

聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯的光-热固化性能

刘红波¹ 张武英¹ 林峰¹ 何涛²

¹ (深圳职业技术学院化生学院精材系 深圳 518055)

² (中科院广州化学所广东省电子有机聚合物重点实验室 广州 510650)

摘要 合成了聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯,树脂分子结构中同时具有光固化基团(双键)和热固化基团(环氧基团)。用 FTIR 表征了光-热固化过程特征吸收峰的变化。研究了不同的稀释剂、热固化剂对光固化和光-热混杂固化的凝胶率、吸水率、力学性能和热性能的影响,结果表明:光固化膜的凝胶率低于 89%,而光-热混杂固化膜的凝胶率在 97%左右。在相同稀释剂条件下,与丙烯酸环氧单酯光-热固化体系相比,聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯光-热固化膜的断裂强度下降,而断裂伸长率由 4.9% 提高到 8.0%。光-热固化膜的热分解温度都在 230℃ 以上。

关键词 紫外光固化,热固化,聚氨酯,改性,丙烯酸环氧单酯

中图分类号 TQ317.3, TQ050.4, O631.2

紫外光(UV)固化技术是一种绿色环保的技术,由于具有固化速度快、节省能源、不污染环境、适合流水线生产等优点,在涂料、胶粘剂、油墨等领域有广泛的应用^[1,2]。按照固化机理来说,紫外光固化的主要方式是自由基型固化,其特点是固化速度快、性能易于调节等,但也存在不易表干、聚合体积收缩大、附着力差、无后固化等问题。单一的自由基型紫外光固化体系的固化深度有限,深层部分无法固化,固化形状也有严格要求^[3-5]。为此,现在发展出一种光-热固化结合起来的混杂固化体系,利用光固化体系快速达到表干,然后利用热固化使底层部分固化完全,拓宽了光固化体系的应用范围,大部分的研究是将两种具有不同固化基团的树脂混合后进行光-热固化^[6-9],而关于同时具有两种固化基团树脂的研究报道则很少。我们前期做了丙烯酸环氧单酯光-热固化研究^[10],应用过程中发现固化膜较脆,影响了某些应用,在此基础上,本研究在丙烯酸环氧单酯分子结构中引入柔性链段聚氨酯,有望进一步改善或优化固化膜性能。

1 实验材料与方法

1.1 原料与试剂

环氧树脂,壳牌 827,进口分装;丙烯酸,分

析纯,天津化学试剂厂;N,N-二甲基苄胺(BDMA),对羟基苯甲醚,甲苯二异氰酸酯(TDI),聚乙二醇 600 (PEG-600),丙烯酸羟乙酯(HEA),二月桂酸二丁基锡(DBT),分析纯,广州化学试剂厂;甲基丙烯酸缩水甘油酯(MBGA),二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA),三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),工业纯,天津市天骄涂料化工有限公司。自由基光引发剂 Darocur 1173,工业纯,长沙新宇化工实业有限公司。改性脂肪族胺(MAA),工业纯,广州天石化有限公司。

1.2 聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯(PMEMA)的合成

丙烯酸环氧单酯合成见参考文献[10];聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯(PMEMA)的合成方法参照文献[11]和[12],具体过程如下:在 1000 mL 三口烧瓶中加入 0.6 mol 的 TDI,机械搅拌,升温至 50℃;另取 0.3 mol 的 PEG-600 与 0.3 g DBT 混溶,将其滴加入 TDI 中,滴加后升温至 65℃ 反应 2.5 h;再滴加含有 0.2 g 对羟基苯甲醚的 0.3 mol HEA,滴加后继续反应 2 h;然后加入 0.3 mol 的丙烯酸环氧单酯,继续反应,通过滴定法检测不出反应体系中含有 NCO 基团时,反应结束。合成的聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯(PMEMA)结构图如图 1 所示。分

深圳职业技术学院重点项目(08kjbc016)资助

第一作者:刘红波,男,1976年4月出生,2004年于中国科学院化学所获理学博士学位,高分子化学与物理专业,2007年于清华大学材料系博士后出站,高级工程师,从事光固化树脂合成与性能研究,Email: lhb206@163.com

