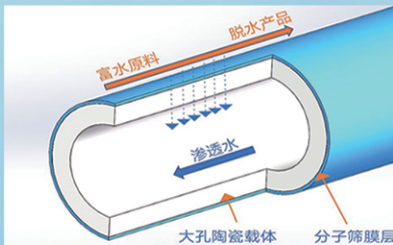
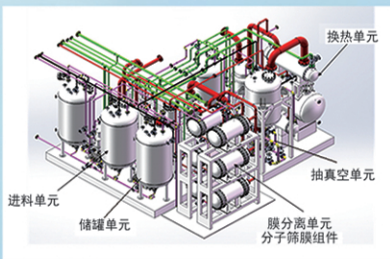




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



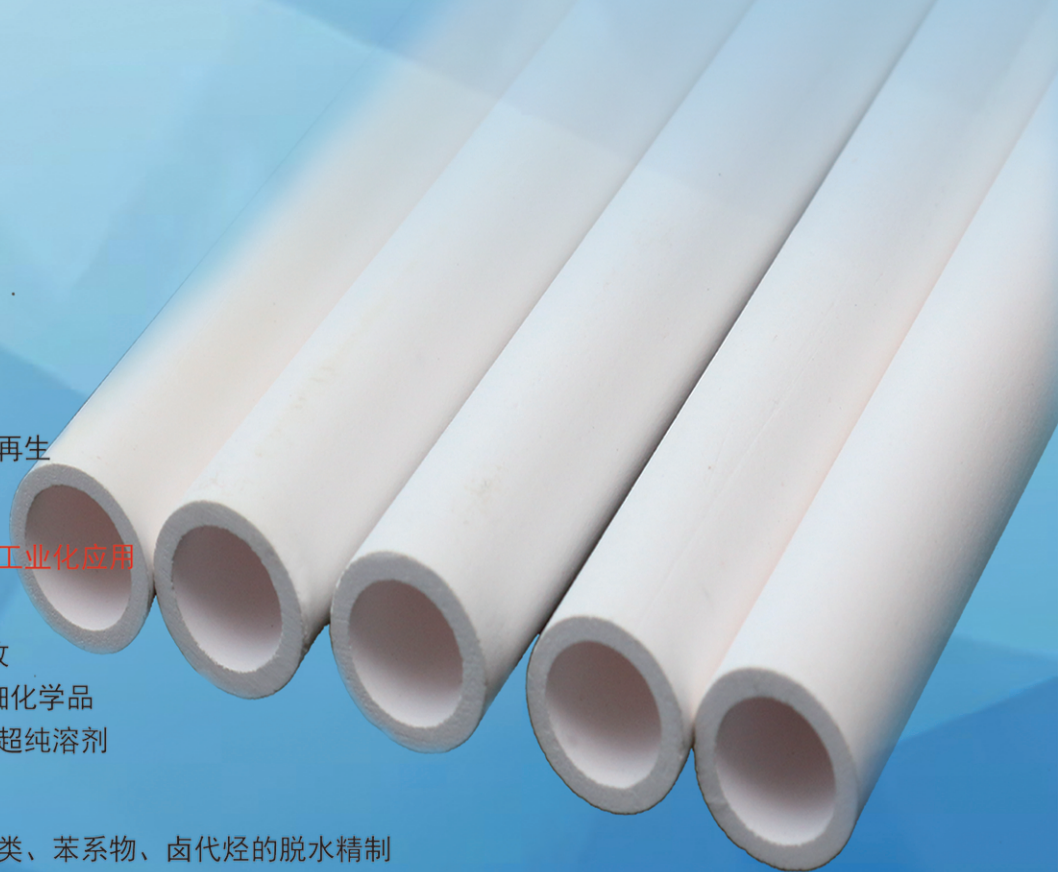
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



改性聚脲涂料的制备及其在发泡聚丙烯中的应用

王尘静¹, 丘晓琳^{1,2*}, 张新昌^{1,2}, 高书俊文¹, 孙浩南¹

(1. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以氨化的聚丙烯 (PP) (PP-g-NH₂) 为改性剂和交联剂, 采用预聚体法将 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 引入聚脲 (PUA) 分子链中制备了改性水性 PUA (WPUA) 乳液, 以其制备了 WPUA 涂膜和以发泡 PP (EPP) 为基材的 WPUA 涂层。采用 FTIR、SEM 对样品进行了表征, 考察了 PP-g-NH₂ 含量 (以异佛尔酮二异氰酸酯、聚醚胺 D2000、DMPA、二月桂酸二丁基锡、1,12-十二烷二胺、PP-g-NH₂、三乙胺总质量计, 下同) 对 WPUA 乳液和涂膜性能的影响, 并评价了 WPUA 涂膜在 EPP 上的应用性能。结果表明, 当 PP-g-NH₂ 含量为 1.5% 时, 制备的 1.5%-WPUA 涂膜性能最佳, 吸水率 (14.52%) 和水接触角 (86.59°) 均优于 EPP; 拉伸强度和断裂伸长率分别为 30.62 MPa 和 233.7%; 热分解温度比未经 PP-g-NH₂ 改性的 WPUA 涂膜提高了约 20 °C; 1.5%-WPUA 涂层对 EPP 的附着力达到 0.89 MPa, 比未经 PP-g-NH₂ 改性的 WPUA 涂层提升了 65%。

关键词: 氨化 PP; 水性 PUA; 改性; 涂膜; 附着性; 功能材料

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0086-09

Preparation of modified polyurea coatings and their application in EPP products

WANG Chenjing¹, QIU Xiaolin^{1,2*}, ZHANG Xinchang^{1,2}, GAO Shujunwen¹, SUN Haonan¹

(1. College of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Modified waterborne polyurea (WPUA) emulsions were prepared by prepolymer method of introducing 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) into polyurea (PUA) molecular chain using ammoniated polypropylene (PP-g-NH₂) as modifier and crosslinker, based on which the WPUA films and the WPUA coatings with expanded polypropylene (EPP) as substrate were further synthesized. The samples obtained were characterized by FTIR and SEM. The effects of PP-g-NH₂ content (based on the total mass of isophorone diisocyanate, polyether amine D2000, DMPA, dibutyltin dilaurate, 1,12-dodecane diamine, PP-g-NH₂ and triethylamine, the same below) on the properties of WPUA emulsion and film were analyzed, while the application performance of WPUA films on EPP were evaluated. The results showed that when PP-g-NH₂ content was 1.5%, the prepared 1.5%-WPUA film exhibited the best properties. The 1.5%-WPUA film displayed a water absorption rate of 14.52% and water contact angle of 86.59°, much better than those of EPP, a tensile strength and elongation at break of 30.62 MPa and 233.7%, respectively, and a thermal decomposition temperature which was about 20 °C higher than that of WPUA film without PP-g-NH₂ modification. The adhesion of 1.5%-WPUA coating to EPP reached 0.89 MPa, 65% higher than that of WPUA coating without PP-g-NH₂ modification.

