

引用格式:刘伟,张奇,孙芳. 可光聚合含硅聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物的合成与性能:碳碳双键含量的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(3):20-29.

LIU Wei, ZHANG Qi, SUN Fang. Synthesis and properties of photopolymerizable silicone-containing polyurethane acrylate water-borne oligomers: effect of carbon-carbon double bond content[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(3):20-29.

可光聚合含硅聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物的合成与性能:碳碳双键含量的影响

刘伟 张奇 孙芳*

(北京化工大学 化学学院, 北京 100029)

摘要:通过引入不同含量的 2,2-双(羟甲基)丙烯酸丁酯(HBA),合成了一系列不同双键含量的可光聚合含硅聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物(HBA-WSiPUA),它们均可以形成稳定的白色乳液,且粒径分布均匀。详细研究了低聚物中双键含量对低聚物的光聚合行为和光固化膜的热性能、物理力学性能及表面性能的影响,结果表明:所合成的低聚物的最终双键转化率均在 90% 以上;随着双键含量增加,光固化膜的拉伸强度、硬度、初始分解温度和玻璃化转变温度都随之增加,最高分别可达 15.2 MPa、6H、286 °C 和 80 °C,而光固化膜的断裂伸长率、表面水接触角和吸水率则随之降低,吸水率最低可至 2.5%。

关键词:聚氨酯丙烯酸酯;聚有机硅氧烷;水性低聚物;光聚合;双键含量

中图分类号: TQ630.6 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.03.003

引言

近年来,随着绿色环保产业的深入发展,水性聚氨酯光聚合材料由于兼具水性涂料和光聚合聚氨酯材料优势的特点而受到人们青睐。水性光聚合聚氨酯材料中具有亲水性基团和可光聚合的丙烯酸酯基团,因而能够以水代替传统光聚合材料中的丙烯酸酯单体作为稀释剂,并在紫外光照射下迅速固化成膜,是一种高效环保的绿色材料,针对其进行研究开发符合现代涂料的发展需要^[1-4]。

水性光聚合聚氨酯材料虽然具有高效环保的巨大优势,但由于大量亲水基团的引入而存在着最终材料的耐水性差及耐热性和物理力学性能还差强人意的的问题。这些缺点极大限制了水性光聚合材料的

广泛应用,因而开发性能更为优异的水性光固化材料仍是目前面临的一个挑战^[5]。

聚有机硅氧烷因表面能较低而具有优异的疏水性能,同时,聚硅氧烷分子主链 Si—O 键的键能较 C—C 键的键能高得多,使得聚硅氧烷材料具有优异的耐热性,因此,将聚硅氧烷分子链段引入聚氨酯将有利于提高聚氨酯的耐热性及表面性能。高笑飞^[6]合成了羟丙基封端的聚硅氧烷改性的水性聚氨酯,发现随着聚硅氧烷含量增加,材料水接触角由 101°增大至 109°,固化膜表面耐水性大大提高,固化膜的热稳定性也得到提高。本课题组前期设计合成了 3 种支化程度不同的水性有机硅聚氨酯丙烯酸酯^[7],研究结果表明随着支化程度的增加,光固化膜硬度由 5H 逐渐增大至 6H,吸水率均在 7.2% 以下,同时光固化膜具有较好的耐热性能和力学性能。

碳碳双键含量对光聚合材料的物理力学性能、耐热性能及表面性能有着重要的影响。黄萍等^[8]向水性聚氨酯中引入单一官能团的丙烯酸羟丙酯(HPA)和三官能团的季戊四醇三丙烯酸酯(PE-

收稿日期:2019-11-05

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0307800);国家自然科学基金(51273014);中央高校基本科研业务费(XK1802-6)

第一作者:男,1996年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: sunfang60@yeah.net

TA),发现随着双键含量增加,分散体乳液黏度减小,但不影响其稳定性,涂料的拉伸强度和硬度增大。赖小娟等^[9]采用自乳化聚氨酯的制备方法,制备了双键封端水性聚氨酯分散体,发现随着C=C含量增大,乳液粒径增大,固化膜的交联程度增大,膜的耐水性和热稳定性得到提升;当双键含量为8.51%时,胶膜吸水率最低至12.5%。

基于以上研究工作,本文将聚硅氧烷引入聚氨酯丙烯酸酯中,并通过调节碳碳双键含量以增强材料的耐水性,改善材料的热稳定性及物理力学性能。首先合成了一种单端羟乙氧丙基聚二甲硅氧烷(Si—OH)单体和2,2-双(羟甲基)丙烯酸丁酯(HBA),然后与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇(PEG)和2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)等反应,通过调节HBA加入量合成了一系列不同双键含量的可光聚合含硅聚氨酯丙烯酸酯水性低聚物(HBA-WSiPUA);系统研究了双键含量对低聚物光聚合性能、物理力学性能、耐热性及表面性能的影响,为水性光聚合低聚物的分子设计提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),化学纯,阿拉丁;2,2-二羟甲基丙酸、六甲基环三硅氧烷(D3)、对甲苯磺酸、丙烯酰氯,化学纯,天津希恩思生化科技有限公司;聚乙二醇(PEG-400, $M_n = 400$),化学纯,艾览(上海)化工科技有限公司;聚碳酸酯二醇(PCDL-2000, $M_n = 2000$),化学纯,日本宇部;二月桂酸二正丁基锡(DBTDL),化学纯,Karstedt催化剂(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0)的甲苯溶液,质量分数2%),萨恩化学技术(上海)有限公司;二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯、丙酮、三氯甲烷、三乙胺(Et_3N),均为分析纯,北京化工厂;三羟甲基丙烷(TMP),化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;2,2-二甲氧基丙烷、烯丙基羟乙基醚,化学纯,安耐吉化学;正丁基锂正己烷溶液(1.6 mol/L)、二甲基-氯硅烷,化学纯,百灵威科技有限公司;二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),长兴特殊材料(珠海)公司;2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮(2959),化学纯,汽巴嘉基公司。二氯甲烷、四氢呋喃和甲苯在使用前进行无水处理:二氯甲烷用无水