通讯作者:林峰

收稿日期:初稿 2011-03-04,修回 2011-03-28

子结构中含两个自由基固化基团（丙烯酸酯双键）

和一个热固化基团（环氧基团）。

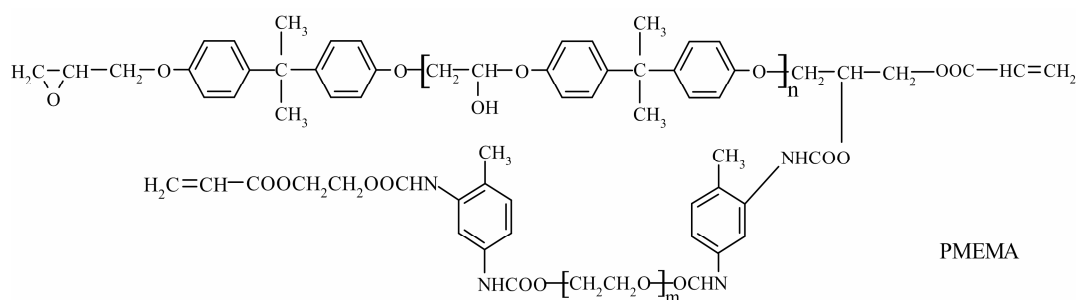


Fig.1 The molecular structure of polyurethane-modified epoxy monoacrylates

1.3 固化膜的制备

将聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯（PMEMA）、稀释剂、光引发剂和胺类固化剂按一定比例混合，涂布在四周有边框的载玻片上，先用紫外光固化机光固化 5 s，然后在 100℃ 热固化 30 min，室温放置 1 天后测试。

1.4 表征方法

1.4.1 红外光谱测定 光-热固化液体组合物直接涂在 KBr 盐片上，用红外光谱仪（Nicolet Nexus670 美国）测定，固化膜用薄膜法测定。

1.4.2 NCO 基团的测定 树脂合成过程中 NCO 基团的含量变化通过二正丁胺滴定法进行测定。

1.4.3 凝胶率和吸水率的测定 取一定量的固化膜，用丙酮抽提 6 h，然后 70℃ 干燥称重，所得的质量除以原始质量即得固化膜的凝胶率。一定量的固化膜浸入蒸馏水 24 h，擦去表面的水称重，增加的质量除以原始质量得固化膜的吸水率。

1.4.4 力学性能测试 试样固化成 80 mm×10 mm×0.45 mm 的长条，在 BDO-FB005TN 型（德国）万能电子试验机上测定杨氏模量、断裂伸长率和断裂强度，拉伸速率 20 mm/min。

1.4.5 固化膜热性能测试 固化膜的热性能用 TGA Q50 型（美国）测试仪在氮气氛围的条件下测定，温度范围 20—700℃，升温速率 20℃/min，样品重量为(8±2) mg。

2 结果与讨论

2.1 固化过程的红外表征

以聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯（PMEMA）为树脂，加入稀释剂、自由基光引发剂和胺类热固化剂配制光-热混杂固化体系。混杂固化体系能否在

紫外光-热作用下发生有效的交联聚合可以通过红外光谱的检测来确认。因此，在未固化前，紫外光自由基固化后以及热固化后分别测试红外图谱，所测得的红外光谱见图 2。在固化前的红外光谱中，1635 和 810 cm^{-1} 处存在明显的丙烯酸酯双键特征峰，910 cm^{-1} 处有环氧基团的吸收峰。经过紫外光固化，光引发剂引发双键的自由基聚合，固化膜的红外光谱中 1635 和 810 cm^{-1} 处双键吸收峰消失，但 910 cm^{-1} 处环氧的特征峰依然存在，说明丙烯酸酯双键在紫外光自由基引发下发生了交联，而体系中的环氧基团在紫外光照射下没有发生开环聚合反应；加热后，环氧与胺类发生固化反应，在 910 cm^{-1} 的环氧特征峰也消失。红外测试表明该混杂固化体系能在自由基光引发剂-热固化剂的作用下，发生有效的交联固化。