Key words: amine-modified polypropylene; waterborne polyurea; modification; coatings; adhesion; functional materials

收稿日期: 2023-12-18; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.202301090

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(22)1014]

作者简介: 王尘静 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: wangchenjing2020@126.com。联系人: 丘晓琳 (1979—), 女, 副教授, E-mail: xiaolinqiu2005@126.com。

可循环包装材料有助于资源利用和环保,对减少碳排放有积极作用。因此,可循环包装材料已成为包装行业的重要发展方向。发泡 PP (EPP) 包装具有质量轻、防护性高、可塑性和加工性优异、安全环保等优势,在包装行业有较好的发展前景。可折叠循环复用 EPP 包装箱是一种用于循环包装领域的多功能包装容器^[1]。为提高 EPP 包装使用性能、延长其使用寿命,需要在箱体耐折、耐磨、耐水等性能方面有所突破。

聚脲 (PUA) 涂层具有增强力学性能、改善表面性质和提升阻隔性能等方面的应用潜力,已引起研究者的关注。PUA 涂料在聚烯烃领域中的研究主要集中于 PUA 涂料化学改性^[2-3]及纤维/纳米增强复合材料^[4-5]等方面,通过增加 PUA 涂料极性基团及减缓 PUA 反应时间可增强 PUA 对聚烯烃基材的附着力。孙德春等^[6]通过引入长碳链及黏结树脂制备了一种用于表面增强改性 PP 发泡珠粒制品的聚天冬氨酸酯 PUA,增强了 EPP 制品的强度、耐磨性、抗撕裂、耐候性等,并且覆盖了成型时产生的表面孔隙,赋予了 EPP 制品防水特性。但溶剂型 PUA 制备时间长、挥发性有机物 (VOCs) 含量高,不符合绿色环保要求。相对而言,将水性基团引入到 PUA 分子中,可制备出环境友好型水性 PUA (WPUA) 材料。这种材料在制备过程中 VOCs 相对较少,因此,可以降低环境污染和对健康的潜在风险。同时,WPUA 材料还具有较好的溶解和成膜性能,适用于各种涂装和包装应用。因此,WPUA 的研究是 PUA 与 EPP 研究领域的一个重要方向。

由于 EPP 属难黏材料,不经表面处理,很难被一般涂料及胶黏剂润湿、黏结,其附着性和涂装效果一直是一个挑战。目前,对未处理的聚丙烯 (PP) 基塑料进行表面处理^[7-8]和使用附着力促进剂^[9-10]为增强涂层附着力的主要方法。WANG 等^[11]制备了一种经聚苯乙烯改性的氯化聚丙烯 (CPP) 水性胶黏剂,该胶黏剂可识别非极性和极性基材的极性,可以用作热塑性聚烯烃弹性体 (TPO) 基材和 WPU 涂层的胶黏剂。SZRAMOWSKI 等^[12]以 CPP 和 PP 接枝马来酸酐 (PP-g-MAH) 作为底漆,有效增强了涂层附着力。GUEZZOUT 等^[13]对氨化 PP (PP-g-NH₂) 与 PP 基材的相容性进行了研究;ZEBIRI 等^[14]探讨了 PP-g-NH₂ 在 PP 中的增容机理,为功能化 PP 附着力促进剂的开发提供了指导。附着力促进剂的加入有效提高了涂料对 PP 基材的黏结性能,因此,将附着力促进剂引入 WPUA 中有可能达到 WPUA 涂层与 EPP 优异的黏结效果,为 PUA 与 EPP 的研究开辟新的思路。

本文拟采用 PP-g-NH₂ 作为交联剂和附着力促

进剂与 PUA 分子反应,提高 WPUA 的力学性能、耐水性和热稳定性,并改善 WPUA 与 EPP 的相容性。通过预聚体法^[15]制备一系列 PP-g-NH₂ 改性 WPUA 乳液、涂膜及涂覆于 EPP 的涂层。对 WPUA 结构与性能进行表征与测试,同时,研究 PP-g-NH₂ 含量对 WPUA 的乳液性能、涂膜力学性能、涂膜耐水性、涂膜热稳定性及涂层对 EPP 黏结性能的影响,最后探讨改性 WPUA 与 EPP 之间的黏结机理。以期 WPUA 涂层增强 EPP 制品表面强度、延长其使用寿命提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯 [IPDI, 数均相对分子质量 (M_n)=222.29], AR, 上海泰坦科技股份有限公司;聚醚胺 (D2000, M_n =2000, 化学纯)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, 化学纯)、1,12-十二烷二胺 (EDDA, 化学纯)、PP-g-MAH (M_n =3900, 马来酸酐含量 8%~10%, 工业品)、三乙胺 (TEA, AR)、三羟甲基丙烷 (TMP, AR)、二乙烯三胺 (DETA, AR)、2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA, AR)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP, AR), 上海麦克林生化科技股份有限公司;乙二胺 (EDA)、二甲苯、丙酮, AR, 国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为去离子水。

ZY-TB-B 型加热涂布试验机,中仪(济南)试验设备有限公司;Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;NDJ-5S 型旋转黏度计,上海仪昕科学仪器有限公司;Bettersize 2600 型粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司;RJ-TDL-50A 型低速台式大容量离心机,上海生析超声仪器有限公司仪器厂;JC2000D1 型接触角测试仪,上海中晨数字技术设备有限公司;JSM-7800F 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社;TA Q500 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA 仪器公司;E43.104 型微机控制万能材料试验机,美斯特工业系统(中国)有限公司;QHQ-A 型铅笔硬度仪,华国精密检测设备厂;GBG-L 型薄膜冲击实验仪,广州标际包装设备有限公司。

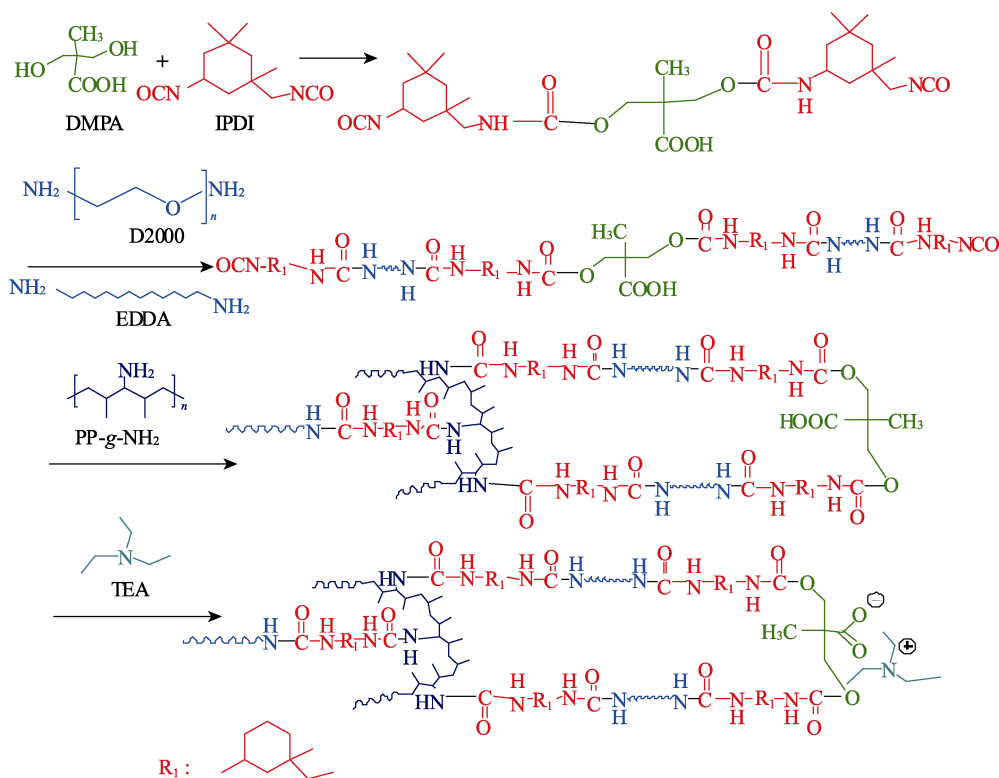
1.2 制备方法

1.2.1 PP-g-NH₂ 的制备

将 PP-g-MAH (20.00 g)、EDA (0.20 g)、二甲苯 (150 mL) 放入高压反应器中;然后,将其置于真空干燥箱中,升温至 150 °C 反应 5 h;最后,降至室温,将反应物在丙酮中沉淀 12 h,反复溶解沉淀 2 次,将所得固体在 80 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,得到 20.64 g 黄色粉末固体 PP-g-NH₂。