氯化钙干燥,加热回流,然后蒸馏,得到无水二氯甲烷;四氢呋喃用氢化钠在隔绝潮气下回流除去其中的水和过氧化物,然后蒸馏,得到无水四氢呋喃;在甲苯中加入适量氢化钠与二苯甲酮,加热回流至蓝色,然后蒸馏,得到无水甲苯。

Nicolet 50 XC 型红外光谱仪(FT-IR), Nicolet 5700 型实时红外光谱仪,美国 Thermo Electron; Avance 400M 核磁共振仪(NMR),德国 Bruker; GPC-20A 型凝胶色谱,日本岛津;Netzsch DMA 242 型动态热机械分析仪,德国 Netzsch;TGA 550 型热失重分析仪,美国沃特世;NDJ-5S 型旋转黏度计,昌吉公司;Cence H1650 离心机,湖南湘仪有限公司;OCA20 型接触角测定仪,德国 Dataphysics; ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 THERMO VG;QT-1176 型电子拉力机,东莞市高泰公司;Malvern Zetasizer 3000HS 型粒度分析仪,英国 Malvern;RE-52 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;BY 型铅笔硬度计,上海普申化工机械有限公司。

1.2 不同双键含量 HBA-WSiPUA 的合成

1.2.1 2,2-双(羟甲基)丙烯酸丁酯

分别称取 20.10 g(0.15 mol) TMP 和 17.16 g(0.16 mol)2,2-二甲氧基丙烷加入到 250 mL 单口烧瓶中,加入 30 mL 三氯甲烷和 0.37 g 对甲苯磺酸,在 65 °C 下加热回流搅拌 16 h,然后冷却至室温,加入 0.46 g 无水碳酸钠,室温搅拌 2 h 结束反应,过滤,滤液经减压旋蒸除去三氯甲烷得到(5-乙基-2,2-二甲基-1,3-二恶烷-5-基)甲醇(DEHD)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.72 (t, $J = 8$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.67 ~ 3.63 (s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.41 (t, $J = 8$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.34 ~ 1.23 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.85 (t, $J = 8$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。

将 17.40 g(0.1 mol) DEHD、11.11 g(0.11 mol) Et_3N 和 50 mL 无水二氯甲烷置于 250 mL 三口瓶中,冰水浴冷却至 0 °C,缓慢滴加 9.96 g(0.11 mol) 丙烯酰氯,冰水浴搅拌 2 h 后升温至室温,继续反应 8 h,结束反应,然后水洗分液,有机相经无水硫酸钠干燥,减压旋蒸除去二氯甲烷,柱色谱(PE/EA 体积比 10:1)提纯,得到淡黄色产物(5-乙基-2,2-二甲基-1,3-二恶烷-5-基)丙烯酸甲酯(EDMA)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.17 ~ 6.10 (q, $J = 8$,

16 Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.86 (d, $J = 20$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.29 (s, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 3.72 ~ 3.65 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.43 ~ 1.40 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.32 (q, $J = 8$, 16 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.87 ~ 0.83 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。

将 11.4 g (0.05 mol) EDMA、20 mL 冰醋酸和 5 mL 去离子水置于 250 mL 单口瓶中, 室温搅拌 15 h, 反应结束后加入无水乙醇共沸减压旋蒸除去冰醋酸和去离子水, 得到 2,2-双(羟甲基)丙烯酸丁酯(HBA), 产率为 95%。合成路线见图 1。

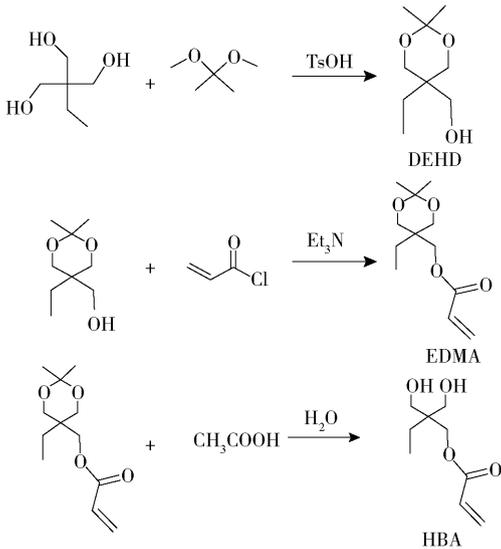


图 1 HBA 的合成路线

Fig.1 Synthesis route of HBA

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.43 (d, $J = 8$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.12 (q, $J = 8.16$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.86 (d, $J = 20$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.175 (d, $J = 12$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.57, 3.55 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1.33 (q, $J = 8.16$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.86 (t, $J = 8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。

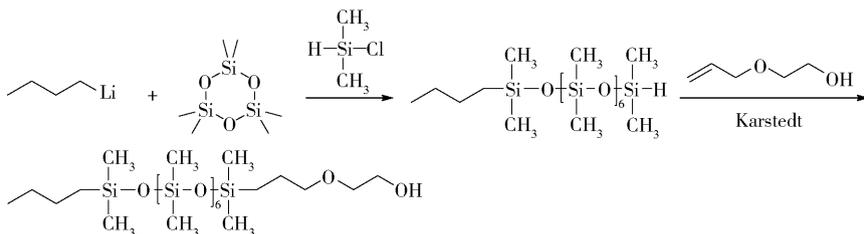


图 2 Si—OH 的合成路线

Fig.2 Synthesis route of Si—OH

1.2.2 单端羟乙氧丙基聚二甲基硅氧烷(Si—OH)

