

紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的研究进展

彭 威¹, 姜其斌^{1,2}

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;
2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 介绍了紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的合成原理及方法, 综述了紫外光固化水性、超支化聚氨酯丙烯酸酯及有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯的研究进展, 概述了紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料、胶黏剂、油墨等应用现状。

关键词: 紫外光固化; 聚氨酯丙烯酸酯; 合成

中图分类号: TB484; TQ323.4²

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)02-0030-04

Progress of Ultraviolet Curing Polyurethane Acrylate

Peng Wei¹, Jiang Qibin^{1,2}

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The synthetic mechanism and method of ultraviolet(UV) curing polyurethane acrylate(PUA) were introduced, the research progress of UV-curable waterborne PUA, hyperbranched PUA and silicone-modified PUA were reviewed, and the application of UV-curable coating, adhesive and ink were summarized.

Key words: ultraviolet curing; polyurethane acrylate; synthesis

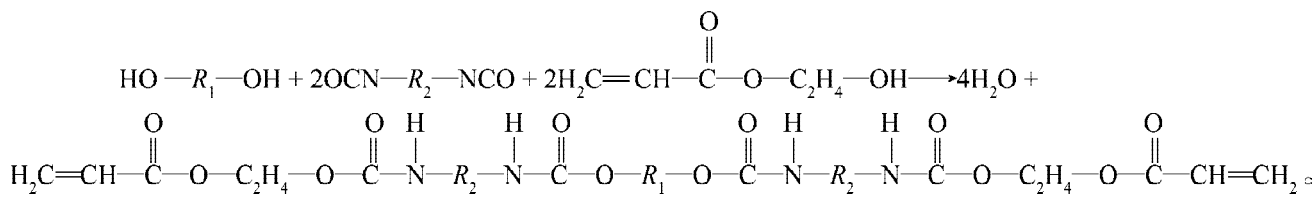
紫外光 (ultraviolet curing, UV) 固化是 20 世纪 60 年代开发的一项节能、经济和环保型新技术, 它是指 UV 液态材料在紫外光照射下, 光引发剂受激发产生自由基或阳离子, 引发材料中活性基团 (不饱和双键) 之间发生化学反应, 形成固化体型结构^[1-2]。UV 固化技术具有固化速率快、不需要加热、污染少、费用低、可单组分使用、可自动化操作等优点, 故得以迅速发展并广泛应用。聚氨酯丙烯酸酯 (polyurethane acrylate, PUA) 是一种含有不饱和双键的端丙烯酸酯

低聚物, 综合了聚氨酯和丙烯酸酯的优良性能, 具有较高的耐擦伤性能、柔韧性能, 较好的撕裂强度, 以及优越的光学性能和耐候性能, 广泛应用于化工、机械、电子、轻工、通讯等领域^[3-8]。

1 UV 固化 PUA 的合成

1.1 合成的基本原理

PUA 是由多异氰酸酯、长链二醇和丙烯酸羟基酯反应而制得, 其反应式如下:



收稿日期: 2010-10-24

作者简介: 彭 威 (1985-), 男, 河南商丘人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为 UV 固化涂料, E-mail: zpengwei0519@126.com

主链的组成与结构对 PUA 性能影响最大,芳香族多异氰酸酯制得的 PUA 固化膜物理强度较高,而脂肪族多异氰酸酯制得的 PUA 具有更加优异的柔韧性能及光稳定性能。通过刚性的多异氰酸酯链段与柔软的聚醚链段的适当配合,可以制得性能各异的树脂,以满足不同的使用需求。

1.2 合成方法

由于多异氰酸酯与羟基的反应放热较强烈,使用溶液法可以更好地控制反应热。溶液法的特点是反应过程容易控制,能够及时释放反应产生的热量,体系黏度较低。但溶剂毒性较大,且去除比较困难,不符合现代“绿色涂料”的要求,有逐渐被取代的趋势。

