

侧链含氟紫外光固化水性星形聚氨酯的制备及性能

耿思瑶 王 杰 姚伯龙* 王利魁

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘 要 采用十三氟辛醇(TEOH-6)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二乙醇胺(DEOA)自制单端羟基含氟二元醇(DE-TEOH);采用二羟甲基丙酸(DMPA)和季戊四醇(PER)自制八羟基多元醇(DI-PE-8)。使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和核磁共振氢谱仪(^1H -NMR)对产物的结构进行分析,并将产物用于改性水性聚氨酯,采用无皂相反转乳化工艺制备了侧链含氟紫外光固化水性星形聚氨酯(UV-WFPU),并对胶膜的表面相结构和性能进行了表征,考察了 DE-TEOH 用量对胶膜相结构及性能的影响。结果表明:与传统聚醚型聚氨酯相比,UV-WFPU 存在明显微相分离结构,且随着 DE-TEOH 添加量的增加,UV-WFPU 胶膜的吸水率大幅下降、接触角增加、热稳定性提高。

关键词 含氟聚氨酯,星形,微相分离,紫外光固化

Synthesis and property of UV-curable fluorine-containing hyperbranched polyurethane

Geng Siyao Wang Jie Yao Bolong Wang Likui

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract A new fluorine-containing hydroxyl diol (DE-TEOH) was synthesized using 2-perfluorohexyl ethyl alcohol (TEOH-6), isophorone diisocyanate (IPDI) and diethanolamine (DEOA). Dimethylolbutanoic acid (DMPA) and pentaerythritol (PER) was used for the preparation of a octahydroxy polyol (DI-PE-8). The homemade products were characterized and identified its structures by FT-IR and ^1H -NMR, and used in the modification of waterborne polyurethane to prepare the fluorine-containing UV-curable water-based stellate polyurethane (UV-FWPU) via phase inversion technique in the absence of surfactant. The phase structure and properties of films were characterized and investigated the effect of DE-TEOH. The results showed: compared with the traditional polyether type polyurethane, the FWPU had a microphase separation structure. And with the addition of DE-TEOH, the water absorption rate of coating decreased greatly, the contact angle increased and the thermal stability increased.

Key words fluorine-containing polyurethane, stellate shape, microphase separation, UV curing

水性紫外光固化聚氨酯具有固化速率快、高效低能、污染小、耐候性好等优点,但因引入亲水基团导致其涂层耐水、耐污性较差。因此,对水性聚氨酯树脂进行改性,提高其疏水、耐水能力和机械性能是研究热点之一^[1]。

聚氨酯是主链上含有较多氨基甲酸酯基团,由软硬段交替而成的(A-B)_n型嵌段共聚物,其软硬段因极性差异而分别形成微区,从而产生了微相分离结构,聚氨酯的性能在很大程度上取决于微相分离结构^[2]。水性聚氨酯亲水链段因具有相对较高的表

面自由能,导致树脂的疏水防污性能下降,因此常用的改性方法是在聚氨酯树脂中引入强疏水结构^[3]。在所有元素中,电负性最高的是氟元素,F—C键的键长短、键能高,具有极高的稳定性和极性;同时,氟的强极性可以促进聚氨酯链段的微相分离。所以,含氟聚氨酯的热稳定性、耐候耐化学性突出,并兼有独特的低表面能,使得其憎水、憎油、抗粘附性能优异。Tonelli等^[4-5]通过两步聚合技术制备了具有规则分段结构的含氟聚氨酯弹性体。差示扫描量热测试结果表明,该弹性体出现了2个明显的玻璃化转

基金项目:江苏省自然科学基金(BK20130144);国家自然科学基金(51302109)

作者简介:耿思瑶(1993-),女,硕士研究生,研究方向为功能涂料。

联系人:姚伯龙(1965-),男,教授,主要从事功能性涂料研究。

变温度,具有多相结构。Limd 等^[6]合成了大分子疏水单体氟醇,用其制备新型水性聚氨酯,并对乳液粒径及涂膜表面自由能进行了研究。结果表明,通过改变氟醇添加量可控制涂层疏水性能且不会明显影响聚氨酯的玻璃化转变温度及软硬度。

