

文章编号:1673-9981(2021)05-0550-07

磺酸盐聚酯二元醇型聚氨酯丙烯酸酯 乳液的制备及其性能研究

尹敬锋,罗青宏,黄梓英,刘晓暄

(广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006)



摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、磺酸盐聚酯二元醇(BY3303)、1,4-丁二醇(BDO)、丙烯酸羟乙酯(HEA)为原料,IPDI首先与BY3303反应,经BDO扩链后得到预聚体,最后用HEA对其进行封端,得到磺酸盐型聚氨酯丙烯酸酯乳液(SWPUA)。研究结果表明:乳液的平均粒径为50~70 nm之间,随R值增大,拉伸强度逐渐上升,而断裂伸长率随之下降;随着亲水基团含量上升,拉伸强度逐渐下降,而断裂伸长率逐渐上升。采用2959作为光引发剂,其浓度为2%,当辐照光强为40 mW/cm²时,SWPUA胶膜具有最快的光固化速率和最高的固化程度。

关键词:磺酸盐;水性;聚氨酯丙烯酸酯

中图分类号:TQ323.8

文献标识码:A

引文格式:尹敬锋,罗青宏,黄梓英,等. 磺酸盐聚酯二元醇型聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备及其性能研究[J]. 材料研究与应用, 2021,15(5):550-556.

YIN Jingfeng, LUO Qinghong, LUO Ziyang, et al. Preparation and properties of polyester dialcohol sulfonate polyurethane acrylate emulsion[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5):550-556.

水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)以水作为分散介质,其同时兼备聚氨酯和聚丙烯酸酯两种材料的优点,具有无毒及良好的柔韧性、耐磨性、耐腐蚀性的特点,被广泛应用于涂料、纺织、3D打印等领域中^[1-4]。

传统的水性聚氨酯丙烯酸酯主要以羧酸型为主,成本较低、工艺成熟。但是羧酸盐亲水基团属于弱酸弱碱盐,制备得到的聚氨酯固含量较低,并且在合成过程中需要加入胺类中和剂,而胺类具有一定的氨臭味,在长期使用过程中氨基会脱落而降低其亲水性^[5-6]。相比于羧酸型聚氨酯丙烯酸酯,磺酸盐型聚氨酯丙烯酸酯具有更高的固含量,而且在合成过程中无需加入中和剂,具备更好的开发价值。目前,国内外已有许多对于磺酸盐型聚氨酯丙烯酸酯的研究。张珊珊等人^[7]首先合成了光固化大分子单体UVPE,以UVPE/BY3306/CHDM/TMP为混合硬

段,合成了水性聚氨酯丙烯酸酯,所制备的胶膜具有良好的光泽度、耐黄变及高硬度的优点。邵云等人^[8]以PCDL/磺酸盐聚醚二元醇为软段,制备得到了可UV固化的聚氨酯分散体,分散体配制成涂料后漆膜光泽度可达94,铅笔硬度可达2H,添加环氧丙烯酸酯可以提高漆膜的光泽度、硬度、耐水性等性能。Ma等人^[9]以IPDI、磺酸盐聚酯二元醇、BDO和PETA为原料,制备得到固含量为40%的聚氨酯丙烯酸酯乳液。结果表明,该聚氨酯丙烯酸酯乳液对橡胶表面具有良好的润湿性,剥离强度达到12 N/mm,可应用于制鞋业的胶粘剂。

以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、磺酸盐聚酯二元醇(BY3303)、1,4-丁二醇(BDO)和丙烯酸羟乙酯(HEA)为原料,制备了聚氨酯丙烯酸酯乳液,研究了其R值和亲水基团的含量对漆膜性能的影响,以及漆膜的光固化行为。

收稿日期:2021-03-31

作者简介:尹敬锋(1995-),男,广东省东莞市人,硕士,主要研究方向为水性聚氨酯UV树脂的制备及应用,E-mail:jinfengfy@163.com

1 实验部分

1.1 原料

实验的主要原料:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,上海赢创特种化学有限公司生产;磺酸盐聚酯二元醇(BY3303)($M_n=1000\sim 1200$,原料中磺酸盐含量为 0.55 mol/kg),工业级,北京佰源化工有限公司生产;1,4-丁二醇(BDO),分析级,上海麦克林生化科技有限公司生产;丙烯酸羟乙酯(HEA),工业级,上海阿拉丁有限公司生产;二月桂酸二丁基锡(DBDTL),分析级,上海阿拉丁有限公司生产;对羟基苯甲醚(MEHQ),分析级,上海阿拉丁有限公司生产;丙酮,分析级,天津大茂化学试剂厂生产;去离子水,实验室自制。

