

扩链剂对 UV 固化聚氨酯性能的影响*

邓剑如[†], 罗赛, 龙立, 刘苗娥

(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以聚己二酸一缩二乙二醇酯-2000 为软段, 不同二元醇扩链剂和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段, 丙烯酸羟乙酯(HEA)封端, 采用预聚体法合成 UV 固化聚氨酯. 分析了不同二元醇扩链剂的相对动力学活性; 通过红外光谱表征了光固化聚氨酯树脂的结构, 研究了不同的二元醇扩链剂对光固化膜力学性能、耐热性能和使用性能的影响. 结果表明, 反应温度 80 °C, 乙二醇(EG)与苯基异氰酸酯(PI)的反应速率最快, 1,2-丙二醇(1,2-PEG)与 PI 的反应速率最慢; 以 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)为扩链剂的聚氨酯膜力学性能和耐热性最好.

关键词:紫外光固化聚氨酯; 性能; 动力学; 扩链剂

中图分类号:O63

文献标志码:A

Influences of Different Chain-extenders on Performance of UV-curable Polyurethane

DENG Jianru[†], LUO Sai, LONG Li, LIU Miaoe

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A series of UV-curable polyurethanes that were compounded based on polydiethylene glycol-2000 as soft segments, different glycol chain extenders and isophorone diisocyanate (IPDI) as hard segments, and 2-Hydroxyethyl acrylate (HEA) as blocking agent were synthesized by prepolymer method. The relative activities of different glycol chain extenders as chain extenders were analyzed; the structure of UV-curable polyurethane was characterized by infrared spectral, and the influences of different glycol chain extenders on the mechanical performance, heat resistance performance and usability of cured film were studied. The results show that under 80 °C, the reaction speed of ethylene glycol and phenyl isocyanate(PI) is the fastest, the speed of 1,2-propylene diatomic alcohol and PI is the slowest, and 1,4-cyclohexane dimethanol(CHDM) as chain extender of PU has the best mechanical properties and heat resistance.

Key words: UV-curable polyurethane; performance; kinetics; chain-extenders

聚氨酯是由刚性链段和柔性链段组成的嵌段共聚物, 其软段是由大分子多元醇构成, 而硬段是由异氰酸酯和小分子扩链剂组成^[1]. 由于软硬段之间热力学上的不相容性导致了微相分离, 这种结构

赋予了聚氨酯材料优异的性能. 影响聚氨酯微相分离程度的因素有很多, 其中扩链剂的结构就是一个重要因素. 小分子扩链剂是制备聚氨酯材料常用的助剂, 它具有分子质量小、链接短、活性大等特

* 收稿日期: 2016-03-02

作者简介: 邓剑如(1964—), 男, 湖南长沙人, 湖南大学教授

[†] 通讯联系人, E-mail: dengjianru@hnu.cn

点^[2-3],其结构的变化对聚氨酯的力学性能、使用性能等都有很大的影响.目前关于扩链剂对聚氨酯性能影响的研究大都集中在热塑性聚氨酯弹性体上^[4-6],对紫外光固化聚氨酯涂料性能影响的报道比较少.

本文在以 IPDI, 156, EG, HEA 合成出聚氨酯丙烯酸酯(PUA)树脂的基础上,研究系列扩链剂活性以及扩链剂种类对 UV 固化膜性能的影响,为 PUA 的分子设计及合成工艺优化提供依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

异佛而酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,拜耳公司;聚己二酸一缩二乙二醇酯,工业品,宇田化工有限公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(EG),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1,2-丙二醇(1,2-PG),分析纯,上海化学试剂研究所;1,4-环己烷二甲醇(CHDM),分析纯,新戊二醇(NPG),分析纯,丙烯酸羟乙酯(HEA),工业品,宇田化工有限公司;二月桂酸二正丁基锡(DBTDL),分析纯,成都金山化学试剂有限公司;对甲氧基酚(MEHD),分析纯,苯基异氰酸酯(PI),分析纯,Alfa Aesar;36%~38%盐酸,分析纯,国有集团化学试剂有限公司;二正丁胺,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;光引发剂 1173(7473-98-5),化学纯,长兴化学材料有限公司;甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二甲基亚砜,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

