

水性双组分聚氨酯涂料的活化期研究*

孔霞 罗春晖 瞿金清[†] 陈焕钦

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 分别采用水性羟基聚丙烯酸酯分散体(PAD)和羟基聚丙烯酸酯乳液(PAE)与亲水改性多异氰酸酯固化剂配制水性双组分聚氨酯涂料(2K-WPU),通过黏度、硬度、光泽度和耐化学介质性能等测试,研究了2K-WPU在不同放置时间内的物理化学行为. 结果发现:随放置时间的增加,PAD型2K-WPU的黏度降低,涂膜的起泡程度逐渐增加,涂膜硬度先降低后增加,3h后耐化学介质性能下降;PAE型2K-WPU的黏度变化无规律,涂膜硬度逐渐降低,4h后耐化学介质性能下降,气泡相对较少;PAD型和PAE型2K-WPU的粒径和光泽均无明显变化;PAE型2K-WPU的活化期一般在4h以内,而PAD型的更短,但涂膜的综合性能更优. 因此施工前不能根据2K-WPU的黏度变化来判断其活化期,而须根据涂膜耐化学介质性能和外观变化来判断.

关键词: 双组分聚氨酯涂料; 活化期; 水性羟基聚丙烯酸酯; 亲水改性多异氰酸酯; 固化剂
中图分类号: TQ630.1 **文献标识码:** A

随着各国环保法规的健全及健康意识的增强,传统溶剂型涂料中挥发性有机化合物(VOC)以及有害空气污染物(HAP)的排放愈来愈受到限制^[1],水性木器涂料开始受到人们越来越多的关注. 水性木器涂料可分为单组分和双组分. 单组分水性木器涂料涂膜硬度不高、耐化学介质性能不好且外观不理想,不能与溶剂型木器涂料媲美;水性双组分木器涂料以水性双组分聚氨酯涂料(2K-WPU)为主,由水性羟基树脂和亲水改性多异氰酸酯固化剂混合而成^[2-3]. 由于羟基树脂的多样性、可调性及可引入功能化基团等优点,使得水性双组分聚氨酯涂料具有高性能和多功能,能满足高档木器涂装需求,从而成为水性木器涂料研究的热点^[4-5].

水性双组分涂料混合后,固化剂中的NCO基团除与羟基反应外,还可与水反应生成CO₂,消耗固化剂的部分NCO基团,降低涂膜的交联密度,影响涂膜的耐化学介质性能,而且残留涂膜中的CO₂会导致涂膜外观缺陷. 固化剂与羟基树脂混合后所形成的乳胶的黏度、流变性及乳胶粒径会随时间发生变化,影响到2K-WPU的施工与应用. 因此,相对于溶

剂型双组分聚氨酯涂料,2K-WPU的活化期(施工时限)影响因素更加复杂,很有必要在理论和实践上开展研究.

对于溶剂型双组分涂料,通过检测黏度来判断活化期,通常要求活化期大于7h^[6]. 而对于2K-WPU,随着NCO基团与羟基发生反应,虽然聚氨酯树脂的相对分子质量增大了,但乳液体系的黏度并没有明显增加. 因此,不能仅仅用黏度来判断2K-WPU的活化期^[7],还需通过具体考察涂膜性能包括最终硬度、耐化学介质性能及涂膜外观等来确定. 因此,如何确定2K-WPU的活化期是亟待解决的问题.

本研究利用自制的强乳化能力、良好相容性的水性羟基聚丙烯酸酯分散体(PAD)和羟基聚丙烯酸酯乳液(PAE),分别与亲水改性六亚甲基二异氰酸酯(HDI)固化剂反应制备2K-WPU. 通过选择合适的NCO/OH摩尔比,系统地研究了亲水改性固化剂与水性羟基树脂混合物的黏度、涂膜外观以及性能随放置时间的变化规律,本方法区别于传统溶剂型双组分涂料的活化期判断方法,研究结果可为2K-WPU的推广应用提供理论依据.