1.2 方法

1.2.1 聚氨酯丙烯酸酯(SWPUA)乳液的制备

首先称取一定量的BY3303和IPDI单体加入到配备有机械搅拌桨、温度计和回流冷凝管的四口烧瓶中,再加入一定量的DBDTL催化剂,在室温下反应至温度平稳后,将烧瓶置油浴锅中加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$,待反应约 0.5 h 至异氰酸根基团($-\text{NCO}$)含量达到反应的理论值(二正丁胺滴定法测定)。然后加入扩链剂BDO,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续反应 1 h ,待体系内残余的 $-\text{NCO}$ 含量达到理论值后,即得到聚氨酯预聚体。最后加入封端剂HEA和阻聚剂MEHQ,并加入少量丙酮以降低体系粘度,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应约 2 h ,当体系内的 $-\text{NCO}$ 被完全反应后,即得到产物聚氨酯丙烯酸酯,此时关闭油浴锅温度开关,自然冷却至 $40\text{ }^\circ\text{C}$,在剧烈搅拌下将去离子水加入到树脂当中并强力搅拌 0.5 h ,得到固含量约为 25% 的SWPUA乳液。图1为SWPUA乳液具体的合成路线图。

制备了A和B两个系列的磺酸盐型水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,分别研究了 R 值(NCO/OH 摩尔比)、亲水基团含量(BY3303/BDO摩尔比)对聚氨酯丙烯酸酯乳液性能及胶膜性能的影响。采用单因素控制变量法,即A1~A5试样改变 R 值的大小而亲水基团含量与异氰酸酯种类不变,A1~A5分别为 $R=1.15, 1.20, 1.25, 1.30, 1.35$,B1~B4试样改变亲水基团含量而 R 值与异氰酸酯种类不变,B1~B4分别为BY3303:BDO=1.30:1,BY3303:BDO=1.45:1,BY3303:BDO=1.60:1,BY3303:BDO=1.75:1。

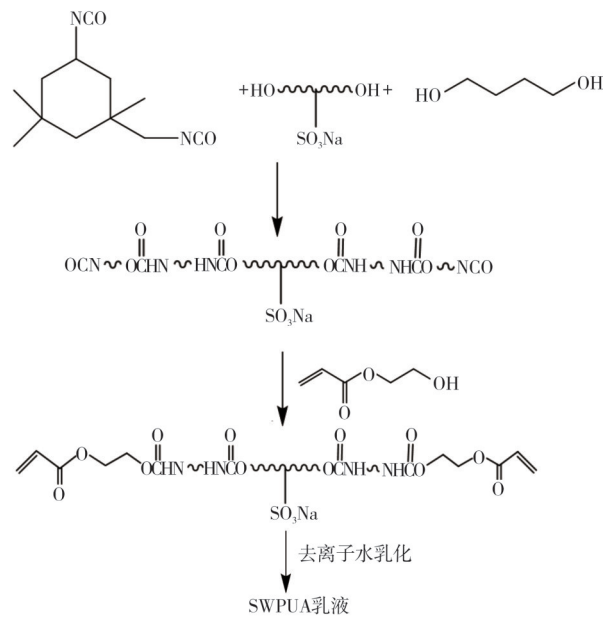


图1 磺酸盐聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成路线图

Fig. 1 Synthesis route of sulfonate polyurethane acrylic

1.2.2 SWPUA胶膜的制备

将SWPUA乳液与适量的光引发剂混合均匀,超声振荡 5 min ,待小气泡消失后将乳液导入四氟乙烯模具中,在室温下干燥一天后放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱再干燥一天,最后将其放置于紫外光辐射下进行光固化反应。反应结束后脱模,取下胶膜保存以待后面测试使用。其中紫外辐射条件为波长 365 nm 和光强 40 mW/cm^2 。

1.3 测试及表征

1.3.1 预聚物中异氰酸根($-\text{NCO}$)含量的测定

在合成过程中异氰酸根基团($-\text{NCO}$)参与了每一步的反应,可以通过测定体系内 $-\text{NCO}$ 含量来确定每一步反应的程度。采用二正丁胺滴定法,测定合成过程中 $-\text{NCO}$ 含量。

