

葡萄糖改性水性紫外光固化聚氨酯的合成及性能研究

谈 敏 徐颖聪 王 伟 姚伯龙* 王利魁

(江南大学化学材料与工程学院,无锡 214122)

摘 要 以葡萄糖、异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇 400、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷、2,2-羟甲基丙酸和三乙胺为主要原料,合成了绿色环保的水性紫外光固化聚氨酯。通过纳米粒度仪、傅里叶变换红外光谱仪、光学接触角测量仪及耐水性测试、乳液稳定性测试、涂层透过率测试等对涂膜的结构、性能进行分析和表征。结果表明,葡萄糖的加入能够明显改善涂膜的亲水性,制备的涂膜透明度高,热性能稳定,力学性能良好。

关键词 葡萄糖,水性聚氨酯,紫外光固化,环保

Synthesis and property of glucose-modified waterborne UV curing polyurethane

Tan Min Xu Yingcong Wang Wei Yao Bolong Wang Likui

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

Abstract Based on the tip of environmental health, hydrophilicity waterborne polyurethane prepolymer under UV curing was prepared by using glucose(PG), isophorone diisocyanate (IPDI), polyethylene glycol-400 (PEG-400), pentaerythritol triacrylate(PETA), trimethylolpropane (TMP), 2,2-hydroxymethyl(DMPA) and (TEA) as the main materials. The structure and properties of the film were characterized by nanoparticle size, emulsion stability test, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), optical contact angle, water resistance test, and the transmittance of the film. The experimental results showed that adjusting content of glucose(PG) can significantly improve the hydrophilicity of the coating film, while the coating film had high transparency, stable thermal properties, improved elongation at break and good tensile strength.

Key words glucose, waterborne polyurethane, UV curing, environmental protection

随着环境问题的日益严重及人们环保意识的提高,开发环保无污染材料成为研究重点^[1-2]。聚氨酯是由硬链段和软链段组成的线性嵌段共聚物^[3],作为涂料广泛应用于粘合剂、泡沫、橡胶和热塑性弹性体^[4]。葡萄糖(PG)是自然界分布最广的一种单糖^[5-8],性能稳定且具有生物降解特性^[9-10]。PG是天然多羟基化合物,其所含的 5 个羟基通常被作为交联剂与异氰酸酯反应,原则上能够与异氰酸酯反应的羟基化合物都可以作为制备聚氨酯的原料^[11-13]。

本研究利用 PG 对水性聚氨酯进行改性,PG 分子所含的每个羟基与异氰酸酯基反应时活性不同,PG 分子上的基团又具有位阻效应,结合反应活性和位阻效应通过控制反应条件和时间,可以使 PG 在保留多个羟基的同时接枝到聚氨酯中,来提高改

性聚氨酯薄膜的亲水性^[14-16],达到提高聚氨酯亲水防雾性能和力学性能的目的^[17-19]。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PG、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇 400(PEG-400)、聚碳酸酯二元醇(PCDL)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、4-甲氧基苯酚(MEHQ)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二正丁胺、溴酚蓝,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),化学纯,台湾帝斯曼公司;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,广州市腾利化工有限公司;光引发剂 Irgacure 1173,工业级,南京瓦力化工科技有限公司;三乙胺(TEA)、丙酮、甲醇、异

作者简介:谈敏(1992-),女,研究生,研究方向为防雾涂层。

联系人:姚伯龙(1959-),男,教授,从事高分子材料研究工作。

丙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,无锡江大饮品有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,FTLA2000-104 型),加拿大 ABB BOMEN 公司;核磁共振氢谱仪(^1H -NMR, AVAN CIII 型, 400MHz),瑞士 Bruker 公司;纳米粒度仪(Zeta PALS 型),美国 Brookhaven 公司;光学接触角测量仪(OCA40 型),德国 Dataphysics 公司;热重分析仪(TG, TGA1100SF 型),瑞士 Mettler 公司;万能拉伸试验机(Lrxplus 型),英国 Lloyd 公司;双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型),北京普析通用仪器公司。