本体法合成的 PUA 纯度较高,可以降低挥发性有机物的排放,生产过程更趋于环保。本体法制备 PUA 的路线有 2 种。第一条路线为先扩链再酯化,即先将多元醇与过量的异氰酸酯反应,合成异氰酸根(—NCO)封端的聚氨酯预聚物,再与丙烯酸羟基酯反应;第二条路线为先酯化再扩链,即先将丙烯酸羟基酯与过量的异氰酸酯反应,生产半加成物,待羟基转化完全后,与计量的多元醇反应生成 PUA。2 条合成路线的优缺点见表 1,在实际应用中要根据预聚物的具体用途及其加工性能来选择合适的合成路线。

表 1 PUA 合成路线比较

Table 1 Comparison of the synthesis routes of PUA

路线	优点	缺点
先扩链再酯化	双键损失较少,不易凝胶	丙烯酸酯的封端不彻底,反应过程不易操作
先酯化再扩链	预聚物分子量较窄,反应过程易操作	丙烯酸酯容易聚合

2 UV 固化 PUA 类别

2.1 UV 固化水性 PUA

水性 PUA (waterborne polyurethane acrylate, WPUA) 是目前研究较多的一类水性紫外光固化体系,它以水为溶剂,对环境污染及人体伤害较小,无毒害作用,属于环保型产品,已成为 UV 固化 PUA 发展的主要方向之一。

WPUA 固化体系根据乳化方法的不同,可分为外乳化型和自乳化型。外乳化型制得的乳液不太稳定,影响了固化膜的机械性能和耐水性能,现在已较少采用。自乳化型是在疏水性的 PUA 主链上引入亲水基团,然后分散于水中。自乳化型 WPUA 根据引入亲水基团的不同,可分为阴离子型、阳离子型和非离子型。

2.1.1 阴离子型

二羟甲基丙酸常用来作为二醇的组分之一与二异

氰酸酯反应,产物再用丙烯酸酯化,用三乙胺中和即得 WPUA 乳液。这是最常用的方法,得到的树脂具有较好的自乳化性能。Zhu Xiaoli 等人以异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)、二羟甲基丙酸(diphromethyl propionic acid, DMPA)、聚丙烯氧化物、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、三甲基丙烷三丙烯酸酯等,采用分步法合成了乳化型光敏 WPUA^[9]。王建田等人以低聚物多元醇、DMPA、IPDI 等为原料,采用先溶液聚合后乳化的方法制备了水性聚氨酯,并与自制的丙烯酸反应合成一种紫外光固化 WPUA 乳液^[10]。

2.1.2 阳离子型

阳离子 PUA 一般是在主链中引入叔胺基团,然后季胺盐化,使其具有水溶性或水分散性能。Y. B. Kim 等人以 IPDI、聚四氢呋喃二醇(polytetramethylene glycol, PTMG)、N-甲基二乙醇胺和甲基丙烯酸羟乙酯(hydroxyethyl methacrylate, HEMA)为原料,合成了一种紫外光交联型阳离子水性 PUA,粒径约为 100 nm,并用作电泳漆,经 UV 固化后,涂膜具有较好的耐光耐候性能及较强的防刮耐磨性能,且光亮丰满,故广泛应用于汽车行业^[11]。

2.1.3 非离子型

非离子型 PUA 一般使用聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)为亲水基团。Meixner 等人研制一种自乳化非离子型 PUA,用作木器涂料^[12]。

K. D. Suh 等人制备了 PEG 改性聚氨酯丙烯酸酯乳液,为了提高 PEG 改性聚氨酯丙烯酸酯的机械性能,加入了具有高热稳定性及强硬度的环氧丙烯酸酯^[13]。在环氧丙烯酸酯(epoxy acrylate, EA)/PEG 改性聚氨酯丙烯酸酯体系中,EA/WPUA 的比例及主链的长度都显著地影响乳液的粒度和固化膜的性能。当 EA 含量较大时,通过扫描电镜可以发现 EA 和 WPUA 产生了相分离,从而使机械性能得到明显的提高。

