

聚氨酯丙烯酸酯的电子束固化及其性能研究

贾晓斌^{1,2} 彭佳¹ 杜纪富¹ 赵龙³

¹ (湖北科技学院核技术与化学生物学院 咸宁 437100)

² (上海大学环境与化学工程学院 上海 200444)

³ (上海交通大学核科学与工程学院 上海 200240)

摘要 以2,4-甲苯二异氰酸酯、聚乙二醇和丙烯酸羟乙酯为原料合成了聚氨酯丙烯酸酯(PUA)预聚体,然后采用电子束辐射固化技术对PUA预聚体涂层进行固化研究,通过傅里叶红外光谱(FT-IR)和热重分析(TGA)等方法表征固化后PUA固化膜的结构和性质,并讨论了电子束吸收剂量与PUA固化膜性能之间的规律。结果表明,不同吸收剂量的PUA固化膜固化性能表现出明显的差异,在60–80 kGy范围内,PUA固化膜具有较好的力学性能、高的凝胶率和热稳定性。

关键词 电子束, 辐射固化, 聚氨酯丙烯酸酯

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010303

电子束固化技术具有固化速度快、涂膜性能优良和操作方便等优点,在涂料、胶黏剂及油墨等领域有着广泛的应用前景^[1-2]。目前,国外电子束固化涂料在塑料、木材和纸张等基材上已取代部分热固化型涂料,得到越来越广泛的应用。

聚氨酯丙烯酸酯(PUA)一般采用二异氰酸酯与聚醚二元醇、羟基丙烯酸酯反应得到,是一种综合性能优良的电子束固化预聚物,具有良好的耐磨性、耐老化性和耐化学药品性,被广泛用于木材、金属、纸张、塑料和油墨等领域。

本研究以2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚乙二醇(PEG)和丙烯酸羟乙酯(HEA)为原料制备了PUA,然后采用低能电子束辐照PUA涂层,研究了电子束辐照对PUA涂层性能的影响,并对电子束固化条件进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

2,4-甲苯二异氰酸酯,分析纯,国药集团,减压蒸馏;聚乙二醇,分析纯,国药集团,真空干燥;2,2-双(羟甲基)丙酸(DMPA)、1-甲基-2-吡咯烷酮,分析纯,国药集团,直接使用;2-羟乙基丙烯酸酯,

分析纯,萨恩化学;三乙胺,分析纯,上海凌风化学。

1.2 PUA的合成

将一定量的PEG分别加入不同的四口烧瓶中,随后在烧瓶的恒压滴定漏斗中缓慢加入18 g的TDI,加装回流冷凝装置,并利用恒温水浴锅进行加热,控制起始温度在40℃,边加热边搅拌,并逐步升温至70–80℃。继续反应,直至通过二正丁胺滴定法检测不出反应体系中含有NCO基团的TDI。

把12 g的DMPA加入到一定量的1-甲基-2-吡咯烷酮中,缓慢加热,控制温度,使之不发生黄变,待其完全溶解后自然冷却。将溶解在一定量的吡咯烷酮中的DMPA装入分液漏斗中,缓慢滴入维持恒定温度70–80℃不变,反应1 h。之后每个烧瓶中加入7 g的HEA,继续维持原温度反应1 h。期间若因为粘度有增大,则需要加入少量的丙酮加以稀释。然后降低温度至25–30℃,分别加入4 g三乙胺进行中和,用pH试纸检测,使之成为中性。约0.5 h后,各加入25 g的蒸馏水乳化,并采用大转速进行搅拌,使之完全生成水性PUA预聚体(图1)。

基金资助: 大学生科研创新项目(201310927005, 12010508102)和湖北省教育厅科技项目(Q20122808)资助

第一作者: 贾晓斌, 男, 1992年4月出生, 2014年毕业于湖北科技学院, 现为该校在读研究生, 核工程与核技术专业

通讯作者: 杜纪富, 博士, dujifu@mail.hbust.com.cn; 赵龙, 研究员, ryuuchou@sjtu.edu.cn

收稿日期: 收稿 2014-09-05; 修回 2014-11-24

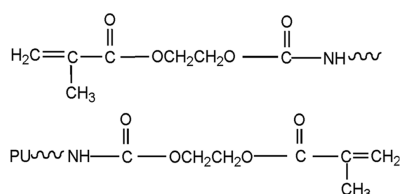


图1 聚氨酯丙烯酸酯分子结构
Fig.1 The molecular structure of Polyurethane acrylates

1.3 PUA 固化膜的辐射制备

把合成好的 PUA 预聚体等量的装入自封袋中,多次通氮气排除空气,压实。使用美国 Wasik 公司 1 MeV 电子加速器进行辐照,吸收剂量为 40、60、80、100 和 120 kGy,得到 PUA 固化膜。

