

端丙烯酸酯基超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成

陆 波 邓紫方 姜可健 徐洲彤 胡 军

(沈阳化工大学材料学院, 沈阳 110142)

摘 要 通过异氰酸二异氰酸酯(IPDI)与二乙醇胺(DEOA)反应得到 AB_2 中间体, AB_2 中间体进行自聚反应合成端羟基超支化聚氨酯(HPU)。并通过红外光谱仪(FT-IR)、核磁共振氢谱(1H -NMR)对其结构进行分析表征, 研究了自聚反应温度对合成 HPU 的影响。以 HPU 为核, 将其与半封端 IPDI-PPG-HEMA 反应, 引入端丙烯酸酯基团, 得到最终产物超支化聚氨酯丙烯酸酯(HPUA)。对 HPUA 进行红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(1H -NMR)、热重(TG)等分析表征。结果表明: AB_2 中间体进行自聚合成 HPU 的最佳反应条件为温度 $55^\circ C$ 、反应时间为 20h, 用化学分析法滴定得出 HPU 的 NCO% 含量达到 0.13%, 经计算分子量为 17827, 说明 HPU 是由质量含量较高的 HPU-5 代和含量较低的 HPU-6 代组成。

关键词 超支化, 聚氨酯, 丙烯酸酯, UV 固化, 自聚

Synthesis of terminal acrylate-based HPUA

Lu Bo Deng Zifang Jiang Kejian Xu Zhoutong Hu Jun

(School of Materials Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract The AB_2 intermediate was obtained by reacting isophorone diisocyanate (IPDI) with diethanolamine (DEOA), and the AB_2 intermediate was subjected to self-polymerization to synthesize hydroxyl terminated hyperbranched polyurethane (HPU). The structure was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and 1H -NMR. The effect of self-polymerization temperature on the synthesis of HPU was studied. The HPU was used as a core, which was reacted with a half-capped IPDI-PPG-HEMA to introduce a terminal acrylate group to obtain a final product hyperbranched polyurethane acrylate (HPUA). The HPUA was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H -NMR) and thermogravimetry (TG). The experimental results shown that the optimal reaction conditions for the self-polymerization of AB_2 intermediate into HPU were temperature $55^\circ C$ and reaction time 20h. The NCO% content of HPU was 0.13% by chemical analysis, and the calculated molecular weight was 17827. HPU was consisted of a higher quality HPU-5 generation and a lower content of HPU-6.

Key words hyperbranch, polyurethane, acrylate, UV curing, self-condensation

紫外光固化(UV 固化)技术是紫外光引发有化学活性的分子固化成膜的过程。UV 固化和自然干燥或加热固化相比, 具有能量利用率高、无污染、固化速度快、涂膜性能好和适合大量生产等优点^[1]。预聚物是 UV 油墨中最重要的组分, 对油墨的固化速度、清晰度、附着力、韧性和耐磨擦性等都有很大影响^[2]。制备聚合物是为了得到具有不饱和键的分子, 这种分子处于紫外光照射时能与其他不饱和分子交联成为大分子^[3]。当前在紫外光固化领域, 主要是开发低黏度、高速固化、具有特殊功能性的预聚物。与线性聚合物相比, 超支化预聚物分子结构是高度支化的三维空间树形, 并且含有大量可改性端

基^[4], 可通过改性程度的调节改善其功能性, 引进新特性, 增强不同特性间的协同作用, 进而增强超支化聚氨酯在多领域的应用。超支化聚氨酯类预聚物不仅具有如黏度低、溶解能力强、成膜性好等优点^[5], 还具有优良的力学性能、热稳定性和耐水性, 其在热固性树脂和涂料的应用方面具有非常广阔的前景^[6]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异氰酸二异氰酸酯(IPDI), 市售; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、二乙醇胺(DEOA)、二正丁胺, 国药集团化学试剂有限公司; 半封端聚氨酯丙烯酸酯

(IPDI-PPG-HEMA),自制;溴甲酚绿,天津市大茂化学试剂厂;盐酸(36%~38%),沈阳市经济开发区试剂厂。

核磁共振氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, UNITY300 型),美国 VARIAN 公司;红外光谱仪(FT-IR, NEXOS 470 型),美国热电公司;热重分析仪(TG, TGA-Q50 型),美国 TA 仪器公司。

1.2 实验过程

1.2.1 端羟基超支化聚氨酯(HPU)的合成

在装有搅拌棒、温度计、通干燥氮气的 500mL 四口烧瓶中,加入 IPDI 和等量 DMF 溶液,冰水浴下,缓慢滴加 DEOA 和等量 DMF 溶液,滴加完后反应 2h,后升温至一定温度,每隔一段时间测定其 $-\text{NCO}\%$,当 $-\text{NCO}\%$ 值达到一定程度,停止反应,加入适量二正丁胺封端。