树枝状聚合物由于独特的高度支化三维结构所产生的特殊性能,被应用于众多加工生产领域^[7-8],将其引入聚氨酯体系可以有效提升涂层的耐水、耐热以及机械力学等性能,具有良好的发展前景。目前关于水性聚氨酯研究的报道较多,而有关在紫外光固化水性涂料中使用超支化聚合物的报道较少。Asif 等^[9]对含有多羟基脂肪族聚酯 BoltornTMH²⁰的水性超支化聚氨酯丙烯酸酯的水性乳液进行了性能测试,结果表明该固化膜热分解温度提升至 200℃,且增加硬链段含量可以提高水分散体的热降解温度和活化能。

本研究将自制的含氟二元醇与八羟基多元醇引入紫外光固化水性聚氨酯体系中,制备了侧链含氟紫外光固化星形水性聚氨酯(UV-WFPU),考察了氟醇添加量对胶膜性能的影响。结果表明氟醇的引入可以促进体系微相分离结构,使得胶膜的热稳定性、疏水耐水性得到较大提升。

1 实验部分

1.1 原料

十三氟辛醇(TEOH-6),工业级,苏州中博化工科技有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯,麦克林试剂(上海)有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;聚碳酸脂二醇(PCDL,数均分子量 800),工业级,日本旭化成株式会社;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),工业级,无锡金盛助剂厂;季戊四醇(PER)、对甲苯磺酸(P-TSA)、二乙醇胺(DEOA)、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、4-甲氧基苯酚(EMHQ),均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;光引发剂 1173,工业级,南京瓦力化工科技有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 单端羟基含氟二元醇的合成

在装有搅拌器、冷凝管和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入计量 IPDI、DBTDL,搅拌均匀后通入氮气,在氮气保护下逐步升温至 45℃;以 2~3s/滴速度滴加与 IPDI 等物质量的 TEOH-6,滴加完毕后反应 2h,使用甲苯-二正丁胺法滴定体系中游离

—NCO 达到理论值后,将温度降至室温,以 2~3 s/滴速度滴加与 IPDI 等物质量的 DEOA,搅拌反应 2h,用傅里叶变换红外光谱仪检测 2270cm⁻¹处的峰完全消失,直至达到理论值后停止反应,制得单端羟基含氟二元醇,记为 DE-TEOH。

1.2.2 八羟基多元醇的合成

在装有冷凝回流管、搅拌器、分水器、通氮气保护的三口烧瓶中,加入计量、溶于少量 DMF 的 PER 以及 P-TSA,加热至回流进行脱水处理后升温至 140℃,使用恒压漏斗滴加溶于 DMF 的 DMPA(为 PER 物质的量的 4 倍),滴加完成后反应 3~4h,测得体系酸值低于 20mgKOH/g 时停止反应,制得八羟基多元醇,记为 DI-PE-8,放置烘箱待用。

1.2.3 复合改性紫外光固化水性聚氨酯的合成

将计量 IPDI、PCDL 以及适量丙酮加入带有冷凝管、搅拌器、恒压滴液漏斗及氮气导管的干燥三口烧瓶中,室温搅拌均匀后在氮气保护下逐渐升温至 45℃反应 2h;滴定体系中游离—NCO 的量达到理论值后,将体系温度升至 70℃,通过滴液漏斗以 2~3s/滴速度向烧瓶中滴加计量 DMPA 和 DE-TEOH 反应 3h,滴定—NCO 含量,达到理论值后,滴加定量 HEMA 进行部分封端后反应 1.5h,然后再加入计量 DI-PE-8 反应 2.5h;待滴定—NCO 达到理论值后将剩余 HEMA 全部滴加到烧瓶中进行完全封端,反应 3h 后用傅里叶变换红外光谱仪检测 2270cm⁻¹处—NCO 特征吸收峰完全消失,即得 UV-WFPU;称取一定量树脂,在室温及高速搅拌下加入计量三乙胺(TEA)中和反应 1h,以 2~3s/滴的速率缓慢加入计量去离子水进行乳化反应 1.5h;静置消泡后旋蒸除去丙酮,得到 UV-WFPU 乳液。UV-WFPU 乳液组分见表 1。

表 1 UV-WFPU 乳液组分

样品	PCDL 用量/g	DE-TEOH 用量/g	H ₂ O 用量/g	$\omega(\text{DE-TEOH})/\omega(\text{DMPA})$ %	$\omega(\text{DI-PE-8})/\omega(\text{HEMA})$ %
UV-WFPU-0	14.4	0	61.34	0	5.10
UV-WFPU-2	12.4	1.768	60.81	2.37	5.12
UV-WFPU-4	10.8	3.183	60.37	4.30	5.18
UV-WFPU-6	9.2	4.597	59.94	6.20	5.22
UV-WFPU-8	7.6	6.011	59.5	8.23	5.25