1.2 葡萄糖改性水性紫外光固化聚氨酯的制备

将计量的 IPDI、DBTDL、MEHQ、PEG-400、PCDL、DMPA 及少量丙酮加入装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和氮气导管的干燥四口烧瓶中,室温搅拌均匀,通入氮气保护,逐渐升温至 65℃ 反应 3h。采用二正丁胺法滴定体系中游离的异氰酸基(—NCO)含量直至达到理论值,保持温度为 65℃,用恒压滴液漏斗控制滴速为 3s/d,缓慢滴加计量三羟甲基丙烷(TMP)。当体系中游离的—NCO 含量达到理论值后,将温度降低至 60℃,用恒压滴液漏斗控制滴速 3s/d,缓慢滴加计量的 PETA 反应 2h;当体系中游离的—NCO 含量再次达到理论值后,将温度升到 75℃,以 2~3s/d 的滴速滴加 PG,反应 3h,同时滴定体系中游离的—NCO 含量直至达到理论值。用傅里叶变换红外光谱仪检测 2270 cm^{-1} 处—NCO 的特征吸收峰完全消失,然后将体系温度降到 50℃,在高速搅拌状态下加入计量的 TEA 反应 0.5h,然后缓慢滴加去离子水乳化 1h,静止消泡后用旋蒸仪去除体系中少量的有机溶剂,得到 PG 改性水性紫外光固化聚氨酯(PWPU)乳液。根据 PG 的含量,制备的乳液样品分别记作 PWPU-0%、PWPU-1.5%、PWPU-3.0%、PWPU-4.5%、PWPU-6.0%。PWPU 乳液实验配方见表 1。

表 1 PWPU 乳液实验配方

样品	质量/g						$w(\text{PG})/\%$
	IPDI	PG	PETA	DMPA	PEG-400	TEA	
PWPU-0%	23.2	0	4.47	4.02	6	3	0
PWPU-1.5%	23.2	0.45	3.37	4.02	6	3	1.5
PWPU-3.0%	23.2	0.90	2.98	4.02	6	3	3.0
PWPU-4.5%	23.2	1.35	2.24	4.02	6	3	4.5
PWPU-6.0%	23.2	1.80	1.49	4.026	6	3	6.0

1.3 PWPU 涂膜的制备

称取一定量 PWPU 乳液,加入聚合物质量 5% 的光引发剂 1173,避光室温搅拌均匀后,将混合液倒入聚四氟乙烯槽中,室温放置 12h,再将其放入紫外光固化机中固化 2min,得到 PWPU 涂膜。

1.4 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品物相进行测定。以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷(TMS)作为内标物,采用核磁共振氢谱仪表征样品的结构。取适量 PWPU 乳液分散在去离子水中,采用纳米粒度仪测定乳液粒径及粒径分布。采用热重分析仪测试样品热稳定性能,升温速率为 20℃/min, N_2 气氛,样品质量为 5~10mg。

水接触角的测定:将 PWPU 乳液涂在干净透明的玻璃片上,待乳液固化成膜后采用光学接触角测量仪测定涂膜的水接触角。

力学性能测试:将 PWPU 涂膜制成标准试样,采用万能拉伸试验机于室温 25℃ 进行拉伸测试。

透光率的测定:将 PWPU 乳液涂在干净透明的玻璃片上,待乳液固化成膜后使用同型号的玻璃片扫描背景,采用双光束紫外-可见分光光度计测定涂膜的透光性。

吸水率的测定:准确称取 PWPU 涂膜质量,将其浸入去离子水中浸泡 24h,取出涂膜擦干其表面水分,称量质量,按式(1)计算吸水率。

$$\text{吸水率} = [(m_1 - m_2)/m_2] \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_2 为涂膜质量, g; m_1 为浸泡 24h 后涂膜质量, g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 WPU(未加入 PG 前的—NCO 预聚体)、PWPU-3% 样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出: 2930 cm^{-1} 和 2865 cm^{-1} 处为 —CH₃ 和 —CH₂— 的伸缩振动吸收峰; 1498 cm^{-1} 和 1439 cm^{-1} 处为 —CH₃ 和 —CH₂— 的弯曲振动吸收峰; 2270 cm^{-1} 处吸收峰消失,说明体系中—NCO 反应完毕; 1256 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动吸收峰,说明成功引入了 PEG-400; 位于 3072 cm^{-1} 处较弱的 C—H 伸缩振动吸收峰和 1615 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动吸收峰,说明引入双键; 位于 3485 cm^{-1} 处的宽吸收峰和 1063 cm^{-1} 处的 —OH 峰以及 1096 cm^{-1} 和 865 cm^{-1} 处 C—O—C 不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,说明成功引入了 PG; 1732 cm^{-1} 处出现强吸收峰,为