1.2.2 WPUA 乳液的制备

对 IPDI、聚醚胺 D2000、EDDA 提前进行真空脱水处理。首先, 将 11.10 g (0.05 mol) IPDI、2.57 g (0.0192 mol) DMPA、两滴 DBTDL 和 30 mL 丙酮加入到在 N_2 保护下的带有搅拌器的 500 mL 三口烧瓶中, 将温度升至 50 °C 并在此温度下反应 4 h; 然后, 反应体系降至室温, 将 20.00 g (0.01 mol) 聚醚胺 D2000 加入到反应装置中, 搅拌 40 min。采用丙酮二正丁胺滴定法^[16]确定—NCO 反应程度, 当—NCO 含量降至理论值时, 称取 2.50 g (0.0125 mol) EDDA 于 10 mL 丙酮中混合均匀, 通过恒压漏斗缓慢滴入装置中, 反应 40 min 后检测—NCO 含量, 待达到理论值, 即扩链反应结束后, 加入 PP-g-NH₂ 含量 (以 IPDI、聚醚胺 D2000、DMPA、DBTDL、EDDA、PP-g-NH₂、TEA 总质量计, 下同) 为 0.5%



1.2.3 WPUA 涂膜与涂层的制备

取 17 mL WPUA 乳液于直径为 12 cm 的聚四氟乙烯模具中, 除去气泡, 将体系置于通风橱中 72 h, 待涂膜基本成型, 置于真空干燥箱中在 60 °C 下干燥 24 h, 待质量不再变化, 得到 WPUA 涂膜, 用于后续性能测试。其中, 将未改性乳液或 0%-WPUA 乳液制备的 WPUA 涂膜记为未改性 WPUA 涂膜或 0%-WPUA 涂膜; 将改性 WPUA 乳液或 0.5%~3.0%-WPUA 乳液制备的 WPUA 涂膜记为改性 WPUA 涂膜或 0.5%~3.0%-WPUA 涂膜, 涂膜厚度为(0.3±0.2) mm。

用加热涂布试验机将 WPUA 乳液均匀涂布于 EPP 板材表面, 置于鼓风干燥箱 100 °C 干燥 2 h, 使其完全干燥, 在常温下养护 7 d, 即得 WPUA 涂层。

的 PP-g-NH₂ (溶于 50 mL NMP), 200 r/min 下反应 1 h。加入 0.51 g (0.005 mol) TEA 中和反应 1 h, 最后加入 120 mL 去离子水, 在 1200 r/min 下搅拌 30 min, 得到乳液, 旋蒸除去丙酮, 最终得到固含量为 33.6% 的水性 PUA (WPUA) 乳液, 记为改性 WPUA 乳液或 0.5%-WPUA 乳液。整个反应过程中以丙酮为溶剂调节黏度, 防止 PUA 黏度过高使搅拌阻力过大导致反应不充分。

其余产物的制备方法同上, 只需改变 PP-g-NH₂ 含量, 将 PP-g-NH₂ 含量为 0 制备的 WPUA 乳液记为未改性 WPUA 乳液或 0%-WPUA 乳液; 将 PP-g-NH₂ 含量为 1.0%~3.0% 制备的 WPUA 乳液记为改性 WPUA 乳液或 1.0%~3.0%-WPUA 乳液。

合成路线如下所示。

其中, 未改性 WPUA 乳液或 0%-WPUA 乳液制备的 WPUA 涂层, 记为未改性 WPUA 涂层或 0%-WPUA 涂层; 改性 WPUA 乳液或 0.5%~3.0%-WPUA 乳液制备的 WPUA 涂层, 记为改性 WPUA 涂层或 0.5%~3.0%-WPUA 涂层, 涂层厚度为(0.5±0.4) mm。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

FTIR 测试: 对 PP-g-MAH、PP-g-NH₂ 和 WPUA 涂膜进行 FTIR 测试, 采用透射模式, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 8 cm^{-1} , 扫描 14 次。SEM 测试: 采用 SEM 观察 WPUA 涂膜截面形貌及 WPUA 涂层与基体的黏结情况。将表面涂敷 WPUA 涂层的 EPP 小块样品放入液氮中 30 min 后, 沿着垂直流动

方向迅速掰断, 用导电胶固定在模具上, 喷金, 观察断面情况。TGA 测试: 将经过预处理的 WPUA 涂膜样品放置于热重分析仪中, 在 N_2 环境中进行测试, 测试温度范围 $0\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.2 性能测试

1.3.2.1 乳液性能测试

DLS 测试: 取适量 WPUA 乳液于粒度分析仪中, 超声分散, 达到软件要求遮光度, 测得乳液的粒径及粒径分布。

黏度测试: 采用旋转黏度计测试 WPUA 乳液的黏度。在室温下, 选择相应的转子 (1 号) 和黏度计的转速 ($60\text{ r}/\text{min}$) 进行测量, 最终得到乳液的黏度。重复测试 3 次取平均值。

固含量测试: 参照 GB/T 1725—2007 测定 WPUA 乳液的固含量。将乳液样品置于质量为 m_0 (g) 的容器中, 称取总质量 m_1 (g) 后, 进行干燥处理得到固体涂膜, 将其冷却 15 min , 对固体涂膜及容器再次称取总质量 m_2 (g)。固含量 (SC, %) 按照式 (1) 进行计算:

$$\text{SC}/\% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

稳定性测试: 采用低速台式大容量离心机测试 WPUA 乳液的稳定性, 在 $3000\text{ r}/\text{min}$ 的离心速率下, 将乳液样品进行离心处理 30 min , 并观察离心后 WPUA 乳液是否发生沉淀。

1.3.2.2 涂膜性能测试

吸水率测试: 首先, 将 WPUA 涂膜制成标准 ($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) 大小, 称取质量 m_0 (g)。室温下, 将涂膜样品完全浸入去离子水中, 12 h 后将样品取出, 轻轻用纸巾吸干表面的水分, 称取质量 m_n (g)。WPUA 涂膜吸水率 (WA, %) 按照式 (2) 进行计算:

$$\text{WA}/\% = \frac{m_n - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

静态水接触角测试: 将去离子水水滴分别置于 EPP 和 WPUA 涂膜表面上, 并通过接触角测试仪测定水接触角, 重复测试 3 次取平均值。

附着力测试: 将 WPUA 乳液用去离子水稀释至相同固含量, 以控制涂层厚度。试样制作及附着力测试方法参照 GB/T 7124—2008 进行, 使用微机控制万能材料试验机测试 WPUA 涂层对 EPP 的剥离力, 每个样品测量 3 次取平均值。