注:IPDI 用量为 8.89g,DMPA 用量为 1.34g,DI-PE-8 用量为 0.41g,TEA 用量为 1.01g。HEMA 分两步添加,第一次添加量为 0.52g,第二次添加量为 0.73g。

1.3 UV-WFPU 胶膜的制备

称取一定量 UV-WFPU 乳液,加入质量分数

5%光引发剂 1173, 室温下避光搅拌均匀后倒入聚四氟乙烯槽中, 室温避光放置 24h, 按照 30℃、24h→50℃、12h→60℃、6h 的流程将胶膜干燥, 完成后将涂膜放入光固化机中紫外光固化 45s, 得到 UV-WFPU 胶膜。

1.4 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, FTLA 2000-104 型, 加拿大 ABB Bomen 公司) 分析 UV-WFPU 分子结构; 采用动态激光散射粒径仪 (ZS90 型, 英国 Malvern 公司) 测定乳液粒径及其分布; 采用接触角测量仪 (OCA 40 型, 德国 Data physics 公司) 测定涂层水接触角; 采用原子力显微镜 (AFM, MulTimod 8 型, 德国布鲁克科技有限公司) 测定胶膜表面形貌; 采用核磁共振氢谱仪 ($^1\text{H-NMR}$, AVANC III 型 400MHz, 瑞士 Bruker 公司) 检测聚合物结构, 将提纯产物溶解在氘代氯仿中, 以四甲基硅烷为内标物, 室温测定; 采用热重分析仪 (TG, TGA1100SF 型, 瑞士 Mettler 公司) 测定涂膜热失重。

将制备的胶膜裁成规定尺寸, 置于真空烘箱干燥 24h, 然后加入去离子水放置 24h, 取出后测其溶胀质量, 胶膜吸水率计算公式见式(1):

$$w = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, w 为吸水率, %; m_1 为固化膜烘干后质量, g; m_2 为固化膜溶胀质量, g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 DE-TEOH、DI-PE-8 以及 UV-WFPU 的 FT-IR 谱图。由 UV-WFPU、DE-TEOH 谱图曲线可以看出: 在 1532cm^{-1} 处出现 N—H 弯曲振动吸收峰; 在 $1720, 1740\text{cm}^{-1}$ 处出现较强的碳酸脂或氨基甲酸酯中 C=O 伸缩振动吸收峰; 在 1045cm^{-1} 处出现 C—O 吸收峰, 上述吸收峰的出现表明 UV-WFPU、DE-TEOH 中存在氨基甲酸酯基, 说明成功合成氨基甲酸酯。从 DI-PE-8 谱图曲线看出, 仅在

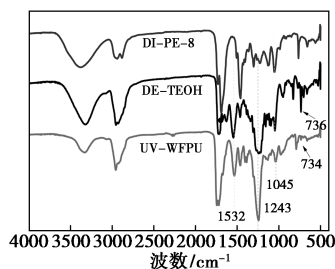


图 1 DE-TEOH、DI-PE-8、UV-WFPU 的 FT-IR 谱图

1700cm^{-1} 和 1045cm^{-1} 处分别出现 C=O 特征吸收峰和 C—O 吸收峰, 未发现 N—H 吸收峰, 说明 DI-PE-8 中仅存在酯基, PER 和 DMPA 发生酯化反应, 成功合成 DI-PE-8; 1243cm^{-1} 处为 C—F 伸缩振动峰; 736cm^{-1} 、 734cm^{-1} 处为 C—F 面外摇摆振动峰, 这 2 组峰均出现在 DE-TEOH 和 UV-WFPU 谱图中, 说明氟元素被成功引入聚氨酯树脂。

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 2 为 DE-TEOH、DI-PE-8 及 UV-WFPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从 DE-TEOH 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可以看出: IPDI 的 2 组环外—CH₃ 的质子峰分别出现在化学位移 (δ) = 0.95 和 δ = 1.09 处; 环—CH₂—的 2 组质子峰依次出现在 δ = 1.25、 δ = 1.73 处, 而环外与氨基酯基相连的—CH₂—的质子峰则出现在 δ = 2.90 处; δ = 1.87 和 δ = 4.32 分别为依次与氟碳链相连的—CH₂—的质子峰; δ = 2.18 为 DEOA 中羟基的质子峰, DEOA 的—CH₂—质子峰出现在 δ = 2.53 处; —NHCO—的质子峰出现在