1.2 PUA 的合成及红外光谱分析

将聚己二酸一缩二乙二醇酯-2000 加入三口烧瓶中,在 90 °C 下真空脱水 1 h.降温至 70 °C,加入 IPDI,缓慢升温至 80 °C,保温反应,直到-NCO 含量用二正丁胺/甲苯法滴定达到理论值.再加入计量的扩链剂(不同扩链剂加入的物质的量是一样的),反应过程中加入乙酸乙酯调节粘度,保温反应 1 h 后,加入 0.01%(占单体总量,下同)的催化剂,继续反应 1 h 后,加入一定量的 HEA,0.02%的阻聚剂和 0.01%的催化剂,保温反应至终点,得到以 EG, BDO, 1,2-PG, CHDM, NPG 为扩链剂的 5 种 PUA 树脂.采用岛津 IRAffinity-1 傅立叶红外光谱仪,测定分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹,用溴化钾压片涂膜法制备样品,分析了以 CHDM 为扩链剂的 PUA 树脂的红外光谱.

1.3 PUA 固化膜的制备及性能测试

取一定量的 PUA 树脂,加入 3%(占主体树脂总量的百分数)的光引发剂 1173,避光混合均匀后,涂覆在水平放置的玻璃板上.在室温下干燥 1 h 后,放入 40 °C 的烘箱中干燥数小时至溶剂挥发完全,然后放入紫外光固化机中固化成膜.

1.3.1 固化膜力学性能的测试

力学性能的测试参照国标 GB/T528-2009.将固化后的膜剪成条状,用游标卡尺测量试样的尺寸,用 XLD-1B 型电子拉伸试验机进行测试.

1.3.2 固化膜耐热性能的测试

在氮气氛的保护下,采用德国耐驰 STA 409 PC Luxx 同步热分析仪进行热重实验.升温速率 10 °C/min,温度范围 20 °C~600 °C.

1.4 UV 涂层制备及涂层性能的测试

取一定量的 PUA 树脂,加入 3%的光引发剂,避光混合均匀后,涂覆在马口铁上^[7].室温下干燥 1 h 后,放入 40 °C 的烘箱中干燥数小时至溶剂挥发完全,然后放入紫外光固化机中固化成膜.涂膜附着力测定参照 GB/T9286-1998,采用划格子法;涂膜的铅笔硬度参照 GB/T6739-2006 中的铅笔硬度法 B 法(手动法);涂膜的光泽度测定采用 BGD512(90°).

2 实验结果与讨论

2.1 扩链剂活性动力学分析

在紫外光固化聚氨酯树脂合成的过程中,扩链反应是决定反应速率及最终分子量的关键步骤,因此,分析扩链剂的反应活性,能够为聚氨酯扩链阶段反应条件的优化提供理论依据.

将一定量的 EG(BDO, 1,2-PG, CHDM, NPG)加入到装有甲苯/二甲基亚砜(质量比 1:1)的三口烧瓶中,升温至待测温度后,加入定量的苯基异氰酸酯(PI)使-NCO/-OH 的摩尔比为 1:1,以此为反应起点,每隔 60 s 取样,采用二正丁胺/甲苯法滴定剩余异氰酸酯的浓度.当-NCO/-OH 摩尔比为 1:1 时,异氰酸酯与羟基的反应是二级反应^[8].二级反应的微分动力学方程为: $dC/dt = k(C_0 - C)^2$,积分动力学方程为: $C_0/(C_0 - C) = Kc_0t + 1$.其中 C_0 (mmol/g) 为异氰酸酯的起始浓度; C (mmol/g) 为异氰酸酯 t 时刻反应了的浓度; k (g·mmol⁻¹·s⁻¹) 为速率常数; t (s) 为时间.根据结果绘制 $C_0/(C_0 - C)-t$ 图,见图 1~图 5.

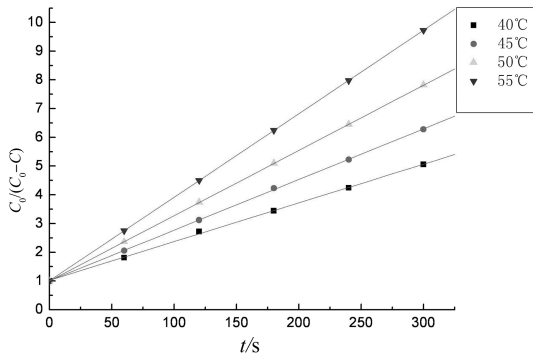


图 1 $C_0/(C_0-C)-t$ EG/PI 体系反应动力学研究
Fig. 1 $C_0/(C_0-C)-t$ in EG/PI system of reaction kinetics

