

引用格式:马浩钦,操越,孙芳.含刚性环结构的光固化水性有机硅聚氨酯丙烯酸酯的性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(2):44-49.

MA HaoQin, CAO Yue, SUN Fang. Photocurable water-borne organosilicon polyurethane acrylates containing rigid rings [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(2):44-49.

含刚性环结构的光固化水性有机硅聚氨酯 丙烯酸酯的性能研究

马浩钦 操越 孙芳*

(北京化工大学理学院,北京 100029)

摘要:将丙烯酸异冰片酯(BOA)和二乙醇胺(DEA)反应,合成了一种新颖的带有刚性环结构的单体 3-(N,N-二羟乙基氨基)丙酸异冰片酯(DEAIBOA),然后将 DEAIBOA 引入水性有机硅聚氨酯丙烯酸酯分子中,合成了一系列具有不同刚性环含量的有机硅聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物(BOA-WSPUA)。系统研究了低聚物中刚性环含量对乳液稳定性、光聚合性能及其固化膜的物理力学性能、玻璃化转变温度和附着力的影响,结果表明:所合成的 5 种低聚物的分子量均接近单分散,粒径分布均匀,具有良好的乳液稳定性及光聚合性能,双键的最终转化率均在 85% 以上;随刚性环含量的增加,低聚物固化膜的拉伸强度、玻璃化转变温度和铅笔硬度逐渐增大;低聚物固化膜的附着力得到明显改善,在聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)及玻璃基材上均达到 5B。

关键词:水性光固化材料;有机硅聚氨酯丙烯酸酯;刚性环;乳液

中图分类号: TQ317.3; TQ323.8 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.02.007

引言

光聚合技术因具有高效、适应性广、经济、节能、环保等特点,近年来得到快速发展。但传统的溶剂型光固化体系在应用时会使用大量的活性稀释剂,且其中含有挥发性有机物,对环境 and 人体健康有一定的损害^[1],因此利用廉价而环保的水代替有机物作为稀释剂的水性光聚合技术应运而生,并成为当前光固化材料研究的热点^[2-3],其中光固化水性有机硅聚氨酯结合了有机硅、聚氨酯及水性光固化技术的优点而受到人们的青睐。Hwang 等^[4]将端羟基聚二甲基硅烷作为软段加入到聚碳酸酯聚氨酯中,显著降低了 UV 固化膜的表面自由能,提高了固化膜的热稳定性。毛祖秋等^[5]将有机硅烷偶联剂与含双键的聚氨酯乳液进行聚合,提高了体系的耐水性、热稳定性及力学性能。

本课题组前期合成了 3 种支化度不同的水溶性 UV 超支化有机硅聚氨酯丙烯酸酯^[6],其黏度低且反应活性高,可应用于阻焊油墨,实现水显影。水性光固化体系虽然具有突出的环保优势,但也存在着不容忽视的缺点,例如,由于表面能较高,其对基材的浸润性差,导致固化膜的附着力变差,光泽性及耐水性差等。因此,开发结构新颖、性能优异的水性低聚物成为研究人员努力的目标。研究显示^[7],刚性环的结构能够显著提高光固化材料的硬度、光泽度等性能。陈中华等^[8]将含芳香环的聚氨酯与丙烯酸酯类聚氨酯进行复配,提高了漆膜的铅笔硬度、冲击强度及耐化学试剂性能。本课题组在研究过程中发现加入刚性的桥环丙烯酸酯单体可以明显提高固化膜的拉伸性能和附着力^[9]。

根据上述工作,基于将刚性环、有机硅、聚氨酯及水溶性基团结合,可赋予低聚物更好的综合性能的思想,本文合成了一种 3-(N,N-二羟乙基氨基)丙酸异冰片酯(DEAIBOA)单体,进而与乙二醇(PEG)、羟烷基聚二甲基硅氧烷(PDMS)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺(TEA)、二乙醇胺(DEA)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应,设计合成了一

收稿日期:2018-07-27

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0307800);国家自然科学基金(51273014);江苏省重点研发计划(BE2015058)

第一作者:男,1994 年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: sunfang60@yeah.net

