

软链段的分子量对紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯膜性能的影响

覃析月 吴 敏*

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122)

摘 要 为了扩大聚氨酯丙烯酸酯(PUA)的应用领域,在赋予其功能性的同时改善其柔软性,以异氰酸酯二异氰酸酯(IPDI)、3 种分子量的聚四氢呋喃二醇(PTMG650、PTMG1000 和 PTMG2000)以及丙烯酸羟乙酯(HEA)为原料合成了 3 种聚氨酯丙烯酸酯(PUA)。采用红外光谱及差示扫描量热法对这 3 种 PUA 及其膜的微观结构进行研究,并对 PUA 膜进行了柔软性、力学性能及疏水性能测试。结果发现:随着 PTMG 分子量的增加,PUA 膜的玻璃化转变温度逐渐降低,PUA 膜的柔软性变好,断裂伸长率增加,但他们的疏水性能并没有差异,均能达到疏水的效果。

关键词 聚氨酯丙烯酸酯,UV 固化,柔软性,疏水性能

Influence of soft segment on performance of UV curable PUA film

Qin Xiyue Wu Min

(Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract In order to improve the softness of PUA film, three different polyether polyurethane acrylate were prepared by using isophorone diisocyanate(IPDI), three kinds of polytetramethylene glycol (PTMG650, PTMG1000, PTMG2000) and hydroxyethyl acrylate. The microstructure of PUA and PUA films were characterized by using FT-IR and DSC. The properties of PUA films were analyzed, including soft performance, hydrophobic property and mechanical property. The results indicated that the glass transition temperature shifted to a lower temperature and the flexibility became better as the molecular weight of PTMG increased. The elongation at break increased with increasing the molecular weight of PTMG from 650 to 2000. There were no difference between three films about the hydrophobic property.

Key words polyurethane acrylate, ultraviolet-curing, softness, hydrophobic property

紫外光(UV)固化涂料即采用辐射固化技术使涂料交联固化成膜,该技术具有“5E”(高效、节能、适应性广、经济、环境友好)的特点^[1]。聚氨酯丙烯酸酯(PUA)体系综合了聚氨酯树脂和丙烯酸酯树脂各自的优点,使得该体系具有耐溶剂性、耐低温性、耐磨性、耐热冲击性及良好的粘结性,成为目前研究比较活跃的体系^[2-3]。已在涂料、油墨或胶粘剂中得到商业化应用(例如竹木地板、制版印刷、汽车配件、电子产品等)^[4]。然而由于固化膜硬度大,UV 固化 PUA 技术在织物涂层上的应用较少,用于织物涂层处理后具有柔软性差、表干不好等缺陷^[5-6],限制了其应用范围。

虽然现有很多新型的 PUA,如水性、超支化 PUA 及有机硅改性 PUA,但其发展还不成熟,而且成本高,还没有形成工业化生产^[7]。本研究采用现已成熟的工业技术精选合成原料,合成了 3 种 PUA,以改善其柔软性,便于其在织物上的应用,并对他们的性能进行比较,以便于进一步的研究。

PUA 合成是利用异氰酸酯中—NCO 与长链二醇和丙烯酸羟乙酯中—OH 反应,形成—NHCOO—(氨基甲酸酯)而制得。合成的 PUA 分子中的长链二醇能提供柔软性,形成软段微相分离,而氨基键形成硬段微相区,从而使固化膜具有优异的柔韧性、高拉伸剪切强度、良好的耐磨性、断裂伸长率高^[8]。

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51723B);江苏省政策引导类计划(产学研合作)(BY2015019-12)

作者简介:覃析月(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为紫外光固化涂层。

联系人:吴敏,教授,硕士研究生导师。

用于 PUA 合成的多异氰酸酯有芳香族二异氰酸酯和脂肪族二异氰酸酯两大类。芳香族二异氰酸酯由于带有刚性苯环结构,且苯环容易产生诱导偶极矩,使分子链间的作用力增强,从而强度较大、柔韧性较低,脂肪族由于没有苯环结构,所制膜的柔韧性好,综合性能好^[9]。脂肪族中的异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)应用得比较多,其异氰酸酯一个连在亚甲基上,一个连在脂肪环上,具有不同的反应活性,反应过程中副产物比较容易控制,分子的运动能力更强,柔韧性更好,黏度也较低^[10],也恰好能满足本实验的要求。