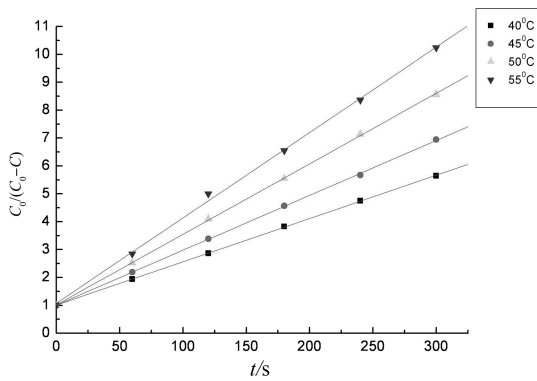


图 2 $C_0/(C_0-C)-t$ BDO/PI 体系反应动力学研究
Fig. 2 $C_0/(C_0-C)-t$ in BDO/PI system of reaction kinetics

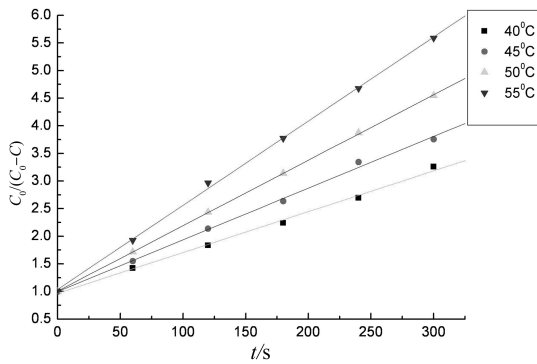


图 3 $C_0/(C_0-C)-t$ 1,2-PG/PI 体系反应动力学研究
Fig. 3 $C_0/(C_0-C)-t$ in 1,2-PG/PI system of reaction kinetics

从图中可看出, EG (BDO, 1, 2-PG, CHDM, NPG)/PI 体系在各个温度下都表现出了良好的线性关系, 所以符合二级反应的规律. 根据直线的斜率可以得出不同温度下的速率常数, 具体结果见表 1~表 5. 再根据 Arrhenius 公式

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

以 $\ln k$ 与 $1/T$ 进行线性拟合, 可以得到活化能 E_a 和指前因子 A , 据此推算出各反应 80°C 时的速率常数, 结果见表 6.

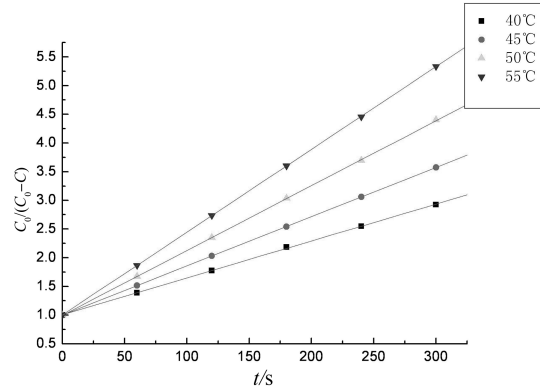


图 4 $C_0/(C_0-C)-t$ CHDM/PI 体系反应动力学研究
Fig. 4 $C_0/(C_0-C)-t$ in CHDM/PI system of reaction kinetics

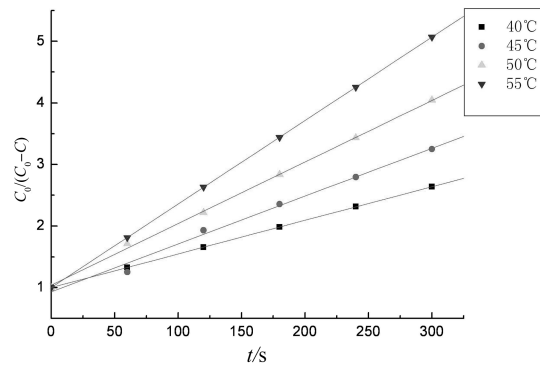


图 5 $C_0/(C_0-C)-t$ NPG/PI 体系反应动力学研究
Fig. 5 $C_0/(C_0-C)-t$ in NPG/PI system of reaction kinetics

表 1 EG/PI 的反应速率常数和反应活化能
Tab.1 reaction rate constants and the activation energy of EG/PI action