二正丁胺法滴定 $-\text{NCO}$:每次取约 0.5 g 样品于烧杯中,用移液管量取 25 mL 的浓度为 0.1 mol/L 的二正丁胺-乙酸丁酯溶液,振荡反应 15 min 后加入4~6滴溴酚蓝-乙醇指示剂,用浓度 0.1 mol/L 的盐酸-乙醇溶液进行滴定,直至溶液由蓝色变成黄色且 30 s 不褪色。以同样的方法进行空白对照试验,按照下面公式计算体系内 $-\text{NCO}$ 含量。

$$\omega(\text{NCO}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 4.2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: V_0 -空白试验消耗的HCl标准溶液的体积,单位为 mL ; V_1 -样品消耗的HCl标准溶液的体积,单

位为 mL; C-HCl 标准溶液浓度, 单位为 mol/L; m -样品质量, 单位为 g.

1.3.2 乳液稳定性的测定

储存稳定性. 在室温条件下取 20 g 乳液于离心管中, 再将其放置于离心机内, 离心速度为 3000 r/min, 离心时间为 30 min, 观察离心管内乳液是否有分层、沉淀现象. 若无分层、沉淀现象, 则认为乳液可稳定储存 180 天以上.

高温储存稳定性. 取 20 g 乳液于离心管中, 再将其放置于 60 °C 烘箱内 5 d, 然后观察离心管内乳液是否有分层、沉淀现象. 若无分层、沉淀现象, 则认为乳液可在高温条件下稳定储存.

1.3.3 乳液固含量及粒径的测定

首先称取干燥好的锡纸杯(其质量为 m_0), 然后称取约定量样品 m_1 于锡纸杯内, 将其放置于 60 °C 烘箱干燥 12 h, 取出待冷却至室温后称重(记为 m_2), 按照下面公式计算乳液的固含量.

$$\text{固含量} = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: m_0 -锡纸杯的质量, 单位为 g; m_1 -干燥前样品的质量, 单位为 g; m_2 -干燥后样品的质量, 单位为 g.

将待测乳液样品配制成极稀溶液(质量百分数为 0.01%), 然后将其置于样品池中, 使用 Zetasizer Nano ZS90 测量乳液粒径.

1.3.4 表征

用德国 Thermo Fisher Scientific 公司制造的 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪, 对液体样品采用 KBr 压片法进行表征, 对固体样品采用 ATR 法进行表征. 其中扫描波长范围为 4000~600 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次.

SWPUA 树脂光固化双键转化率及反应速率可通过实时红外光谱仪(real time FTIR, RT-FTIR)测试得到, 其中 BOPP 膜为载体, 测试范围为 2000~600 cm^{-1} , 紫外光源为日本 Mejiro Genossen 公司生产的型号为 MUA-165, 波长为 365 nm. 通过红外光谱仪监测 810 cm^{-1} 附近的双键特征吸收峰, 由下面公式可计算双键的转化率.

$$C_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中 C_t -表示碳碳双键的转化率, A_0 -光照前碳碳双键的峰面积, A_t -光照时间 t 后碳碳双键的峰面积.

1.3.5 拉伸测试

按 GB/T 1040.3-2006, 在美特斯工业系统(中国)有限公司的 CMT4204 电子万能试验机上进行测试. 试样为哑铃型, 尺寸为 50 mm × 4 mm × 0.5 mm, 拉伸速率为 50 mm/min.

1.3.6 固化膜吸水性及耐酸碱性

将 SWPUA 胶膜裁剪成 20 mm × 20 mm 的大小, 将其置于 60 °C 烘箱中, 过夜干燥后测其质量 m_0 , 然后分别将其浸没于去离子水中或浓度为 10% 的 HCl 溶液或 10% 的 NaOH 溶液中 48 h, 取出胶膜后擦干胶膜的表面, 然后称重 m_1 , 按下面公式可计算胶膜的吸水率或胶膜的失重率. 失重率可表示胶膜的耐酸碱性, 固化膜的铅笔硬度可根据 GB/T 6739-2006 测试.

