

聚酯聚氨酯丙烯酸树脂(PUA) 的合成与性能的研究

陈续明⁽¹⁾ 金养智

(北京化工大学高分子材料研究所 北京 100029)

何明霞

(北京东方化工厂 北京 100149)

摘要 研究了线型、支链型、封端支链型聚酯聚氨酯丙烯酸树脂(PUA)的合成及其基本性能,其中线型 PUA 还包括聚醚型 PUA。结果发现支链型 PUA 的力学性能和感光性能较优异,但 粘度较大;而封端支链型 PUA 粘度较低,但力学性能、感光性能均较差。

关键词 聚酯聚氨酯丙烯酸树脂, 光聚合, UV 固化

近年来,由于 UV 固化材料具有生产效率高,设备投资少,材料性能优异,节省能源,对环境污染少等优点,使得它的应用愈来愈广泛。感光性树脂是 UV 固化材料的主体部分,它决定着 UV 固化材料的基本性能。聚氨酯丙烯酸树脂(PUA)作为一种综合性能优异的感光性树脂,其固化膜具有粘结力强、耐磨、坚韧、耐化学品性好等优点,因此广泛地应用在 UV 涂料、UV 油墨、UV 粘合剂等领域^[1~4]。国内对 PUA 的研究大多集中在聚醚型 PUA 上,对聚酯型 PUA 的研究较少,而聚酯型 PUA 具有优异的力学性能,故本文研究了不同结构的聚酯型 PUA 的合成及其结构与性能之间的关系。这对 PUA 树脂国产化具有很重要的参考价值。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

新戊二醇,二级品,瑞典 Persporpd Polyols 公司;己二酸,AR,辽宁开原化学试剂厂;三羟甲基丙烷,一级品,瑞典 Persporpd Polyols 公司;甲苯 2,4-二异氰酸酯,试剂级,上海化学试剂站中心化工厂;乙醚,AR,北京化工厂;聚环氧丙醚 PPO210,工业品,上海高桥石化公司;丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、新戊二醇二丙烯酸酯,均为工业品,北京东方化工厂。

万能材料试验机,EINSTRON-1185,英国;差示扫描量热仪,DSC-2C,美国;旋转粘度计,NDJ-79,同济大学机电厂;VPO 分子量测定仪,德国;1kW 紫外曝光装置,北京化工大学高分子室自制;UV 光强测试仪,中国计量科学研究院。

1.2 实验过程

1.2.1 聚酯多元醇的合成 (A)线型结构及支链型结构聚酯多元醇的合成:采用一装有缩聚反应分水器的四口烧瓶,装入一定配比的反应原料,加热到 160℃~210℃,记录

化工部科研基金项目 第三届辐射固化年会论文选

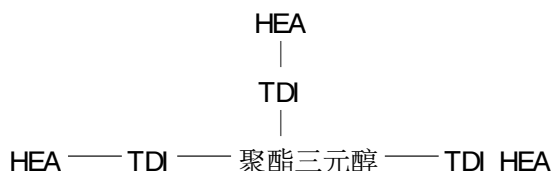
⁽¹⁾现在化工部北京化工研究院

(C)1994-2022 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
收稿日期:初稿 1997-12-03,修回 1998-03-16

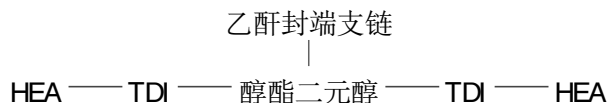
出水量并测定酸值,当酸值降低到 10mg/g KOH 左右时,继续升温到 230°C 维持 1h 左右。降温至 100°C 左右,改换反应装置为带氮气鼓泡的抽真空装置,抽真空到 $(9.3 \sim 9.6) \times 10^4\text{Pa}$,维持 2h,降温出料,并测定合成产物的羟值、酸值。(B)封端支链型聚酯多元醇的合成:向装有温度计、搅拌、滴液漏斗、冷凝管、通氮气管的四口烧瓶中加入计量的上步反应所得的支链型聚酯多元醇,在滴液漏斗中加入计量的新蒸馏的乙酸酐;慢速升温并逐渐滴加乙酸酐,定时测定体系酸值,最后温度在 $120 \sim 160^\circ\text{C}$,使酸值达到理论值左右;改换反应装置为带通氮气的抽真空装置,于 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 左右、真空度 $(9.3 \sim 9.6) \times 10^4\text{Pa}$ 下维持 1~2h,降温出料;测定合成产物的酸值、羟值。