典型的 C=O 吸收峰,说明 PWPU 形成了氨基甲酸酯基。

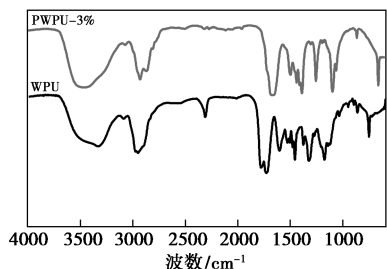


图 1 WPU、PWPU-3%样品的 FT-IR 谱图

2.2 ¹H-NMR 分析

图 2 为 PWPU-3%样品的 ¹H-NMR 谱图。由图可知:PETA 中端双键亚甲基 2 个质子峰(CH₂=C—)的化学位移出现在 δ=6.441 和 δ=5.895 处,另一端与酯基相连的亚甲基质子峰(—CH₂—COO—)出现在 δ=6.153 处,说明成功接入 PETA;与酯氨基相连的亚甲基质子峰(—R—CH₂—CH₂—R)分别出现在 δ=3.672 处;引入 PEG-400 后,δ=1.31 和 δ=1.27 处出现了较强的—CH₂—CH₂—和—CH₃ 质子峰,PG 与酯基相连的质子峰的化学位移出现在 δ=4.208 处,且在 δ=2.0 处出现较强的单峰,此处为 PG 中羟基质子峰,表明引入了 PG;而 δ=3.037 处的强峰为 TMP 上的亚甲基质子峰(—CH₂—)。图 1 和图 2 的分析结果表明成功合成了 PWPU。

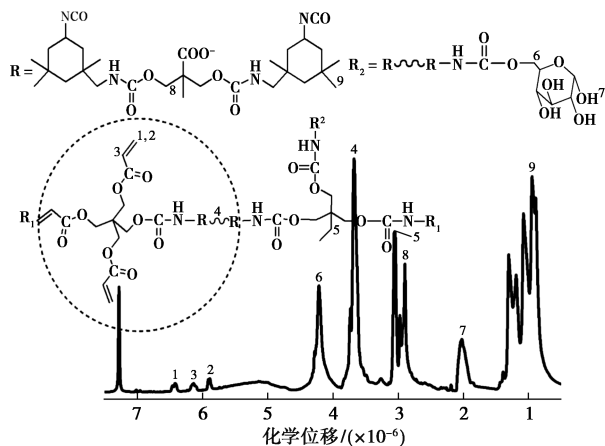


图 2 PWPU-3%样品的 ¹H-NMR 谱图

2.3 乳液粒径分析

图 3 为 PWPU 乳液样品的粒径分布图。从图可以看出,随着 PG 含量的增加,PWPU 乳液的粒径逐渐增大,粒径分布变宽。PG 分子中含有大量羟基,分子之间会形成氢键,随着 PG 分子的增多,导致分子聚集,使得乳液的粒径变大,分布变宽。

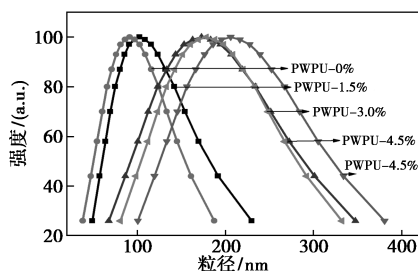


图 3 PWPU 乳液样品的粒径分布图

表 2 为室温放置 60d 后 PWPY 乳液样品的性能。由表可知:PG 含量为 6.0%(wt,质量分数,下同)时,PWPU 中水与树脂发生分离产生了沉淀,乳液体系稳定性变差;PWPU-4.5%中树脂被水稀释后未出现蓝光,而其他样品均出现蓝光。结合图 3 和表 2 可知,PG 含量低于 3%时,乳液体系相对稳定。从乳液稳定性考虑,PG 含量以 0%~4.5% 为宜。