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中: m_0 -浸泡前试样的质量, 单位为 g; m_1 -浸泡后胶膜的质量, 单位为 g.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

合成的聚氨酯丙烯酸酯的 FT-IR 曲线如图 2 所示. 从图 2 可见, 3357 cm^{-1} 处出现的单峰是 N-H 的伸缩振动峰, 1053 cm^{-1} 处出现的单峰是 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的特征吸收峰, 3073 cm^{-1} 处出现的单峰是碳碳双键中 C-H 的伸缩振动峰, 1728 cm^{-1} 处的是酯羰基 C=O 的伸缩振动峰, 在 2250 cm^{-1} 附近没有出现 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰. 表明, 体系内的 $-\text{NCO}$ 基团已经反应完全.

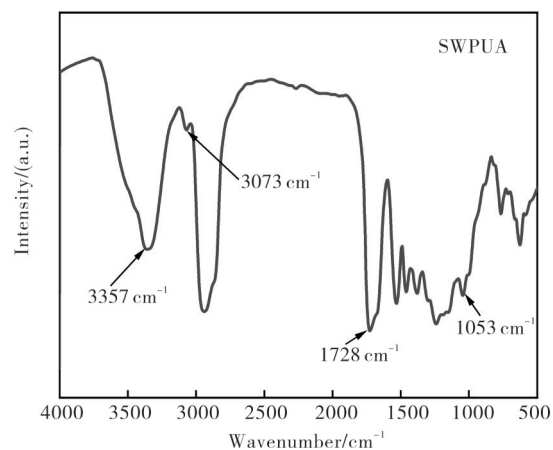


图 2 聚氨酯丙烯酸酯的 FT-IR 曲线

Fig. 2 FT-IR curve of polyurethane acrylates

2.2 不同 R 值、亲水基团含量对 SWPUA 乳液平均粒径的影响

图 3 为 R 值及亲水基团含量对聚氨酯丙烯酸酯乳液的平均粒径的影响. 从图 3(a)可见: SWPUA 乳液的平均粒径位于 60~72 nm, 随着 R 值的增大乳

液的粒径先增大后减小;当 R 值为1.20时,乳液的平均粒径最小为61.3 nm;当 R 值从1.15增大至1.20时,此时聚氨酯链的分子量增大而分子数减小,使得亲水基团在分子链中分布更均匀,亲水效果更好,从而获得更小的粒径^[10-12].由此可见,当 R 值从1.20增大至1.35时,随着 R 值的增大,SWPUA中的氨基甲酸酯、脲基等极性基团增多,分子链的运动减少,导致在水中分散困难,从而使乳液的粒径增大.从图3(b)可见:SWPUA乳液的平均粒径为

54~72 nm,随着亲水基团含量的增大,乳液的粒径逐渐减小;当 $r_{\text{BY3303}}:r_{\text{BDO}}=1.75:1$ 时,乳液的平均粒径最小为54 nm.这是因为随着亲水基团含量的增加, $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团处于乳胶粒的外表面而形成了双电层,乳胶粒的双电层结构导致乳胶粒之间的排斥力增大,乳胶粒难以聚集形成更大的乳胶粒.因此,亲水基团含量的增加,使乳胶粒的双电层电荷增加,导致乳胶粒间的排斥力增大,从而使乳胶粒的平均粒径减小^[13].

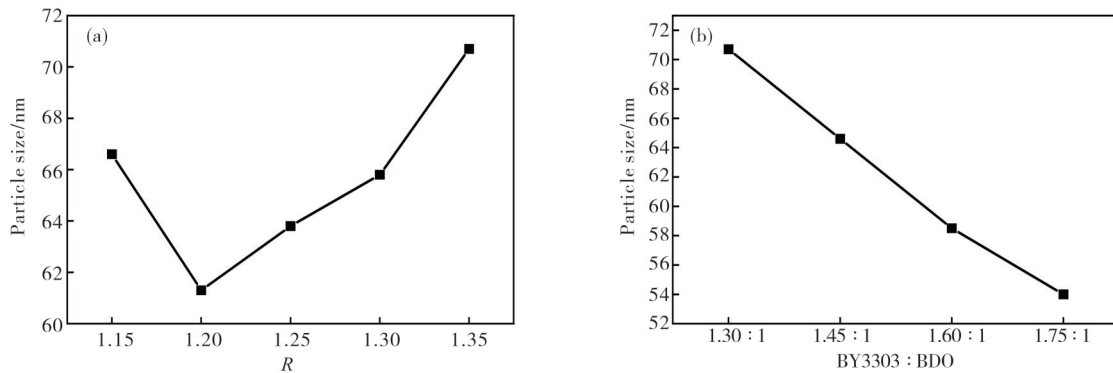


图3 聚氨酯丙烯酸酯乳液的平均粒径
(a) R 值;(b)亲水基团含量

Fig. 3 Average particle size of polyurethane acrylate emulsion
(a) R value; (b) content of hydrophilic groups