将 20 mL 无水甲苯和 72 mL (115.2 mmol) 正丁基锂正己烷溶液 (1.6 mol/L) 加至充满氮气的 250 mL 三口瓶中, 搅拌均匀。将 59.79 g (268.8 mmol) D3 溶于 100 mL 无水甲苯中并转移至三口瓶中。反应混合物在室温条件下搅拌 1 h 后加入 80 mL 无水四氢呋喃溶剂并继续搅拌 8 h, 再加入 11.37 g (121 mmol) 二甲基一氯硅烷并继续搅拌 3 ~ 4 h, 结束反应。粗产品通过减压旋蒸除去四氢呋喃和甲苯溶剂, 然后离心除去 LiCl 得到单端含氢聚二甲基硅氧烷(Si—H)。将 40 mmol 单端含氢聚二甲基硅氧烷、3 ~ 4 滴 Karstedt 催化剂 (质量浓度 1.2×10^{-2} g/L) 和 30 mL 无水甲苯溶剂加至充满氮气的 150 mL 三口瓶中搅拌均匀, 然后升温至 55 $^{\circ}\text{C}$, 并保温 1 h。再加入 48 mmol 烯丙基羟乙基醚并升温至 90 $^{\circ}\text{C}$, 反应 4 ~ 5 h 至 Si—H 键完全反应, 得到粗产品。粗产品经减压旋蒸除去甲苯和剩余的烯丙基羟乙基醚得到单端羟乙氧丙基聚二甲基硅氧烷, 产率为 92%。合成路线见图 2。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.81 ~ 3.42 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1.65 ~ 1.60 (m, 2H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.33 ~ 1.30 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.90 ~ 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.56 ~ 0.53 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), 0.07 ~ 0.04 (m, 48H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$); ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3): δ -21.35 ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), -21.92 ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$)。

1.2.3 不同双键含量可光聚合水性含硅聚氨酯丙烯酸酯低聚物

按表 1 所示的加入量分别称取 PCDL-2000、HBA 和 IPDI 加入至装有冷凝管和温度探头的 150 mL 三口瓶中, 再加入 0.53 g PEG-400、0.3% (质量分数) DBTDL 和适量丙酮, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下至 $-\text{OH}$ 反应完

全。然后加入 0.42 g DMPA,继续反应至—OH 反应完全。随后滴加 1.47 g 单端羟乙氧丙基聚二甲基硅氧烷,反应至—NCO 含量为 0(通过丙酮-二正丁胺返滴法确定^[10])。将反应混合物冷却至室温,加入 0.31 g Et₃N,搅拌 15 min 后停止反应,得到低聚物,将低聚物和 26.16 g 去离子水加入容器中进行乳化,然后减压蒸馏除去丙酮得到白色的低聚物乳液。根据 HBA 的质量分数(6%、8%、10%、12%、15%)将低聚物分别依次编号为 HBA6-WSiPUA、HBA8-WSiPUA、HBA10-WSiPUA、HBA12-WSiPUA 和 HBA15-WSiPUA。合成路线见图 3。

FT-IR (KBr, cm⁻¹): σ 3 367 (—NHCOO—), 2 954 (CH₃, CH₂), 1 746 (C=O), 1 640 (—CH=CH₂), 1 258 (C—O—C), 1 013 (Si—O), 795 (—CH=CH₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.43 ~ 5.85 (—OOCCH=CH₂), 4.14 ~ 4.03 (—NHCOOCH₂, —OCH₂CH₂—, —OCH₂—),

3.65 (—NHCOO—), 1.71 ~ 1.61 (SiCH₂), 1.45 ~ 1.37 (CH₂ of IPDI), 1.31 ~ 1.27 (SiCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.94 ~ 0.86 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.10 ~ 0.05 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (80 MHz, CDCl₃): δ -21.35 (—CH₂Si(CH₃)₂O—), -21.92 (—OSi(CH₃)₂O—)。

表 1 用于制备不同双键含量低聚物的物料加入量
Table 1 Amounts of raw materials used for the preparation of oligomers

低聚物	物料加入量/g		
	PCDL-2000	HBA	IPDI
HBA6-WSiPUA	10.22	1.05	3.77
HBA8-WSiPUA	9.48	1.39	4.07
HBA10-WSiPUA	9.18	1.69	4.30
HBA12-WSiPUA	8.25	2.16	4.61
HBA15-WSiPUA	7.20	2.64	5.15