1.4 表征方法^[3]

1.4.1 PUA 固化膜红外分析测定

采用高纯度 KBr 压片法,测定 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的波长范围,扫描次数 32 次,测试仪器为 Bruker VECTOR22 傅里叶红外光谱仪。

1.4.2 PUA 固化膜硬度测试

根据《GB/T6 739-1996 涂膜铅笔硬度测定法》,用一组 9H-6B 硬度标号的中华牌高级绘图铅笔,以手动法测定涂膜的铅笔硬度。先将涂膜试样放置在水平的台面上,涂膜向上固定。手持铅笔约成 45° 角,以约 1 cm/s 的速度匀速用力在涂膜面上推压约 1 cm ,并在涂膜上刮划。用同一硬度标号的铅笔重复刮划 5 道,如有 2 道或以上未刮划到样板的底板,则换用硬度大一标号的铅笔,直至找到涂膜被擦伤 2 道或以上的铅笔,比该铅笔硬度小一标号即为涂膜的铅笔硬度。

1.4.3 凝胶率的测定

将 PUA 固化膜剪成小块,称重(m_1),放于二甲

苯中抽提 12 h,过滤、烘干至恒重,称量(m_2)。凝胶率(r_{gel} ,%)按照公式(1)进行计算。

$$r_{\text{gel}} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中, m_1 和 m_2 分别为 PUA 抽提前后涂膜的质量(g)。

1.4.4 吸水率的测定

将干燥的固化膜称重,放于 25°C 的去离子水中浸泡 24 h,取出后擦干表面的水分,称重。吸水率(r_{water} ,%)按照公式(2)计算。

$$r_{\text{water}} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_1 为浸泡后的样品质量(g); W_0 为浸泡前的样品质量(g)。

1.4.5 固化膜热性能测试

采用 TG209 F3 型测试仪在氮气氛的条件下测定固化膜的热性能,温度范围 $25\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率 10 K/min 。

2 结果与讨论

2.1 PUA 固化前后的红外分析

图 2 为 PUA 预聚体的红外光谱分析图。由图 2 可知,在 $2275\sim 2243\text{ cm}^{-1}$ 处没有发现 —NCO 基团的特征峰,位于 $1680\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为丙烯酸 —C=C— 伸缩振动吸收峰, 1407 cm^{-1} 处为 =C—H 的弯曲振动吸收峰, 1724 cm^{-1} 的峰为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1538 cm^{-1} 出现 N—H 的弯曲振动吸收峰,说明 N=C=O 基团已经与羟乙基丙烯酸酯反应,生成了 NH—C=O (氨酯键)。

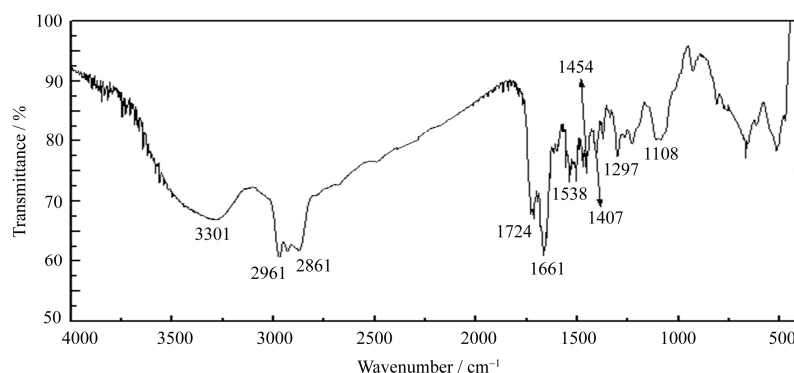


图2 辐照前 PUA 红外光谱
Fig.2 IR spectrum of PUA before irradiation

在 3310 cm^{-1} 处出现 N—H 伸缩振动峰,而在 3460 cm^{-1} 处几乎看不到吸收峰,说明硬段脲基或氨基酯基上的—N—H—几乎完全氢键化; 1102 cm^{-1} 处为 C—O 的特征吸收峰; 2961 cm^{-1} 处的吸收峰对应—CH₂ 基团的对称吸收振动吸收峰^[1,4-6]。上述分析表明,PUA 预聚体的合成基本完成,产物中不含—NCO 基团,而且使得聚氨酯与丙烯酸酯相互反应,