2.3 SWPUA胶膜的拉伸性能

图4为不同 R 值的SWPUA胶膜的应力-应变曲线.从图4(a)可见:随着 R 值的增大,胶膜的拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率逐渐减小.当 R 值为1.35时,胶膜的拉伸强度达到最大为12.34 MPa,断裂伸长率为185.1%.这是由于随着 R 值的增大,聚氨酯丙烯酸酯结构内的氨基甲酸酯、脲基结构增加,使胶膜的刚性结构增加.另外,随着 R 值的增

大,HEA封端剂的用量增加,体系内双键含量增加,固化后胶膜的交联程度增大,因此胶膜的力学强度增大.从图4(b)可见, R 值不变,随着亲水基团含量的增加,胶膜的拉伸强度逐渐减小,断裂伸长率逐渐增大.这是因为亲水基团位于软段,随着亲水基团含量的上升,聚氨酯的规整性被逐渐破坏,导致聚氨酯的相分离程度下降,SWPUA胶膜的拉伸强度下降^[14].

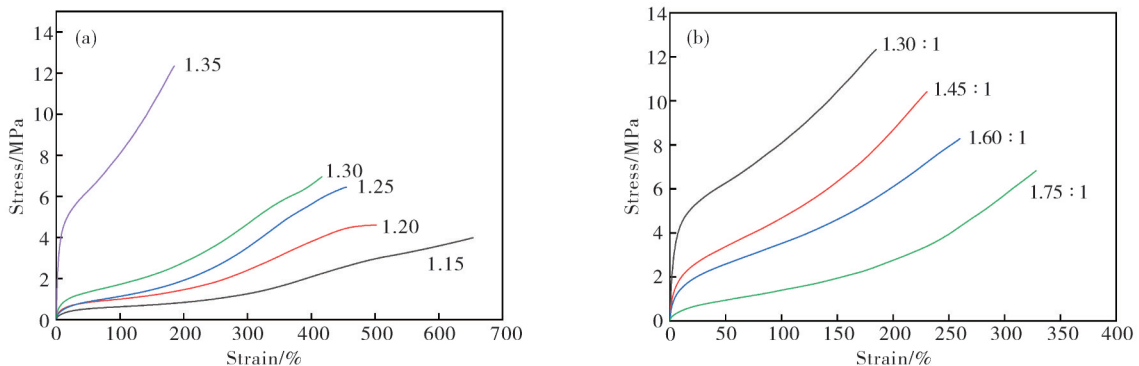


图4 SWPUA胶膜的应力-应变曲线
(a)不同 R 值;(b)不同亲水基团含量

Fig. 4 Stress-strain curve of SWPUA film
(a) different R value; (b) different hydrophilic group content

2.4 SWPUA胶膜的铅笔硬度

表2为SWPUA胶膜的铅笔硬度。由表2可知,SWPUA胶膜的铅笔硬度随着R值增大而增大,随着磺酸盐基团含量增大而减小。随着R值增大SWPUA胶膜铅笔硬度增大,这是由于聚氨酯内硬段含量增多,SWPUA内聚能强度因为氢键作用的增强而增大,导致胶膜的铅笔硬度上升。随着磺酸盐基团含量的增大胶膜的铅笔硬度减小,这是因为磺酸盐基团处于软段之中,磺酸盐基团含量的增加意味着软段含量的增大,导致胶膜的硬度减小。

表2 SWPUA胶膜的铅笔硬度

Table 2 The pencil hardness of SWPUA film

Samples	铅笔硬度	Samples	铅笔硬度
A1	H	B1	4H
A2	3H	B2	3H
A3	3H	B3	H
A4	4H	B4	HB
A5	4H		

2.5 SWPUA胶膜的耐水性与耐溶剂性

为了考察SWPUA胶膜的耐水性与耐酸碱性能,将SWPUA胶膜分别浸泡于水及10%的HCl水溶液和10%的NaOH水溶液中浸没48h,然后称量胶膜前后的质量变化,结果列于表3。