$T/^\circ\text{C}$	$k/[\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}]$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
40	0.0676	43.644
45	0.0880	
50	0.116	43.644
55	0.1456	

表2 BDO/PI的反应速率常数和反应活化能

Tab.2 Reaction rate constants and the activation energy of BDO/PI action

$T/^\circ\text{C}$	$k/[\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}]$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
40	0.0782	
45	0.0993	
50	0.1260	38.737
55	0.1540	

表3 1,2-PG/PI的反应速率常数和反应活化能

Tab.3 Reaction rate constants and the activation energy of 1,2-PG/PI action

$T/^\circ\text{C}$	$k/[\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}]$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
40	0.0350	
45	0.0457	
50	0.0594	43.965
55	0.07627	

表4 CHDM/PI的反应速率常数和反应活化能

Tab.4 Reaction rate constants and the activation energy of CHDM/PI action

$T/^\circ\text{C}$	$k/[\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}]$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
40	0.0321	
45	0.0429	
50	0.0561	46.272
55	0.0722	

表5 NPG/PI的反应速率常数和反应活化能

Tab.5 Reaction rate constants and the activation energy of NPG/PI action

$T/^\circ\text{C}$	$k/[\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}]$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
40	0.0273	
45	0.0375	
50	0.0507	51.479
55	0.0678	

表6 不同扩链剂的活化能、指前因子和速率常数(80℃)

Tab.6 The activation energies, pre-exponential factors and rate constants of 80℃ of different chain extenders

扩链剂	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A	$k/[\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}](80^\circ\text{C})$
EG	43.644	1.29×10^6	0.4523
BDO	38.737	2.26×10^5	0.4219
1,2-PG	43.965	7.55×10^5	0.237
CHDM	46.272	1.67×10^6	0.241
NPG	51.479	1.055×10^7	0.240

从表中数据可以看出,在80℃时,EG,BDO与PI的反应速率较快,1,2-PG,CHDM,NPG与PI的反应速率较慢.这是因为EG和BDO是直链分子,都是伯羟基,与-NCO反应时位阻小,活性高;而1,2-PG中带有有一个侧甲基,含一个仲羟基,位阻增加,活性降低;NPG带有两个侧甲基,CHDM中带有有一个六元环,二者的位阻效应都很大,分子运动比较困难,所以反应活性较小.

2.2 红外光谱分析

以CHDM为扩链剂合成的PUA树脂的红外光谱如图6.

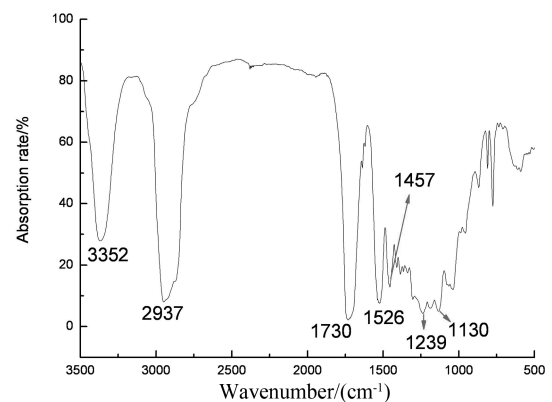


图6 PUA树脂的红外谱图

Fig.6 IR spectrum of polyurethane

由图可知,3352 cm^{-1} 处是氨基甲酸酯中N-H的伸缩振动吸收峰,1730处是氨基甲酸酯中C=O的强伸缩振动吸收峰,由此说明异氰酸酯与羟基发生了反应;1239~1130是C=C伸缩振动区,说明HEA与聚氨酯分子中的-NCO发生反应;1526处的吸收峰是C-N伸缩振动峰和N-H弯曲振动峰;1457处的吸收峰是-CH₂的C-H弯曲振动峰;2937处是不对称C-H的伸缩振动吸收峰;2275~2240处没出现-NCO的特征吸收峰,说明-NCO完全参与反应,从上述吸收峰的位置和强度可以证实样品为目标产物.

2.3 扩链剂种类对固化膜力学性能的影响

拉伸强度和断裂伸长率是表征光固化膜力学性能的重要指标.由上述5种扩链剂得到的聚氨酯树脂光固化膜的力学性能见表7.

