

紫外光固化聚氨酯胶的合成及其光固化研究

李双, 王家喜*, 高丽敏

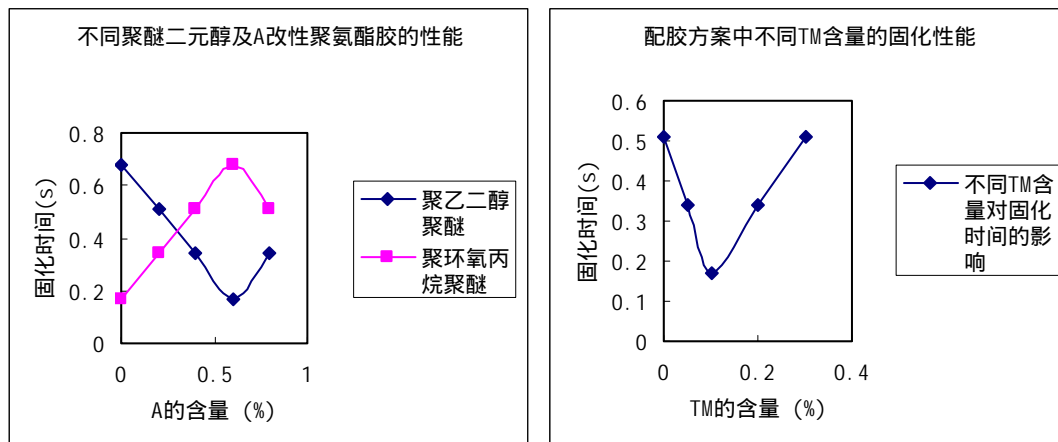
(河北工业大学化工学院高分子材料研究所, 天津 300130)

关键词: 光固化 聚氨酯 固化时间

紫外光固化与传统的热固化相比具有固化速度快、并且固化后强度较好、透明度高;固化温度低、节省能源;能有效控制空气污染特别是挥发性有机物(VOC)的排放三大特点。自由基紫外光固化胶粘剂的主体成分是丙烯酸酯类衍生物,其固化速度与其相对分子质量,官能团的种类和数目及其分子结构有关。丙烯酸酯改性聚氨酯是一类重要的主体树脂,可将聚氨酯的优良性能与聚丙烯酸酯的性能结合在一起,并实现快速固化。

本文报道了甲基丙烯酸羟乙酯封端改性的聚氨酯的制备与光固化的研究。N,N-二(羟乙基)甲基丙烯酰胺(A)由二乙醇胺和甲基丙烯酸甲酯反应制得。将甲苯二异氰酸酯(TDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与甲基丙烯酸羟乙酯反应至异氰酸根转化率达到50%,制得甲基丙烯酸酯封端的异氰酸酯,再与N,N-二(羟乙基)甲基丙烯酰胺(A)、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚三元醇、三乙醇胺或上述二元醇的混合物反应,制得甲基丙烯酸酯改性的聚氨酯。所得甲基丙烯酸酯改性的聚氨酯与一定量的稀释剂和光引发剂混合均匀,配得光活性的固化胶。将配好的胶滴在一玻璃板,涂成100微米的膜,在美国FUSION公司生产的光固化机上测定固化时间及研究所得膜的性能。固化时的能量为131mJ/cm²。

在聚乙二醇(M_w = 400)与N,N-二(羟乙基)甲基丙烯酰胺(A)的体系中光固化速度随A的用量增加先增加,达到一个极大值后,又减小。而聚丙二醇(M_w = 400)与A体系的光固化性能与之正好相反,出现固化速度先减后增的趋势。由于N,N-二(羟乙基)甲基丙烯酰胺(A)参与改性的聚氨酯的官能度大于2,因此,它的加入可提高交联密度,提高固化速度,但交联密度太高也将影响内层固化,使得固化速度降低(固化速度是用表干指压法测定)。这一现象也出现在用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)作活性稀释剂及交联剂的体系中,TM的加入也是使固化速度先增后减。由于聚丙二醇改性的甲基丙烯酸酯封端的聚氨酯本身固化速度就快,A的加入降低了其浓度使起固化速度有所下降。在聚丙二醇与A混合物改性的聚氨酯中,光固化速度随聚丙二醇的分子量的增大而减小,这是有效活性功能团下降所致。聚醚三元醇(M_w = 400)改性的胶固化速度比二元醇快,但改性胶的韧性及抗冲击强度比二元醇的低。三乙醇胺改性的胶固化速度也大大提高,但凝胶率也低,这也可能是表面剂凝胶的出现限制了分子的运动,从而降低了反应所致。用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)代替TDI制备的改性胶,固化速度相差不大,但所得的膜较TDI改性的胶膜脆,透明性强。



参考文献

- [1] 周钢, 陈建山, 奚海, 吴宇雄. 紫外光固化光敏齐聚物体系的研究进展. *精细化工中间体*, 2003, 33 (2): 5-7
- [2] 张丽华, 陈军. 紫外光固化胶粘剂的制备及性能研究. *华北工学院学报*, 2003, 24 (2): 131-134
- [3] 杨康, 孟军锋, 李洁. 脂肪族聚氨酯紫外光固化涂料的研制. *现代涂料与涂装*, 2003, (4): 1-6

Studies on Preparations and Properties of Modified UV-curable

Polyurethane

Li Shuang, Wang Jiayi* Gao Limin

(The Institute of Polymer Science, Hebei University of Technology, Tianjin, 300130)

Abstract : A series of acrylate modified polyurethane prepolymer were prepared from the reaction of diisocyanate, glycols, and hydroxyethyl methacrylate. UV-curable adhesive was made of adding photo-initiator and active diluents into the prepolymer. The effect of formulation such as type of glycol and/or triol, diisocyanate, ratio of different glycols and amount of active diluents on properties of adhesive have been investigated.

Key words : UV-curable polyurethane curing time

紫外光固化聚氨酯胶的合成及其光固化研究

李双, 王家喜*, 高丽敏

(河北工业大学化工学院高分子材料研究所, 天津 300130)

关键词: 光固化 聚氨酯 固化时间

本文利用甲苯二异氰酸酯 (TDI), 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 与甲基丙烯酸羟乙酯反应制得甲基丙烯酸酯封端的异氰酸酯, 再与 N, N - 二(羟乙基)甲基丙烯酰胺、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚三元醇、三乙醇胺或上述二元醇的混合物反应, 制得甲基丙烯酸酯改性的聚氨酯。所得甲基丙烯酸酯改性的聚氨酯与一定量的稀释剂和光引发剂混合均匀, 配得光活性的固化胶。考察了原料的不同配比、聚醚分子量、二异氰酸酯的种类等对光固化时间的影响。结果表明紫外光固化聚氨酯胶的固化时间随着加入的二元醇的分子量的增大而增长; 随着加入 N, N - 二(羟乙基)甲基丙烯酰胺与聚乙二醇比例的减小是先缩短后增长的, 而随 N, N - 二(羟乙基)甲基丙烯酰胺与聚环氧丙烷比例的减小是先增长后缩短的; 随三羟甲基丙烷三丙烯酸酯用量的增加先缩短再增长, 三乙醇胺的加入可提高固化速度, IPDI 改性的聚氨酯胶膜韧性及抗冲击强度比 TDI 改性的胶小。