拉伸强度与断裂伸长率测试: 参照 GB/T 1040.1—2018, 对 WPUA 涂膜样品拉伸性能进行测定。使用微机控制万能材料试验机测试剪裁成标准样的拉伸强度及断裂伸长率, 测试 3 次取平均值。

表干时间测试: 参照 GB/T 1728—1989 中表面

干燥时间测定法的指触法, 测试不同 WPUA 乳液的表干时间。

铅笔硬度测试: 参照 GB/T 6739—2006 进行铅笔硬度测试来评估 WPUA 涂膜的表面强度。选择不同硬度等级的铅笔, 并按照从软到硬的顺序进行测试, 得到一系列硬度。

冲击强度测试: 使用薄膜冲击实验仪对 WPUA 涂膜进行冲击实验, 测量 5 次取平均值。

耐水、耐酸碱测试: 将 WPUA 涂膜裁剪成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小的样品, 分别浸在去离子水、质量分数为 5% 的 NaOH 溶液和质量分数为 5% 的盐酸中, 并保持浸泡状态持续 48 h 。浸泡完成后, 取出样品并擦干表面的液体。随后, 观察涂膜是否出现发泡、溶胀等现象。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 PP-g-MAH、PP-g-NH₂ 和 0%-WPUA 涂膜、1.5%-WPUA 涂膜的 FTIR 谱图。

从图 1a 可见, 与 PP-g-MAH 相比, PP-g-NH₂ 在 3440 cm^{-1} 处出现 N—H 的伸缩振动吸收峰, 在 1565 cm^{-1} 处出现 N—H 的弯曲振动吸收峰, 1710 cm^{-1} 处 C=O 键的特征吸收峰消失, 证明乙二胺与马来酸酐充分反应成功制备 PP-g-NH₂。

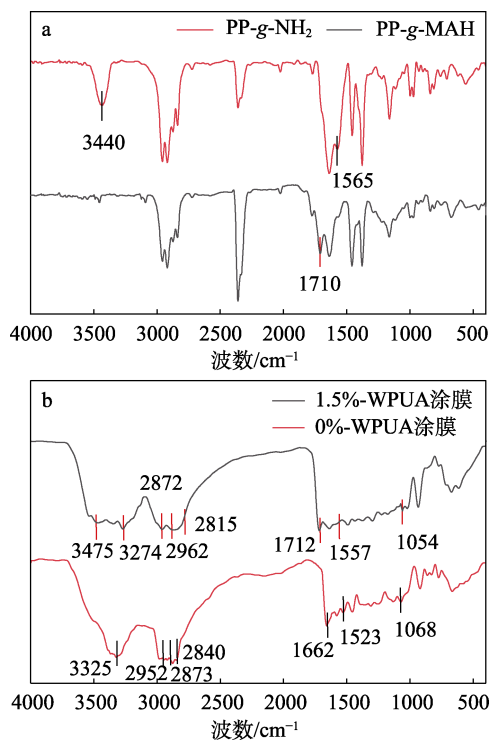


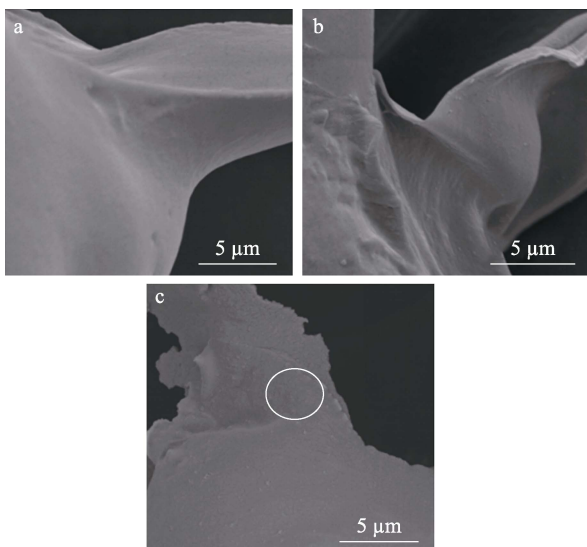
图 1 PP-g-MAH、PP-g-NH₂ (a) 及 0%-WPUA 涂膜、1.5%-WPUA 涂膜 (b) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PP-g-MAH and PP-g-NH₂ (a) and 0%-WPUA and 1.5%-WPUA films (b)

从图 1b 可见, 在 2950、2870 和 2820 cm^{-1} 附近分别观察到 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}$ 的 C—H 伸缩振动吸收峰。在 2200~2300 cm^{-1} 范围内基本没有观察到属于 $-\text{NCO}$ 的特征峰, 说明 $-\text{NCO}$ 已经反应完全^[16-17], 与正丁胺丙酮滴定法结果一致。未改性 WPUA 在 1662 cm^{-1} 附近存在一个吸收峰, 其可归属于氨基甲酸酯中 C=O 键的伸缩振动吸收峰^[15], 表明此化合物中的 C=O 键处于氢键结合状态下。而改性 WPUA 受 PP 链影响, 氢键作用减弱^[18], C=O 伸缩振动吸收峰位于 1712 cm^{-1} 处, 证明存在脲基团, 1557 cm^{-1} 处归属于 N—H 的强吸收峰, 表明水性基团成功接入 PUA 分子中, 生成了氨基甲酸酯, 实现了 PUA 的水性化。PUA 中伯胺上的 N—H 振动吸收峰出现在 3300 cm^{-1} 附近。而改性 WPUA 中 N—H 的伸缩振动吸收峰在 3400 cm^{-1} 附近, 与 PP-g-NH₂ FTIR 结果一致, 证明 PP-g-NH₂ 与 $-\text{NCO}$ 反应, 与 PUA 形成交联结构。1060 cm^{-1} 附近的强吸收峰归属于 C—O—C 键的伸缩振动, 表明聚合反应成功, 并制备了改性 WPUA。

2.2 SEM 分析

图 2 为 WPUA 涂层的断面 SEM 图。



a—0%-WPUA 涂层; b—1.5%-WPUA 涂层; c—2.5%-WPUA 涂层

图 2 WPUA 涂层断面的 SEM 图

Fig. 2 Cross-section SEM images of WPUA coatings

从图 2 可以看出, 0%-WPUA 涂层较为光滑致密(图 2a)。1.5%-WPUA 涂层表面仍然比较光滑(图 2b), 表明 PP-g-NH₂ 的嵌入使 PUA 发生了交联反应, 与体系的相容性良好。而 2.5%-WPUA 涂层出现白色颗粒状结构(图 2c), 这有可能是未反应完全的 PP-g-NH₂ 在乳液中发生了团聚, 导致改性剂与 PUA 分子相容性变差^[19]。

2.3 WPUA 乳液的性能

表 1 为 WPUA 乳液的性能, 图 3 为 WPUA 乳液的粒径分布曲线。

表 1 WPUA 乳液的性能
Table 1 Properties of WPUA emulsions

PP-g-NH ₂ 含量/%	平均粒径/ μm	黏度/(mPa·s)	固含量/%	储存稳定性
0	0.43	33.1	28.0	无沉淀
0.5	2.60	46.8	33.6	无沉淀
1.0	3.94	58.7	41.2	无沉淀
1.5	18.15	78.7	47.6	无沉淀
2.0	36.38	90.9	47.2	无沉淀
2.5	53.11	102.6	44.5	沉淀
3.0	59.57	105.9	42.7	沉淀