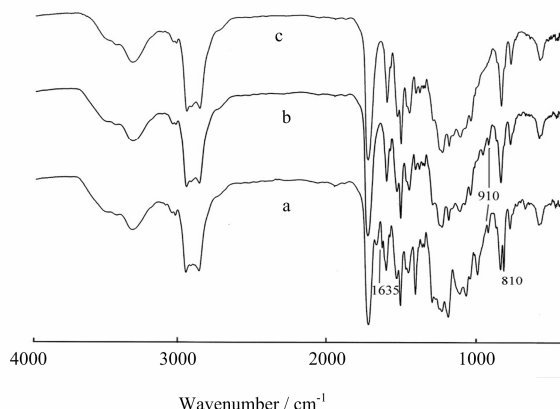


Fig.2 FTIR spectra of curing process. a, before cured; b, UV cured; c, UV-heat cured

2.2 稀释剂对固化程度的影响

为考察稀释剂、热固化剂等对光-热混杂固化程度和固化膜性能的影响，实验中选用四种稀释剂：HEA、MBGA、DPGDA、TMPTA，两种热固化剂：

BDMA 和 MAA, 按照不同的比例与聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯 (PMEMA) 配制光-热混杂体系, 以未增韧改性的丙烯酸环氧单酯 (EMA) 为低聚物

配制类似的固化体系, 作对比试验, 具体的组成如表 1 所示。配制好的混杂固化体系分别进行光-热固化, 测试固化膜的凝胶率、吸水率和力学性能。

Table 1 The composition of UV-heat curable systems

(%, mass fraction)

Samples	PMEMA	EMA	HEA	MBGA	DPGDA	TMPTA	1173	BDMA	MAA
1	-	66	5	5	15	5	2	2	-
2	66	-	5	5	15	5	2	2	-
3	66	-	-	10	15	5	2	2	-
4	66	-	5	20	-	5	2	2	-
5	66	-	10	5	15	-	2	2	-
6	63	-	5	5	15	5	2	-	5

固化膜的性能测试结果见表 2, 液体组合物在光引发剂和热固化剂的作用下发生交联聚合的程度可以通过凝胶率和吸水率来表征。从测试结果可以看出: 双键密度越高的体系, 其自由基固化的凝胶率也越高, 如配方 1、2 和 3, 其双键密度相差不大, 紫外光自由基固化后凝胶率都在 88% 以上。配方 4 和 5 中减少了双官能团稀释剂 DPGDA 或三官能团稀释剂 TMPTA 的用量, 双键密度有减小, 自由基光固化后的凝胶率有下降, 分别为 83.5% 和 85.3%。配方 6 的双键密度与配方 1、2 相似, 但是其中含有较多的改性有机胺 MAA, 其在自由基光固化反应中没有参与聚合, 除了少量被封闭在固化膜的网络结构里面, 其他则容易被抽提出来, 故配方 6 自由基固化膜的凝胶率要比配方 1、2 低。各个配方的紫外光自由基-热混杂固化膜的凝胶率均相差不大, 都在 97% 左右, 这是由于紫外光自由基引发双键的交联聚合, 而后在热作用下, 胺类固化剂能引发环氧的开环聚合, 红外光谱也证明了这点, 这时固化膜中的交联点增多, 固化膜也更致密, 由于配方中各组分大多具有 2 个或 2 个以上的官能团, 单体只要有一个官能团参与交联反应, 即能固定在网络结

构中, 故各混杂固化膜的凝胶率都很高。吸水率则和凝胶率恰好相反, 凝胶率越高, 说明固化膜交联点越多, 其结构中的空隙越少, 水分子更难渗透进入固化膜, 吸水率就越小。

2.3 稀释剂对固化膜性能的影响

固化过程各单体的交联程度直接影响着固化膜的力学性能, 表 2 的测试结果显示以 PMEMA 为树脂的各配方在自由基光固化后, 只发生双键的交联固化, 固化程度较低, 因此固化膜的杨氏模量和断裂强度比较低, 但固化膜柔韧性较好, 断裂伸长率比较大。配方 3 自由基光固化膜的凝胶率最低, 其断裂伸长率最大, 达到 18.7%。光-热混杂固化后, 由于环氧的开环聚合, 固化膜的交联程度大幅提高, 其断裂强度明显增加, 而断裂伸长率则下降, 配方 4 中环氧基团最多, 其断裂强度达到 35.1 MPa, 断裂伸长率只有 7.0%。相同稀释剂的情况下, 配方 2 的断裂强度比配方 1 的断裂强度虽有下降, 但断裂伸长率有较大幅度的提高, 这是由于配方 2 中使用的 PMEMA 树脂分子结构中引入了柔性聚氨酯链段的结果。