表3 SWPUA胶膜的耐水性与耐溶剂性

Table 3 The pencil hardness of SWPUA film

试样	吸水率/%	耐溶剂性/%	
		HCl溶液	NaOH溶液
A1	38.8	6.89	4.20
A2	32.55	5.71	3.82
A3	21.03	6.62	3.65
A4	18.20	6.07	4.18
A5	16.17	6.39	3.97
B1	16.17	6.39	3.97
B2	26.21	7.21	4.16
B3	35.04	7.02	4.85
B4	42.27	8.86	4.54

由表3可见,SWPUA胶膜表现出良好的耐水性与耐溶剂性。这是因为聚氨酯链段具有一定的结晶性而使分子链的排列相对紧密,无论是水分子还是溶剂分子均不能很好地渗透到聚氨酯分子中,SWPUA胶膜表现出良好的耐水性及耐溶剂性^[15]。随着R值的增大,A系列的SWPUA胶膜的吸水率下

降。这是因为随着R值的增大,聚合物中 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 亲水基团含量下降,导致乳液的亲水性下降,使胶膜内的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 吸收水分子的能力下降,胶膜的耐水性上升。另一方面,随着R值的增大,硬段的含量上升,聚氨酯丙烯酸酯的内聚能增大,分子间作用力增大,胶膜内的分子链更能紧密结合,而使胶膜的致密性增强,导致水分子难以进入胶膜内部,胶膜的耐水性上升。同时,A系列胶膜的耐酸性与耐碱性分别为6%和4%左右,具有良好的耐酸碱性能。随着亲水基团含量的增加,B系列SWPUA胶膜的吸水率上升。这是由于随着亲水基团含量的增加,聚氨酯分子链内含有更多的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团,从而能够吸附更多的水分子,使胶膜的吸水率上升。与此同时,B系列胶膜的耐酸性及耐碱性分别为6%~8%和4%左右,具有良好的耐酸碱性能。

2.6 SWPUA胶膜的光固化行为

810 cm^{-1} 是碳碳双键的特征吸收峰,在光固化反应过程中双键被反应消耗,其对应的红外特征吸收峰的吸收强度会逐渐减弱。为探测磺酸盐型水性聚氨酯丙烯酸酯的光固化行为,利用实时红外检测 810 cm^{-1} 的特征吸收峰的峰面积变化来表征双键的转化率,以A5的SWPUA树脂为例,探究了光引发剂种类、浓度和辐照强度这三种因素对磺酸盐型聚氨酯丙烯酸酯聚合速率及双键转化率的影响。

2.6.1 光引发剂种类的影响

光引发剂种类对光固化反应具有重要的影响。分别采用油性裂解型光引发剂1173、水性裂解型光引发剂2959及夺氢型光引发剂BP作为引发剂,助引发剂二乙醇胺按质量比1:1配合BP使用。在固定光强为 40 mW/cm^2 和光引发剂浓度为2%的条件下,研究三种引发剂对SWPUA的光固化行为的影响,结果如图5所示。

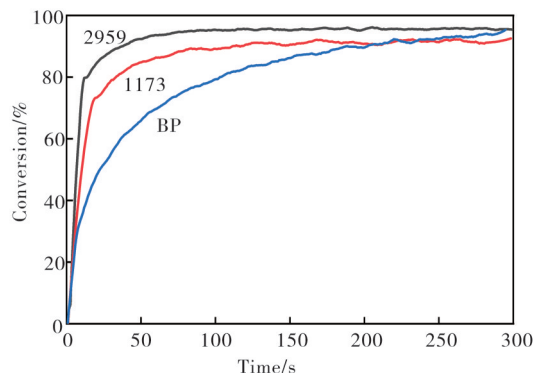


图5 光引发剂种类对光固化反应的影响

Fig. 5 Influence of photoinitiator type on photocuring reaction

从图 5 可以看到:三种不同类型的引发剂对 SWPUA 最终的双键转化率影响不大,均达到 90% 以上;对 SWPUA 的光固化速率有明显的差异,2959 最快,1173 次之,BP 最慢.这是因为 2959 和 1173 均属于裂解型引发剂,只需一步光照作用即可产生初级自由基且引发速率受扩散控制,而 2959 属于水溶性光引发剂,在水性乳液中溶解度比 1173 大,因此引发速率比 1173 要高.而 BP 属于夺氢型光引发剂,BP 吸收光能后要由助引发剂乙二醇胺作用发生电子转移后才能形成初级自由基,因此引发速率相对较慢^[16].综上所述,最终选择光固化速率最高的光引发剂 2959 进行接下来的光固化动力学的研究.