系列不同 DEAIBOA 含量的光固化水性有机硅聚氨酯低聚物;系统研究了刚性环含量对低聚物乳液的稳定性、光聚合性能及固化膜的物理力学性能、玻璃化转变温度和附着力等性能的影响,为其在水性光固化材料中的应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),分析纯,青岛新宇田化工有限公司;聚乙二醇 (PEG) ($M_n = 1\ 000$) (PEG-1000),二乙醇胺 (DEA),分析纯,天津市光复化工研究所;丙烯酸异冰片酯 (IBOA),二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA),化学纯,长兴化学材料(珠海)有限公司;羟烷基硅油 (PDMS),牌号 OFX-3667,分析纯,道康宁(中国)有机硅有限公司;2,2-双(羟甲基)丙酸 (DMPA),分析纯,季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA),化学纯,北京百灵威科技有限公司;三乙胺 (TEA),丙酮,分析纯,北京化工厂;二酸二丁基锡 (DBTDL),化学纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;2-羟基-4-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (Irgacure-2959),分析纯,Ciba 公司。

Cence H1650 离心机,中国湖南湘仪公司;Waters 1515 凝胶渗透色谱 (GPC),Q2000 差示扫描量热仪 (DSC),TGA 550 热失重分析仪 (TGA),美国 Waters 公司;Avance 400M 核磁共振仪 (NMR),德国 Bruker 公司;Nicolet 50 XC 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;NDJ-5S 旋转黏度计,上海昌吉公司;Instron-1211 电子拉力机,美国 Instron 公司;Malvern Zetasizer 3000HS 粒度分析仪,英国 Malvern 公司;Nicolet 5700 实时红外光谱仪,美国 Thermo Electron 公司;Agilent Q-TOF6540 液相色谱质谱联用仪,美国安捷伦科技公司;CEL-M500 型汞灯,北京中教金源科技有限公司。

1.2 不同刚性环含量的有机硅聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物 (IBOA-WSPUA) 的合成

1.2.1 3-(N,N-羟乙基氨基)丙酸异冰片酯 (DEAIBOA)

取物质的量比为 1.2:1 的 DEA 和 IBOA 加入至单口烧瓶中,25℃ 下搅拌 24 h 后结束反应,粗产物用去离子水萃取多次以除去过量的 DEA,取下层油状部分烘干,即得产品 DEAIBOA,合成反应示意图如图 1 所示。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.70 (dd,

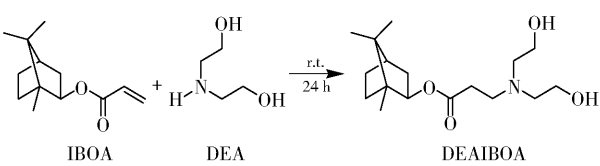


图 1 DEAIBOA 的合成示意图

Fig. 1 Synthesis of DEAIBOA

1H), 3.61 (t, 4H), 2.84 (t, 2H), 2.64 (t, 4H), 2.47 (t, 2H), 1.85 ~ 1.65 (m, 4H), 1.60 ~ 1.50 (m, 1H), 1.20 ~ 1.00 (m, 2H), 0.97 (s, 3H), 0.84 (d, d, 3H, 3H)。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 173.0, 81.6, 59.7, 56.2, 49.6, 48.7, 46.9, 45.0, 38.7, 33.7, 33.0, 27.0, 20.1, 19.9, 11.4。

FT-IR (neat) $\sigma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 397 (—OH), 2950, 2 879 (CH_3 , CH_2), 1 727 ($\text{C}=\text{O}$), 1455 ($\text{C}-\text{C}$), 1 391, 1 370 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1 320, 1 256 ($\text{C}-\text{O}$), 1 183 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1 054 ($\text{C}-\text{N}$)。

HRMS (ESI): m/z $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_4$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 理论值 314.2253;实测值 314.2257。

1.2.2 不同刚性环含量的有机硅聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物

在装有回流冷凝管、温度探头和磁力搅拌器的 150 mL 三口圆底烧瓶中加入 12.00 g (0.005 mol) PDMS、5.00 g (0.005 mol) PEG-1000 和 0.3% (质量分数) DBTDL,并加入一定量的 DMPA (表 1) 和适量丙酮。然后,边搅拌边加入 DEAIBOA,恒温至 50℃,并加入一定量的 IPDI (表 1),通过丙酮-二正丁胺返滴法滴定反应体系中—NCO 的剩余含量^[10],监测反应。当体系—NCO 含量达到一定值时,加入 2.98 g (0.01 mol) PETA,反应至—NCO 含量为 0。然后,加入与 DMPA 等物质的量的 TEA,10 min 后停止反应,