2.2 UV 固化超支化 PUA

一般的 UV 固化体系中使用的低聚物的黏度随着分子量的增加而迅速增大,而超支化聚合物不仅具有较高的官能度,而且黏度低,可以根据不同的需要对表面官能团进行改性。超支化 PUA 反应条件简单,固化速度快,固化膜的综合性能优异,近年来得到广泛应用^[14]。

Sun Fang 等人以二乙醇胺、丙烯酸酯、三羟甲基丙烷为原料,甲醇为溶剂,苯磺酸为催化剂,合成端羟基超支化聚酯;并与异佛尔酮二异氰酸酯、丙烯酸羟乙酯、聚硅氧烷反应,合成光固化超支化聚硅氧烷 PUA(hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate, HUPSUA)。在常温下,HUPSUA 的分子量约

为 10 000。与聚硅氧烷聚氨酯丙烯酸酯低聚物相比, HBPSUA 具有高固化速率和低黏度, 涂膜呈现出极好的弹性、柔韧性、高温稳定性和低玻璃化温度^[15]。Xu Gang 等人合成了一系列可光固化的超支化 PUA, 在室温下, 该产物呈白色粉末状并具有较高的熔融黏度, 然而当添加己二醇二丙烯酸酯 (hexanediol diacrylate, HDDA) 共聚单体且温度升高时, 产物黏度急剧下降^[16]。Zhu Shengwu 等人以含磷三醇、甲苯二异氰酸酯 (toluene diisocyanate, TDI) 和丙烯酸羟乙酯 (hydroxyethyl acrylate, HEA) 合成了一系列光固化含磷超支化 PUA, 并用于制备防火涂料^[17]。

2.3 有机硅改性 PUA

有机硅改性 PUA 不仅具有耐高低温、耐候、低表面张力、电绝缘性能及生理惰性等特征, 而且还具有室温固化快、无污染等优异性能, 故备受人们关注, 并且有着广泛的应用领域。

杨玲等人以甲苯二异氰酸酯、丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇为原料, 合成了聚氨酯大单体; 然后将其与甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷混合, 制备成预乳液, 再滴加到聚丙烯酸丁酯种子乳液中, 聚合成有机硅改性 PUA 共聚细乳液。结果表明, 随着甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的添加质量分数从 2% 增加到 6%, 细乳液的聚合及储存稳定性会降低, 乳胶粒的粒径及其分布指数逐渐增大, 添加质量分数为 4% 时, 细乳液的稳定性能及乳胶粒的粒径大小及其分布达到最佳状态^[18]。

孙芳等人合成了光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯, 采用实时红外法, 详细研究了光引发剂及活性单体对体系的光聚合性能的影响。研究发现, 断裂型光引发剂的引发效率要高于夺氢型光引发剂的引发效率, 其中 Irgacure 1700 引发体系的聚合速率最快^[19]。

3 UV 固化 PUA 的应用

PUA 是一种综合性能优良的不饱和树脂, 它的分子结构中同时含有氨基甲酸酯和羧酸酯结构单元, 具有固化速度快, 易与其他树脂混溶, 涂膜的韧性、附着力、耐热性、耐磨性和耐化学品性能好等特点。由于多异氰酸酯和长链二醇有多种结构可以选择, 可通过分子设计来合成设定性能的产物, 故广泛应用于 UV 固化涂料、胶黏剂、油墨中。

3.1 UV 固化 PUA 涂料

胡波年等人以 TDI、聚己二酸丁二醇酯二醇、二羟甲基丙酸合成 PUA 树脂, 配制成涂料涂于聚酯薄膜上, 经 UV 固化, 发现其漆膜具有优异的耐酸性、附着力及柔韧性^[20]。董荣江等人以缩二脲、季戊四醇三