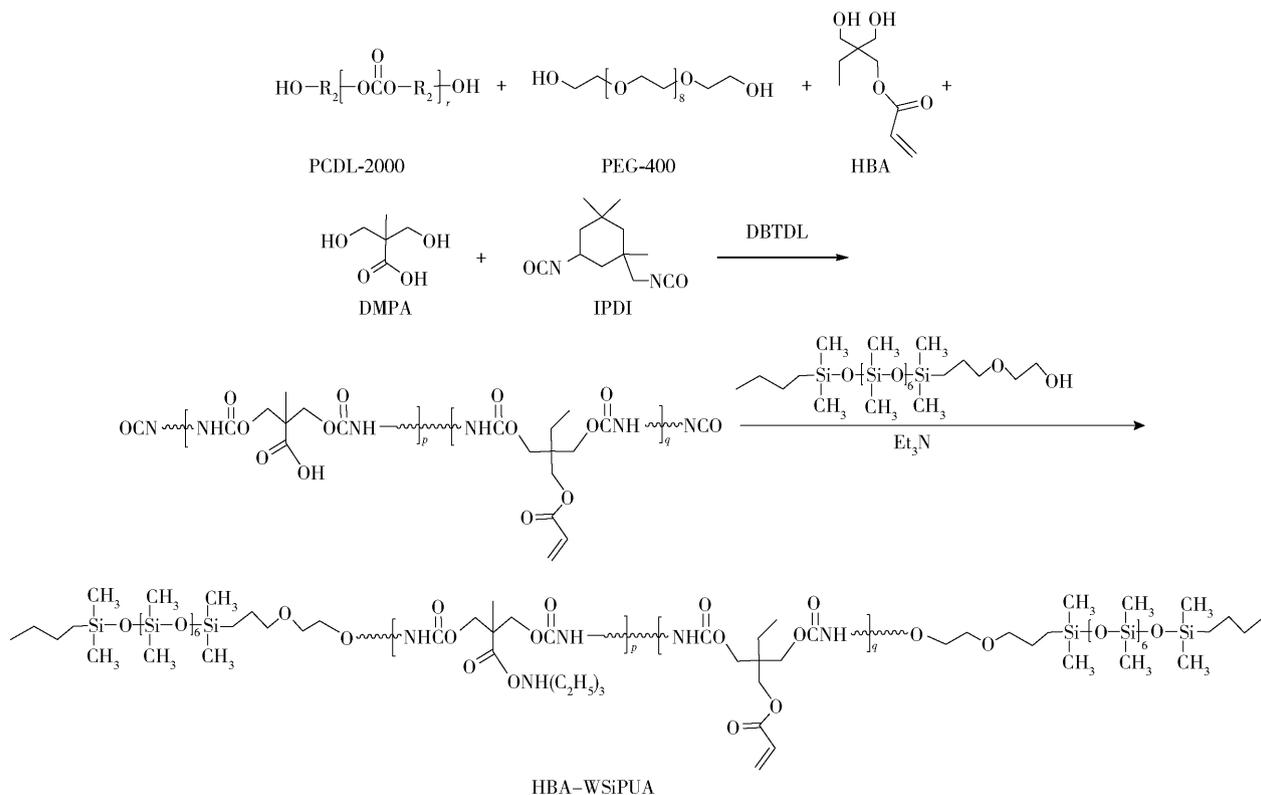


图 3 HBA-WSiPUA 的合成路线

Fig. 3 Synthesis route of HBA-WSiPUA

1.3 实验方法

1.3.1 单体及低聚物的结构表征

采用 Nicolet 50 XC 型红外光谱仪对低聚物的

官能团特征峰进行表征,测试方法为 KBr 压片法。

采用 Avance 400M 型核磁共振仪分析单体 HBA、单端羟乙氧丙基聚二甲基硅氧烷和低聚物的

结构,以四甲基硅烷(TMS)为内标物,溶剂为氘代三氯甲烷。

1.3.2 光聚合体系配制及固化膜制备

称取质量为 m_1 的低聚物乳液于棕色小瓶中,加入质量 m_2 的活性稀释剂 TPGDA 和质量 m_3 的光引发剂 2959,质量比为 $m_1:m_2:m_3=70:30:1$,高速搅拌均匀后备用。

将上述搅拌均匀的乳液均匀铺展在 $70\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的硅胶模具中,置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重,再将其置于高压汞灯下曝光 60 s 得到光固化膜。光固化条件为:氮气保护,汞灯光强 $40\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

1.3.3 低聚物的分子量及乳液的粒径、黏度和稳定性表征

采用 GPC-20A 型凝胶色谱测定低聚物乳液的分子量,流动相为四氢呋喃溶剂,标准物质为聚苯乙烯。

采用 Malvern Zetasizer 3000HS 型粒度分析仪分析乳液的粒径及其分布,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

采用 NDJ-5S 型旋转黏度计表征低聚物乳液的黏度,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

采用 Cence H1650 离心机表征乳液的稳定性,转速为 $10\text{ }000\text{ r}/\text{min}$,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,时间 15 min 。

1.3.4 低聚物光聚合性能测试

采用 Nicolet 5700 型实时红外光谱仪,通过检测碳碳双键在近红外区($6\text{ }250\sim 6\text{ }100\text{ cm}^{-1}$)的峰面积变化来表征体系中碳碳双键的含量变化^[11]。

1.3.5 光固化膜的水接触角测试

通过 OCA20 型水接触角测定仪对光固化膜的表面疏水性进行表征,测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.6 光固化膜的吸水率、凝胶率和铅笔硬度测试

吸水率 称量质量为 m_d 的光固化膜置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的去离子水中浸泡 72 h ,用滤纸擦去光固化膜表面的水,称量其质量为 m_w ,按式(1)计算其吸水率 W 。

$$W = \frac{(m_w - m_d)}{m_d} \times 100\% \quad (1)$$

凝胶率 称量质量为 m_b 的光固化膜,在无水乙醇中浸泡 48 h ,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘至恒重为 m_g ,按式(2)计算其凝胶率 G ,重复 3 次操作,取平均值。

$$G = \frac{(m_g - m_b)}{m_b} \times 100\% \quad (2)$$

铅笔硬度 通过铅笔硬度计测定光固化膜的硬度,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.7 光固化膜的热性能和物理力学性能表征

耐热性 通过热失重分析仪对光固化膜进行热性能测试,测试温度范围 $25\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,仪器升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