从表中数据对比发现,5种扩链剂可分为三类进行讨论.CHDM中带有有一个刚性的六元环,结构比较规整,分子的内聚能大,使聚氨酯的拉伸强度变大,而刚性增强也会阻碍分子的运动,所以断裂伸长率降低,拉伸强度达到了12.6 MPa,断裂伸长率为107.3%;EG和BDO是直链分子,用其扩链得

到的聚氨酯硬段更加容易聚集,所以拉伸强度较大;1,2-PG 和 NPG 中因为带有侧甲基,减弱了大分子间的作用力,导致拉伸强度降低,断裂伸长率提高。

表 7 不同二元醇扩链剂对固化膜力学性能的影响

Tab.7 Influences of different chain-extenders on the mechanical performance of cured film

扩链剂	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
EG	11.1	116.7
BDO	10.3	122.4
1,2-PG	5.6	160.0
CHDM	12.6	107.3
NPG	4.9	178.6

2.4 扩链剂对固化膜耐热性能的影响

对不同扩链剂合成的聚氨酯光固化膜的耐热性进行研究,图 7 是固化膜的 TG 曲线,图 8 是固化膜的 DTG 曲线,将各图中特征信息列于表 8。

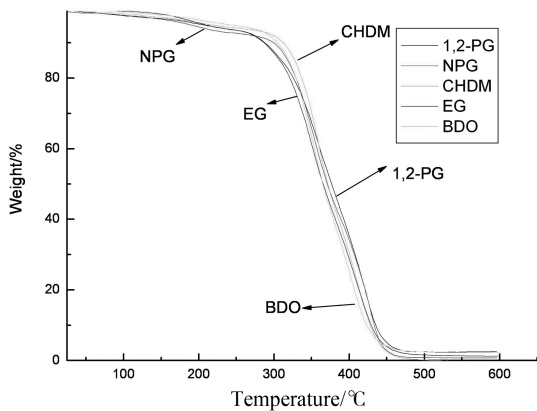


图 7 固化膜的 TG 曲线

Fig.7 TG curves of cured film

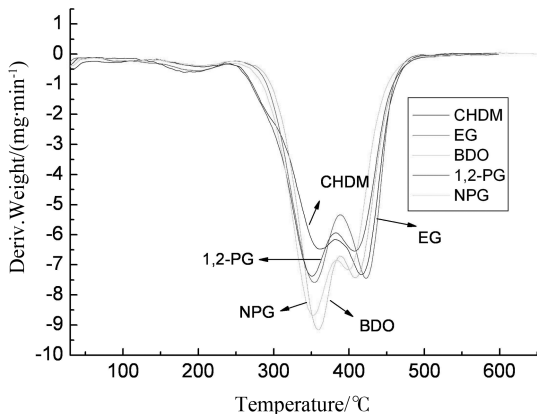


图 8 固化膜的 DTG 曲线

Fig.8 DTG curves of cured film

表 8 扩链剂结构对固化膜耐热性的影响

Tab.8 Influences of different chain-extenders on the heat resistance performance of cured film

扩链剂/°C	EG	BDO	1,2-PG	CHDM	NPG
$T/5\%$	241	242	235	257	233
$T/50\%$	374	371	365	376	365
T_{max1}	358	354	352	361	351
T_{max2}	418	408	409	416	402

注: $T/5\%$ 是聚氨酯分解 5% 的温度; $T/50\%$ 是分解 50% 的温度; T_{max1} 是第一最大热分解温度; T_{max2} 是第二最大热分解温度。

从图 7 中可看出不同扩链剂合成聚氨酯的起始热分解温度差别不大,在 205 °C 左右开始分解,450 °C 时基本分解完;聚氨酯分 DTG 曲线中每条曲线都有两个峰,说明聚氨酯的分解是分两步进行的,首先是氨基甲酸酯的分解,然后是聚酯(聚醚)结构的分解.从表 8 中数据可知,CHDM 扩链的聚氨酯耐热性最好,EG, BDO 扩链的聚氨酯耐热性能次之,1,2-PG, NPG 扩链的聚氨酯耐热性最差;这是因为 CHDM 带有一个刚性苯环,结构对称,分子内聚能大,所以耐热性最好;EG 和 BDO 都是直链结构,聚氨酯的硬段更加容易集中,材料内聚力增加,所以耐热性较好;1,2-PG 与 NPG 都带有侧甲基,硬段结构的规整度下降,导致材料内聚力下降,所以合成的聚氨酯耐热性能差;尤其是 NPG 扩链剂使树脂带有叔碳原子,这应该是降低耐热性能的主要原因。