丙烯酸酯 (pentaerythritol triacrylate, PETA) 为主要原料, 合成了九官能度聚氨酯丙烯酸酯 (polyurethane acrylate-9, PUA-9) 低聚物, 并对 PUA-9 进行了测试, 发现其具有较快的光固化速度, 当照射时间为 30 s 时, C=C 转化率达到 72%, 且其涂膜的耐磨性能极好^[21]。Cray Valley 利用 PUA 树脂研制出 UV 固化粉末涂料, 研究发现, 制得的 UV 固化粉末涂料具有良好的流动性能和储存稳定性能。

3.2 UV 固化 PUA 胶黏剂

UV 固化 PUA 胶黏剂具有较好的黏结性能、耐溶剂性能、耐黄变性能、高弹性能及较大的伸长率, 广泛应用于金属和光纤涂层等领域。李桂芝等人合成了聚氨酯甲基丙烯酸酯树脂, 加入适量的活性稀释剂及阻聚剂, 配制成胶黏剂, 并与环氧丙烯酸酯胶共混。研究表明, 2 种胶分子间作用力较强, 相容性较好, 具有较好的低温韧性及拉伸性能^[22]。日本专利报道了用单官能度丙烯酸酯 (M311) 和双官能度丙烯酸酯 (Viscoat260) 及三官能度丙烯酸酯 (M310) 混合, 用自由基光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮 (184) 引发 PUA 胶黏剂。此胶黏剂黏结强度可达 2.78 N/m, 使用 7 d 后黏结强度可达 4.71 N/m^[23]。

3.3 UV 固化 PUA 油墨

UV 固化 PUA 油墨以其适用性广、节能、高效、经济和环保等特点, 得到了迅速的发展, 已广泛应用于胶版印刷、柔版印刷、丝网印刷和凹版印刷等领域。随着光固化技术的发展, 又逐渐开发了 PUA 阻焊油墨及塑料油墨。

4 结语

PUA 是一种性能优异的树脂, 其固化膜具有良好的耐磨性能、柔韧性能、耐药品性能、耐高低温性能, 断裂伸长率高。UV 固化 PUA 体系符合人们对环境保护、生态平衡及可持续发展等要求, 随着技术的进一步成熟和价格的下降, UV 固化 PUA 将会得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] Norman S A. Photoinitiators for UV and Visible Curing of Coatings: Mechanisms and Properties[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, 100: 101-107.
- [2] Fouassier J P, Rabek J F. Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods[M]. New York: Elsevier Applied Science, 1993: 1-47.
- [3] Lee K H, Kim B K. Structure-Property Relationships of