动态热力学性能 通过动态热机械分析仪对光固化膜进行动态力学性能测试,测试温度范围 $-20\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

拉伸性能 通过电子拉力机对光固化膜的拉伸性能进行测试,测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,拉伸速度为 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 低聚物的分子量和乳液的粒径、黏度及稳定性

如表 2 所示,不同碳碳双键含量的低聚物乳液的粒径范围在 $138.4\sim 321.6\text{ nm}$ 之间,且随着 HBA 含量的增加,低聚物乳液的粒径逐渐增大。这是由于随着 HBA 含量的增加,体系中具有较大分子量的 PCDL-2000 的加入量逐渐减少,IPDI 的加入量逐渐增大,使得低聚物链段中的软链段比例降低,进而导致低聚物分子的水溶性逐渐降低,分子之间的聚集程度增大,粒径从而逐渐增大,同时,体系黏度也逐渐增大。各体系的粒径分布指数均在 0.5 以下,说明各体系粒径分布均较窄。各低聚物乳液外观如图 4 所示。

表 2 低聚物的分子量及乳液的粒径和黏度

Table 2 Oligomer molecular weight, particle size, and viscosity

低聚物	M_n	M_w	$D^a)$	粒径/nm	PDI ^{b)}	黏度/(mPa·s)	C=C 含量/(mmol·g ⁻¹)
HBA6-WSiPUA	21 701	51 321	2.16	138.4	0.218	3.3	0.31
HBA8-WSiPUA	20 857	40 721	2.06	186.7	0.181	3.4	0.42
HBA10-WSiPUA	20 901	42 813	2.05	211.2	0.235	3.5	0.50
HBA12-WSiPUA	20 731	51 321	2.13	206.3	0.219	3.6	0.65
HBA15-WSiPUA	21 201	57 965	2.24	321.6	0.495	3.7	0.79

a—分子量分布指数; b—粒径分散指数。



图4 不同双键含量的低聚物乳液样品

Fig. 4 Emulsion samples of oligomers with different double bond contents

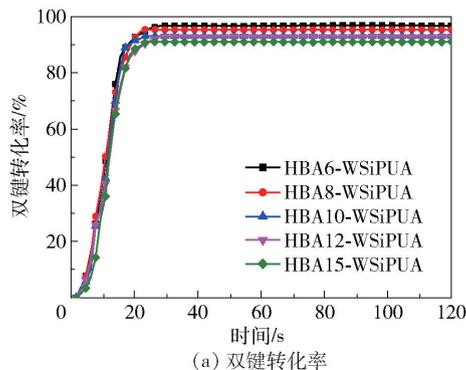
采用 10 000 r/min 的转速对乳液(固含量为 $(30 \pm 2)\%$)离心 15 min、在 50 °C 烘箱中放置 72 h 两种方法对乳液稳定性进行评估,发现各低聚物乳液经两种方法处理后均未出现破乳分层现象,表明乳液性质稳定。

2.2 低聚物的光聚合性能

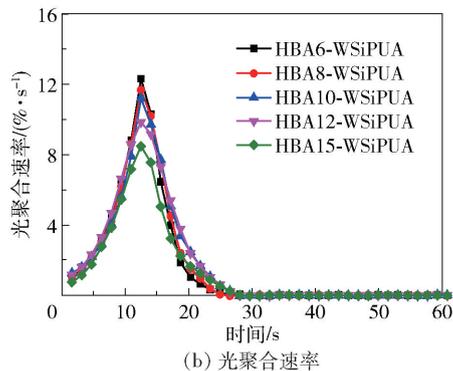
图 5 显示了碳碳双键的含量对低聚物光聚合性能的影响。如图所示,各体系低聚物的碳碳双键转化率均在 90% 以上,且随着低聚物中碳碳双键含量的增加而逐渐降低,从 96% 逐渐降低至 90% 左右。另外各体系光聚合速率曲线也呈现同样的趋势,这是由于低聚物分子中碳碳双键的含量增加,使得其固化时更容易产生三维凝胶结构,限制了聚合物网络中未反应低聚物及单体分子的运动,从而阻碍了未固化双键的进一步聚合。

2.3 光固化膜的水接触角

各体系光固化膜的水接触角如图 6 所示,可以看出,随着低聚物中碳碳双键含量的增加,光固化膜的水接触角从 86° 降低至 79°,表面疏水性能逐渐降低。以光固化膜 HBA8-WSiPUA 和 HBA12-WSiPUA 为例,测试光固化膜的表面元素组成。图 7 显示在 102.09 eV、288.9 eV、401.0 eV 和 532.7 eV 处分别出现 4 个主峰,表明固化膜表面含有 Si、C、N、O 这 4 种元素。HBA8-WSiPUA 表面硅原子个数分数为 7.99%,而 HBA12-WSiPUA 表面硅原子个数分数为 7.81%,说明当低聚物中的碳碳双键含量增加时,光固化膜表面的硅含量随之减少。以上结果也证明了低聚物分子中碳碳双键含量的增加将导致材料交联程度的提高,进而限制了聚硅氧烷链段向固化膜表



(a) 双键转化率



(b) 光聚合速率

图5 不同低聚物体系的双键转化率和光聚合速率

Fig. 5 Double bond conversion and photopolymerization rate of systems with different oligomers