收稿日期: 2009-03-19

* 基金项目: 粤港关键领域重点突破项目招标课题(B10-B2050260)

作者简介: 孔霞(1982-)女,博士生,主要从事精细化学品的开发与应用研究. E-mail: kx8608@yahoo.com.cn

[†] 通讯作者: 瞿金清(1970-),男,副研究员,主要从事精细化学品的合成与应用研究. E-mail: cejqqu@scut.edu.cn

1 实验

1.1 原料

水性羟基聚丙烯酸酯分散体,羟基含量(按固含量计)为3.9%(质量分数,余同),固体含量为45.0%,黏度为2200 mPa·s,由Bayer公司生产;羟基聚丙烯酸酯乳液,羟基含量(按固含量计)为3.0%,固体含量为45.0%,黏度为548 mPa·s,自制.亲水改性脂肪族聚异氰酸酯固化剂(Bayhydur XP2655),由Bayer公司生产;消泡剂Tego foamex 810, Tego Airex 902W,由德固赛公司生产;乙二醇丁醚,由DOW化学公司生产.以上原料皆为工业品,直接使用.

1.2 水性双组分聚氨酯涂料的配制

按照固含量设计为40.0%的配方进行配制.将PAD或PAE加入到调漆缸中,在中速搅拌下加入一定量的消泡剂、流平剂、成膜助剂与去离子水,在600~800 r/min转速下分散15~20 min.按照不同的NCO/OH摩尔比(PAD型为0.8、1.2和1.5,PAE型为0.8和1.5)加入固化剂,分散5~10 min,混合均匀后过滤,最终可分别得到PAE型2K-WPU和PAD型2K-WPU清漆.

1.3 分析与测试

1.3.1 黏度测试

利用LVDV-III型(Brookfield)布氏黏度计,依据GB/T1723—1993方法测试涂料黏度,测试条件:温度25℃,相对温度为50.0%.

1.3.2 涂膜硬度测试

采用天津市材料试验机厂的QBY型摆杆式涂膜硬度计,依据GB/T1730—1993测试涂膜硬度.

1.3.3 涂膜光泽度测试

采用60°角WGG60-E4型光泽度计,依据HG/T3828—2006测试涂膜光泽.

1.3.4 涂膜耐化学介质性能测试

干燥薄膜制成尺寸为60 mm×60 mm×1 mm的试样,置于不同介质中进行耐化学介质性能测试.测试方法为:分别将涂膜置于去离子水中浸泡3天或95%(体积分数)的乙醇溶液中浸泡24 h,擦干表面水或乙醇后测定涂膜的吸介质量.涂膜耐水和耐醇性能分别以涂膜吸水率 W_A 和涂膜吸醇率 W_E 表示,按照式(1)进行计算:

$$W_A \text{ 或 } W_E = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为涂膜的初始质量、擦干表面水或乙醇后的质量.

分别将50 g/L的 NaHCO_3 溶液、墨水、绿茶和陈醋滴在充分固化的涂膜上,5 h后用自来水洗去,通过观察涂膜上的污渍痕迹来确定涂膜的耐污性能.

以完全无痕迹为10;略有水痕、无色变、干燥后可消失为9;干燥后有轻微水痕为8;涂膜变淡黄色,干燥后有水痕为5;涂膜黄色,干燥后有水痕和斑点为3;有很深的斑点为1^[8].

1.3.5 红外光谱分析

采用美国PERKIN ELMER公司Spectrum 2000型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),对涂膜固化过程进行表征,通过对比涂膜中基团特征峰的变化来研究NCO与OH的固化反应^[9-10],测量范围为400~4000 cm^{-1} .

1.3.6 纳米粒度分析

采用英国Malvern仪器有限公司的马尔文纳米粒度分析仪(ZS Nano S)对羟基树脂的粒径大小与分布进行测试,测量范围为0.6~6000.0 nm.

1.3.7 原子力显微镜观察

采用CSPM-2003原子力显微镜(AFM)对涂膜表面的微观结构进行表征.

2 结果与讨论

2.1 放置时间对2K-WPU黏度的影响

2K-WPU活化期内的黏度变化会影响涂料的施工质量及涂膜性能.图1中(a)与(b)分别示出了PAD型和PAE型2K-WPU的黏度随放置时间的变化规律.