1.2.2 PUA 的合成 基本原料处理:各种原材料作无水处理。合成过程:TDI 加入反应器,搅拌,在 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 下滴加多元醇(或 HEA 含阻聚剂)、催化剂的混合物;待 NCO 值达到理论值,加入 HEA 含阻聚剂(或多元醇)、稀释剂(如需要),保持温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$;当 NCO 基不足 1%,升温至 $80 \sim 90^\circ\text{C}$;一直保持到测不到 NCO 值为止;冷却,出料。

合成如下几种结构的 PUA:(A)由线型聚酯二元醇(聚己二酸、新戊二醇酯)合成的线型聚酯 PUA, HEA — TDI — 线型二元醇 — TDI — HEA;(B)由支链聚酯多元醇(己二酸、新戊二醇、三羟甲基丙烷的缩聚物)合成的支链聚酯型 PUA,以聚酯三元醇为例:



(C)由部分封端型支链多元醇(乙酐部分封端的己二酸、新戊二醇、三羟甲基丙烷的缩聚物)合成的封端支链聚酯型 PUA,以乙酸酐封去一个端基的支链三元醇为例:



1.3 性能测试

1.3.1 酸值的测定 丙酮 KOH 法;羟值测定:邻苯二甲酰化法;齐聚物异氰酸酯(NCO%)含量分析:二丁胺法;分子量测定:VPO(Vapor-phase Osmometry)法;粘度的测定:采用 NDJ-79 型旋转粘度计第 II 单元测定器进行测定;PUA 力学性能的测定:将 PUA, NPGDA, D-1173 按 87:10:3 比例配成 UV 固化体系,在 1kW 紫外灯下曝光至完全固化,制成的试样在 EINSTON-1185 型万能材料试验机上测试;PUA 玻璃化转变温度(T_g)的测定在 P-E DSC-2C 型差示扫描量热仪上测定,升温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.2 凝胶含量的测定 将 PUA: NPGDA: D-1173=87:10:3 比例配制的 UV 固化涂料涂于聚酯膜上,涂成长 4cm,宽 2cm,厚 0.8mm 的涂层,分别在紫外灯下固化不同时间后,取其膜样称重,然后用丙酮浸泡 48h,使未固化的预体完全溶解在丙酮中,滤去丙酮溶液,烘干,恒重,计算凝胶含量(G):

$$\text{凝胶含量}(G) = (\text{丙酮浸泡后重量} / \text{丙酮浸泡前重量}) \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 固化速率的测定 指干法。

1.3.4 PUA 树脂对紫外感光性能的测定 将 PUA 体系涂于聚酯膜上,再盖上聚酯膜,将 21 级灰

梯尺贴在聚酯膜表面,用 1000W (灯距 14cm, 光强为 $0.016\text{W}/\text{cm}^2$) 的紫外灯透过灰梯尺曝光规定时间后,用丁酮浸泡,观测聚酯膜表面涂层留有涂膜的地方对应于灰梯尺的级数。级数越高表明感光性越好。其最低固化光量(E)可通过下式计算:

$$E = I T t \tag{2}$$

式中 I 为 UV 光强度; T 为对应留膜级数的透光度; t 为曝光时间。

2 结果与讨论

表 1 为合成的一些聚酯多元醇的羟值、分子量及其相应 PUA 分子量、氨基酯值、平均官能度等的计算值。由于 PUA 分子中,氨基甲酸酯的含量对其性能影响很大,故以氨基酯值来表示它在 PUA 中的含量;氨基酯值是指每克纯 PUA 树脂中所含的氨基甲酸酯的毫克数,由合成原理知,氨基酯值不仅与 PUA 结构有关,还与 PUA 的合成原料配比有关。