Table 2 Properties of UV-cured and UV-heat cured films

	Gel content /%	Water absorption / %	Young's modulus / MPa	Breaking strength / MPa	Relative elongation / %
1 UV cured	88.3	2.13	682.7	19.5	6.0
1 UV-heat cured	97.6	0.73	1053.5	46.8	4.9
2 UV-cured	88.5	2.25	583.2	16.2	9.6
2 UV-heat cured	97.5	0.75	887.6	30.3	8.0
3 UV cured	88.2	2.21	577.8	15.9	9.7
3 UV-heat cured	97.6	0.76	915.3	33.5	7.3
4 UV cured	83.5	2.74	548.9	15.3	18.7
4 UV-heat cured	96.8	0.81	937.5	35.1	7.0
5 UV cured	85.3	2.58	523.4	14.6	16.2
5 UV-heat cured	97.2	0.72	834.1	26.2	8.4
6 UV cured	85.9	2.51	580.6	16.0	9.7
6 UV-heat cured	97.3	0.75	872.7	29.4	8.3

2.4 热固化剂对固化膜性能的影响

热固化过程中固化剂对固化膜的力学性能也有影响,本实验中采用了 N, N-二甲基苄胺 (BDMA) 和改性脂肪族胺(MAA)两种胺类固化剂,比较配方 2 和 6,两者均采用相同的稀释剂,双键密度相近,因此光固化膜的力学性能接近,而光-热混杂固化膜的性能则有一些差别,由于改性脂肪族胺有一个较长的柔性链,从而使光-热混杂固化膜的断裂强度有下降,而断裂伸长率则有提高,用 N, N-二甲基苄胺 (BDMA) 为固化剂的断裂伸长率为 8.0%,采用改性脂肪族胺(MAA)的断裂伸长率增加到 8.3%。

2.5 固化膜的热性能

图 3 为配方 2 固化膜的热失重曲线,光固化膜在 216℃开始分解,光-热混杂固化膜 248℃才开始分解,热稳定性有很大提高。各配方的热失重测试数据见表 3。由表中数据可知,同配方光固化膜的热分解温度比光-热固化膜的低 20℃-60℃。相同稀释剂条件下,PMEMA 体系(配方 2)与未改性

的丙烯酸环氧单酯体系(配方 1)的热分解温度相近,说明用聚氨酯丙烯酸酯改性丙烯酸环氧单酯对固化膜的热性能影响不大。聚合物材料热裂解过程比较复杂,分解温度与固化膜的交联密度、交联键的类型等都有关系。与光-热混杂固化膜相比,光固化膜交联程度较低,在热作用下,一些未交联低分子单体容易分解挥发出来,故其开始分解温度较低。

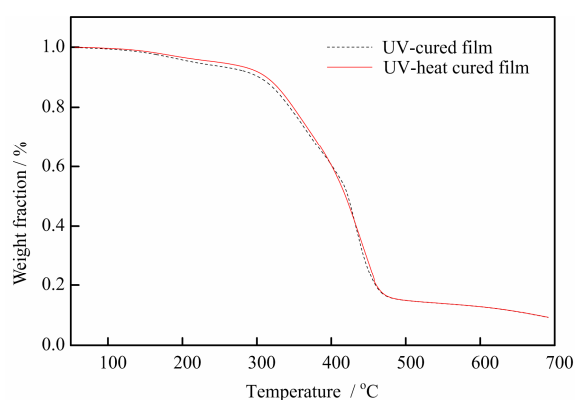


Fig.3 TGA of UV cured and UV-heat cured film of 2 composition

Table 3 Thermal decomposition data of cured films

	First decomposition temp./°C	Temp. of the most decomposition rate /°C
1 UV cured	223	462
1 UV-heat cured	255	467
2 UV-cured	216	459
2 UV-heat cured	248	461
3 UV cured	210	448
3 UV-heat cured	257	463
4 UV cured	193	435
4 UV-heat cured	242	454
5 UV cured	202	445
5 UV-heat cured	237	451
6 UV cured	198	453
6 UV-heat cured	243	457

3 结论

合成了分子结构中同时具有自由基固化基团和热固化基团的聚氨酯改性丙烯酸环氧单酯,而且树脂中同时含有硬链段(双酚 A)和软链段(聚氨酯),以该树脂配制的光-热固化体系能在紫外光-热的作用下有效交联,固化凝胶率高,与未改性的丙烯酸环氧单酯光-热固化体系相比,断裂伸长率有明显提高,即固化膜柔韧性得到改善,该树脂在涂料、胶粘剂等领域有一定的应用前景。

