

### 2.2.3 胶膜的耐水解性能分析

固定配方其他条件, 改变环氧树脂用量, 考察胶膜的耐水解性能。环氧树脂 E-44 含量对胶膜耐水性与光泽的影响见图 11。

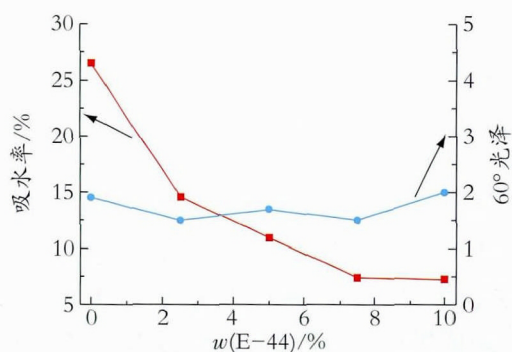


图11 E-44 含量对 WPU 胶膜耐水性与光泽的影响

Fig.11 Effect of E-44 content on WPU film water resistance and gloss

从图 11 可知, 随着环氧树脂用量的增加, WPU 胶膜的吸水率明显变小, 当添加量超过 7.5% 时, 吸水率在 7% 以下, 下降趋势变得平缓。这是因为 E-44 的添加量增多, 参与反应的一OH 含量增多, 环氧基发生开环也会参与交联反应, 聚氨酯分子中交联结构增多, 而且分子链中苯环结构也增加, 水分子进入胶膜内部的难度变大, WPU 胶膜的耐水性能增强。当 E-44 的添加量在 7.5% 时, WPU 大分子的交联密度增加到最大, 再添加 E-44 时, 环氧树脂基本不会参与反应, 吸水率也基本不会降低。胶膜光泽随着 E-44 含量增大变化很小, 而当环氧树脂含量过多时, 预聚体黏度太大, 乳化困难, 难以形成均匀的乳液。因此, 综合考虑, 环氧树脂含量在 7.5% 左右能够制备耐水



性和消光性兼优的涂料。

2.2.4 胶膜的 TG 分析

固定配方其他条件,考察环氧树脂对胶膜耐热性能的影响,结果见图 12。

从图 12 可以看出,温度低于 200 ℃时,样品质量只有轻微的减小,这可能是由聚合物中的水分和少量小分子挥发引起的。在 250~450 ℃内,环氧树脂改性后的 WPU 热分解温度相比未改性的 WPU 得到明显提高。改性后的 WPU 最大失质量速率的温度上升了 35 ℃,说明环氧改性的 WPU 热性能得到改善,这归因于 E-44 和聚氨酯分子间发生反应使分子间交联密度提高和刚性苯环结构含量增加,从而热性能得到改善。

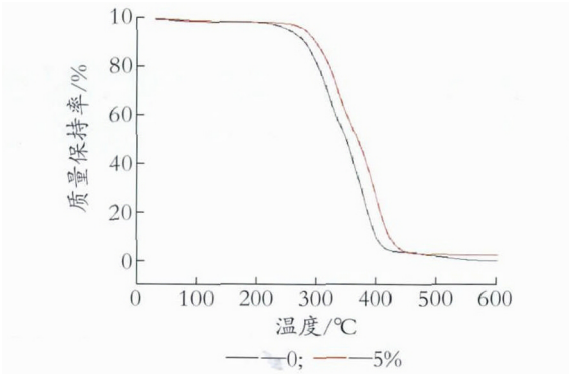


图 12 不同含量的 E-44 所制 WPU 涂膜的 TG 曲线  
Fig.12 TG curve of WPU prepared by different E-44 content

2.2.5 高固含 WPU 胶膜的力学性能

软硬段比例对聚氨酯的力学性能有很大影响,表 3 为  $R$  值对 WPU 胶膜力学性能的影响。

表 3 不同  $R$  值对 WPU 力学性能的影响  
Table 3 Effect of different  $R$  values on WPU Performance

项目	$R$ 值					
	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3
邵 A 硬度	35	38	44	67	70	72
拉伸强度/MPa	12.5	18.3	21.4	23.4	25.1	25.4
断裂伸长率/%	502	450	428	403	395	390

从表 3 可见,随着  $R$  值的增大,聚氨酯胶膜的硬度、拉伸强度会相应增大,断裂伸长率减小。这是由于  $R$  增大时,聚合反应后生成的大分子中硬段含量增大、软段含量相应减少,聚氨酯力学性能增强,同时也有一定的脆性。因此,为了制备优异力学性能的聚氨酯材料,需要设定适当的  $R$  值。

图 13 为不同含量 E-44 对 WPU 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率的影响趋势图。

从图 13 可以看出,当未加 E-44 改性 WPU 时,其拉伸强度为 13.67 MPa、断裂伸长率为 502.08%,当体系中 E-44 含量逐渐增加时,拉伸强度不断增大、断裂伸长率不断减小,但两种变化最后都趋于平缓。这是因为,环氧树脂参与反应,分子交联密度增大,而且引入苯环等刚性结构,从而力学性能增强;而 E-44 含量超过 7.5% 之后,过量的环氧树脂不会参与反应,力学性能增强的效果不明显,而且体系在不同程度上会发生微相分离,涂膜的力学性能受软相的影响变大,力学性能的变化趋于平缓。因此,在实验中加入含量在 7.5% 左右的 E-44 改性 WPU 树脂较好,其拉伸强度可达到 25 MPa,断裂伸长率为 410%。