1.2.2 端丙烯酸酯基超支化聚氨酯丙烯酸酯(HPUA)的合成

根据 HPU 合成过程中消耗的 $-\text{NCO}$ 量,计算端羟基值;在装有搅拌棒、温度计、通干燥氮气的 500mL 四口烧瓶中,半封端 IPDI-PPG-HEMA 缓慢滴加 HPU 里,半封端 IPDI-PPG-HEMA 中 $-\text{NCO}$ 与 HPU 中 $-\text{OH}$ 等摩尔量反应,滴加完后温度升至 70°C ,持续反应,每隔一段时间测其 $-\text{NCO}$ 值,至 $-\text{NCO}$ 值达到一定程度,停止反应,得到 HPUA 淡黄色液体。

1.3 测试与表征

通过 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 对 HPU 结构和分子量进行分析表征;对两种 HPUA 进行 FT-IR、TGA 分析表征;采用化学分析法^[7-8]测定 HPU 和 HPUA 合成过程中 $-\text{NCO}$ 的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 HPU 的表征分析

2.1.1 自聚反应温度对合成 HPU 的影响

AB_2 中间体自聚合成 HPU 反应 20h 的过程中,自聚反应温度对合成 HPU 的影响见图 1。

由图可见,随着温度升高, $-\text{NCO}$ 含量下降越快,当温度为 60°C 时,反应进行到中后期,反应体系不稳定,出现凝胶;这是因为随着温度升高, $-\text{NCO}$ 与 $-\text{OH}$ 的反应活性增强;反应温度过低,则反应迟缓,反应时间太长。因此 55°C 为 AB_2 中间体自聚合成 HPU 的最佳温度,在这个温度和时间下 $\text{NCO}\%$ 为 0.13%。

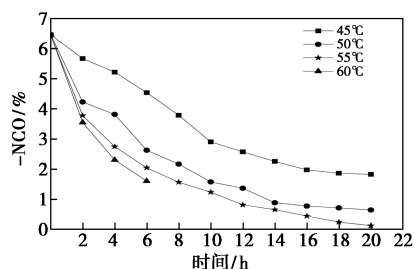


图1 自聚反应温度对合成 HPU 的影响

2.1.2 HPU 的 FT-IR 分析

图 2 为 HPU 的 FT-IR 谱图。

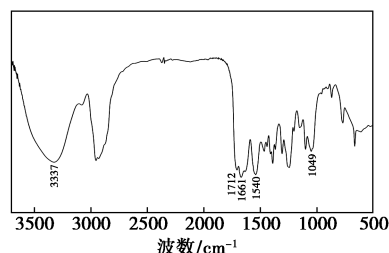


图2 HPU 的 FT-IR 谱图

由图可见, 2260cm^{-1} 处的 $-\text{NCO}$ 特征峰吸收峰接近消失, 3337cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 1049cm^{-1} 处为伯醇 $-\text{OH}$ 的吸收峰, 1540cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 的弯曲振动吸收峰, 1712cm^{-1} 和 1661cm^{-1} 处分别为 $-\text{NHCOO}-$ 和 $-\text{NHCON}-$ 中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰。上述特征吸收峰表明成功制备出了 HPU。

2.1.3 HPU 的分子量表征

HPU 分子各代的理论参数见表 1。

表 1 HPU 分子各代的理论参数

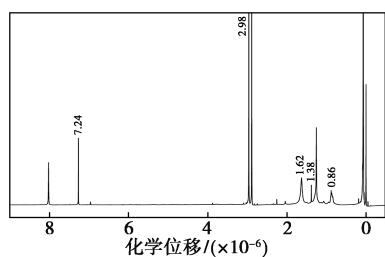
	一代	二代	三代	四代	五代	六代
$-\text{NCO}$ 官能度	1	1	1	1	1	1
$-\text{OH}$ 官能度	2	4	8	16	32	64
分子量	327.43	982.29	2292.01	4911.45	10150.33	20628.09
$-\text{NCO}\%$	12.83	4.28	1.83	0.86	0.41	0.10

AB_2 中间体在 55°C 下自聚 20h 得到的 HPU 的 $-\text{NCO}\%$ 含量为 0.13%,计算得分子量为 17827。对比表 1 得出 AB_2 中间体自聚合成的 HPU 是由质量含量较高的 HPU-5 代和含量较低的 HPU-6 代组成。

2.1.4 HPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 3 为 HPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

由图可见,化学位移 $\delta=0.86\times 10^{-6}$ 处为六元环上 $-\text{CH}_3$ 基团的质子峰, $\delta=1.62\times 10^{-6}$ 和 $\delta=$