参考文献

- 1 Yang Z, Wicks D A, Yuan J, *et al.* Newly UV-curable polyurethane coatings prepared by multifunctional thiol- and ene-terminated polyurethane aqueous dispersions: Photopolymerization properties[J]. *Polymer*, 2010, **51**(7): 1572-1577
- 2 Xu J, Pang W, Shi W. Synthesis of UV-curable organic-inorganic hybrid urethane acrylates and properties of cured films[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **514**(1): 69-75
- 3 Lee M H, Choi H Y, Jeong K Y. High performance UV cured polyurethane dispersion[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, **92**(9): 1677-1681

- 4 Mehul M P, Kalpesh I P, Harshit B P, *et al.* UV-curable polyurethane coatings derived from cellulose[J]. Iran Polym J, 2009, **18**(11): 903-915
- 5 LIU H, LIN F, CHEN M, *et al.* Preparation and properties of new UV-curable naphthyl epoxy acrylates[J]. Iran Polym J, 2010, **19**(3): 219-227
- 6 Chiang T H, Hsieh T E. A study of UV-curable epoxide resins containing thermal accelerator – Tertiary amines[J]. React Funct Polym, 2008, **68**: 601-612
- 7 Sangermano M, Malucelli G, Priola A, *et al.* Synthesis and characterization of acrylate-oxetane interpenetrating polymer networks through a thermal-UV dual cure process[J]. Prog Org Coat, 2006, **55**(3): 225-233
- 8 Bayramoglu G, Kahraman M V, Apohan N K, *et al.* Synthesis and characterization of UV-curable dual hybrid oligomers based on epoxy acrylate containing pendant alkoxysilane groups[J]. Prog Org Coat, 2006, **57**(1):50-55
- 9 Dean K, Cook W D. Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems: Part II Imidazole-cured epoxy[J]. Polymer, 2001, **42**(8): 3589-3601
- 10 刘红波, 陈鸣才, 何涛, 等. 丙烯酸环氧单酯的合成及其光-热固化性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, **21**(2): 121-123
LIU Hongbo, CHEN Mingcai, HE Tao, *et al.* Preparation and properties of UV-curable and heat-curable epoxy acrylate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, **21**(2): 121-123
- 11 潘光君, 辛浩波, 陈由亮. 聚氨酯接枝改性环氧树脂的制备和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, **24**(12): 66-69
PAN Guangjun, XIN Haobo, CHEN Youliang. Synthesis and properties of graft-modified EP by PU[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, **24**(12):66-69
- 12 谢海安, 王伟. 聚氨酯改性环氧树脂的研究[J]. 应用化工, 2007, **36**(8): 779-781
XIE Haian, WANG Wei. Study of epoxy resin modified with polyurethane[J]. Applied Chemical Industry. 2007, **36**(8): 779-781

Properties of UV-heat cured films of polyurethane-modified epoxy monoacrylates

LIU Hongbo¹ ZHANG Wuying¹ LIN Feng¹ HE Tao²

¹ (School of Applied Chemistry and Biological Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

² (Guangdong Key Laboratory of Polymer Materials for Electronics, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

ABSTRACT A new type of polyurethane-modified epoxy monoacrylates (PMEMA) was synthesized. The resins contained both UV-curable groups (C=C) and heat-curable groups (epoxy). Different UV-curable liquid compositions were developed with different kinds of active diluents. The change of absorption peaks of double bond and epoxy group were identified by FTIR spectra during UV-heat curing process. The gel content, water absorption, mechanical and thermal characteristics of the UV cured films and UV-heat cured films were investigated. The gel contents of UV cured films were lower than 89%, and the gel contents of UV-heat cured films were about 97%. Compared to the epoxy monoacrylates (EMA) systems with same active diluents, the breaking strength of UV-heat cured films of PMEMA system decreased, but its relative elongation increased from 4.9% to 8.0%. The first decomposition temperature of UV-heat cured films was over 230°C.

KEYWORDS UV-curable, Heat-curable, Polyurethane, Modification, Epoxy monoacrylates

CLC TQ317.3, TQ050.4, O631.2