面迁移,使得膜表面的疏水组份减少,疏水性减弱。

2.4 光固化膜的吸水率、凝胶率和铅笔硬度

表 3 为不同碳碳双键含量低聚物光固化膜的吸水率、凝胶率和铅笔硬度。从表中可以看到随着双键含量增加,光固化膜的凝胶率从 92.8% 增加至 97.4%,交联程度明显提高;而光固化膜的吸水率从 3.7% 逐渐降低至 2.5%,硬度从 3H 增加至 6H。增加低聚物分子中的碳碳双键含量可以提高交联程度,使材料更致密,硬度得以提高;同时,材料致密也会限制水分子进入材料内部,使吸水率降低。

2.5 光固化膜的耐热性能

图 8 为不同体系光固化膜的热失重曲线和失重速率曲线。从图 8(a)中可以看到,随着双键含量增加,各体系光固化膜的初始分解温度由 273 °C 增至 286 °C。这归因于随着低聚物中双键含量增加,体系的交联程度也逐渐增大,其耐热性随之提高,此结果与 2.4 节所得凝胶率结果一致^[9]。从图 8(b)中可以看到,各体系光固化膜均经历了两步热分解过程;第一步热分解过程归因于体系硬链段中 C—C 单键和 C—N 单键的分解,其平均键能分别为 347.3 kJ/mol 和 305.4 kJ/mol;第二步热分解过程为

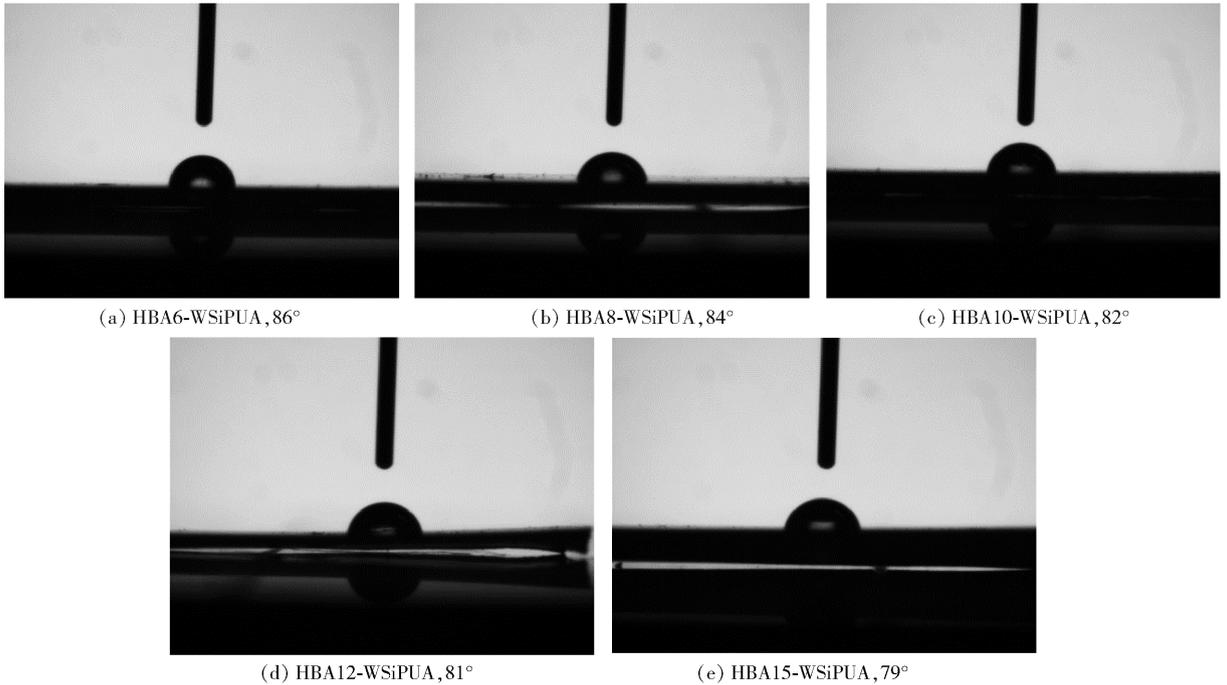
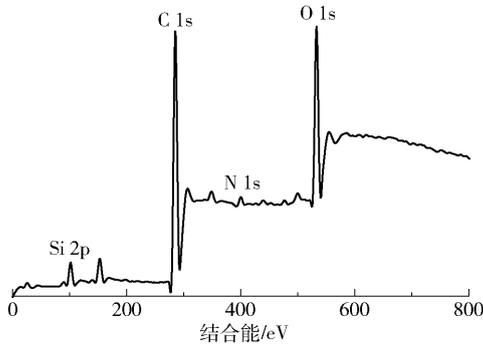
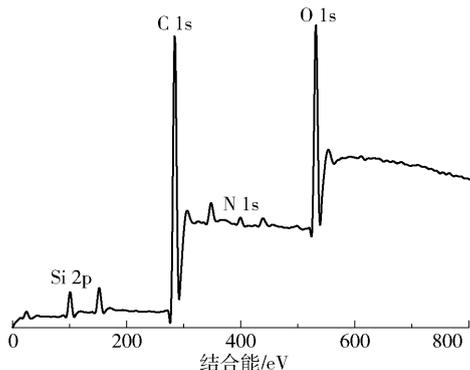


图6 不同双键含量体系的光固化膜的水接触角

Fig. 6 Water contact angles of UV-cured films obtained with different oligomers



(a) HBA8-WSiPUA



(b) HBA12-WSiPUA

图7 HBA8-WSiPUA 和 HBA12-WSiPUA 体系光固化膜的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of UV-cured films of HBA8-WSiPUA and HBA12-WSiPUA

表3 不同体系光固化膜的吸水率、凝胶率和铅笔硬度

Table 3 Water absorption, gel yield and pencil hardness of UV-cured films obtained with different oligomers