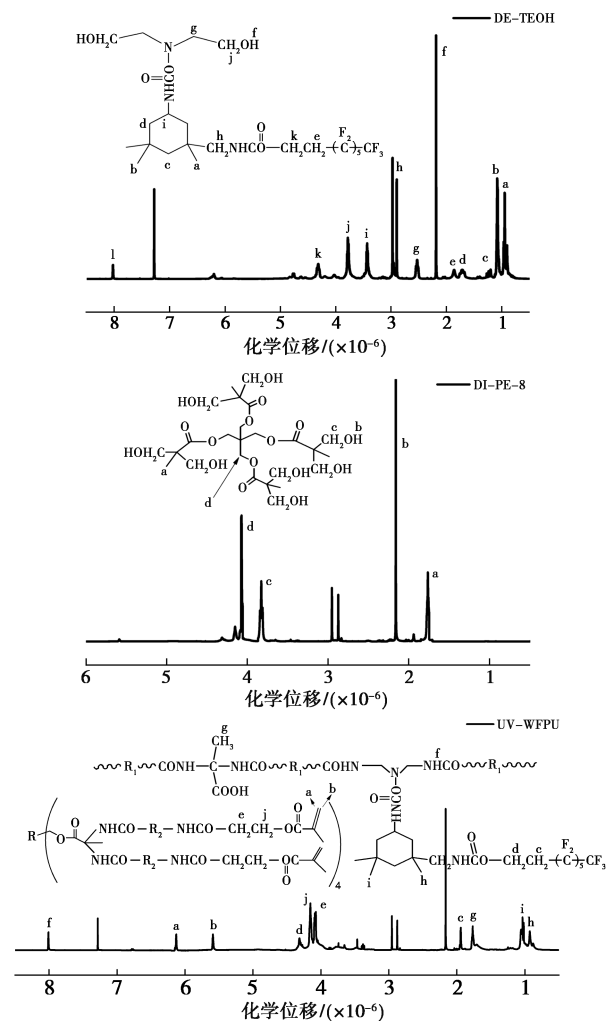


图 2 DE-TEOH、DI-PE-8、UV-WFPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

$\delta=8$ 处。该谱图说明 IPDI 中的 2 个异氰酸根分别与 DEOA 和 TEOH-6 的羟基成功反应生成氨基甲酸酯基,制得 DE-TEOH;其中 IPDI 的环外峰、胺酯基团峰以及和氟碳相连的 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰也在 UV-WFPU 核磁谱图中相应位置出现,说明氟醇成功引入聚氨酯体系中。

从 DI-PE-8 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可知:原属于 PER 的 $-\text{CH}_2-$ 质子峰出现在 $\delta=4.07$ 处,而原属于 DMPA 的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{OH}$ 的质子峰则分别出现在 $\delta=1.75$ 、 $\delta=3.82$ 和 $\delta=2.14$ 处,再结合 FT-IR 分析结果(该物质含有酯键),进一步证明了 DMPA 与 PER 成功反应制得 DI-PE-8;而原属于 DMPA 的甲基、亚甲基和原属于 PER 的亚甲基峰也在 UV-WFPU 核磁谱图中对应位置出现,说明多元醇成功引入聚氨酯体系。

2.3 TG 分析

图 3 为 DE-TEOH 含量为 0% 和 8% (wt, 质量分数,下同)时,UV-WFPU 胶膜的 TG 和热失重速率(DTG)曲线。由图可以看出:UV-WFPU 热分解过程大致可以分为 3 个阶段:首先低于 250°C 的失重主要是由于固化膜中羧基含量较高易吸收空气、乳液中的水分,从而在分子内或分子间产生了相互作用力,在加热过程中,作用力被破坏放出水及部分小分子产生失重。从 TG 放大图[图 3(a)插图]可以看出,UV-WFPU-0 曲线略高于 UV-WFPU-8,这是因为随着 DE-TEOH 的加入使得聚氨酯相对分子质量下降,DMPA 含量相对增加使得在成膜过程中吸收相对较多的水;第二阶段热分解温度在 $250\sim 350^\circ\text{C}$,此阶段失重主要归因于聚氨酯硬段的分解以及部分羧基生成酸酐而脱水失重;第三阶段