同样的,用于合成 PUA 的长链二醇,主要有聚醚二醇和聚酯二醇两大类。聚醚型多元醇中由于醚键较易旋转,因而具有较好的柔顺性,而聚酯型多元醇中含有酯键,酯键的极性较大,使得软段之间的分子间作用力较大,内聚能较大,因而制得的膜强度高,硬度大,柔韧性不好^[11]。为了得到好的柔韧性,选用聚四氢呋喃二醇(PTMG),但是其分子量不同,固化膜的性能也不同,本实验选用分子量分别为 650、1000、2000 的 PTMG 来合成 3 种不同的 PUA,最后根据其性能,选出最优的一种。第三种原料丙烯酸羟丙酯有丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸羟丙酯等,考虑到光固化速率及反应活性,一般选用丙烯酸羟乙酯。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃二醇(PTMG650、PTMG1000 和 PTMG2000)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、催化剂二月桂酸二丁基锡、阻聚剂对羟基甲苯醚、光引发剂 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦,广州五行材料科技有限公司;活性稀释剂三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)。

数显电动搅拌器(JJ-1A 型),常州普天仪器制造有限公司;电子万用电炉,天津市泰斯特仪器有限公司;加装 UV 光固化设备(ZX-250 型),无锡如潮特种光源设备厂;湿膜制备器,广州标格达实验室仪器用品有限公司;表面张力仪(DCAT-21 型),德国 Dataphysics 公司;织物硬挺度试验仪(YG207 型),宁波纺织仪器厂公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 型),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;差示扫描量热仪(DSC, TA-Q200 型),美国 TA 公司;电子

拉力机(EZ-LX 型),日本津岛公司。

1.2 PUA 的合成

向恒温电热套上的四口瓶中依次加入计量的 IPDI、二月桂酸二丁基锡和对羟基甲苯醚,开动搅拌升温至 30℃后,用滴液漏斗滴加 HEA,调节滴加速度使其在 1.5~2h 内滴完,反应温度维持在 60±2℃,滴完后使反应液继续反应 1h,取样检测体系中—NCO 的含量。达到理论值后加入多元醇 PTMG2000,使反应温度控制在 80±2℃。反应 3h 后,通过红外光谱测定—NCO 含量,当—NCO 反应完全后停止反应,出料。

1.3 UV 固化 PUA 膜的制备

按比例称取聚氨酯丙烯酸酯(PTMG650、PTMG1000 和 PTMG2000)、TPGDA、光引发剂和乙酸乙酯(45%:30%:3%:22%, wt, 质量分数,下同)。通过超声震荡和磁力搅拌使混合液充分混合,之后用湿膜制备器将混合液涂覆在聚四氟乙烯板上,涂层厚度为 100μm,使其在 UV 光固化机上固化成膜,固化时间为 30s。所得聚氨酯丙烯酸酯低聚物分别记做 PUA650、PUA1000 和 PUA2000,所得紫外光固化膜分别记做 650 膜、1000 膜和 2000 膜。

1.4 表征

将合成的 PUA 及光固化 PUA 膜通过 FT-IR 进行结构分析;将自制的聚氨酯丙烯酸酯低聚物固化成膜,采用 DSC 测定聚合物的玻璃化转变温度(T_g),测试温度范围为 -90~150℃,升温速率为 10℃/min,氮气气氛。

1.5 性能测试

将固化膜剪裁成受力部分长 5cm,宽 1cm 的样条,以 1mm/min 的速度在电子拉力机上进行力学性能的测试;为了比较合成的 3 种 PUA 膜的硬度,采用国家标准 ZB W04003《织物硬挺度试验方法 斜面悬臂法》对其进行刚性测试,实验前将 PUA 膜制备成 20cm×2.5cm 的长条。仪器的测量角度设为 43°,每 1 个试样两端的正反面均要测量,即每个样测量 4 次;采用表面张力仪对 3 种 PUA 膜进行接触角测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PUA 低聚物及紫外光固化膜的 FT-IR 谱图见图 1。