2.5 扩链剂对 UV 涂层性能的影响

表 9 是以不同的扩链剂得到的 PUA 树脂涂层的相关性能。

表 9 扩链剂结构对 UV 涂层性能的影响

Fig.9 Influences of different chain-extenders on the performance of UV coating

扩链剂	光泽度/°	硬度	附着力/级
EG	90.4	HB	1
1,2-PG	96.6	3B	1
BDO	91.2 HB	1	
CHDM	94.2	H	1-2
NPG	98.7 3B	1	

从表中数据可以发现,用 CHDM 扩链的聚氨酯涂层硬度最大,EG 和 BDO 扩链的聚氨酯涂层硬度次之,1,2-PG 和 NPG 合成的聚氨酯涂层硬度大大降低;这是因为 CHDM 中带有一个刚性的六元环,结构比较规整,分子的内聚能大,所以膜的硬度较大;EG 和 BDO 都是直链结构,聚氨酯的硬段更

加容易集中,材料内聚力增加;1,2-PG与NPG都带有侧甲基,使得硬段结构的规整度下降,导致材料内聚力下降,所以硬度大大降低;而1,2-PG和NPG合成的聚氨酯涂层的光泽度较高,这是因为二者带有侧甲基,使得聚氨酯结构的规整性下降,所以涂层的光泽度高;而EG和BDO都是直链结构,得到的聚氨酯结构规整度高,所以光泽度低;5种扩链剂合成的聚氨酯涂层的附着力都比较好,得到的结论与扩链剂对聚氨酯固化膜力学性能和耐热性能得到的结论相吻合。

3 结 论

1)反应温度80℃下,EG/PI反应体系的反应速率最大,1,2-PG/PI反应体系的反应速率最小。

2)力学性能测试表明,以CHDM为扩链剂的聚氨酯力学性能最好,以EG,BDO,1,2-PG,NPG为扩链剂时聚氨酯的力学性能依次降低。

3)耐热性测试表明,CHDM扩链的聚氨酯耐热性最好,BDO,EG,1,2-PG,NPG扩链的聚氨酯耐热性依次下降。

4)UV涂层性能测试表明,CHDM扩链的聚氨酯涂层硬度最大,1,2-PG与NPG扩链的聚氨酯涂层光泽度较高。

参 考 文 献

[1] VAN B J, LILAONLTKUL A, COOPER S L. Scanning and transmission electron microscopy studies on a model series of

spherulitic segmented polyurethanes[J]. *Adv Chem Seires*, 1979, 196: 3.

[2] 詹中贤,朱长春.油墨连接料用聚氨酯胶黏剂的研究[J].*聚氨酯工业*, 2003, 18(4): 25-28.

ZHANG Zhongxian, ZHU Changchun. Preparation of a polyurethane adhesive for ink conjugation [J]. *Polyurethane Industry*, 2003, 18(4): 25-28. (In Chinese)

[3] 张晓华,曹亚.扩链剂对IPDI透明PU弹性体的影响[J].*现代塑料加工应用*, 2003, 15(1): 12-15.

ZHANG Xiaohua, CAO Ya. Effect of chain extender structure on morphology and properties of transparent polyurethane based on IPDI [J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2003, 15(1): 12-15. (In Chinese)

[4] FRONTIN P M, RINK M, PAVAN A. Development of polyurethane engineering thermoplastics. I. Preparation and structure [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48(11): 2003-2022

[5] CHEN Pohung, YANY Yufen, LEE Dakong, *et al.* Synthesis and properties of transparent thermoplastic segmented polyurethane [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2007, 26(1): 33-40.

[6] RUKAVINA T G, MCCOLLUM G J. Window interlayer with sound attenuation properties: USA, 050703 [P]. 2008-07-24

[7] ASIF A, HU Lihua, SHI Wenfang. Synthesis, rheological, and thermal properties of waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersion for UV curable coating [J]. *Colloid Polymer Science*, 2009, 287(9): 104-109.

[8] 徐婉,邓剑如,张丽. NEPE推进剂中活性氢组分的固化反应动力学研究 [J]. *固体火箭技术*, 2010, 33(5): 560-563.

XU Wan, DENG Jianru, ZHANG Li. Study on curing reaction kinetics of active hydrogen components of NEPE propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 560-563. (In Chinese)