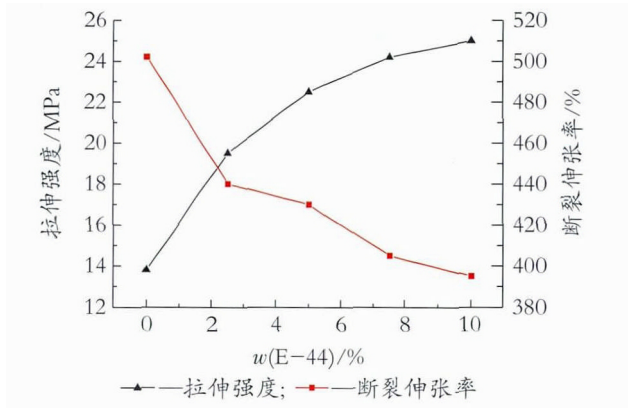


图 13 E-44 含量对 WPU 胶膜拉伸强度和断裂伸长率的影响  
Fig.13 Effect of E-44 content on tensile strength and elongation of WPU film

2.2.6 高固含 WPU 胶膜擦牢度的分析

分别将 WPU 涂料在 PVC 和 PU 基材涂饰成膜后,测试其耐擦牢性能。表 4 为不同  $R$  值对应的胶膜耐干、湿擦牢度等级评定。

由表 4 可以看出,  $R$  值较小时,胶膜耐干、湿擦牢性能较差,随着  $R$  值增大,耐干、湿擦牢性能逐渐增强。

表4 不同  $R$  值对 WPU 胶膜擦牢度的影响  
Table 4 Effect of different  $R$ -values on rub fastness of WPU film

项目		$R$ 值						
		1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3
干擦牢度/级	PVC	3.0	3.0	3.5	3.5	4.0	4.0	4.0
	PU	3.5	3.5	4.0	4.0	4.5	4.5	5.0
湿擦牢度/级	PVC	2.0	2.0	2.5	2.5	3.0	3.5	3.5
	PU	3.0	3.0	3.5	3.5	4.0	4.0	4.0

这是由于  $R$  值较小时, WPU 大分子中软段的含量相对较多, 形成的乳胶粒子较软, 胶膜的表面微观结构容易在摩擦过程中发生变形; 而  $R$  值增大时, 相应的硬段含量也不断增大, 反应形成的乳胶粒子刚性逐渐增强。擦牢测试时, 胶膜的表面微观结构不易发生变形, 表现出较好的耐干、湿擦牢性能。研究表明, 当  $R$  值超过 1.7 时, WPU 胶膜具有较优异的耐擦牢性能。

### 2.2.7 高固含 WPU 胶膜的附着力分析

不同  $R$  值对 WPU 胶膜附着力的影响见表 5。

表5 不同  $R$  值对 WPU 胶膜附着力的影响  
Table 5 Effect of different  $R$  values on WPU film adhesion

项目		$R$ 值					
		1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3
附着 力/级	PVC 基材	1	1	1	1	2	2
	PU 基材	0	0	0	1	1	1

从表5可以看出  $R$  值小于 1.9 时, WPU 胶膜的附着力均  $\leq 1$  级。这是因为  $R$  值较小时, WPU 大分子中软段的相对含量较多, 分子之间的流动性增强, 形成的胶膜更加柔软, 粘附力更强, 表现出的附着力越好。

相同  $R$  值制备的 WPU 涂料分别在 PVC 和 PU 皮革基材上涂饰时, 测试结果表明在 PU 皮革上的附着力性能比在 PVC 皮革上更优。说明不同的 WPU 消光涂料需要对应不同的皮革基材使用, 否则容易造成涂层与基材附着力下降, 甚至相互分离。

## 3 结 语

(1) 利用预聚体分散法制备高固含水性聚氨酯消光树脂, 探讨影响高固含的主要影响因素, 发现当乳化转速为 3 500 r/min 左右, 中和度为 90% 左右,  $R$  值为 1.9, A95 含量为 30% 时, 能够制得固含量为

40% 以上的 WPU 乳液, 性能优异, 稳定性好。

(2) AFM 测试验证了高固含 WPU 胶膜表面生成了微观粗糙结构, 符合消光原理。耐水解实验说明 7.5% 的 E-44 改性可以使 WPU 胶膜的耐水性和消光性兼优。TG 测试表明 E-44 改性能够提高胶膜的耐热性能。通过力学性能测试, 得出 WPU 涂料成膜后, 拉伸强度达到 20 MPa 以上, 断裂伸长率在 400% 左右, 耐摩擦等级为 3 级, 附着力在 1 级左右, 表现出优异的综合性能。

## 参考文献

- [1] KIM B K. Aqueous polyurethane dispersions [J]. Colloid and Polymer Science, 1996, 274(7): 599-611.
- [2] ATHAWALE V D, KULKARNI M A. Synthesis, characterization, and comparison of polyurethane dispersions based on highly versatile anionomer, ATBS, and conventional DMPA [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2010, 7(2): 189-199.
- [3] 杨建军, 张建安, 吴庆云, 等. 合成革用水性聚氨酯树脂的改性研究进展 [J]. 精细化工, 2013, 30(3): 241-247.
- [4] 郭滢. 水性聚氨酯与水性涂料行业发展前景广阔 [J]. 涂料技术与文摘, 2013, 34(12): 8-10.
- [5] FLETCHER T E. A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(1): 25-36.
- [6] JAKUBOWSKI J J, WILLKOMM W R, JAMES III P E. Continuous process for preparing a polyurethane latex: US, 20020082342 [P]. 2002-06-27.
- [7] 尹力力, 宁霞, 朱聪慧. 聚氨酯树脂预聚物的控制——二正丁胺法的探讨 [J]. 皮革化工, 1998, 15(2): 36-37.
- [8] 左海丽, 吴晓青, 崔璐娟. 水性聚氨酯自乳化过程中相反转及影响因素 [J]. 胶体及预合物, 2007, 25(1): 40-41.

收稿日期 2015-10-16(修改稿)