

紫外光固化聚氨酯的研究

伍 钦 薛 平

(化学工程系)

摘要 介绍两种不同的聚氨酯预聚物合成工艺,并对它们的涂层作紫外光辐射试验,试验得到的温度、辐射距离和固化时间等参数对生产优质涂料具有指导意义。

关键词 辐射固化;聚氨酯丙烯酸酯;涂料

0 引言

紫外光固化技术开始于本世纪 40 年代,60 年代开发出不饱和聚酯涂层并商品化,70 年代又开发了丙烯酸光固化涂层系列^[1,2]。由于这些聚合物在干燥固化方面创造了前所未有的高速度以及具有无污染、节能等优越特性而引起涂料界的关注。

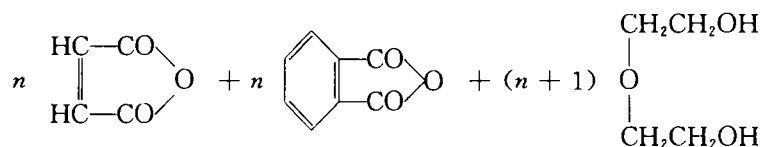
丙烯酸系列光固化涂料有聚酯丙烯酸酯,聚氨酯丙烯酸酯,环氧丙烯酸酯等^[3~6]。

聚氨酯丙烯酸酯由于它们的分子结构中有氨基甲酸酯官能团(—OCONH—),其涂膜强度、韧性、硬度等物理机械性能优异,抗化学性及附着力好,是综合性能较为理想的 UV 树脂^[7~10]。广泛用于高级木器漆、金属和纸张罩光清漆^[11~14]。

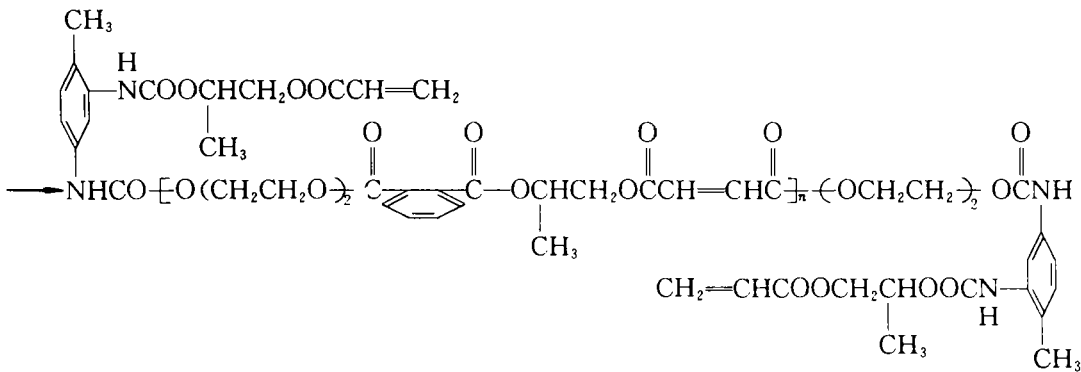
1 实验部分

1.1 预聚物合成

1.1.1 不饱和聚酯合成^[15] 聚酯种类繁多,二元酸和二元醇经缩聚后形成具有羟基封端的直链不饱和聚酯,饱和二元酸可调整树脂的性能^[16]。



收稿日期:1993-07-15



实验设备与预聚物 1 相同,在圆底烧瓶中加入 87 份 TDI,以 71.4 份 BDDA 作稀释剂,然后升温到 50℃,在这个温度下边搅拌边慢慢加入 104.1 份丙烯酸酯,保持该温度使之反应 7h,然后加入实验 1 所得的产品 94.4 份。在搅拌情况下总共反应约 13h,使混合物的 NCO 含量达到要求为止。

1.2 光固化实验

聚氨酯预聚物的固化成膜是在有交联剂和光敏剂存在情况下,通过紫外光辐射使交联剂和预聚物发生交联后而成膜的。

1.2.1 辐射装置 该辐射装置可以任意调节紫外光源到被辐照物的距离。装置的电路主要由电源,镇流器(与灯管配套),启动电容,灯管组成(电路见图 1)。

1.2.2 涂料的配制 将表 1 中 4 种配方分别投入 4 个玻璃容器中混合均匀,然后将它们分别辊涂到纸上做辐射试验,4 组配方都是在辐射距离 10cm,12cm,15cm,18cm 下进行。所得辐射距离和固化时间曲线见图 4。