在分子链上引入双键,为后续的电子束固化的可能性创造反应条件基础。由辐照后 PUA 的红外光谱(图 3)看出,聚氨酯的主体部分—C=O—的吸收峰 1730 cm^{-1} 与—N—H—的吸收峰 $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 仍然存在,但是位于 $1680\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ 处的一 C=C—特征峰消失^[7],表明在电子束辐照下发生了交联反应,完成了电子束固化。

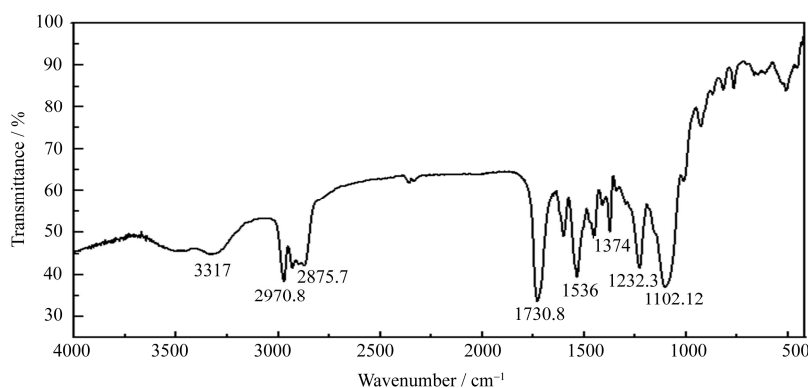


图 3 固化后 PUA 红外光谱
Fig.3 IR spectrum of PUA after irradiation-cure

2.2 PUA 固化膜的力学性能

电子束辐照固化后的聚氨酯样品色泽为黄色透亮,表面光滑平整,透光度较好。样品整体保持了较好柔韧性与较高硬度,在实验过程中即使将样品进行多次的 180° 弯曲试验仍然不会发生断裂。经过 40、60、80、100、和 120 kGy 吸收剂量固化后 PUA 固化膜的硬度分别为 HB、3H、3H、2H 和 H。可知,在 60–80 kGy 条件下,PUA 固化膜的硬度比较高,达到了 3H 的硬度。相较于热固化体系和紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯,电子束固化体系保持了较好柔韧性与较高硬度。这主要是因为样品主链结构上存在大量的聚醚多元醇和不饱和双键。前者使得 PUA 发生交联后,交联点之间的分子链的相对分子质量 M_c 增加,空间网络结构变得疏松,交联密度下降,固化膜柔韧性提高;同时,聚醚多元醇中含有大量的—C—O—C—,位垒低,易单键内旋转,使得 PUA 分子动态柔韧性变好。后者使得 PUA 分子链形成空间网状结构,整体结构更加密实牢固,提高了固化膜的硬度与强度^[8]。而在吸收剂量低于 60 kGy 和高于 80 kGy 条件下,硬度均有所下降。这可能是由于剂量低时交联度不够大,剂量高时样品反而发生降解反应所致。

2.3 固化膜的凝胶率与吸水率测定

PUA 预聚体中含有大量的不饱和双键,这些来自所使用的活性稀释剂,而他们在固化时可以发生交联反应以一系列的相关反应,而判断交联的方法是使用凝胶率的测定。固化膜的凝胶率和吸水率测试结果如表 1 所示。固化体系在电子束辐照下引发双键的自由基聚合,在 60 kGy 凝胶率最高可以达到 91.2%左右,实现了较充分的交联固化,此时的吸水率为 7.74%。在 80 kGy 时凝胶率为 89.2%,吸水率达到最低,为 5.27%左右。固化膜的凝胶率越高,说明固化过程形成的三维网络结构也越致密,外面的水分子渗透入固化膜的空间网络结构内部也变得更加困难,从而使吸水率随着交联密度的增加而降低,耐水性增强。本实验的样品吸水率在 80 kGy 时最小,因为吸水率不仅仅和凝胶率成反比,还与亲水性基团的数目成正比,由于材料本身的疏水性,所以吸水率都很低,实验容易引起误差。另外的可能是,在高剂量辐照条件下,聚合物的活性点增多,使得亲水性基团发生诸多副反应,降低了亲水基团的含量,使吸水率降低。以上结果表明在 60–80 kGy 的范围内,固化膜具有良好的力学性能和较好的耐水性能。