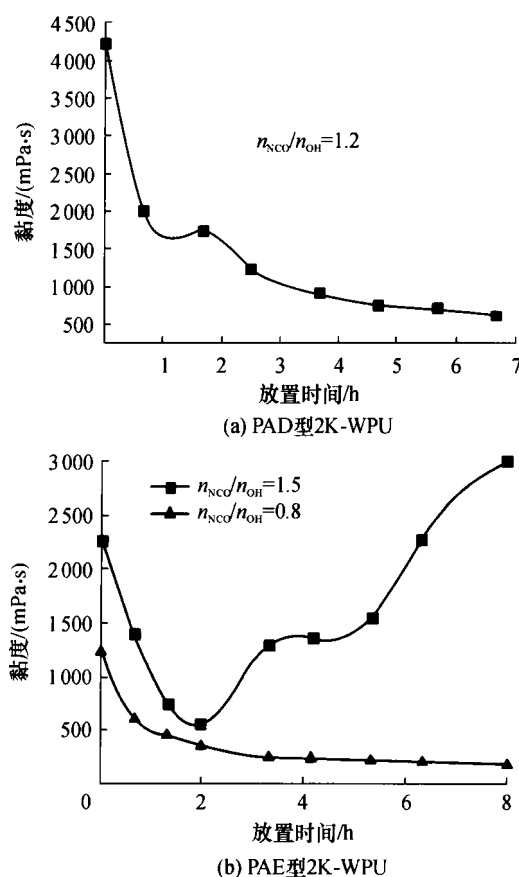


图1 放置时间对2K-WPU黏度的影响

Fig. 1 Effects of the storage time on the viscosities of 2K-WPU

由图1(a)可知, PAD型2K-WPU的黏度随放置时间的延长一直降低, 4h后黏度趋于稳定. 图1(b)则显示, 在NCO/OH摩尔比($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$)为1.5时, PAE型2K-WPU黏度经历了一个先降低后升高的过程, 而NCO/OH摩尔比为0.8时, 8h内没有见到拐点, 在20h后观察到混合物凝胶. 因此, 以黏度的变化来准确判断2K-WPU的活化期是不可靠的.

2.2 放置时间对2K-WPU涂膜硬度的影响

将羟基树脂与固化剂混合液分别放置4~6h后制备涂膜, 干燥7天后测定涂膜的摆杆硬度. 由图2可见, PAD型2K-WPU涂膜硬度随放置时间的延长先降低后增加, 5h时涂膜硬度最低, 并出现转折点; PAE型2K-WPU的涂膜硬度随放置时间的延长而降低.

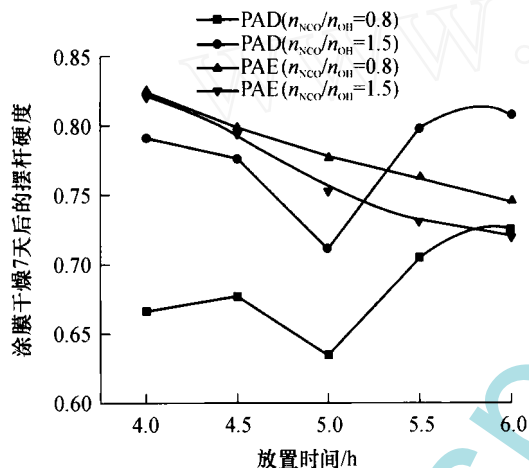


图2 放置时间对2K-WPU涂膜硬度的影响

Fig. 2 Effects of the storage time on the hardness of 2K-WPU films

2.3 放置时间对2K-WPU涂膜光泽的影响

改变NCO/OH摩尔比, 制备湿膜厚度为100 μm 的2K-WPU, 考察放置时间对2K-WPU涂膜光泽的影响. 结果发现: 放置时间在6h内, 制备的涂膜光泽基本保持不变. 其中, 两种PAE型2K-WPU (NCO/OH摩尔比为1.5和0.8)涂膜对应的光泽度分别为84%和85%; 两种PAD型2K-WPU (NCO/OH摩尔比分别为1.2和0.8)涂膜对应的光泽度分别为93%和91%.

2.4 放置时间对2K-WPU涂膜耐化学介质性能的影响

控制NCO/OH摩尔比为1.5, 将羟基树脂与固化剂混合物放置0~5h, 制备2K-WPU涂膜, 依据分析与测试部分1.3.4所述方法研究放置时间对2K-WPU涂膜耐化学介质性能的影响, 实验结果如表1和表2所示.