从表 1 和图 3 可以看出, 随着 PP-g-NH₂ 含量从 0 增加到 3.0%, WPUA 乳液的平均粒径从 0.43 μm 逐渐增加到 59.57 μm 。这是因为, PP-g-NH₂ 的相对分子质量偏大, 随着 PP-g-NH₂ 的加入, PUA 主链相对分子质量增加, $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{NCO}$ 反应, WPUA 的交联密度增加, WPUA 乳液性能得到改善。然而, 体系中 $-\text{NCO}$ 的含量保持不变, 未反应的 PP-g-NH₂ 逐渐与小分子聚集形成团聚体, 乳液的粒径增大且均匀性降低。

从表 1 可以看出, 随着 PP-g-NH₂ 含量从 0 增加到 3.0%, WPUA 乳液的黏度从 33.1 mPa·s 逐渐增加到 105.9 mPa·s。这是因为, PP-g-NH₂ 颗粒的存在增加了乳液的内部摩擦力, 使得流动性降低, 乳液的黏度增加。

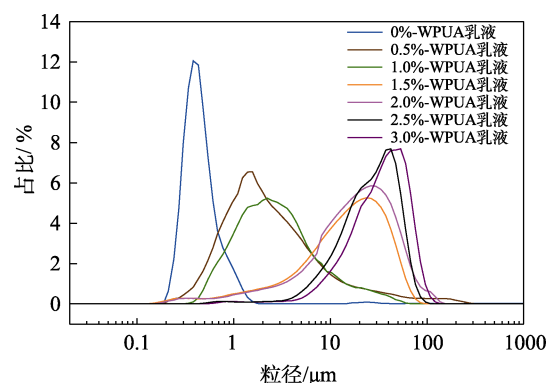


图 3 WPUA 乳液的粒径分布曲线

Fig. 3 Particle size distribution curves of WPUA emulsions

从表 1 还可以看出, 随着 PP-g-NH₂ 含量从 0 增加到 3.0%, WPUA 乳液的固含量呈现先增加后减小的趋势, 当 PP-g-NH₂ 含量为 1.5% 时, 1.5%-WPUA 乳液固含量最高, 为 47.6%。PP-g-NH₂ 含量在 0~2.0% 时的 WPUA 乳液是稳定的, 而在 PP-g-NH₂ 含量 \geq 2.5% 后观察到 WPUA 乳液的沉淀现象。这是因为,

WPUA 乳液的黏度增加到一定程度后 (2.0%-WPUA 乳液, 90.9 mPa·s), 相转化乳化延迟, 固含量随之降低。同时, 未反应的 PP-g-NH₂ 团聚, 影响了 PP-g-NH₂ 和 PUA 之间的化学键合, 导致 PP-g-NH₂ 与 PUA 之间的相容性降低, 乳液的稳定性变差, 同时粒径增大出现沉淀。

2.4 涂膜的热稳定性

图 4 为 0%-WPUA 涂膜和 1.5%-WPUA 涂膜的 TGA 测试结果。

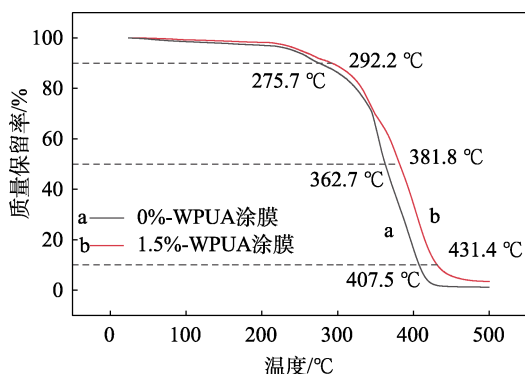


图 4 WPUA 涂膜的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of WPUA films

从图 4 可以看出, 在 <250 °C 时, 0%-WPUA 涂膜和 1.5%-WPUA 涂膜的质量损失率均 <10%, 这可能是由于样品中残留痕量水分或有机溶剂的蒸发^[20]。质量保留率为 90% 时, 0%-WPUA 涂膜和 1.5%-WPUA 涂膜的分解温度分别为 275.7 和 292.2 °C; 当质量保留率为 50% 时, 分解温度分别为 362.7 和 381.8 °C; 当质量保留率为 10% 时, 分解温度分别为 407.5 和 431.4 °C。由此可得, 1.5%-WPUA 涂膜比 0%-WPUA 涂膜分解温度提高了 20 °C 左右。1.5%-WPUA 涂膜在较高温 (497 °C) 下仍能保持较高的质量保留率 (约 3.45%), 而 0%-WPUA 涂膜在相同条件下的质量保留率 (1.02%), 明显偏低, 表明改性后的涂膜能更好地抵抗高温环境下的分解, 具有更好的热稳定性。这是因为, PP-g-NH₂ 作为交联剂与 PUA 分子反应形成稳定的三维结构, 交联网络结构变得致密^[21]。同时, 各种官能团的耐热性也影响聚合物的分解温度, PP 链的导热性能较差, 进一步延缓了改性 WPUA 涂膜的分解。因此, 改性 WPUA 涂膜具有更高的热分解温度和更优异的热稳定性。

2.5 涂膜耐水性

图 5 为 WPUA 涂膜和 EPP 的吸水率和水接触角测定结果。

从图 5 可以看出, 涂膜的水接触角随着 PP-g-NH₂ 含量的增加呈先增大后减小的趋势, 而吸水率呈先减小后增大的趋势。当 PP-g-NH₂ 含量为 2.0% 时, 2.0%-WPUA 涂膜吸水率最小, 为 8.45%, 远小于

EPP 的吸水率 51.63%; 2.0%-WPUA 涂膜水接触角最大, 为 86.59°, 高于 EPP 的水接触角 78.25°。与 2.0% WPUA 涂膜相比, 0%-WPUA 涂膜吸水率增大而接触角减小是由于 WPUA 中引入了 DMPA, 其中的亲水基团能吸引结合水分子, 从而增加了水分子渗透进入涂膜的可能性^[19], 而 PP-g-NH₂ 的添加降低了 WPUA 涂膜的表面能。PP-g-NH₂ 作为交联剂与 PUA 的 -NCO 反应, 形成了稳定的交联结构, 使 PUA 分子结构更加紧密, PUA 内部的空隙减少, 从而减少了水分子进入的机会, 因此涂膜吸水性降低, 水接触角增大, WPUA 耐水性提高。当 PP-g-NH₂ 添加量达到 2.5% 时, 出现了团聚现象^[22] 形成大块结构, 导致涂膜表面形成颗粒堆积, 使表面变得更加粗糙, 增加了表面的亲水性。同时增大了涂膜比表面积, 使得水分子与 WPUA 涂膜有更多的接触机会, 微观上孔隙结构增加, 使水分子更容易渗透, 因而增加了吸水率, 并导致接触角减小。其中, 1.5%-WPUA 涂膜的吸水率为 14.52%、水接触角为 86.59°, 也优于 EPP。