由图 1(a)可知,2275~2250 cm^{-1} 范围的吸收峰已经消失,说明该处的异氰酸酯基团 $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$ 已经反应完全,1720 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,由此表明 IPDI 中的 —NCO 与二元醇和丙烯酸羟乙酯中的羟基发生反应生成氨酯键。 NH 出现在 3330 cm^{-1} 处,该处为其与 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键的振动吸收^[12],由此表明 PUA 低聚物中的 NH 大部分形成了氢键。1640 cm^{-1} 处为丙烯酸羟乙酯中 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动吸收峰,809 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 双键上 C—H 键的面外弯曲振动特征峰,表明丙烯酸羟乙酯的双键已经接枝到聚氨酯链上,由于碳原子的对称,瞬间偶极矩变化较小,所以 1640 cm^{-1} 处的吸收峰较弱。1110 cm^{-1} 处为四氢呋喃醚中醚键的特征吸收峰,所有这些特征峰的出现表明 PUA 的合成是按照实验设计的方向进行的。还可以看到 1530 cm^{-1} 处出现了 N—H 的弯曲振动吸收峰和 C—N 的伸缩振动吸收峰的合频,1470 cm^{-1} 处为 CH_2 的变形振动吸收峰。

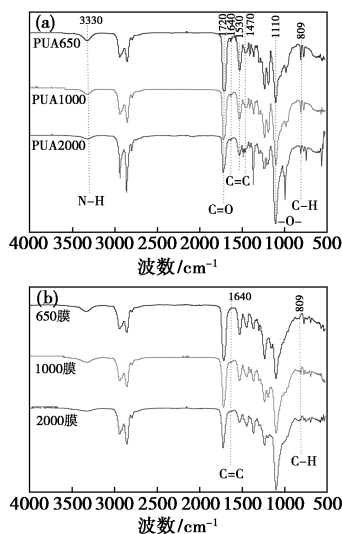


图 1 PUA 低聚物(a)及紫外光固化膜(b)的 FT-IR 谱图

由图 1(b)可知,通过接枝到聚氨酯链上的丙烯酸羟乙酯而引入的 $\text{C}=\text{C}$ 双键,其在 1640 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰和 809 cm^{-1} 处双键上的 C—H 键面外弯曲振动特征峰消失了,表明所合成的 PUA 低聚物在光引发剂的作用下发生了光交联性反应。

2.2 DSC 分析

紫外光固化膜的 DSC 曲线见图 2。

由图可知,在多异氰酸酯、丙烯酸羟基酯及反应条件均相同的情况下,不同分子量 PTMG 所制 PUA 膜的 T_g 不同,650 膜、1000 膜和 2000 膜的 T_g

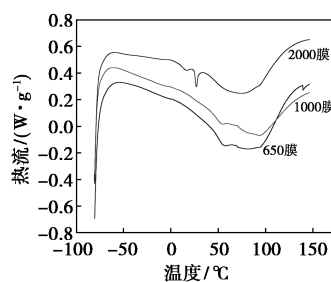


图 2 紫外光固化膜的 DSC 曲线图

分别 50.43、44.37 和 12.80 $^{\circ}\text{C}$ 。说明软链段越长, T_g 越低。该特性与其内部结构有关,多元醇的分子量越大,分子链段越长,反应交联点之间的平均距离越长,交联密度相对较小,温度升高,链段也就越容易移动。2000 膜在 27.33 $^{\circ}\text{C}$ 还出现了熔点峰,这是由于当分子量超过 2000 后,软链段可能会发生结晶^[13]。

2.3 力学性能分析

紫外光固化膜的应力-应变曲线及紫外光固化膜的力学性能分别见图 3 和表 1。由图表可知,650 膜和 1000 膜的拉伸强度相近,2000 膜的拉伸强度相对来说偏低,而膜的断裂伸长率则随 PTMG 分子量的增加而增加,2000 膜的断裂伸长率达到了 10.7%。这是由于 PTMG 分子量增加,软链段变长,导致膜的刚性减弱,强度降低,柔韧性变好,断裂伸长率增加。

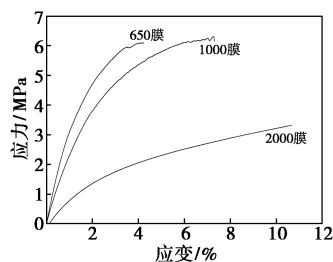


图 3 紫外光固化膜的应力-应变曲线图

表 1 紫外光固化膜的力学性能数据

样品	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
650 膜	4.2	6.099
1000 膜	7.1	6.191
2000 膜	10.7	3.292