表1 放置时间对PAE型2K-WPU涂膜耐化学介质性能的影响
Table 1 Effects of the storage time on the chemical resistance properties of PAE-based 2K-WPU films

放置时间/h	$W_A/\%$	$W_E/\%$	耐 NaHCO_3 溶液	耐墨水	耐绿茶	耐陈醋
0	12.90	27.5	10	8	10	10
2	9.27	25.2	10	8	10	10
3	9.60	24.2	10	8	10	10
4	15.90	29.4	10	5	10	10
5	23.70	31.3	8	1	8	1

表2 放置时间对PAD型2K-WPU涂膜耐化学介质性能的影响
Table 2 Effects of the storage time on the chemical resistance properties of PAD-based 2K-WPU films

放置时间/h	$W_A/\%$	$W_E/\%$	耐 NaHCO_3 溶液	耐墨水	耐绿茶	耐陈醋
0	5.9	10.8	10	10	10	10
2	5.6	12.1	10	10	10	10
3	7.2	15.3	10	8	10	10
4	9.6	24.9	10	3	9	10
5	12.9	23.8	8	3	9	10

由表1和表2可知, 放置时间较短时, PAE型和PAD型2K-WPU涂膜的吸水率和吸醇率出现了下降的现象, 原因是搅拌引起的起泡及局部混合不均, 整体上两种2K-WPU涂膜的吸水率和吸醇率均呈上升的趋势. 对于PAE型2K-WPU, 4h后的涂膜的吸水率、吸醇率升高, 耐其他几种化学介质的性能有一定程度的下降, 5h时涂膜耐化学介质性能较差; 对于PAD型2K-WPU, 3h后的涂膜耐化学介质性能开始下降. 因此, PAD型2K-WPU具有优异的涂膜性能, 但其活化期(约3h)比PAE型2K-WPU(约4h)短.

2.5 放置时间与2K-WPU涂膜固化过程

图3(a)和(b)分别示出了PAD型2K-WPU和PAE型2K-WPU在不同放置时间内制备涂膜的红外光谱图, 其中: 2270 cm^{-1} 为固化剂中NCO基团的特征峰; 1533 cm^{-1} 处出现N—H弯曲振动和C—N的对称伸缩吸收峰; 1154 cm^{-1} 处出现固化剂中异氰脲酸酯的C—N=C的伸缩振动吸收峰; 765 cm^{-1} 处出现尖锐的C—N骨架振动吸收峰. 上述数据表明羟基树脂与固化剂混合后, NCO基团与OH及水分别发生反应生成了氨基键和脲键. 由图3(a)可知: PAD型2K-WPU随着放置时间的延长, 涂膜中NCO基团对应的吸收峰强度(2270 cm^{-1})逐渐变小; 而图3(b)中PAE型2K-WPU涂膜中NCO基团对应的吸收峰强度没有明显发生变化. 因此, PAE型2K-WPU

涂膜 NCO 基团的消耗速率明显比 PAD 型 2K-WPU 涂膜缓慢,其可能原因是:PAE 的相对分子质量较大,体系黏度高,OH 基团与 NCO 基团接触几率少,导致 NCO 基团消耗速率较慢;而 PAD 相对分子质量小,OH 基团易于扩散与 NCO 基团充分接触,导致 NCO 基团消耗速率快.由 NCO 基团与 OH 基团的反应速度和进度分析可知,PAD 的活化期比 PAE 的短,这与活化期对涂膜耐化学介质性能影响的结论一致.