2.6.2 光引发剂浓度的影响

图 6 为光引发剂浓度对 SWPUA 胶膜的光固化的影响.从图 6 可见:当引发剂浓度从 0.5% 增至 2% 时,双键的转化率由 59% 增加至 97%;当引发剂浓度从 2% 增至 3% 时,双键的转化率由略微的下降.这是因为当体系中引发剂浓度较低时,经光照产生的自由基数目较少,同时由于笼蔽效应,产生的自由基处于单体分子笼蔽中,导致自由基更容易向引发剂转移或发生偶合终止,从而导致双键的转化率较低.当引发剂浓度继续增大,自由基数量继续增加,从而引发更多的单体分子发生聚合,双键的转化率增大.当引发剂浓度增至一定浓度时,自由基彼此之间发生碰撞的几率增加,从而发生偶合终止而失活,最终导致双键的转化率有所下降^[17].

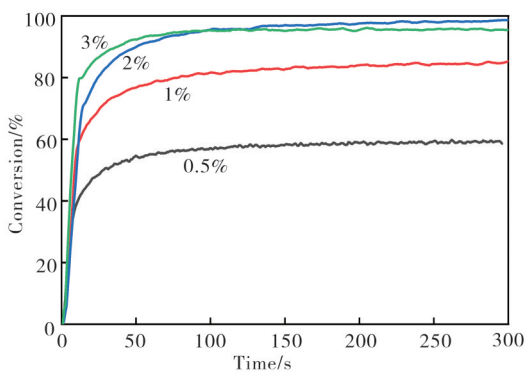


图 6 光引发剂浓度对光固化的影响

Fig. 6 Influence of photoinitiator concentration on photocuring

2.6.3 光照强度对固化行为的影响

光照强度是影响 SWPUA 光固化行为的重要因素.以 2959 为光引发剂、固定浓度为 2%,研究不同光强下 SWPUA 的光固化行为,结果如图 7 所示.

从图 7 可以发现,在引发剂种类和浓度不变的情况下,辐照强度对 SWPUA 光固化速率和双键转化率均有强烈的影响.当辐照强度从 10 mW/cm² 增大至 40 mW/cm² 时,光固化速率增大,双键转化率从 62% 增至 95%.这是因为随着辐照强度的增加,促使单位面积的引发剂吸收更多光能,从而加快引发剂分解效率,使更多的引发剂被激发而形成初级自由基,造成更多的单体分子被聚合,最终导致更快的光固化速率和更高的双键转化率^[18].

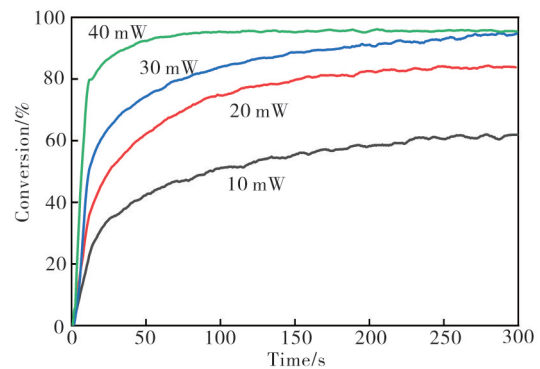


图 7 光照强度对光固化行为的影响

Fig. 7 Influence of light intensity on photocuring

3 结 论

以磺酸盐聚酯二元醇(BY3303)作为亲水单体,以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和 1,4-丁二醇(BDO)、丙烯酸羟乙酯(HEA)为主要原料,合成了一款低气味的聚氨酯丙烯酸酯乳液,研究了 R 值、亲水基团含量对 SWPUA 胶膜性能的影响,同时还研究了光引发剂种类、光引发剂浓度及光强对 SWPUA 胶膜光固化行为的影响. SWPUA 胶膜的拉伸强度随 R 值增大而增大,而断裂伸长率随之下降.随着亲水基团含量的上升,SWPUA 胶膜的拉伸强度逐渐下降,而断裂伸长率逐渐上升.通过实时红外结果表明,当光引发剂为 2959、浓度为 2% 和辐照光强为 40 mW/cm² 时,SWPUA 胶膜的光固化速率最快、固化程度最高,SWPUA 胶膜表现出良好的耐水性和耐溶剂性.