低聚物	吸水率/%	凝胶率/%	铅笔硬度
HBA6-WSiPUA	3.7	92.8	3H
HBA8-WSiPUA	3.8	93.3	4H
HBA10-WSiPUA	3.2	95.8	5H
HBA12-WSiPUA	2.9	96.5	6H
HBA15-WSiPUA	2.5	97.4	6H

体系软链段中 C—O 键的分解,其平均键能为 359.8 kJ/mol。在温度达到 500 ℃ 以上时,仍有部分光固化膜未分解完全,这归因于体系中聚硅氧烷链的存在,因为 Si—O 键的平均键能为 530.9 kJ/mol。以上结果也证明了聚硅氧烷链段的引入增强了光固化膜的耐热性。从图 8 中还可以看到,随着双键含量增加,光固化膜的 $T_{max,1}$ (第一个最大失重速率温度)从 368 ℃ 逐渐降低至 353 ℃, $T_{max,2}$ (第二个最大失重速率温度)也从 435 ℃ 减小至 424 ℃。这是因为随着双键含量的增加,异氰酸酯的加入量也逐渐增加,导致体系中硬段的比例逐渐增大, $T_{max,1}$ 和 $T_{max,2}$ 逐渐降低。

2.6 光固化膜的动态热力学性能

图 9 为不同体系光固化膜的贮能模量 E' 温度

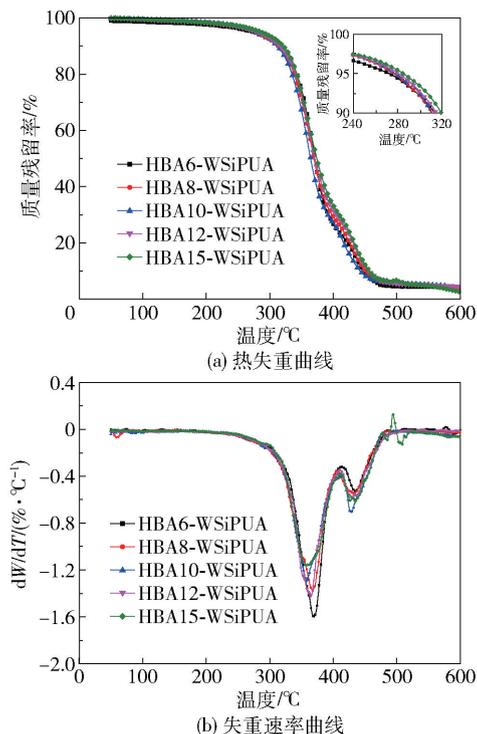


图 8 不同体系光固化膜的热失重曲线和失重速率曲线

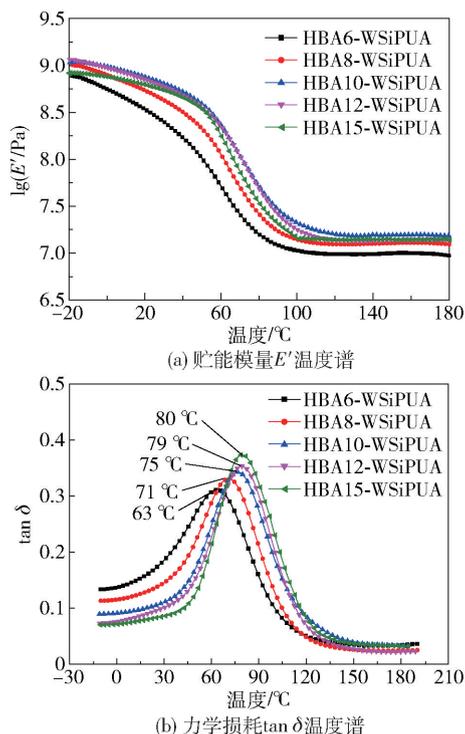
Fig. 8 TG curves and DTG curves of UV-cured films obtained with different oligomers

谱和力学损耗 $\tan\delta$ 温度谱。从 E' 温度谱可以看出,

当温度在 40 °C 以下时,光固化膜处于玻璃态,各体系储能模量基本相同,约为 1 000 MPa;当温度从 40 °C 再升至 110 °C 时,光固化膜开始向高弹态转变,各体系储能模量急剧下降,当温度在 120 °C 以上时再继续升高,光固化膜处于高弹态,各体系光固化膜的储能模量基本保持不变。HBA6-WSiPUA 体系的储能模量明显小于其他 4 个体系,这是由于其双键含量较少,交联程度低,导致固化膜的刚性较低。 $\tan\delta$ 温度谱表明,各体系光固化膜均只有 1 个玻璃化转变温度 (T_g),说明各体系均具有较好的相容性。随着低聚物中双键含量增加,其对应的光固化膜的玻璃化转变温度从 63 °C 增加至 80 °C,这是由于体系交联程度增加后限制了分子运动,因而玻璃化转变温度逐渐升高。另外,各体系光固化膜的阻尼峰强度与玻璃化转变温度有着相似的变化趋势,其 $\tan\delta$ 随着碳碳双键含量的增加从 0.30 逐渐增大至 0.37,原因在于碳碳双键含量增加使得材料内部形成更加致密的交联结构,分子在拉伸和恢复过程中所受分子间的内摩擦力增大^[12]。

2.7 光固化膜的拉伸性能

从表 4 中可以看出,随着低聚物中双键含量增

图 9 不同体系光固化膜的储能模量 E' 温度谱和力学损耗 $\tan\delta$ 温度谱Fig. 9 Temperature spectra of E' and $\tan\delta$ of UV-cured films obtained with different oligomers