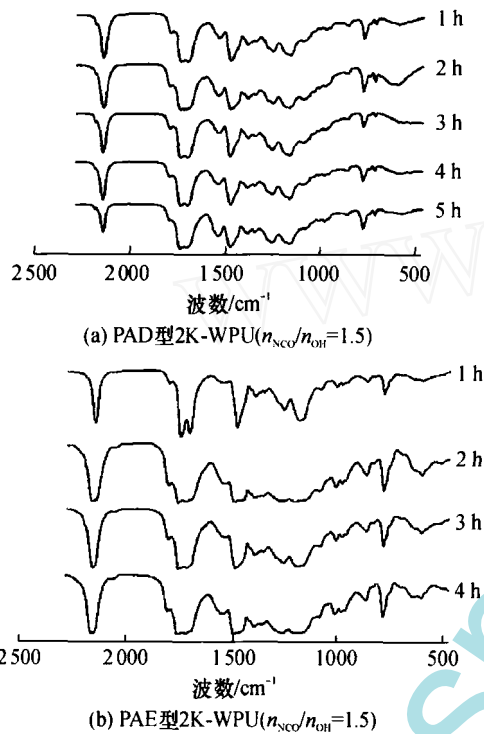


图3 不同放置时间内制备的2K-WPU涂膜红外光谱
Fig.3 IR spectra of 2K-WPU films with different storage time

2.6 放置时间对2K-WPU粒径的影响

由图4可知:无论是PAD型2K-WPU还是PAE

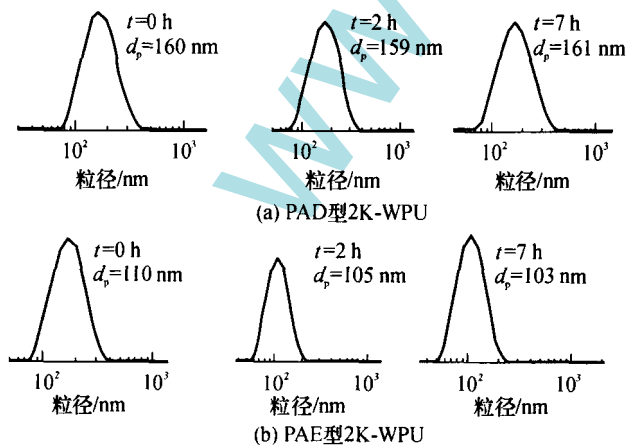
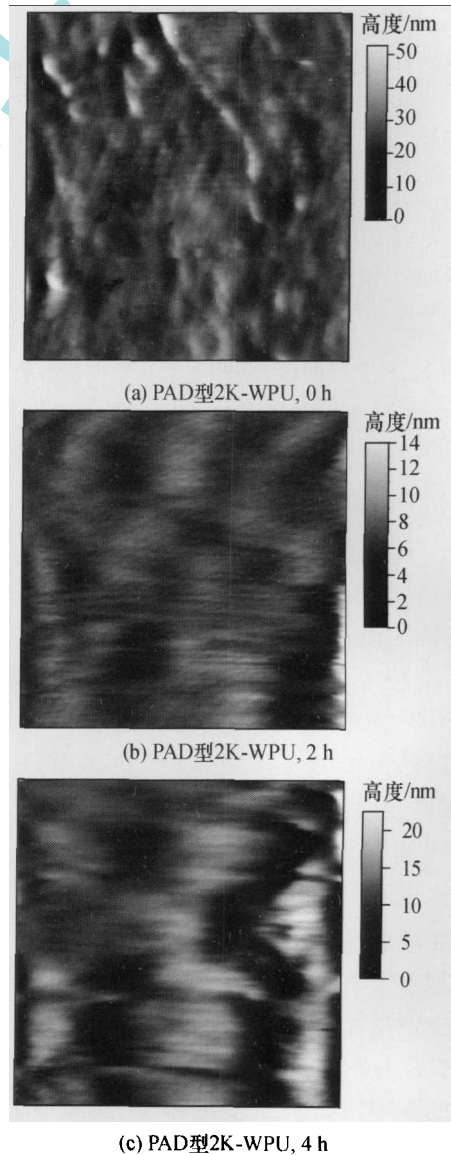


图4 放置时间对2K-WPU粒径的影响
Fig.4 Effects of the storage time on the diameters of 2K-WPU particles

型2K-WPU,放置时间(t)在7h内的2K-WPU平均粒径(d_p)都无明显变化.文献[6]研究发现PAD和亲水改性的聚异氰酸酯固化剂混合时,在低剪切速率下,粒径分布呈现双峰分布.但本研究中PAD型2K-WPU粒径并没有出现双峰现象,可能原因是机械混合的剪切速率较高,使体系最终呈单峰分布.因此,将粒径变化作为活化期判断标准的结论尚不明确,须进一步考察剪切条件、固含量以及配方对乳液粒径变化的影响.