- Polyurethane Anionomer Acrylate[J]. *Polymer*, 1997, 39: 2251-2257.
- [4] Rama S M, Aswini K M, Raju K V S N, et al. Synthesis and Property Study of UV-Curable Hyperbranched Polyurethane Acrylate/ZnO Hybrid Coatings[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 960-966.
- [5] Miller H C. UV/EB-Cure Urethane Acrylate and Epoxy Acrylate Coatings[J]. *Modern Paint & Coatings*, 1993, 8: 40-43.
- [6] Maag K, Lenhard W, Helmut L. New UV Curing Systems for Automotive Applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40: 93-97.
- [7] Roose P, Fallais I, Vandermiers C, et al. Radiation Curing Technology: An Attractive Technology for Metal Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64: 163-170.
- [8] Wood K A. Waterborne Radiation Curable Coatings for Wood [J]. *Polymers Paint Colors Journal*, 1993, 18: 34-37.
- [9] Zhu Xiaoli, Jiang Xubao, Zhang Zhiguo, et al. Influence of Ingredients in Water-Based Polyurethane-Acrylic Hybrid Latexes on Latex Properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62: 251-257.
- [10] 王建田, 周 杨, 刘冶球. 丙烯酸改性水性聚氨酯的研究 [J]. *化工设计通讯*, 2008, 34(4): 57-60.
Wang Jiantian, Zhou Yang, Liu Yequi. Study on Acrylic Modified Water Polyurethane[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2008, 34(4): 57-60.
- [11] Kim Y B, Kim H K, Yoo J K, et al. UV-Curable Polyurethane Dispersion for Cationic Electrodeposition Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 157: 40-46.
- [12] Meixner J, Kremer W. Unsaturated Prepolymers as Binders for Water-Thinnable Furniture Coatings[C] // 15th International Conference on Organic Coatings and Technology. Greece : [S.n], 1989: 489-506.
- [13] Suh K D, Chon Y S, Kim J Y, et al. Preparation of UV-Curable PEG-Modified Urethane Acrylate Emulsion and Their Coating Properties III: Effects of Epoxy Acrylate[J]. *Polymer Bulletin*, 1997, 38: 287-294.
- [14] 林金娜, 曾幸荣, 侯有军, 等. 可 UV 固化的超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成与表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(1): 27-31.
Lin Jinna, Zeng Xingrong, Hou Youjun, et al. Synthesis and Characterization of UV-Curable Hyperbranched Polyurethane Acrylate[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2008, 26(1): 27-31.
- [15] Sun Fang, Shi Jin, Nie Jun, et al. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Photosensitive Polysiloxane Urethane Acrylate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 66: 412-419.
- [16] Xu Gang, Shi Wenfang. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyurethane Acrylate Used as UV Curable Oligomers for Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 52: 110-117.
- [17] Zhu Shengwu, Shi Wenfang. Flame Retardant Mechanism of Hyperbranched Polyurethane Acrylates Used for UV Curable Flame Retardant Coatings[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75: 543-547.
- [18] 杨 玲, 朱 杰, 库 斌, 等. 有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯细乳液的研究[J]. *有机硅材料*, 2009, 23(5): 297-301.
Yang Ling, Zhu Jie, Ku Bin, et al. Research on Organosiloxane Modified Polyurethane Acrylate Miniemulsion[J]. *Silicone Material*, 2009, 23(5): 297-301.
- [19] 孙 芳, 李明磊, 熊 军, 等. 光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯预聚体光聚合性能的研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2009, 27(3): 133-138.
Sun Fang, Li Minglei, Xiong Jun, et al. Study on Photopolymerization Property of Photosensitive Polysiloxane Urethane Acrylate Oligomer[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2009, 27(3): 133-138.
- [20] 胡波年, 王金银. 紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的合成及涂料的性能[J]. *化学世界*, 2004, 45(6): 302-304.
Hu Bonian, Wang Jinyin. Study on Synthesis of PUA and Its UV-Curable Coatings Properties[J]. *Chemical World*, 2004, 45(6): 302-304.
- [21] 董荣江, 井年鑫, 吴宗晖. 高官能度聚氨酯丙烯酸酯(PUA-9)的合成及应用[J]. *中国涂料*, 2009, 24(11): 33-35.
Dong Rongjiang, Jing Nianxin, Wu Zonghui. Synthesis and Use of High Functionality Polyurethane Acrylate(PUA-9)[J]. *China Coatings*, 2009, 24(11): 33-35.
- [22] 李桂芝, 周重光, 李保陆, 等. 光固化聚氨酯甲基丙烯酸酯胶/环氧丙烯酸酯胶共混体系的结构与性能[J]. *化学与粘合*, 2001(3): 97-99.
Li Guizhi, Zhou Chongguang, Li Baolu, et al. Structure and Properties of Light Cured Polyurethane Methyl Acrylate/Epoxy Acrylate Adhesive Blends[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2001(3): 97-99.
- [23] Tanaka, Akifumi, Yoshikawa. UV-Curable Pressure-Sensitive Adhesive Compositions for Peelable Pressure-Sensitive Sheets: US, JP200111395[P]. 2001-01-16.

(责任编辑: 徐海燕)