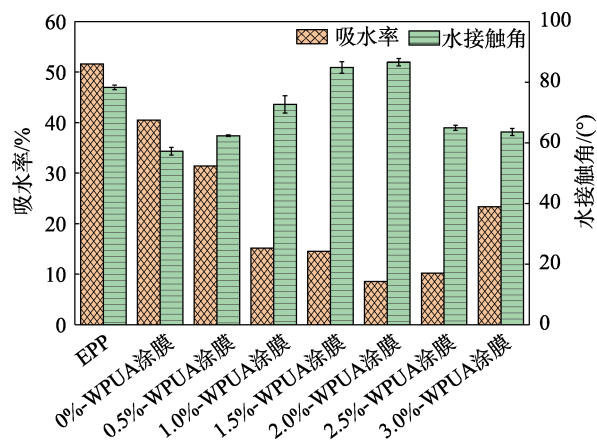


图 5 WPUA 涂膜、EPP 的吸水率和水接触角
Fig. 5 Water absorption and water contact angle of WPUA films and EPP

2.6 涂膜的力学性能

图 6 为 WPUA 涂膜拉伸强度及断裂伸长率测试结果。

从图 6 可以看出, WPUA 涂膜的拉伸强度随着 PP-g-NH₂ 含量的增加呈先增大后减小的趋势, 而断裂伸长率则持续减小。当 PP-g-NH₂ 含量为 1.5% 时, 1.5%-WPUA 涂膜的拉伸强度达到最高, 为 30.62 MPa, 与之对应的断裂伸长率为 233.7%。这是因为, PP-g-NH₂ 中 PP 链可以提供强度, 通过 -NCO 接入到 PUA 分子链中, 与之形成交联结构, 限制分子链相对移动, 因此, WPUA 涂膜的拉伸强度增大。但当 PP-g-NH₂ 含量 >2.0% 后, 团聚成颗粒, 形成涂层内部弱点。团聚的 PP-g-NH₂ 分子比表面积减小, 分子间距离增大, 降低了其与 PUA 之间的相互作用。此外, 团聚现象导致 PP-g-NH₂ 中的活性基团无法

有效地与 PUA 反应,从而影响了两者之间的化学键合,导致 PP-g-NH₂跟 PUA 之间的相容性变差^[23],所以 WPUA 涂膜的拉伸强度随之减小。另外,由于 PP-g-NH₂与 PUA 分子形成交联结构,限制了分子运动,拉伸过程中难以发生塑性形变。当 PP-g-NH₂含量达到 2.0%时出现了团聚现象,导致涂膜表面形成凸起,对断裂伸长率产生了负面影响,因此,随着 PP-g-NH₂含量的增加,WPUA 涂膜的断裂伸长率会持续降低^[24]。

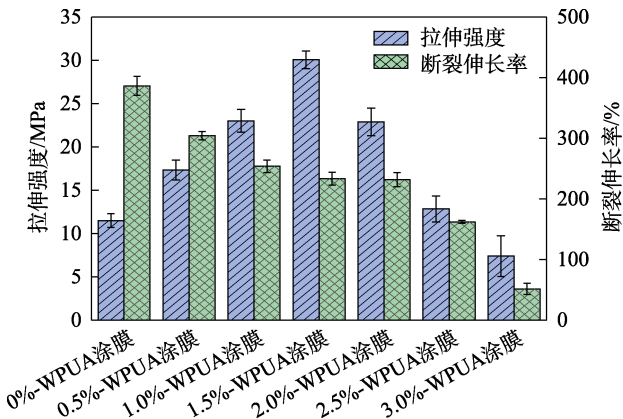


图 6 WPUA 涂膜的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of WPUA films

2.7 涂膜的应用性能

表 2 为 WPUA 涂膜应用性能数据。

表 2 WPUA 涂膜的应用性能数据

Table 2 Application performances of WPUA films

PP-g-NH ₂ 含量/%	耐酸性	耐碱性	表干时间/ min	铅笔硬度	冲击强度 /J
0	通过	通过	91	HB	1.330
0.5	通过	通过	73	H	1.887
1.0	通过	通过	64	H	2.103
1.5	通过	通过	56	2H	2.889
2.0	通过	通过	42	3H	2.975
2.5	通过	通过	35	2H	0.317
3.0	通过	通过	30	2H	N/A

从表 2 可以看出,WPUA 涂膜均能通过耐酸性、耐碱性测试,表明加入 PP-g-NH₂对 WPUA 涂膜的耐酸碱性影响不大。WPUA 涂膜的表干时间随着 PP-g-NH₂含量的增加而减少,这是因为,首先,添加 PP-g-NH₂增加了乳液固含量,减小了水分的相对含量;其次,PP-g-NH₂与 PUA 分子进行交联,增强了 WPUA 涂膜疏水性,进而加快了水分的挥发。WPUA 涂膜的铅笔硬度随着 PP-g-NH₂含量的增加呈先增大后减小的趋势,这是因为,PP-g-NH₂提供了强度和刚性,当 PP-g-NH₂作为交联剂引入到 WPUA 分子链中时,可以提高整个体系的交联度,形成更致密的结构,从而增强涂膜的硬度;但当

PP-g-NH₂含量>2.0%后,其可能发生团聚,与 PUA 分子的相容性变差,形成涂膜内部弱点,增加应力集中,在涂膜内部形成不均匀的裂纹路径,因此,涂膜强度降低,耐冲击性降低。这和图 6 中 WPUA 涂膜拉伸强度的变化一致。综上所述,通过适量添加 PP-g-NH₂可以改善 WPUA 涂膜的应用性能,但过量添加可能降低 WPUA 涂膜的硬度和耐冲击性能。

2.8 涂层的黏结性能及机理分析

图 7 为 WPUA 涂层的附着力测试结果。

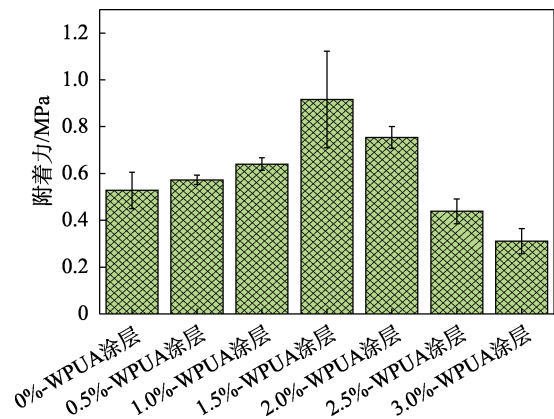


图 7 WPUA 涂层的附着力

Fig. 7 Adhesion of WPUA coatings

从图 7 可以看出,当 PP-g-NH₂含量从 0 逐渐增加到 1.5%时,WPUA 涂层的附着力逐渐提高。这种现象可以归于两方面原因:一方面,PP-g-NH₂的 PP 链与 EPP 表面具有良好的相容性,在加热干燥过程中,PP 链与 EPP 缠结,并在涂层和 EPP 之间形成牢固的结合,从而提高了附着力;另一方面,随着 PP-g-NH₂含量的不断增加,WPUA 的相对分子量也逐渐增加,而较高的相对分子量通常意味着更强的附着力。1.5%-WPUA 涂层对 EPP 的附着力达到 0.89 MPa,比 0%-WPUA 涂层提升了 65%。但当 PP-g-NH₂含量达到 2.0%时,由于存在过多的交联反应,导致 WPUA 乳液黏度增加、流动性变差,此时黏合剂(WPUA 乳液)与衬底物(EPP)的接触和润湿不良^[25]。此外,未反应的 PP-g-NH₂分散不均匀,出现团聚,使涂层与基材之间应力分布不均,从而降低了涂层的附着力。