表 1 不同水性低聚物的投料量

Table 1 Feed ratio for different water-borne prepolymers

样品	投料量/g		
	DEAIBOA	DMPA	IPDI
IBOA00-WSPUA	0	1.08	5.12
IBOA05-WSPUA	1.50	1.20	6.38
IBOA10-WSPUA	3.37	1.35	7.96
IBOA15-WSPUA	5.51	1.52	9.76
IBOA20-WSPUA	8.94	1.79	12.64
IBOA25-WSPUA	13.36	2.13	18.34

不含 DEAIBOA 的 IBOA00-WSPUA 作为对比。反应式如图 2 所示。

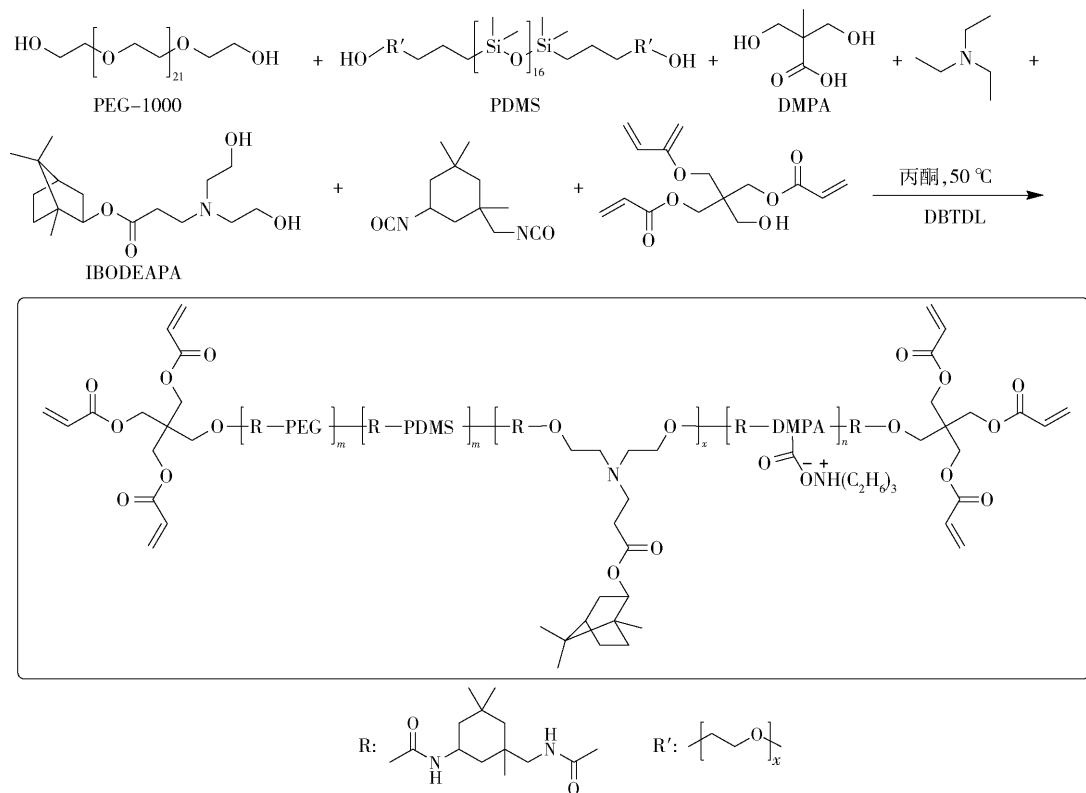


Fig. 2 Synthesis process of IBOA-WSPUA

FT-IR (neat) $\sigma_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 335 (N—H), 2 957, 2 868 (CH_3 , CH_2), 1 726 ($\text{C}=\text{O}$), 1 644 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1 532 (N—H), 1 455 ($-\text{CH}_2-$), 1 400 ($=\text{CH}_2$), 1 302 ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 1 251 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1 195, 1 095 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), 802 ($\text{Si}-\text{CH}_3$)_o.