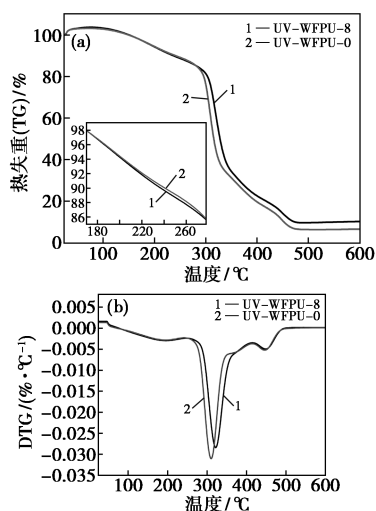


图 3 UV-WFPU 胶膜的 TG(a)及 DTG(b)曲线图

分解温度在 $420\sim 500^\circ\text{C}$ 之间,是由于聚氨酯软段部分分解造成的。

随着 DE-TEOH 含量从 0% 到 8% 的递增,聚合物在热分解第二、第三阶段的耐热性能都有所提高,使得分解温度提升了近 15°C 。增加 DE-TEOH 含量可以增强聚氨酯的耐热性能,主要原因在于向体系中引入了键长较短的 C—F 键,氟元素的电子云对 C—C 键的屏蔽作用较氢原子更强,且 C—F 键的键能远大于 C—C 键键能,使得氟元素很难以自由基的形式脱离,因此,C—F 键非常稳定,当含氟化合物处于高温状态时,首先分解断裂的是 C—C 键。同时,氟碳链在成膜过程中由于其较低的表面能,更倾向于向膜表面富集,从而进一步增强了树脂的热稳定性能。

2.4 接触角及吸水率分析

图 4 为 UV-WFPU 胶膜吸水率及接触角曲线图。由图可以看出:随着 DE-TEOH 含量的增加,胶膜吸水率逐渐下降,由 12.5% 降至 3.55%,接触角逐渐攀升,最高达到了 109° 。在 DE-TEOH 含量由 0% 增加到 6% 时,接触角增加幅度明显,之后变化趋于平缓。这是因为氟的引入使得聚氨酯树脂相对分子质量下降,双键含量变相增多导致固化后交联密度增加,同时,氟具有较低的表面能,含氟链段在固化时倾向于向表面富集,胶膜表面张力降低使得疏水性能增强、吸水率下降;随着含氟量的增加,涂层表面逐渐趋于饱和使得后期疏水性能增加不明显,表现在吸水率和接触角变化平缓。

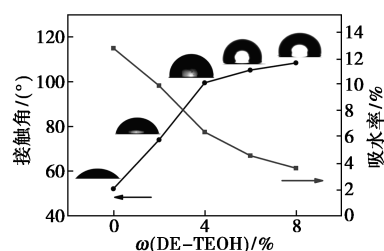


图 4 UV-WFPU 胶膜接触角及吸水率曲线图

2.5 AFM 分析

图 5 为含氟量不同的 UV-WFPU 胶膜 AFM 图。通常情况下,硬段富集区域的模量较高,在相图中较为明亮,而软段富集区为较暗区域^[10]。由图可看出,不含 DE-TEOH 时,UV-WFPU 胶膜相图整体相对较暗,虽然出现了一些稀疏的亮区,但是这是氨基甲酸酯基团和 DMPA 硬段富集区。当 DE-TEOH 的含量增加到 8% 时,UV-WFPU 胶膜相图中的明暗区域界限清晰,亮度差别明显增大,说明随

着氟的加入,两相的模量差距增加,促进了微相分离程度。

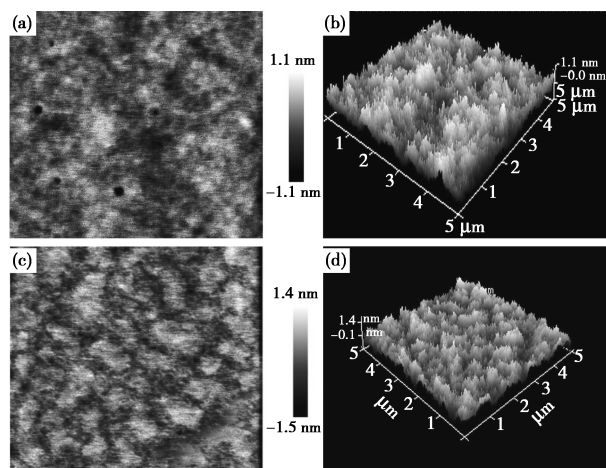


图 5 DE-TEOH 添加量不同的 UV-WFPU 胶膜样品 AFM 图及其 3D 图

[(a)、(b) 分别为 DE-TEOH 添加量 0% 时 UV-WFPU 胶膜 AFM 图及其 3D 图; (c)、(d) 分别为 DE-TEOH 添加量 8% 时 UV-WFPU 胶膜 AFM 图及其 3D 图]