参考文献:

- [1] LIAO J, YE D Y. Photografting of ZnO nanoparticles onto macromolecular chains via photolysis[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 137:105324.
- [2] SULTAN M, ISLAM A, GULL N, et al. Structural variation in soft segment of waterborne polyurethane

- acrylate nanoemulsions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(12):41706.
- [3] YIN X Y, ZHANG Y, XIAO J F, et al. Monolithic dual-material 3D printing of ionic skins with long-term performance stability [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(39):1904716.
- [4] FENG J, YE D Y. Self-photoinitiating water-diluted polyurethane acrylates and their UV-curing kinetics[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 129:300-308.
- [5] WU J R, CHEN D J. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane based on aliphatic diamine sulphonate and liquefiable dimethylol propionic acid[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 118:116-121.
- [6] 黄中元, 孙东成. 基于磺酸盐的水性聚氨酯研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2008, 10:50-54.
- [7] 张珊珊, 闫福安, 周勇. 磺酸盐型紫外光固化水性聚氨酯的合成研究[J]. 涂料工业, 2020, 50(7):49-54.
- [8] 邵云. 磺酸盐型UV固化聚氨酯分散体的制备与表征[J]. 广东化工, 2018, 13:84-85.
- [9] MA G Y, SHEN Y D, GAO R M, et al. Micromorphology and adhesive properties of sulfonated polyurethane/polyacrylate emulsions prepared by surfactant-free polymerization [J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(3):1-11.
- [10] ARUNA P, KUMAR D B R. Anionomeric waterborne poly (urethane semicabazide) dispersions and their adhesive properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110:2833-2840.
- [11] ISHIZUKA C, AHMED T, ARIMA S, et al. Viscosity boosting effect of added ionic surfactant in nonionic wormlike micellar aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 339(2):511-516.
- [12] GUYOT A, CHU F, SCHNEIDER M, et al. High solid content latexes[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8):1573-1615.
- [13] WU G F, SUN D C. Preparation of polyurethane ionomers by reactive extrusion and dispersions containing sulfonate groups and polyethylene glycol segments [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(25):47719.
- [14] 宁蕾, 夏正斌, 彭文奇, 等. 磺酸盐型水性聚氨酯的研究进展[J]. 涂料工业, 2010, 11:71-75.
- [15] WU J R, CHEN D J. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane based on covalently bound dimethylol propionic acid to ϵ -caprolactone based polyester polyol [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 97:203-209.
- [16] 刘晓暄, 廖正福, 崔艳艳, 等. 高分子光化学原理与光固化技术[M]. 北京:科学出版社, 2019.
- [17] 陈志康, 马腾飞, 苏嘉辉, 等. 聚醚型环氧改性UV水性聚氨酯的制备及表征[J]. 2019(6):121-125.
- [18] JO W K, TAYADE R J. Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO₂ immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1):319-327.

Preparation and properties of polyester dialcohol sulfonate polyurethane acrylate emulsion

YIN Jingfeng, LUO Qinghong, LUO Ziyang, LIU Xiaoxuan

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Using isophorone diisocyanate (IPDI), polyester dialcohol sulfonate (BY3303), 1, 4-butanediol (BDO), hydroxyethyl acrylate (HEA) as raw materials, IPDI first reacted with BY3303, and the prepolymer was obtained by BDO chain extension, and finally with HEA to seal the end. Sulfonate type polyurethane acrylate emulsion (SWPUA) was obtained. The results show that the average particle size of emulsion is between 50 nm and 70 nm. With the increase of R value, the tensile strength increases gradually, while the elongation at break decreases. With the increase of hydrophilic group content, the tensile strength decreases gradually, while the elongation at break increases gradually. Using 2959 as a photoinitiator with a concentration of 2%, SWPUA film has the fastest photocuring rate and the highest curing degree when the irradiation intensity is 40 mW/cm².

Key words: sulfonate; waterborne; polyurethane acrylate