图 8 为 EPP 和 1.5%-WPUA 涂层的水接触角;图 9 为 EPP、0%-WPUA、1.5%-WPUA 涂层截面的 SEM 图及 1.5%-WPUA 涂层截面的 EDS-mapping 图。

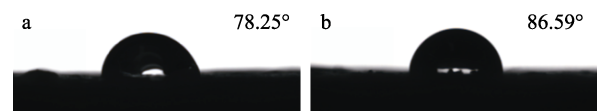


图 8 EPP (a) 与 1.5%-WPUA 涂层 (b) 的水接触角
Fig. 8 Water contact angle of EPP (a) and WPUA coatings (b)

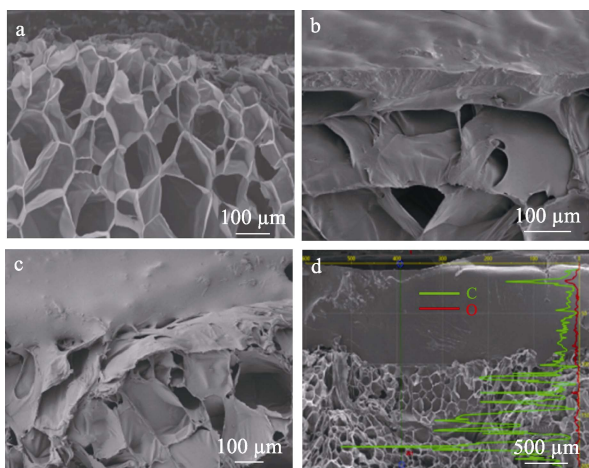


图 9 EPP (a)、0%-WPUA 涂层 (b)、1.5%-WPUA 涂层 (c) 截面的 SEM 图; 1.5%-WPUA 涂层截面的 EDS-mapping 图 (d)

Fig. 9 Cross-section SEM images of EPP (a), 0%-WPUA coating (b) and 1.5%-WPUA coating (c); EDS-mapping of 1.5%-WPUA coating (d)

从图 8 可以看出, 1.5%-WPUA 涂层的水接触角 (86.59°) 大于 EPP 水接触角 (78.25°), 根据杨氏方程^[26], 当水接触角 $\leq 90^\circ$ 时, 随着水接触角的增加, 表面张力减小。因此, 室温下 1.5%-WPUA 涂层的表面张力低于 EPP, 满足了黏合剂渗透的热力学条件, 在加热条件下, 分子的热运动增强, 分子间的作用力减弱, 1.5%-WPUA 扩散性提高, 附着力增强^[27]。

从图 9 可以看出, EPP 截面为多孔结构 (图 9a)。0%-WPUA 涂层截面呈现出较为光滑的特征, 并且部分 WPUA 渗透至 EPP 缝隙中 (图 9b)。而 1.5%-WPUA 涂层能够更加深入地渗透至 EPP 孔隙中, 形成更紧密的结合, 减少界面的空隙或缺陷, 形成机械锚固 (图 9c)。这种机械锚固可以增加涂层与 EPP 的接触面积和附着力。1.5%-WPUA 涂层截面 EDS-mapping 图 (图 9d) 表明, WPUA 涂层的非极性部分向 EPP 基材迁移, 这可能是由于 WPUA 涂层在 EPP 基材上形成良好的湿润性, 并且具有相似的分子结构, 缩小了 WPUA 与 EPP 的分子间距, 通过色散作用实现与 EPP 的黏结^[28]。

综上所述, PP-g-NH₂ 的引入成功改善了 PUA 与 EPP 的相容性, PP 链的存在增强了 WPUA 涂层与 EPP 基材间色散力, 促使 WPUA 涂层与 EPP 表面相互渗透, 形成相互纠缠的结构, 进而显著提升了涂层的附着力, 这与附着力测试结果一致。

基于以上分析, WPUA 涂层的黏结机理推测如图 10 所示。

EPP 是一种非极性塑料, 表面未处理时, 缺少可与 0%-WPUA 涂层反应的活性基团。改性 WPUA 涂层与 EPP 基材进行黏结时, 二者之间不存在共价

键。EPP 表面存在明显孔隙, 使 WPUA 涂层具备扩散条件, 改性 WPUA 乳液与 PP 的分子结构相似, 涂覆在 EPP 表面时, 两者的分子间距离小, 范德华力强。因此, 改性 WPUA 涂层和 EPP 基材之间的黏合效应包括机械结合力、分子间范德华力、扩散后的缠结力和渗透效应^[27,29]。

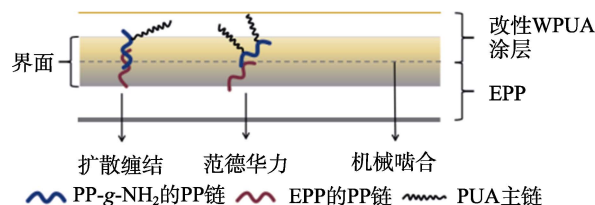


图 10 改性 WPUA 涂层黏结机理
Fig. 10 Bonding mechanism of modified WPUA coating

3 结论

采用 PP-g-NH₂ 改性 WPUA 乳液, 制备了适用于 EPP 折叠箱的涂层。

(1) 当 PP-g-NH₂ 含量为 1.5% 时, 制备的 1.5%-WPUA 涂膜的综合性能最佳, 应用性能良好。耐水性提高, 吸水率 (14.52%) 和水接触角 (86.59°) 均优于 EPP 表面。

(2) 1.5%-WPUA 涂膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 30.62 MPa 、 233.7% ; 热分解温度较未改性 WPUA 涂膜提高了 20°C 左右, 耐热性能得到提高。

(3) 制备的 1.5%-WPUA 涂层对 EPP 的附着力达到 0.89 MPa , 比未改性 WPUA 涂层提高了 65% 。

(4) 改性 WPUA 涂层与 EPP 具有相似结构, 在加热条件下相互之间产生渗透与缠结作用及范德华力, 提升了 1.5%-WPUA 涂层与 EPP 的黏结效果。

本文可为提升 PUA 与 EPP 的黏结强度提供借鉴。

参考文献:

- [1] ZHANG R C (张荣昌), LIANG Y L (梁怡良), ZHOU X C (周熙春), *et al.* Multifunctional foldable packaging box: CN215044575U[P]. 2021-12-07.
- [2] SHUMAILA M, ANUJIT G, FAHMINA Z, *et al.* Epoxy-free polyphenalkamine one-pack sustainable coating from technical cashew nut shell liquid: Fabrication and electrochemical studies for anti-corrosive applications[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22: 100362.
- [3] FENG Y Q (冯永强), CHEN Q (陈强), LI H Z (李海柱), *et al.* Bonding properties of polyurea elastomers to different substrates[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2023, 51(2): 133-138.
- [4] MAHTABANI A, LA Z D, NIITYMAKI M, *et al.* Molecular layer deposition of polyurea on silica nanoparticles and its application in dielectric nanocomposites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(24): 11736-11747.
- [5] ZHANG Z Q, XIE Q Y, ZHANG G L, *et al.* Surface-enriched amphiphilic polysiloxane coating with superior antifouling ability