Tab.1 PUAs synthesized herein the paper

PUA No.	Type of polyol	I _{OH} of polyol KOH mg/g	Polyol's MW (VPO)	PUA's MW	PUA's V _{NHCOO} /mgg ⁻¹	PUA's Functionality
1	PPO210	95.0	1186	1766	134	2.0
2	Linear polyester	71.8	1429	1959	110	1.8
3	Linear polyester	79.1	1331	1875	118	1.9
4	Branched polyester	106.3	1505	2317	144	2.8
5	Branched polyester	89.4	1603	2357	128	2.6
6	Branched polyester	81.7	1829	2606	121	2.7
7	Branched polyester	63.2	2110	2806	100	2.4
8	BLFG	74.0	1540	2004	112	1.9
9	BLFG	47.1	1877	2341	80	1.6
10	BLFG	61.5	1554	2018	98	1.6
11	BLFG	43.1	2142	2606	74	1.6

未封端的聚酯多元醇分子链支链数可由其总体平均官能度表示,总体平均官能度也就是包含羟基与羧基的平均官能度;在合成 PUA 时与 NCO 基团起反应的是羟基,故聚酯多元醇的羟基平均官能度也是一个重要的参数,它可近似看作 PUA 的平均官能度。对于线型结构聚酯多元醇,根据合成原理其总体平均官能度为 2,故可采用端基分析的方法计算其分子量;对于支链聚酯多元醇,其分子量采用 VPO 法直接测定,并结合端基分析确定其平均官能度;对于封端支链多元醇,根据设计的合成条件,理论上应保持封端前多元醇分子的基本结构,即支链数与封端前的聚酯多元醇相同,故其分子量可在封端前的支链聚酯多元醇分子量基础上结合封端比例计算得到。

由上述 PUA 的合成反应模型可知,所得各种 PUA 与其相应的聚酯多元醇具有相同的支链数,其平均官能度也就是聚酯多元醇的羟基平均官能度,对于这种方法合成的 PUA 的分子量可在多元醇分子量与 PUA 合成的基本原理基础上通过计算得到,计算方法如下:PUA 平均分子量 = 合成 PUA 所采用的聚酯多元醇平均分子量+PUA 分子链端的 TDI 与 EHA 所形成的链端结构式量(分子量)。

2.1 PUA 的基本物性与力学性能

图 1 是不同结构 PUA 的粘度与温度关系曲线。由图 1 可见,聚醚型 PUA 的粘度最小,支链聚酯 PUA 的粘度最大;而分子量相近的封端支链聚酯型 PUA 与线型聚酯 PUA,其粘度亦相近。所

有 PUA 的粘度均随着温度的升高而降低。PUA 力学性能的测定结果表明, 支链聚酯 PUA 具有较大的拉伸强度, 达 11MPa 以上, 这是由于其分子的平均官能度较大, 则交联密度大, 可形成较为紧密的固化膜; 同时其分子量大, 氨酯值较大, 形成氢键的密度较大, 分子之间作用力增大, 使得强度增大。封端支链型 PUA 则相反, 强度小于 5MPa; 对于线型结构 PUA, 如 PUA1 为 9MPa, PUA2 为 8MPa, 可以说两者平均官能度、氨酯值相近, 但聚酯型 PUA 的强度比聚醚型 PUA 大, 这是由于聚醚型 PUA 主链为较柔韧的聚醚结构, 一般聚醚的 PUA 强度小于聚酯型 PUA。

表 2 为一些不同结构的聚酯 PUA 与环氧树脂玻璃化温度(T_g)的比较。

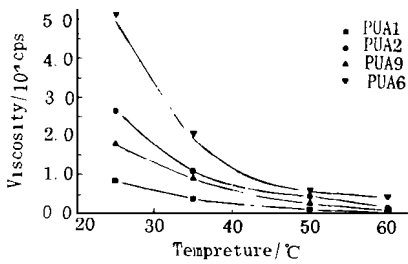


Fig. 1 Relation of PUA's viscosity with tempreture

由上表可知, PUA 5 具有较高的玻璃化温度, 这与其平均官能度较大有关; 另外, 从 T_g 上看, 所有 PUA 的 T_g 均比环氧丙烯酸酯的小得多, 可见, 聚酯型 PUA 柔性比环氧丙烯酸树脂要好。