表 1 PUA 凝胶率与吸水率测试结果
Table 1 The gel rate and water absorption rate test of PUA

剂量 Dos e/ kGy	40	60	80	100	120
凝胶率 Gel rate / %	68.6	91.2	89.2	84.2	79.0
吸水率 Absorption rate / %	8.30	7.74	5.27	7.1	9.73

2.4 固化膜的热性能

采用热重分析(TG)考察制得固化膜的热稳定性。图 4 为经过 40、60、80、100 和 120 kGy 辐照后固化膜的热重分析曲线。

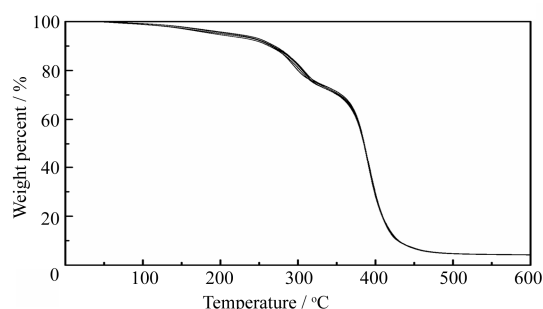


图 4 经过不同剂量辐照固化膜的 TG 曲线

Fig.4 TG Curves of PUA after different doses irradiation

由 4 图可见, 不同吸收剂量固化膜的曲线几乎无法分开, 说明电子束固化得到的 PUA 固化膜均具有很好的稳定性, 且随着吸收剂量的增加, 几乎无变化。固化膜存在 3 个失重阶段, 第一个失重阶段区间为 70–200 °C, 第二个失重区间为 200–430 °C, 第三个失重温度区间为 430 °C 以上。在相关文献分析中, 异氰酸酯与水反应的聚氨酯脲因仅分解—N—H—键, 通过考察键能与热力学方程, 分析其在 200 °C 以内分解。故在第一阶段, PUA 的分解主要以初期二异氰酸酯与水反应的产物以及水为主。在第二个失重阶段, 聚氨酯丙烯酸酯出现了整个热分解过程中较大的非对称热分解峰。江怡^[9]认为, 聚酯型聚氨酯在此温度范围内发生了 PUA 的全面热分解, 即 PUA 软段与硬段同时分解。但是, 对于 PUA 来说, 其热分解机理受到多方面的影响: 一方面, 软段与硬段的结构可能会使得其分解温度不同; 另一方面, 因为是交联高聚物, 所以软硬段的温度也可能受到分子内缠绕与分子间交联的影响。本文中采用辐射固化制备样品, 其交联键的存在也会一定程度上产生软段与硬段不同时分解, 硬段在较低的温度范围即开始降解, 在温度达到 330 °C 时, 软段开始分解。故第二部分的分解主要是硬段基团—N—H—、—C=O—以及软段的—C—O—的分解过

程^[6,10]。第三部分基本是基团的碳化过程。该部分的热分解主要是以脱去 C=O, 以及氢, 氧脱去形成水的方式进行热分解。当样品达到 430 °C 时, 固化膜的残炭率为 8%, 该成分是由于在氮气氛围下 PUA 有少量碳化引起的。

3 结论

使用二异氰酸酯、聚酯多元醇和羟乙基丙烯酸酯等合成聚氨酯丙烯酸酯预聚体, 通过电子束辐射固化的方法合成了聚氨酯丙烯酸酯固化膜。电子束固化后的 PUA 在保持了高硬度与柔韧性时, 提高了效率, 可以方便的通过控制吸收剂量来调节固化膜的性能。随着吸收剂量的增加, 固化膜硬度和凝胶率先上升后下降, 在 60–80 kGy 时达到最佳, 聚氨酯的硬度最好, 凝胶率最高, 而吸水溶胀率最小, 热稳定性也较好。该固化产品在一些要求兼顾良好硬度和较好柔韧性的涂料中有一定的市场应用前景。