图 3 HPU 的 ^1H -NMR 谱图

1.38 $\times 10^{-6}$ 处为 $-\text{CH}_2-$ 基团的质子峰, $\delta=2.98\times 10^{-6}$ 处为 $-\text{CH}_2-\text{N}-$ 基团的质子峰, $\delta=7.24\times 10^{-6}$ 处为 $-\text{NHCOO}-$ 基团的质子峰,说明成功合成了 HPU。

2.2 HPUA 的表征

2.2.1 HPUA 的 FT-IR 分析

图 4 为 HPUA 的 FT-IR 谱图。

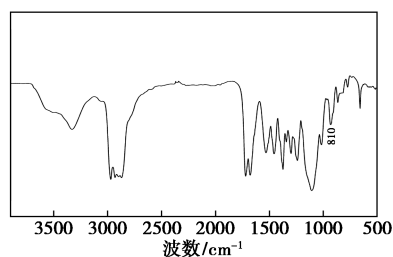
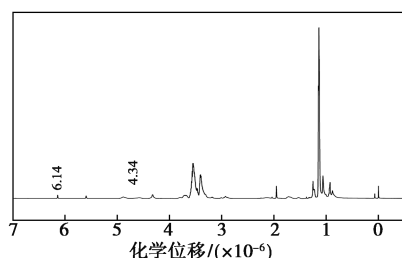


图 4 HPUA 的 FT-IR 谱图

由图可见,HPUA 在 2270cm^{-1} 附近的异氰酸酯基团 $-\text{NCO}$ 吸收峰消失,在 810cm^{-1} 处附近出现丙烯酸酯基团上碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰,证明成功合成了 HPUA。

2.2.2 HPUA 的 ^1H -NMR 分析

图 5 为 HPUA 的 ^1H -NMR 谱图。

图 5 HPUA 的 ^1H -NMR 谱图

由图可见, $\delta=6.14\times 10^{-6}$ 处为丙烯酸酯基团的质子峰, $\delta=4.34\times 10^{-6}$ 处为醚键的质子峰,PPG 是聚醚型二元醇,说明半封端 IPDI-PPG-HEMA 成功与 HPU 的端羟基反应生成了端丙烯酸酯基 HPUA。

2.2.3 HPUA 的 TG 分析

HPUA 的 TG 曲线见图 6。

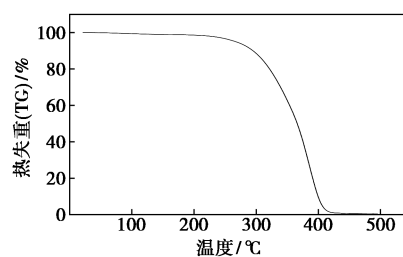


图 6 HPUA 的 TG 曲线图

由图可见,HPUA 的热稳定性很好,在 245°C 左右才开始热分解,并且随着温度升高稳定分解。

3 结论

(1)通过 FT-IR、 ^1H -NMR 对 HPU 结构进行表征,表明已成功合成了 HPU。

(2)AB₂ 中间体进行自聚合成 HPU 的最佳反应条件为 55°C 下反应时间 20h。用化学分析法滴定得出 HPU 的 NCO% 含量达到 0.13%,经计算分子量为 17827,说明 HPU 是由质量含量较高的 HPU-5 代和质量含量较低的 HPU-6 代组成。

(3)用 FT-IR、 ^1H -NMR 对 HPUA 结构进行表征,表明已成功合成了 HPUA。

(4)HPUA 的热分解温度在 245°C 左右。

参考文献

- [1] 刘迎沛.紫外光固化喷墨墨水的配方研究[D].郑州:郑州大学,2013.
- [2] Bao F, Shi W. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(4): 334-339.
- [3] 冯春云, 孙宁, 姜少华, 等. UV 固化超支化聚氨酯丙烯酸树脂的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(5): 1086-1090.
- [4] Tasic S, Bozic B, Dunjic B. Synthesis of new hyperbranched urethane-acrylates and their evaluation in UV-curable coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(4): 320-327.
- [5] Xiang H, Wang X, Xi L, et al. Effect of soft chain length and generation number on properties of flexible hyperbranched polyurethane acrylate and its UV-cured film[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 114: 216-222.
- [6] 包芬芬.超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成、光聚合及对环氧丙烯酸酯增韧研究[D].合肥:中国科学技术大学,2010.
- [7] Dzunuzovic E, Tasic S, Babic D, et al. Dynamical mechanical analysis of photocrosslinked hyperbranched urethane acrylates[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2004, 69(6): 441-453.
- [8] 袁月兰.聚氨酯中游离-NCO 含量的测定[J].化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(4): 16-19.

收稿日期:2018-10-29