2.4 柔软性能分析

采用斜面法测定膜的刚柔性,即将一定尺寸的狭长试样作为悬臂梁,根据其可挠性,测试计算器弯曲时的长度,作为试样刚柔性的指标,弯曲长度数值

越大,表示试样越硬挺而不易弯曲^[14]。测定的紫外光固化膜的弯曲长度见表 2。

表 2 紫外光固化膜的弯曲长度

试样	弯曲长度/cm			
	正左	正右	反左	反右
650 膜	6.90	8.00	7.01	7.89
1000 膜	6.01	7.39	5.99	7.55
2000 膜	5.81	6.22	5.82	6.27

由表可知,在硬挺度测试中,2000 膜的弯曲长度最短(5.81cm),其柔软性最好,相较于其他两种,其内部结构的差异在于 2000 膜的软链段较长,导致其 T_g 低,宏观性能也就表现得越柔软。

2.5 疏水性能分析

通过水的接触角变化情况考察紫外光固化膜的疏水性能,结果见表 3。

表 3 紫外光固化膜对水的接触角

试样	接触角/(°)	
	左	右
650 膜	90.9	92.1
1000 膜	91.3	91.7
2000 膜	91.8	91.9

由表可知,3 种紫外光固化膜的接触角相差不大,说明它们的疏水性能接近,都是通过交联固化形成致密的网状结构,从而达到疏水目的,其软链段长度并不影响紫外光固化膜的疏水性能。

3 结论

为了扩大 PUA 的应用,改善其柔软性,优选合成原料后,合成了 3 种软链段长度不同的 PUA,并利用该 PUA 及紫外光固化技术制备了 3 种紫外光固化膜。通过 DSC、硬挺度、力学性能及疏水性能的测试对三者进行了分析比较。结果表明,软链段越长,PUA 膜的 T_g 越低,宏观表现为紫外光固化膜的柔软性越好,断裂伸长率越高。合成的 3 种紫外光固化膜中的 2000 膜柔软性为最优,其 T_g 为

12.80℃,断裂伸长率为 10.7%,弯曲长度为 5.81cm。而三者的疏水性能并无很大差异,均能达到一定的疏水效果。

参考文献

- [1] 祁元春.紫外光固化脂环族聚氨酯丙烯酸酯涂膜的合成及其改性研究[D].上海:华东理工大学,2014.
- [2] Huang J J,Zhou C,Zhou J,et al.Synthesis of castor oil-based UV-curable PUA and properties of the cured film[J].Polymer Materials Science and Engineering,2016,32(4):23-29.
- [3] Gite V V,Mahulikar P P,Hundiware D G.Preparation and properties of polyurethane coatings based on acrylic polyols and trimer of isophorone diisocyanate[J].Progress in Organic Coatings,2010,68(4):307-312.
- [4] 吕延晓.光固化技术在纺织工业中应用进展[J].精细与专用化学品,2012(8):5-7.
- [5] Seo J C,Jang E S,Song J H,et al.Preparation and properties of poly(urethane acrylate) films for ultraviolet-curable coatings[J].Journal of Applied Polymer Science,2010,118(4):2454-2460.
- [6] 李刘佳.聚氨酯/丙烯酸酯共聚物乳液的合成及其在织物整理上的应用[D].北京:北京化工大学,2013.
- [7] 彭威,姜其斌.紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的研究进展[J].包装学报,2011(2):30-33.
- [8] 刘志娟,孙向民,齐贵亮.聚氨酯丙烯酸酯预聚体的合成及应用[J].化学与粘合,2009(1):62-65.
- [9] 罗珺.紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯弹性涂料的研究[D].湘潭:湖南大学,2011.
- [10] 付锴,周集义.紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2009(2):6-14.
- [11] 王海云.IPDI 型水性聚氨酯的合成及其在织物涂层上的应用[D].南京:东南大学,2015.
- [12] Kojio K,Nakashima S,Furukawa M.Microphase-separated structure and mechanical properties of norbornane diisocyanate-based polyurethanes[J].Polymer,2007,48:997-1004.
- [13] Wang F,Hu J Q,Tu W P.Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films[J].Progress In Organic Coatings,2008,62(3):245-250.
- [14] 刘成霞,罗秋霞,施美琴.织物多方向硬挺度测试方法研究[J].现代纺织技术,2015(2):56-59,64.

收稿日期:2017-04-11