1.3.1 单体及低聚物的结构表征

1.3.2 固化膜的制备

将实验所得乳液、活性稀释剂二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)与光引发剂2-羟基-4-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(Irgacure-2959)以50:50:1的质量比混合搅拌均匀。取适量上述感光液,均匀铺展至70 mm×8 mm×1 mm的模具中。置于烘箱中55℃下烘成干膜,再将干膜置于曝光箱中。在氮气氛围、40 mW/cm²的高压汞灯下曝光90 s,随后从模具上取下固化完全的膜用于后续测试。本文实验所

用的灯源为主要辐射波长 365 nm 的高压汞灯,功率 500 W,干膜距离灯源 5 cm。

1.3.3 低聚物光聚合性能的测定

采用 Nicolet 5700 实时红外光谱仪,通过监测 C=C 在近红外区吸收峰(6 250 ~ 6 100 cm⁻¹)的峰面积变化来表征体系中 C=C 的实时含量。

1.3.4 乳液的黏度、粒径和稳定性测试

采用 NDJ-5S 型旋转黏度计测试乳液的黏度,温度 25 ℃。

采用 Malvern Zetasizer 3000HS 纳米粒度分析仪测试乳液(25 ℃)的粒径及其分布。

采用 Cence H1650 离心机测定乳液(25 ℃)的离心稳定性,转速 10 000 r/min,时间 2 h。

1.3.5 固化膜凝胶率的测定

通过凝胶率来检测光固化膜的交联固化程度。准确称取一块质量 m_1 的光固化膜,将其浸入无水乙醇溶液中,浸泡 48 h 后取出,在 60 ℃ 下烘干至恒重,称量此时固化膜的质量 m_2 ,则体系的凝胶率 G 为

$$G = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

1.3.6 固化膜的物理机械性能测试

依据 GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》测试光固化膜的铅笔硬度。

固化膜的拉伸性能通过 Instron-1211 型电子拉

力机测试。测试条件:温度 25 ℃,湿度 60%,速度 50 mm/min。

固化膜的附着力测试按照 GB/T9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格法试验》进行。

采用 Q2000 差示扫描量热仪测试固化膜的玻璃化转变温度,测试温度范围 -50 ~ 150 ℃,升温速度 10 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 低聚物的分子量和乳液的粒径、稳定性及黏度

从表 2 可以发现,所合成的 5 种低聚物分子量分布接近单分散,粒径分布均匀。随着刚性环含量的增加,低聚物的分子量逐渐增大,乳液粒径从 54.8 nm 增大至 101.5 nm,乳液的黏度也随之略有增加。因对光的散射,乳液均为淡蓝色透明液体。

采用转速为 10 000 r/min 的离心机离心 2 h 来表征乳液(固含量为 (30 ± 2)%)的机械稳定性。测试结果表明 5 种不同刚性环含量的低聚物乳液离心后并没有产生沉淀分层,说明乳液具有良好的稳定性,且实际储存时间超过 180 d。这主要归因于乳液粒径单一、分散性好,同时,正负粒子相互吸引形成双电层,其水合离子更加稳定,可形成稳定的乳液。

表 2 低聚物的分子量和乳液的粒径、黏度及稳定性
Table 2 Prepolymer molecular weight, and particle size, viscosity and stability of emulsions

乳液	M_n	M_w	$D^a)$	粒径/nm	PDI ^{b)}	C=C 含量/ (mmol·g ⁻¹)	黏度/ (mPa·s)	离心 2 h
IBOA00-WSPUA	10 854	13 005	1.20	48.61	0.016	1.11	209	无变化
IBOA05-WSPUA	11 549	13 294	1.15	54.8	0.051	1.00	346	无变化
IBOA10-WSPUA	12 717	14 464	1.14	65.0	0.063	0.89	361	无变化
IBOA15-WSPUA	12 975	14 181	1.09	74.1	0.024	0.79	389	无变化
IBOA20-WSPUA	13 486	14 935	1.11	87.3	0.030	0.67	408	无变化
IBOA25-WSPUA	18 402	18 483	1.00	101.5	0.026	0.54	411	无变化

a—分子量分布指数;b—粒径分散指数。

2.2 低聚物的光聚合性能

图 3 为 5 种低聚物体系的聚合动力学曲线。可以看出,所有体系的双键转化率和聚合速率在开始时都随曝光时间的延长而急剧增加,约 10 s 后,聚合速率达到最大值,随后急剧下降,对应于双键转化率的增速变缓,这也体现了紫外光固化体系高效快速的特点。结果表明,曝光 50 s 可固化完全,最终几个

体系的双键转化率都达到了 85% 以上。

2.3 固化膜的玻璃化转变温度及物理机械性能

如表 3 所示,随着刚性环含量的增加,体系的玻璃化转变温度 T_g 从 11.3 ℃ 逐渐升高至 38.7 ℃。这是由于随着刚性环含量的增加,聚合物分子链内旋转位阻增大,柔顺性变差,故玻璃化转变温度升高。