- and strong substrate adhesion[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(5): 3524-3533.
- [6] SUN D C (孙德春), SUN B Z (孙并臻), GONG R Y (宫瑞英), *et al.* Method for surface enhancement modification of polyurea expanded polypropylene (EPP) product: CN111574749A[P]. 2020-08-25.
- [7] WU Y C, WANG T L, GAO J P, *et al.* Molecular behavior of 1K polyurethane adhesive at buried interfaces: Plasma treatment, annealing, and adhesion[J]. Langmuir, 2023, 39(9): 3273-3285.
- [8] ZHOU Y, ROSSI B, ZHOU Q X, *et al.* Thin plasma-polymerized coatings as a primer with polyurea topcoat for improved corrosion resistance[J]. Langmuir, 2020, 36(4): 837-843.
- [9] BAMANE P B, JAGTAP R N. Development of a water-based functional additive by using isobornyl acrylate copolymer to improve ink-adhesion on untreated polypropylene surfaces: A comparative approach[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2023, 121: 103311.
- [10] SHIRAKI Y, SAITO M, YAMADA N L, *et al.* Adhesion to untreated polyethylene and polypropylene by needle-like polyolefin crystals[J]. Macromolecules, 2023, 56(6): 2429-2436.
- [11] WANG Z Y, LUO H H, WANG L, *et al.* A water-based adhesive with polar recognition both for TPO substrate and WPU coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 182: 107690.
- [12] SZRAMOWSKI H, KRZEMINSKI M P. Comparative analysis of primers and alternative polypropylene pre-treatment techniques[J/OL]. The Journal of Adhesion, 2023. <https://doi.org/10.1080/00218464.2023.2276110>.
- [13] GUEZZOUT Z, BOUBLIA A, HADDAOUI N. Enhancing thermal and mechanical properties of polypropylene-nitrile butadiene rubber nanocomposites through graphene oxide functionalization[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(6): 2-16.
- [14] ZEBIRI A, DOUFNOUNE R, RIAHI F, *et al.* Investigation on the mechanical, thermal, structural and morphological properties of polypropylene/ethylene-vinyl acetate copolymer/graphene oxide nanocomposites: Effect of nanofiller surface functionalization and compatibilizers[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2023, 37(12): 1856-1890.
- [15] ZHANG J J (张继嘉), WANG J H (王继虎), WEN S G (温绍国), *et al.* A modified graphene waterborne polyurethane resin and its preparation method and application: CN 20201002377 9.4[P]. 2020-05-19.
- [16] ZHANG J J, WANG J H, WEN S G, *et al.* Waterborne polyurea coatings filled with sulfonated graphene improved anti-corrosion performance[J]. Coatings, 2021, 11(2): 251-259.
- [17] SUN P F (孙鹏飞), LYU P (吕平), WANG X (王旭), *et al.* Study on the performance of glass fiber/polyurea composites[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2023, 51(1): 156-163.
- [18] GUO X Z (郭晓战), WANG Z (王著), ZHANG G B (张国宝), *et al.* IR studies on hydrogen bonding in hard segment domains of segmented polyester polyurethaneurea[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 169-172.
- [19] WANG W F (王伟烽), LI G (李根), LI P L (李培礼), *et al.* Preparation and properties of nano-SiO₂ modified waterborne polyurea[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 37(5): 955-961.
- [20] WANG J, WANG J H, WANG S, *et al.* Study on the synthesis and properties of waterborne polyurea modified by epoxy resin[J]. Polymers, 2022, 14(11): 2283.
- [21] IQBAL N, TRIPATHI M, PARTHASARATHY S, *et al.* Polyurea spray coatings: Tailoring material properties through chemical crosslinking[J]. Progress in Organic Coatings: An International Review Journal, 2018, 123: 201-208.
- [22] ZHAO M J (赵梅杰). Study on the properties of composite material prepared from waste polypropylene filled with biomass straw[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2018.
- [23] LIU R, PENG Y, CAO J Z, *et al.* Comparison on properties of lignocellulosic flour/polymer composites by using wood, cellulose, and lignin flours as fillers[J]. Composites Science and Technology, 2014, 103(28): 1-7.
- [24] TRIPATHI M, PARTHASARATHY S, KUMAR D, *et al.* Strain rate sensitivity of polyurea coatings: Viscous and elastic contributions[J]. Polymer Testing, 2020, 86: 106488.
- [25] YANG J J, JIN Z L, ZHANG J N, *et al.* Synthesis and characterization of alcohol soluble acrylate-polyurea adhesive for low surface energy substrate[J]. Advanced Materials Research, 2013, 834/836: 169-174.
- [26] CHEN Y L, HELM C A, ISRAELACHVILI J N. Molecular mechanisms associated with adhesion and contact-angle hysteresis of monolayer surfaces[J]. Phys Chem, 1991, 95(26): 10736-10747.
- [27] ZHANG C, BAI Y P, CHENG B P, *et al.* Adhesion properties of atactic polypropylene/acrylate blend copolymer and its adhesion mechanism for untreated polypropylene materials[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 80: 7-15.
- [28] DENG H Q (邓海球). Study on mechanism of chlorinated polyolefin to improve adhesion of coatings to polypropylene plastics[J]. Paint and Coatings Industry (涂料工业), 1995(5): 7-12, 45.
- [29] SRIJITA B. Adhesives and adhesion technologies: A critical review[J]. American Journal of Polymer Science and Technology, 2018, 4(1): 36-41.

(上接第 68 页)

- [41] WANG Y P (王玉萍). The synthesis and performance of silicone gemini surfactants with amide[D]. Qiqihar: Qiqihar University (齐齐哈尔大学), 2017.
- [42] JIAO J Q (焦金庆), WEI Y C (韦岳长), WU J F (吴京峰), *et al.* Preparation of environment-friendly foam extinguishing agent based on the silicone surfactant and its fire extinguishing performance[J]. Materials Reports (材料导报), 2022, 36(20): 57-62.
- [43] JIAO J Q, LEI Q, WU J F, *et al.* Synthesis of carboxyl modified polyether polysiloxane surfactant for the biodegradable foam fire extinguishing agents[J]. Molecules, 2023, 28(8): 3546.
- [44] WU L Y (吴鲁燕). Synthesis and performances of trisiloxane surfactant[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2007.
- [45] WU J F (吴建芬), SHAO J L (邵均林), ZHAO K (赵柯), *et al.* Study on the synthesis process of polyether modified trisiloxane[J]. Silicone Materials (有机硅材料), 2012, 26(5): 316-319.
- [46] XU X C (许晓辰). Silicone surfactant for polyurethane foam[J]. Chemical Engineering Management (化工管理), 2020, 8: 205-206.
- [47] LI F F (李丰富), SUN Y (孙宇). In research on silicone surfactants for flame-retardant polyurethane flexible foams[C]//The 17th Annual Meeting of China Polyurethane Industry Association, Shanghai (中国聚氨酯工业协会第十七次年会), 2014: 6.
- [48] DUAN J L (段佳林). Research on water-based fire extinguishing agent based on hydrocarbon and silicone surfactant compounding system[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2022.
- [49] WU N (吴楠), CAO Q (曹青), ZHANG L C (张连超). Effects of organosilicone/hydrocarbon surfactant on the properties of water-forming film extinguishing agent[J]. Fire Science and Technology (消防科学与技术), 2020, 39(7): 997-1000.
- [50] JIA H L (贾海林), CHEN N (陈南), JIAO Z Y (焦振营), *et al.* Analysis of ternary foam of hydrocarbon/silicone/low carbon alcohol and the inhibition effect on coal spontaneous combustion[J]. CIESC Journal (化工学报), 2022, 73(1): 470-479.