3 结论

(1) 以 IPDI、DMPA、DI-PE-8 和 DE-TEOH 为原料,采用无皂相反转乳化工工艺制备了 UV-WFPU,并研究了其胶膜的基本性能。

(2) 随着 DE-TEOH 的加入,UV-WFPU 胶膜的表面粗糙度明显低于空白聚氨酯,促进了体系中微相分离,大幅度增强了胶膜的疏水耐水性和热稳定性能。

(3) 随着 DE-TEOH 添加量的增加,DE-TEOH 对 UV-WFPU 胶膜耐水性影响变小;当 DE-TEOH

含量达到 8% 时,涂层接触角达到 109° ,吸水率降至 3.55%,具有最佳综合性能。

参考文献

- [1] Zhao J, Zhou T, Zhang J, et al. Synthesis of a waterborne polyurethane-fluorinated emulsion and its hydrophobic properties of coating films[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(49): 19257-19264.
- [2] 张恒宁, 齐晓飞, 吴雄岗, 等. 含氟聚氨酯微相分离结构的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(8): 52-56.
- [3] Wu W, Zhu Q, Qing F, et al. Water repellency on a fluorine-containing polyurethane surface: toward understanding the surface self-cleaning effect[J]. Langmuir, 2008, 25(1): 17-20.
- [4] Tonelli C, Trombetta T, Scicchitano M, et al. New fluorinated thermoplastic elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(2): 311-327.
- [5] Tonelli C, Ajroldi G, Turturro A, et al. Synthesis methods of fluorinated polyurethanes. 1. Effects on thermal and dynamic-mechanical behaviours[J]. Polymer, 2001, 42(13): 5589-5598.
- [6] Limd H, Lee Y, Park I J, et al. Synthesis and surface property of aqueous fluorine-containing polyurethane [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 241(1): 269-274.
- [7] Kim C, Kim H. Synthesis of hyperbranched carbosiloxane macromolecule with triallyloxysilane and applications to the dendritic core[J]. Comptes Rendus Chimie, 2004, 7(5): 503-507.
- [8] Florian P, Jena K K, Allaudin S, et al. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(10): 4517-4527.
- [9] Asif A, Shi W. UV curable waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester: effect of molecular structure on physical and thermal properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15(11): 669-675.
- [10] 徐旻, 沈洁, 张红, 等. 有机硅-聚氨酯共聚乳液的制备和乳胶膜相结构及其性能研究[J]. 高分子学报, 2016(12): 1686-1694.

收稿日期: 2017-09-12

修稿日期: 2018-09-20

(上接第 99 页)

- [5] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-799.
- [6] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [7] Zhang L, Li X, Huang Y, et al. Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation[J]. Carbon, 2010, 48(8): 2367-2371.
- [8] Mishra A K, Chattopadhyay D K, Sreedhar B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3): 231-243.
- [9] Majjane A, Chahine A, Et-tabirou M, et al. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FT-IR studies of vanadium barium phosphate glasses[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 143(2): 779-787.
- [10] Zhang X Y, Li H P, Cui X L, et al. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydro-

gen evolution from water photocatalytic splitting[J]. Journal of Material Chemistry, 2010, 20(14): 2801-2806.

- [11] Qi K, Sun Y M, Duan H, et al. A corrosion-protective coating based on a solution-processable polymer-grafted graphene oxide nanocomposite[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 500-506.
- [12] Bose S, Kuila T, Mishra A K, et al. Dual role of glycine as a chemical functionalizer and a reducing agent in the preparation of graphene: an environmentally friendly method [J]. Journal of Material Chemistry, 2012, 22(19): 9696-9703.
- [13] Pham T A, Kim J S, Kim J S, et al. One-step reduction of graphene oxide with l-glutathione[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 384: 543-548.
- [14] Song Bo, Sizemore Chelsea, Li Liyi, et al. Triethanolamine functionalized graphene-based composite for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43): 21789-21796.

收稿日期: 2018-08-20