表 2 室温放置 60d 后 PWPY 乳液样品的性能

样品	乳液外观	乳液稳定性
PWPU-0%	有蓝光	无沉淀
PWPU-1.5%	有蓝光	无沉淀
PWPU-3.0%	有蓝光	无沉淀
PWPU-4.5%	无蓝光	无沉淀
PWPU-6.0%	无蓝光	有沉淀

2.4 涂膜水接触角及吸水率分析

图 4 为 PG 含量对 PWPU 涂膜水接触角和吸水率的影响。由图可知:PWPU 涂膜的水接触角随着 PG 含量的增加而逐渐降低,PG 含量为 0%~6%时,涂膜的水接触角变化明显;PG 含量为 6%时,涂膜的水接触角为 23.5°,达到很好的亲水效果。然而涂膜吸水率却随着 PG 含量的增加而提高,当 PG 含量为 6%时,浸泡 24h 后涂膜吸水率达到 17.9%,涂膜表面被水溶胀发白发黏,失去使用价值。原因是 PG 为多羟基化合物,可以有效地提高

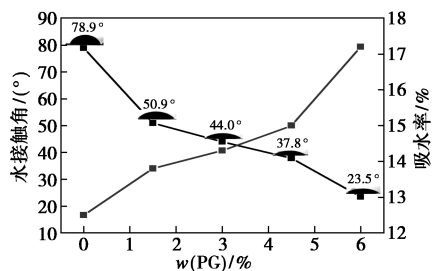


图 4 PG 含量对 PWPU 涂膜水接触角和吸水率的影响

涂膜的亲水性,但羟基的吸水性也会降低涂膜的耐水性能。大量 PG 的引入降低了涂膜的交联密度,而 PG 本身含大量羟基使涂膜吸水性增强^[20]。综合考虑亲水性和耐水性的平衡,PG 含量以 1.5%~4.5% 为宜。

2.5 热稳定性能分析

图 5 为 PWPU 涂膜样品的 TG-DTG 曲线图。由图可知,PWPU-3% 样品的失重主要分为 3 个阶段:第一阶段失重范围在 180~250℃,原因是 PWPU 含有羧基和羟基,羧基和羟基容易与空气中的水分子形成分子内氢键或分子间氢键,这些氢键在加热时被破坏释放出水分,另外还有一些未除尽的小分子失重;第二阶段的失重主要在 273~323℃,由聚氨酯硬段分解和羧基高温脱水造成;第三阶段失重主要在 330~450℃,主要是聚氨酯软段分解造成的。与 PWPU-0% 样品相比,PWPU-3% 样品在第二阶段的失重温度略微下降,主要原因是 PWPU-3% 样品中加入 PG 后,体系中 PETA 的含量相对减少,双键密度下降,故涂膜的交联密度下降,因而造成涂膜热稳定性下降;而 PG 分子上的羟基并不能完全保证只有一个—OH 与—NCO 反应,所以当 PG 分子上有多个—OH 与—NCO 反应时,会产生一定的交联结构,保证聚氨酯性能稳定。另外,PG 接枝到聚氨酯硬段上,在一定程度上能够提高聚氨酯的热稳定性能。