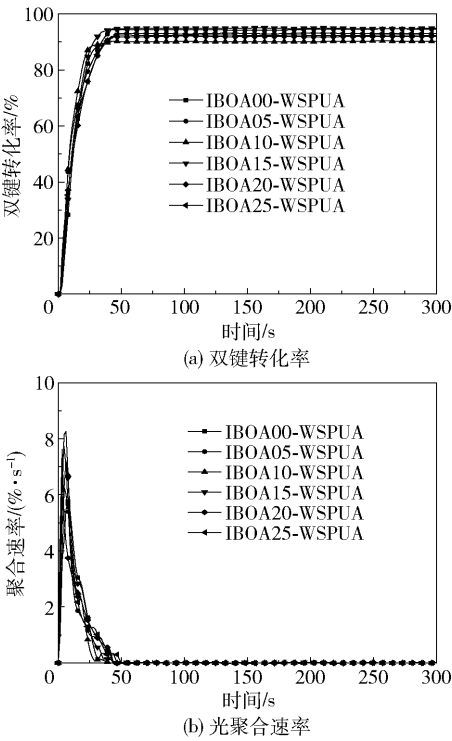


图3 不同刚性环含量低聚物的双键转化率和光聚合速率
Fig.3 Double bond conversion and photopolymerization ratio of prepolymers containing different rigid ring contents

表3 UV 固化膜的 T_g 、凝胶率、附着力和铅笔硬度
Table 3 T_g , gel yield, pencil hardness and adhesion of UV-cured films

预聚物	T_g / ℃	凝胶 率 / %	铅笔 硬度	附着力		
				PC	ABS	玻璃
IBOA00-WSPUA	11.3	95.0	4H	4B	4B	3B
IBOA05-WSPUA	14.5	95.2	4H	4B	4B	3B
IBOA10-WSPUA	17.2	95.4	4H	4B	4B	4B
IBOA15-WSPUA	21.0	95.0	5H	5B	5B	5B
IBOA20-WSPUA	34.3	95.8	5H	5B	5B	5B
IBOA25-WSPUA	38.7	96.7	6H	5B	5B	5B

如图4所示,随着低聚物分子中刚性环含量的增加,固化膜的拉伸强度逐渐增大,而其断裂伸长率先逐渐增大后减小。这是因为随着刚性环含量升高,低聚物分子中氨基甲酸酯硬段的量增加,进而增大了氨基甲酸酯之间的氢键和范德华力的相互作用,同时刚性环间的相互作用增大,导致固化膜的拉伸强度增加。当低聚物分子中刚性环含量增大至20%时,固化膜的断裂伸长率达到最大值(18.2%)。这主要是由于随着刚性环的含量增加,高分子链段间的自由体积增大,有利于拉伸过程中分子链段的相对运动,从而使固化膜的断裂伸长率

提高;继续增加刚性环的含量,聚氨酯硬段的相互作用大于刚性环增加分子链段间自由体积的作用,固化膜的断裂伸长率开始下降。

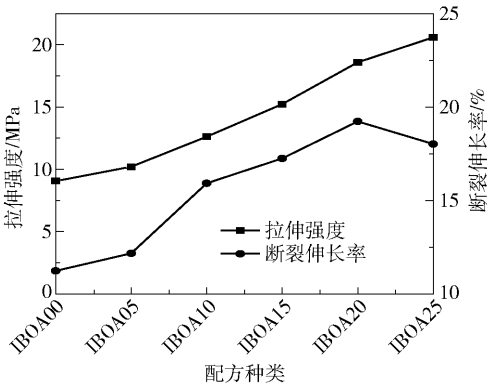


图4 UV 固化膜的拉伸性能
Fig.4 Tensile properties of UV-cured films

由表3可以看出,固化膜的凝胶率均大于95.0%。随着刚性环含量的增加,固化膜的铅笔硬度由4H逐渐提高至6H,可以达到光固化膜高硬度的使用要求;固化膜对PC、ABS和玻璃基材的附着力分别从4B、4B和3B提高至5B,达到漆膜的最高附着力的要求。这是由于刚性环的引入可以有效克服由丙烯酸酯类低聚物和单体的体积收缩带来的接触面的缺陷,从而提高固化膜对基材的附着力。