加,其对应的光固化膜的拉伸强度从 6.6 MPa 逐渐增大至 15.2 MPa,断裂伸长率从 41.1% 逐渐减小至 15.1%。随着双键含量增加,一方面体系的交联程度逐渐增大,而另一方面 IPDI 的加入量也随之逐渐增加,使得材料所含硬段比例逐渐增大,进一步增加了分子间的氢键作用力,从而提高了光固化膜的拉伸强度,同时导致断裂伸长率降低。

表 4 不同体系光固化膜的拉伸性能

Table 4 Tensile properties of UV-cured films obtained with different oligomers

低聚物	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
HBA6-WSiPUA	6.6 ± 0.66	41.1 ± 1.2
HBA8-WSiPUA	7.8 ± 0.58	33.6 ± 1.6
HBA10-WSiPUA	9.8 ± 0.52	32.0 ± 1.5
HBA12-WSiPUA	14.8 ± 0.62	29.7 ± 1.2
HBA15-WSiPUA	15.2 ± 0.58	15.1 ± 1.5

3 结论

(1) 所合成的 5 种不同双键含量的水性低聚物

均具有优异的水溶性,可以形成稳定的乳液,且具有良好的光聚合性能,双键的最终转化率均在 90% 以上。

(2)增加低聚物中的双键含量能够增大固化膜的交联程度,进而提高固化膜的拉伸强度、玻璃化转变温度、初始分解温度和铅笔硬度,它们最高可分别达到 15.2 MPa、80 °C、286 °C、6H,而固化膜的断裂伸长率、水接触角和吸水率随之降低,吸水率最低降至 2.5%。

参考文献:

- [1] QIU F X, ZHANG J L, WU D M, et al. Preparation, characterisation and mechanical properties of environmentally friendly waterborne polyurethane and polyurethane-acrylate[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2009, 17(8): 521 – 527.
- [2] 苏江. 环保型水性 UV 聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成[J]. *涂料工业*, 2014, 44(6): 49 – 53.
SU J. Synthesis of environmental water-based UV polyurethane acrylate resin[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2014, 44(6): 49 – 53. (in Chinese)
- [3] 王文静. 紫外光固化水性涂料的发展[J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(12): 76 – 77.
WANG W J. Development of UV curable waterborne coatings[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2018, 44(12): 76 – 77. (in Chinese)
- [4] 曾国屏,王刚,张军,等. UV LED 固化水性 UV 涂料的研究进展[J]. *涂层与防护*, 2019, 40(3): 24 – 30.
ZENG G P, WANG G, ZHANG J, et al. Research progress of UV-LED curable waterborne UV coatings[J]. *Coating and Protection*, 2019, 40(3): 24 – 30. (in Chinese)
- [5] LIU H X, ZHANG H, PENG C H, et al. UV-curable waterborne polyurethane dispersions modified with a trimethoxysilane end-capping agent and edge-hydroxylated boron nitride[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(5): 1479 – 1492.
- [6] 高笑飞. 羟丙基封端聚硅氧烷改性水性聚氨酯的合成及应用[D]. 杭州:浙江理工大学, 2013.
GAO X F. Synthesis and application of waterborne polyurethane modified with HP-PDMS[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Science and Technology, 2013. (in Chinese)
- [7] 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.
- [8] 黄萍,叶代勇. 分子结构中碳碳双键对水性 UV 聚氨酯分散体的影响[J]. *涂料工业*, 2011, 41(10): 48 – 53.
HUANG P, YE D Y. Effect of C=C double bond on the properties of waterborne UV PUD[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2011, 41(10): 48 – 53. (in Chinese)
- [9] 王磊,赖小娟,马少云. 双键封端水性聚氨酯的制备及其涂膜性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2013, 31(3): 60 – 63, 67.
WANG L, LAI X J, MA S Y. Preparation and film properties of double bond ended waterborne polyurethane[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2013, 31(3): 60 – 63, 67. (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)
- [11] DECKER C, MOUSSA K. A new method for monitoring ultra-fast photopolymerizations by real-time infrared (RTIR) spectroscopy [J]. *Makromol Chem*, 1988, 189: 2381 – 2394.
- [12] 魏丹,叶代勇,黄洪,等. 多重交联紫外光固化水性聚氨酯涂料[J]. *涂料工业*, 2008, 38(5): 4 – 7.
WEI D, YE D Y, HUANG H, et al. Multiple crosslinking UV curable waterborne polyurethane coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2008, 38(5): 4 – 7. (in Chinese)

Synthesis and properties of photopolymerizable silicone-containing polyurethane acrylate water-borne oligomers: effect of carbon-carbon double bond content

LIU Wei ZHANG Qi SUN Fang*

(College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of photopolymerizable silicon-containing polyurethane acrylate water-borne oligomers (HBA-WSiPUA) with different double bond contents have been prepared by changing the content of 2,2-bis(hydroxyethyl) butyl acrylate (HBA). The oligomers all formed a stable white emulsion with uniform particle size distribution. The effect of the content of double bonds in the oligomers on their photopolymerization behavior, and the thermal properties, physical and mechanical properties, and surface properties of UV-cured films of the materials were studied in detail. The results show that the double bond conversions of the oligomers were all above 90%. As the double bond content increased, the tensile strength, hardness, initial decomposition temperature and glass transition temperature (T_g) of the UV-cured films increased, reaching maximum values of 15.2 MPa, 6 H, 286 °C and 80 °C, respectively. With increasing double bond content, the elongation at break, surface water contact angle and water absorption decreased, with the water absorption reduced to a minimum of 2.5%.

Key words: polyurethane acrylate; polysiloxane; water-borne oligomers; photopolymerization; double bond content