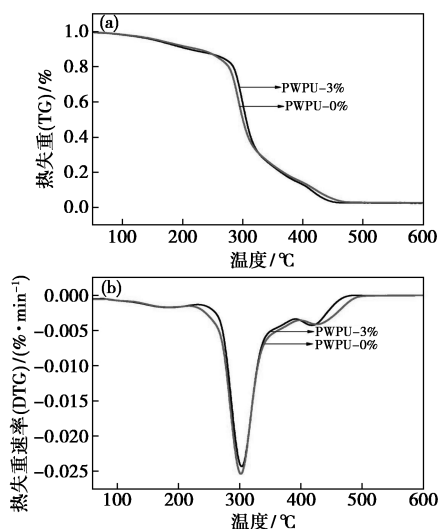


图 5 PWPU 涂膜样品的 TG(a)-DTG(b) 曲线图

2.6 力学性能研究

图 6 为 PG 含量不同的 PWPU 涂膜样品的拉伸强度和断裂伸长率。由图可知,随着 PG 含量的增加,PWPU 涂膜样品的断裂伸长率增加,拉伸强

度逐渐降低。从分子的角度分析,当 PG 含量增加时 PETA 的含量逐渐下降,PWPU 分子携带的双键数量下降,使涂膜的交联密度下降,涂膜的韧性加强,涂膜从硬脆膜逐渐变为软膜,涂膜强度增加,断裂伸长率提高^[21]。当 PG 含量为 3% 时,涂膜具有较强的断裂伸长率和良好的拉伸强度。

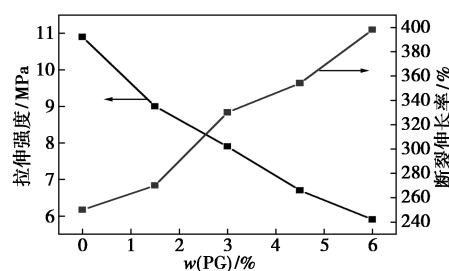


图 6 PG 含量不同的 PWPU 涂膜样品的拉伸强度和断裂伸长率

2.7 透光率分析

图 7 为 PWPU 涂膜样品的透光率。由图可以看出:波长为 400~700 nm 时,涂膜样品的透光率基本在 95% 以上;波长在 400~500 nm 之间涂膜的透光率略有下降,但透光率仍大于 90%;波长小于 500 nm 时,加入 PG 后涂膜处于高透明状态,透明度超过 97%。所以用 PG 改性后水性聚氨酯仍然保持高透明状态。

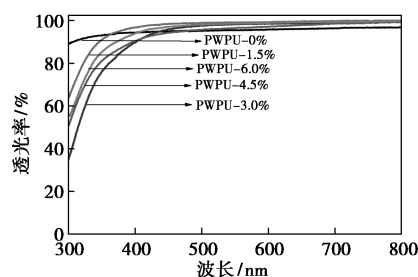


图 7 PWPU 涂膜样品的透光率

3 结论

利用 PG、IPDI、PEG-400、PETA、TMP、DMPA 成功合成了 PWPU。水接触角和透过率表征结果表明,随着 PG 含量的加大,涂膜的水接触角减小,聚氨酯的亲水性能得到明显改善,与此同时涂膜的透明度、热稳定性能、断裂伸长率都得到提高。乳液粒径测试和涂膜吸水率测试结果显示,PG 含量超过 6% 后,乳液稳定性变差,涂膜耐水性变差。综合分析表明,PG 含量为 3% 时,PWPU 力学性能最佳。