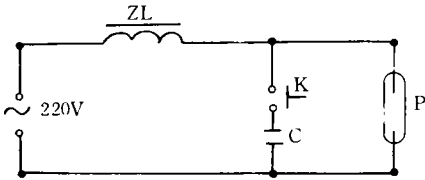


图 1 电路图

ZL 镇流器 C 启动电容 2~4μf,耐压 600V
K 按钮 P 灯管 220V,1000W

表 1 同种光敏剂不同预聚物的配方

配方序号	预聚物 1	预聚物 2	BDDA	二苯甲酮	催化剂
1	250		111.0	13	
2	250		111.0	13	11.0
3		300	40.8	12	
4		300	40.8	12	10.2

表 2 是对同一预聚物进行不同的光敏剂的辐射固化速度试验结果。

表 2 不同光敏剂同种预聚物的固化速度

配方序号	预聚物	BDDA	二苯甲酮	安息香丁醚	催化剂	固化时间(s)
1	25.2	8.4	1.3			9
2	25.2	8.4	1.3		1.1	3
3	30.0	8		1.2		5
4	30.0	8		1.2	1.1	5

表2中配制方法与表1配制方法相同,辐射距离均为10cm.

2 结果与讨论

2.1 预聚物的反应条件

分别用30℃、50℃和80℃对丙烯酸聚氨酯的反应时间和温度进行试验。80℃试验时反应难控制;30℃时反应非常缓慢,反应9h时用二丁胺滴定法测定—NCO的含量仍为15.07%,所以此温度不宜采用;当在50℃下反应时,测得不同反应时间与—NCO含量关系见图2。从图中可见,当在50℃时,反应12h可使—NCO值达到0.41%。

同时紫外光固化源于分子键上的双键,高温反应会破坏双键,从碘值和温度的关系可见,随着反应温度的上升碘值急速下降(图3),说明C=C键随温度的升高损失加剧。综合考虑各因素以选反应温度50℃为佳。

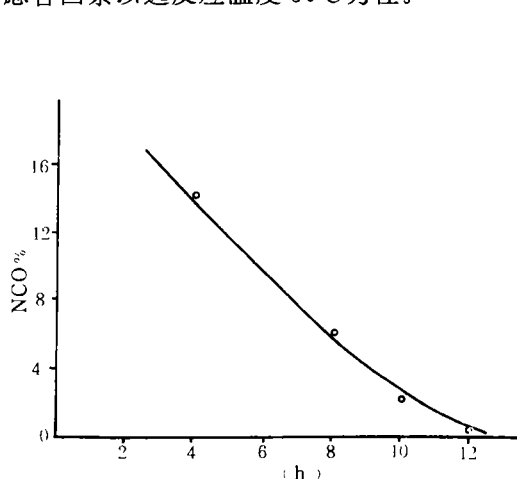


图2 反应时间与—NCO含量的关系

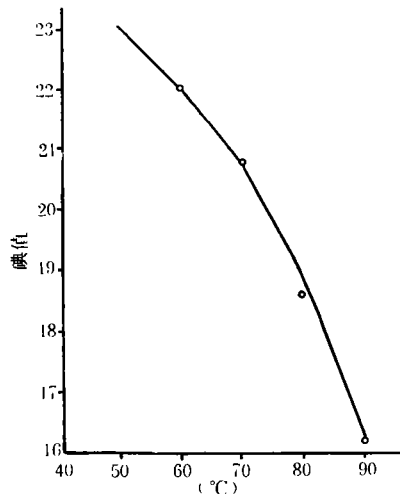


图3 反应温度与碘值的关系

2.2 多元醇的选择

选择二元醇与丙烯酸化的聚氨酯反应时,采用过1,2丙二醇和分子量为400的聚乙二醇,这两种醇与丙烯酸化的聚氨酯反应时有一共同特点,即是当加入醇时反应混合物温度上升很快,如果不立即采取措施会使反应物急聚成不溶性固体而使设备报废。所以选用有羟基封端的聚酯与剩余的—NCO反应是理想的。

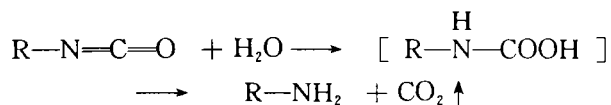
2.3 不同预聚物配成涂层的固化速度

由表2可知,光引发剂的类型不同,其光引发活性差别较大。对二苯甲酮,加入催化剂可以提高光引发活性,这与二苯甲酮主要为氢提取机制是一致的。安息香醚光敏剂则不同。

对同种光引发剂用不同的预聚物配合时,其辐射固化速度不同,从图4中可以清楚地看到,用预聚物聚酯/丙烯酸化聚氨酯配制的涂层其固化速度较聚氨酯/丙烯酸酯慢,这是由于前者双键密度较低的缘故。另辐射距离与固化速度也有密切关系,辐射距离远时因紫外光强度减弱而使固化速度迅速减慢,但如果灯距离被辐射物太近(如5cm),就会因热的作用而烤坏被辐射物,所以辐射距离以10cm为好。