参考文献

- 徐海涛, 李京, 梁红波, 等. 电子束固化含氟聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能 [J]. 高等学校化学学报, 2012, 21(4): 823-827.
XU Haitao, LI Jing, LIANG Hongbo, *et al.* Synthesis and properties of fluorine-containing electron beam curing polyurethane acrylate [J]. Chemical Journal of Chinese University, 2012, 21(4): 823-827.
- 居学成, 翟茂林, 伊敏, 等. 亚麻油酸改性丙烯酸聚氨酯的合成及其电子束固化涂料 [J]. 涂料工业, 2000, 1: 8-13.
JU Xuecheng, ZHAI Maolin, YI Min, *et al.* Synthesis of polyurethaneacrylates modified by linseed oil and its electron beam curing coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2000, 1: 8-13.
- 孙芳, 李国鼎, 刘晓康, 等. 水溶性超支化光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯光固化膜的性能研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2013, 31(2): 1-7.
SUN Fang, LI Guonai, LIU Xiaokang, *et al.* Study on properties of UV-curable films based on water-soluble

- hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate oligomer [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2013, **31**(2): 1-7
- 4 费桂强, 朱科, 毕卫宇, 等. 环氧树脂改性无溶剂聚氨酯—丙烯酸树脂复合乳液及性能研究 [J]. *功能材料*, 2014, **45**(2): 02073-02076.
FEI Guiqiang, ZHU Ke, BI Weiyu, *et al.* Synthesis and properties of epoxy resin modified solvent-free anionic polyurethane/polyacrylate composite emulsion [J]. *Journal of Functional Materials*. 2014, **45**(2): 02073-02076.
 - 5 路剑威. 丙烯酸改性水性聚氨酯的改性结构与表征 [D]. 郑州: 郑州大学. 2004.
LU Jianwei. Modification and Characterization of Acrylate modified Polyurethane [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University. 2004.
 - 6 徐朝华, 尹顺, 孙宁, 等. 可 UV 固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的制备及性能研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2014, **28**(1): 156-163.
XU Zhaohua, YIN Shun, SUN Ning, *et al.* Synthesis and properties research of uv-curable hyperbranched polyurethane acrylate [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2014, **28**(1): 156-163.
 - 7 林旭峰, 张守一, 钱军. UV 固化水性超支化聚氨酯的合成及性能研究 [J]. *涂料工业*, 2013, **43**(4): 37-43.
LIN Xufeng, ZHANG Shouyi, QIAN Jun. Synthesis and properties of UV-curing waterborne hyperbranched polyurethane [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2013, **43**(4): 37-43.
 - 8 吕亚男. UV 固化硬质聚氨酯丙烯酸树脂的制备及力学性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
LYU Yanan. Preparation and mechanical properties of UV-curing rigid urethane acrylate resin [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.
 - 9 江治, 袁开军, 李疏芬, 等. 聚氨酯的 FTIR 光谱与热分析研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(4): 624-628.
JIANG Zhi, YUAN Kaijun, LI Shufen, *et al.* Study of FTIR spectra and thermal analysis of polyurethane [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(4): 624-628.
 - 10 李韶茂, 瞿金清, 陈焕钦. 高固体含量水性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液的合成与性能, *中南大学学报(自然科学版)*, 2010, **41**(1): 91-96.
LI Shaomao, QU Jinqing, CHEN Huanqin. Synthesis and properties of high solid contents polyurethane-acrylate hybrid emulsions [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2010, **41**(1): 91-96.

Study on electronic-beam-cured aqueous polyurethane acrylates system and its properties

JIA Xiaobin^{1,2} PENG Jia¹ DU Jifu¹ ZHAO Long³

¹(School of Nuclear technology and Chemistry & Biology, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

²(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

³(School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The PUA was prepared with 2,4-tolylene diisocyanate, polyethylene glycol, and hydroxyethyl acrylate. The electron beam was used to cure the coatings. The samples were characterized by FTIR and TGA to investigate the law of the absorbed dose and the properties of the products after electron beam curing. The results showed that the absorbed dose had great effects on the characterization of the cured PUA coatings, and the samples irradiated with dose of 60–80 kGy had good mechanical properties, high gel fraction and thermal stability.

KEYWORDS Electron beam, Radiation curing, Polyurethane acrylate

CLC TL13