参考文献

- [1] Guelcher S A, Gallagher K M, Didier J E, et al. Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders[J]. *Acta Biomaterialia*, 2005, 1(4): 471-484.
- [2] Chen Z, Zhang R, Makotokodama, et al. Preparations and properties of a novel grafted segmented polyurethane-bearing glucose groups[J]. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 1999, 10(9): 901.
- [3] Miyauchi M, Nakajima A, Hashimoto K, et al. A highly hydrophilic thin film under 1 mW/cm² UV illumination[J]. *Cheminform*, 2000, 32(16): 1923-1927.
- [4] He Y, Zhang X, Zhang X, et al. Structural investigations of toluene diisocyanate (TDI) and trimethylolpropane (TMP)-based polyurethane prepolymer[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2012, 18(5): 1620-1627.
- [5] 宋远波, 李小瑞, 刘晓瑞, 等. 天然多羟基化合物改性聚氨酯纳米水分散液的合成及膜性能表征[J]. *功能材料*, 2012, 43(S2): 173-177.
- [6] 陈朋, 许戈文, 黄毅萍. 葡萄糖改性水性聚氨酯[J]. *环球聚氨酯*, 2013(2): 74-76.
- [7] 刘玉海. 异氰酸酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [8] 朱春山, 左玉, 郭昌山. 淀粉和乙二醇葡萄糖甘改性聚氨酯泡沫塑料的制备[J]. *中国塑料*, 2005, 19(3): 36-39.
- [9] England M W, Urata C, Dunderdale G J, et al. Anti-fogging/self-healing properties of clay-containing transparent nanocomposite thin films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(7): 4318-4322.
- [10] Hu Y, Wang Y, Yang H. TEOS/silane coupling agent composed double layers structure: a novel super-hydrophilic coating with controllable water contact angle value[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 2209-2216.
- [11] Xi X, Pizzi A, Delmotte L. Isocyanate-free polyurethane coatings and adhesives from mono- and Di-saccharides[J]. *Polymers*, 2018, 10(4): 402.
- [12] Aziz Pasahan, Köytepe S, Cengiz M A, et al. Synthesis and characterization of polyurethanes containing glucose for selective determination of epinephrine in the presence of a high concentration of ascorbic acid[J]. *Polymer International*, 2013, 62(2): 246-250.
- [13] Xiao F, Liang Y, Li S, et al. Electrochemical behavior of ferrocene-terminated hyperbranched polyurethane and its directly electrochemical sensing to glucose and ATP 2[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 733: 77-84.
- [14] Zhang X, Yang J, Wu Q, et al. Synthesis and properties of organic fluorine modified hyperbranched waterborne polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(10): 17-21.
- [15] Li X X, Li J, Sun X J, et al. Preparation and malachite green adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foam[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2014, 51(4): 636-642.
- [16] Cheng H, Chen F, Yu J, et al. Gold-nanoparticle-decorated thermoplastic polyurethane electrospun fibers prepared through a chitosan linkage for catalytic applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 134(1): 44336.
- [17] Yu B, Long N, Moussy Y, et al. A long-term flexible minimally-invasive implantable glucose biosensor based on an epoxy-enhanced polyurethane membrane[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2006, 21(12): 2275-2282.
- [18] Park S, Park S, Dong H J, et al. Anti-fogging behavior of water-absorbing polymer films derived from isosorbide-based epoxy resin[J]. *Materials Letters*, 2016, 180: 81-84.
- [19] Zhao J, Meyer A, Ma L, et al. Acrylic coatings with surprising antifogging and frost-resisting properties[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(100): 11764-11766.
- [20] Xu F, Zhang G, Zhang F, et al. Facile preparation of super-hydrophilic poly(ethylene terephthalate) fabric using dilute sulfuric acid under microwave irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 437-444.
- [21] Lei W, Fang C, Zhou X, et al. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 653(4): 116-125.

收稿日期: 2018-08-28

修稿日期: 2019-11-07

(上接第 244 页)

- [3] 沈军, 谢怀勤. 航空用复合材料的研究与应用进展[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2006(5): 48-54.
- [4] 刘东辉. 复合材料低成本化进展与分析[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2012(2): 41-44.
- [5] 陈亚莉. 复合材料成型工艺在 A400M 军用运输机上的应用[J]. *航空制造技术*, 2008(10): 32-35.
- [6] 匡载平, 戴隼, 王雪明. 热隔膜成型技术[C]. 长沙: 第十六届全国复合材料学术会议论文集, 2010.
- [7] 吴志恩. 复合材料热隔膜成型[J]. *航空制造技术*, 2009(增刊 2): 113-116.
- [8] 杨霓虹, 杨洋, 余永波. 大型民机复合材料 C 形梁预成型工艺初探[C]. 北京: 第一届中国国际复合材料科技大会全文集, 2014.
- [9] 边旭霞, 顾轶卓, 孙晶等. 热隔膜工艺温度与成型速率对 C 形复合材料成型质量的影响[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(5): 45-50.
- [10] 姚双, 李敏, 顾轶卓. 碳纤维复合材料 C 形结构热隔膜成型工艺[J]. *北京航空航天大学学报*, 2013, 39(1): 95-99.

收稿日期: 2018-09-04