2.2 PUA 的感光性能

图 2 是不同结构的 PUA 固化过程中凝胶含量与曝光时间关系曲线。采用 4.5% 的 D-1173 为引发剂测定的紫外感光性能如图 3 所示, 按公式(2)计算的 PUA 最低固化光量列于表 3 中。

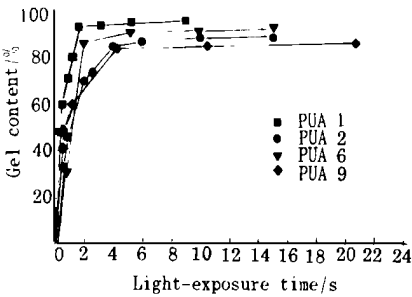


Fig. 2 Relation of typical PUA's gel content with light-exposure time

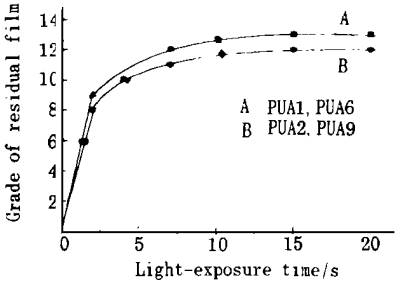


Fig. 3 Relation of typical PUA's grade of residual film with light-exposure time

由图 2 知聚醚型 PUA 与支链聚酯型 PUA 固化速度快, 凝胶含量在曝光 3s 后可达 95% 左右, 而封端支链聚酯型 PUA 的固化速度较慢, 曝光 4s 后凝胶含量仅 85% 左右。支链聚酯型 PUA 与聚醚 PUA 具有较快的固化速度、较高的凝胶含量, 前者是因为其分子平均官能度数较大, 后者是因为聚醚 PUA 中的聚醚分子链上的活性氢发生上述二级交联反应, 使得固化速度与固化程度提高。由图 3, 表 3 可见, 聚醚型 PUA 与聚酯型 PUA 的最大留膜级数比线型聚酯 PUA 及封端支链

Tab.3 Minimum light energy(E) of typical PUA's curing

PUA No.	PUA's structure	Function-ality	MW	E/10 ⁻³ Jcm ⁻²
1	Linear	2	1766	3.4
3	Linear	1.9	1875	4.8
6	Branched	2.7	2606	3.4
10	BLFG	1.6	2341	4.8

聚酯型 PUA 的稍大,最小曝光量前者较小。这是由于聚醚型 PUA 分子中含有较多的活性氢,支链聚酯型 PUA 的平均官能度数较大的缘故。

参 考 文 献

1 Shama Sami, Anthony J Tortorello. J Appl polm Sci, 1991, 43(4):699
2 Hodakowski *et al*. Novel Urethane-Acrylate and Radiation Curable Compositions. U.S.Patent, 4 260 703,1981
3 Timothy E, Cauffman. Modern Paint and Coatings, June 1995:32
4 黄景琴,田 禾等. 应用化学,1996,13(2):98

STUDY OF PROPERTIES OF POLYESTER PUA

Chen Xuming Jin Yangzhi

(Beijing University of Chemical Technology Beijing 100029)

He Mingxia

(Beijing Dongfang Chemical Factory, Beijing 100149)

ABSTRACT In this paper, the linear, branched and BLFG (Branch which coses part of its end Func-tional Group) PUA (linear PUA includes polyether PUA) were synthesized and their main properties were studied in details. It's shown that the branched PUA has the best mechanical and photosensitive properties , but it's viscosity is very high, while BLFG PUA's viscosity is very low , but its mechanical and photosensitive properties are much worse than the other two's.

KEYWORDS Polyester polyurethane acrylate, Photopolymerization, UV curing