3 结论

- (1)所合成的5种含刚性环的水性低聚物均具有良好的水溶性,可以形成稳定的乳液,且具有优异的光聚合性能,双键的最终转化率均在85%以上。
- (2)随着刚性环含量的增加,固化膜的拉伸强度、玻璃化转变温度和铅笔硬度均逐渐增大;固化膜的断裂伸长率先增大后减小,最大值为18.2%。
- (3)低聚物分子中引入异冰片刚性环改善了固化膜的附着力,其对PC、ABS和玻璃基材的附着力均可增至5B。

参考文献:

[1] 吕君亮, 张力. 紫外光固化水性环氧丙烯酸酯的研究[J]. 广东化工, 2008, 35(1): 38-40.
LV J L, ZHANG L. Study on the waterborne UV-curing epoxy acrylates resin[J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(1): 38-40. (in Chinese)

[2] 聂俊, 肖鸣. 光聚合技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
NIE J, XIAO M. Photopolymerization technology and ap-

- plication[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009. (in Chinese)
- [3] 韩阳芳, 王夏琴. 数码喷墨用紫外光固化油墨[J]. 天津化工, 2003, 17(6): 7-9.
HAN Y F, WANG X Q. UV-curing ink for digital ink jet printing[J]. Tianjin Chemical Industry, 2003, 17(6): 7-9. (in Chinese)
- [4] HWANG H D, KIM H J. Enhanced thermal and surface properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane (meth) acrylate dispersion by incorporation of polydimethylsiloxane[J]. Reactive & Functional Polymers, 2011, 71(6): 655-665.
- [5] 毛祖秋, 石红翠, 张博, 等. 有机硅改性水性聚氨酯丙烯酸酯的制备及性能[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(3): 13-16.
MAO Z Q, SHI H C, ZHANG B, et al. Preparation and properties of silicone modified waterborne polyurethane acrylates[J]. Polyurethane Industry, 2018, 33(3): 13-16. (in Chinese)
- [6] LI G N, JIANG S L, GAO Y J, et al. Synthesis and property of water-soluble hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(6): 2220-2227.
- [7] 张磊, 卢言菊, 赵振东, 等. 含刚性环结构的紫外光固化低聚物制备及其性能研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(10): 12-14.
ZHANG L, LU Y J, ZHAO Z D, et al. Research progress on preparation and properties of UV-curable oligomers contained stiffening ring structures[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(10): 12-14. (in Chinese)
- [8] 陈中华, 陈安勇, 马丽丽, 等. ABS塑料用水性紫外光固化罩光清漆的制备与性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(2): 45-48.
CHEN Z H, CHEN A Y, MA L L, et al. Preparation of waterborne UV-curing varnish used for ABS plastics and its property study [J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(2): 45-48. (in Chinese)
- [9] 操越. 有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物的合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
CAO Y. Synthesis and properties of organic silicone modified polyurethane acrylate waterborne prepolymer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017. (in Chinese)
- [10] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析试验室, 2007, 26(8): 73-76.
XIONG J, SUN F, DU H G. Determination of isocyanate groups in polyurethane by acetone-di-n-butylamine titration[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(8): 73-76. (in Chinese)

Photocurable water-borne organosilicon polyurethane acrylates containing rigid rings

MA HaoQin CAO Yue SUN Fang*

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel monomer with a rigid ring structure, 3-(N, N-dihydroxyethylamino)propionic acid isobornyl ester (DEAIBOA), has been synthesized using isobornyl acrylate (IBOA) and diethanolamine (DEA). The resulting DEAIBOA was introduced into a water-borne organosilicon polyurethane acrylate prepolymer to afford a series of photocurable water-borne organosilicon polyurethane acrylates containing different rigid ring content (IBOA-WSPUA). The effects of varying the rigid ring content in the prepolymer on its emulsion stability, photopolymerization, and physical and mechanical properties, as well as the adhesion of the cured films were systematically investigated. The results show that the molecular weights of the five prepolymers were monodisperse. Their emulsions had uniform particle size distribution, excellent stability and good photopolymerization properties, and the final double bond conversion was above 85%. As the content of the rigid ring increased, the tensile strength, glass transition temperature and pencil hardness of the cured film gradually were enhanced, and the adhesion—which reached 5B for PC, ABS and glass substrates, improved significantly.

Key words: water-borne photocurable materials; organosilicone polyurethane acrylate; rigid ring; emulsion

(责任编辑:吴万玲)