2.7 2K-WPU涂膜表面的微观结构

羟基树脂与固化剂的混合液放置0~4h后制备涂膜,室温条件下干燥7天后制备涂膜切片,利用AFM对涂膜的表面形貌进行表征,结果如图5所示.由图5可知,PAD型2K-WPU涂膜在4h时涂膜的板面已经起泡严重,不能满足施工要求;而PAE型2K-WPU涂膜在4h时才开始出现气泡.这说明PAD型2K-WPU的活化期比PAE型2K-WPU的短.



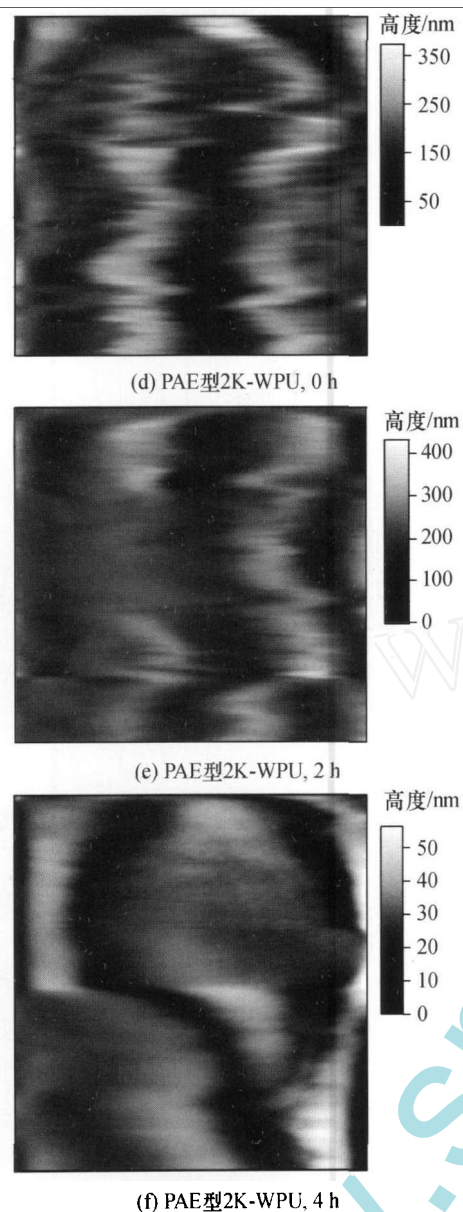


图 5 放置时间对 2K-WPU 涂膜外观的影响

Fig. 5 Effects of the storage time on the appearance of 2K-WPU films

3 结论

分别考察了 PAD 型 2K-WPU 和 PAE 型 2K-WPU 在不同放置时间内的黏度、粒径、涂膜硬度、耐化学介质性能、外观与光泽变化规律及化学组成,初步确定 2K-WPU 活化期的判定标准,结论如下:

(1) 随着放置时间的延长, PAD 型 2K-WPU 和 PAE 型 2K-WPU 的黏度变化无规律,与传统的溶剂型双组分聚氨酯不同. 因此,黏度的变化不能作为判定 2K-WPU 活化期的标准.

(2) 放置时间大于 4 h 后, 2K-WPU 耐化学介质性能以及外观质量均下降. 因此,这两方面的涂膜性能变化是判断 2K-WPU 活化期的一个重要指标.

(3) 相对于 PAE 型 2K-WPU, PAD 型 2K-WPU 的活化期更短;但在活化期内, PAD 型涂膜的综合性能更优.

参考文献:

- [1] Ingo A, Sascha T, Peter K, et al. Characterization of coating systems by scanning acoustic microscopy: debonding, blistering and surface topology [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(2/3): 112-119.
- [2] Wicks Z W, Wicks D A, Rosthauser J W. Two package waterborne urethane systems [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44(2): 161-183.
- [3] Melchior M, Sonntag M, Kobusch C, et al. Recent developments in aqueous two-component polyurethane coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40(1/2/3/4): 99-109.
- [4] Tama T, Ito S. Preparation and reactions of hydrophilic isocyanate micelles dispersed in water [J]. *Colloid & Polymer Science*, 2005, 283(7): 731-737.
- [5] 瞿金清, 李佩妍, 陈焕钦. 甲基丙烯酸甲酯与水性聚氨酯的共聚反应 [J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2004, 32(8): 54-57.
Qu Jin-qing, Li Pei-yan, Chen Huan-qin. Co-polymerization of methyl methacrylate and aqueous polyurethane [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2004, 32(8): 54-57.
- [6] Denise E F, David A L, Richard J Q. Effect of particle size distribution on the performance of two-component water-reducible acrylic polyurethane coatings using tertiary polyisocyanate crosslinkers [J]. *Journal of Coating Technology*, 2000, 72(902): 63-69.
- [7] Geurink P J, Scherer T, Buter R, et al. A complete new design for waterborne 2-pack PUR coatings with robust application properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(2): 119-127.
- [8] 瞿金清, 罗春晖, 陈焕钦. 水性 PUA 的交联改性及涂膜性能 [J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2009, 37(6): 53-57.
Qu Jin-qing, Luo Chun-hui, Chen Huan-qin. The crosslinked modification and properties of waterborne PUA [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2009, 37(6): 53-57.
- [9] 瞿金清, 涂伟萍, 陈焕钦. 双组分水性聚氨酯涂料的合成与表征 [J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(2): 212-216.
Qu Jin-qing, Tu Wei-ping, Chen Huan-qin. Synthesis and characterization of two component waterborne polyurethane paints [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2002, 16(2): 212-216.

(下转第 94 页)

Enzymatic Synthesis of 2-Chloro-1-Phenylethanol with High Optical Purity

Xia Xiao-le¹ Wang Yong-hua² Li Wen-cheng¹ Yang Bo¹ Wang Xiao-ning¹

(1. School of Biological Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China;

2. School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Two enantiomers of chiral 2-chloro-1-phenylethanol with high optical purity were synthesized using the enzymatic method, and the kinetic resolution of various lipases were investigated. Moreover, the effects of organic solvent, temperature and water activity on the lipase-catalyzed resolution of (*R,S*)-2-chloro-1-phenylethanol were analyzed, and the reuse of immobilized enzymes was investigated. The results indicate that a new immobilized lipase from *Pseudomonas cepacia* marked as Lipase PS IM shows high activity, by which two high-purity enantiomers (ee_p 99% and ee_s 99%, respectively) can be separated in *n*-hexane at 35 °C with a water activity of 0.69; and that the relative activity of Lipase PS IM after five repetitive reactions is still up to 85%.

Key words: 2-chloro-1-phenylethanol; kinetic resolution; water activity; lipase; wheat germ lipase

责任编辑:牛晓光

(上接第89页)

[10] Zhou Xin-hua, Tu Wei-ping, Hu Jian-qing. Preparation and characterization of two-component waterborne polyurethane comprised of water-soluble acrylic resin and

HDI biuret [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(1): 99-104.

Investigation into Pot Life of Waterborne Two-Component Polyurethane Coatings

Kong Xia Luo Chun-hui Qu Jin-qing Chen Huan-qin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Waterborne two-component polyurethane (2K-WPU) coatings were prepared from hydrophilically-modified polyisocyanate reacting respectively with an aqueous hydroxy-polyacrylate emulsion (PAE) and its dispersion (PAD). Then, the viscosity, hardness, gloss and chemical resistance of the films were measured to investigate the physicochemical behaviours of 2K-WPU during the storage. The results indicate that (1) with the increase of storage time, the viscosity of PAD-based 2K-WPU slowly decreases, along with an increase in bubbles and micro-foams in the film, the film hardness first decreases and then increases, and the chemical resistance decreases after a storage for 3h; (2) as for PAE-based 2K-WPU, the viscosity disorderly changes, the film hardness gradually decreases, the chemical resistance decreases after a storage for 4h, and the bubbles in the film even disappear; (3) neither the particle diameter nor the gloss of PAE- and PAD-based 2K-WPU shows obvious change during the storage; and (4) PAD-based 2K-WPU is of better film performance but slightly shorter pot life than the PAE-based one (about 4h). It is thus concluded that it is not the viscosity but the chemical resistance and appearance of the film that determine the pot life of 2K-WPU before the application.

Key words: two-component polyurethane coating; pot life; waterborne hydroxy-polyacrylate; hydrophilically-modified polyisocyanate; curing agent

责任编辑:牛晓光