2.4 水分的影响

合成预聚物时,反应混合物中如含有水分,会使预聚物中产生气泡。其原因是异氰酸酯与水反应生成不稳定的氨基甲酸,随即分解成胺而放出 CO_2



2.5 光交联剂 BDDA 的反应温度

BDDA 是由丙烯酸和醇酯化而制得,反应温度不同时生成物的颜色深浅不一,在 95°C 下酯化时,所得 BDDA 为褐色; 50°C 反应时则为浅黄色。因此在温度较低情况下生产 BDDA 较好。

3 结 论

- 1) 试验结果表明,在合成紫外光固化聚氨酯预聚物时,采用 50°C 的聚合温度较佳。这样既可避免交联双键损失过多和操作控制上的问题,又可取得较合理的聚合时间。
- 2) 在辐射固化聚氨酯涂料中,两种预聚体配制的涂料在辐照距离为 10cm 时,涂膜均在 5s 内达到固化。预聚体 1 的固化速度较预聚体 2 为快。如果用二苯甲酮作为光敏剂,则需催化剂促进其活性。
- 3) 本合成物所配制的涂层,在同样辐照距离和强度情况下,其固化时间比文献[18]报道的产物缩短 5s 左右。

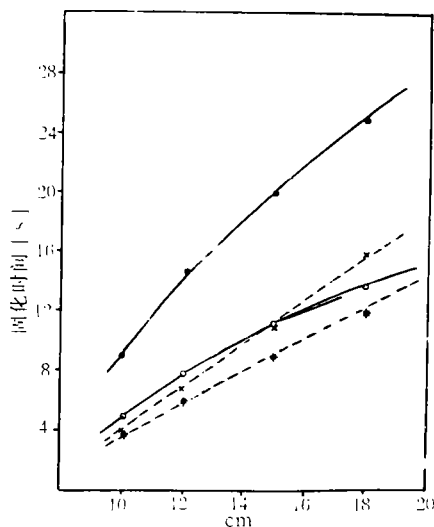


图4 辐射距离(cm)

注:各曲线的标号与配方顺序相对应

参 考 文 献

- 1 孙勤良. 工程塑料应用. 1984, (4): 24~29
- 2 Roffey C G. JOCCA. 1986, (11): 288~296
- 3 Vrancken A. JOCCA. 1984, (5): 118~126
- 4 傅荣兴. 涂料工业, 1990, (6): 38~42
- 5 南京木器厂等. 涂料工业, 1980, 4~8
- 6 刘廷栋等. 精细石油化工, 1987, (2): 48~54
- 7 Howard P D. U S P 4246379 Jan. 201981
- 8 Van Neerbos. U S P 4212901 Jul. 15, 1980
- 9 王泳厚. 涂料工业, 1990, (3): 43~47
- 10 童身毅等. 涂料工业, 1988, (2): 5~8
- 11 上海科技大学射线应用研究室. "B-1" 木器涂料及其辐射固化鉴定会材料之二. 1982, 11
- 12 冯素兰. 丙烯酸树脂及涂料文集. 1984, 245~260
- 13 Warson H. JOCCA. 1987, (8): 214~218
- 14 沈峰新等. 涂料工业, 1990, 3, 1~6
- 15 M J Husbands et al. a Manual of Resins for Surface Coatings. 1987(3): 63
- 16 原燃化部涂料技术训练班组织. 涂料工艺. 1976

- 17 Waston S L. Jr. U S P 4246391 Jan 1981.20
- 18 刘廷栋等. 涂料工业,1990,(2).1
- 19 Borania A G etal. U S P 3924023 Dec 2,1976
- 20 Mckillip W etal. U S P 3396210 Aug. 6,1968

Ultraviolet Curable Polyurethane

Wu Qin Xue Ping

(Dept. of Chem. Eng.)

Abstract Two kinds of pre-polyurethane were prepared ,and cured by exposure to ultraviolet radiation. The curing time for the polymers with or without catalyst was studied at different radiative distance.

Key-words UV curing; Acrylated polyurethane; Coating