

文章编号:1673-9981(2010)02-0115-05

用于数码产品涂料的多重固化聚氨酯丙烯酸酯低聚物的合成与表征*

陈健荣¹, 王小妹¹, 娄喜²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 叶氏恒昌涂料有限公司, 广东 惠州 516223)

摘 要:以异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇、甲基丙烯酸羟乙酯、双氨基硅氧烷和超支化聚酯为原料合成了用于数码产品涂料的多重固化聚氨酯丙烯酸酯低聚物。该低聚物树脂 25℃黏度为 896 mPa·s, 羟值为 10 mgKOH/g, 酸值为 1 mgKOH/g, 数均分子量为 361, 分子量分布系数为 1.14。用该低聚物树脂配制的多重固化 UV 涂料在数码产品上施工效果良好, 流平性为 10 级, 附着力 0 级, 硬度 H, 耐酸碱、耐水煮和耐磨性良好。

关键词:数码产品涂料; 多重固化; 硅氧烷; 聚氨酯丙烯酸酯

中图分类号: O631; TQ6

文献标识码: A

紫外光(UV)固化涂料具有固化速度快、环境友好、节约能源等优点,在工业和高技术领域得到了广泛应用^[1-2]。但是,紫外光固化在数码电子产品中的应用也存在一些缺陷:固化深度受到限制,有色体系难以应用,三维阴影部分固化不完全,固化物件的形状受到限制及涂料固含量与喷涂黏度工艺难以平衡等。这些缺点极大地限制了 UV 固化涂料在数码产品中的应用范围。为此,人们研究开发了具有不同反应原理的光-暗双重固化体系,利用光固化使体系快速定型或达到“表干”,再利用热反应或潮气反应使阴影或底层部分固化完全,达到体系的“实干”^[3-4]。多重固化涂料正是利用这种固化原理来实现保形涂层的全面固化,从而实施对各种复杂类型数码产品的喷涂。

聚氨酯丙烯酸酯(PUA)具有优异的耐磨性和柔韧性,以及较好的耐冲击性,尤其是可以通过分子设计对低聚物性能进行广泛调节。在分子链段中引入双氨基硅氧烷基团,使体系在光固化后可以继续进行热固化和潮气固化,进而实现多重固化效果。本研究以异佛尔酮二异氰酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、双

氨基硅氧烷和超支化聚酯为原料合成了用于数码产品的高固低黏的多重固化聚氨酯丙烯酸酯低聚物。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇 200(PEG200)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、双氨基硅氧烷、超支化聚酯、二月桂酸二丁基锡(DBTL)、对苯二酚、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、二苯甲酮(工业级)和乙酸丁酯(工业级)。

仪器:瑞士 Bruker 公司 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR);瑞士 Bruker 公司 AVANCE AV 400 型超导核磁共振谱仪;美国 Waters Breeze 公司凝胶色谱仪。

1.2 低聚物的合成

将适量 IPDI 和 PEG200 置于带冷凝回流管、搅拌桨和温度计的四口烧瓶中,于 60~65℃反应 3~

收稿日期:2009-12-24

* 基金项目:粤港关键领域重点突破项目(200849835)

作者简介:陈健荣(1985—),男,广东人,硕士研究生。

4 h, 每 0.5 h 取样并测定—NCO 基含量。当—NCO 基含量小于 2 mgKOH/g 时, 将计量的超支化聚酯加入上述体系, 在 60~65 °C 反应 0.5~1 h, 加入 HEMA 和适量 DBTL, 升温至 65~70 °C, 反应 2~4 h。然后加入双氨基硅氧烷和 TMPTA, 在 65~70 °C 反应 1~2 h, 最后降至室温出料。

1.3 多重固化涂料的制备

常温下, 取适量的上述 PUA 低聚物、TMPTA、少量流平剂、光引发剂和溶剂置于小烧杯中混合均匀, 即得紫外光-热/潮气多重固化涂料。

1.4 多重固化漆膜的制备

将配制好的多重固化涂料用重力式喷枪喷涂于板材上, 在 60 °C 流平 3 min, 将板材在履带式紫外光固化机上辐照固化, 辐照平台光源功率为 2kW/pcs, 照射 3~10 s。光固化后的板材置于避光、湿度

约为 80% 的环境中自然暴露 48 h 潮气固化。

2 结果与讨论

2.1 预聚物的结构与表征

将提纯后的 PUA 低聚物产品涂于 KBr 片上进行测试, FT-IR 谱如图 1 所示。图 1 显示, 2273 cm^{-1} 处吸收峰消失, 说明体系中的—NCO 基本上反应完全。3341 cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动吸收峰, 1536 cm^{-1} 处是 N—H 弯曲振动吸收峰, 1724 cm^{-1} 处是氨基甲酸酯中 C=O 伸缩振动吸收峰, 1241 cm^{-1} 处是—C—O—C—不对称伸缩振动吸收峰, 说明甲基丙烯酸羟丙酯接到了主链上。1140 cm^{-1} 处的峰为 Si—O 键的伸缩振动和 C—O 键的不对称伸缩振动叠加峰。

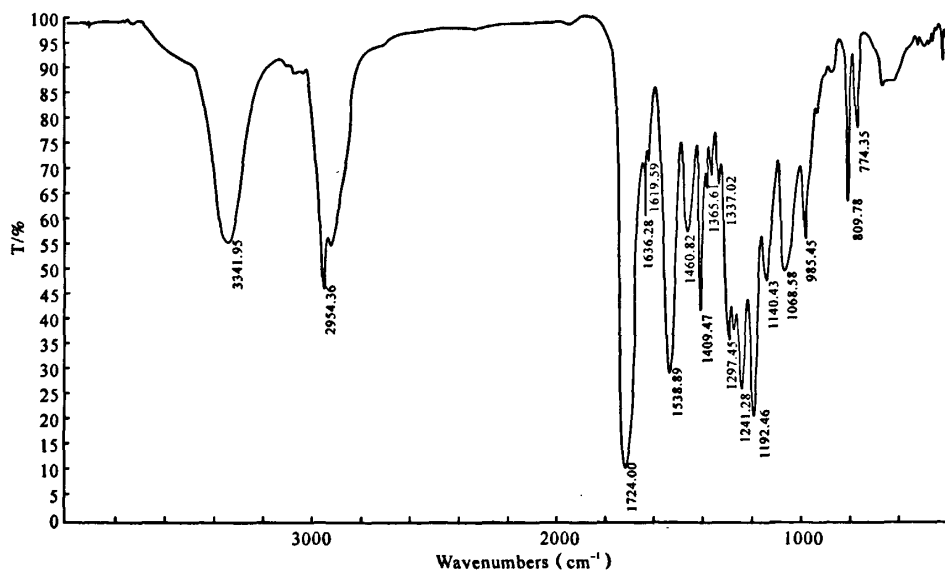


图 1 PUA 低聚物的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of PUA prepolymer

PUA 低聚物的 H-NMR 谱如图 2 所示。由图 2 可知, $d = 3.6 \sim 4.3 \text{ ppm}$ 为来自聚酯多元醇中的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $d = 5.9 \sim 6.4 \text{ ppm}$ 为来自 HEMA 中的 $-\text{OOCH}=\text{CH}_2$ 不饱和 H, $d = 0.6 \text{ ppm}$ 为双氨基硅氧烷中的 $-\text{SiCH}_2-$, $d = 6.6 \text{ ppm}$ 和 $d = 7.5 \text{ ppm}$ 为硅氧烷和 IPDI 反应后的脲基, $d = 7.9 \text{ ppm}$ 为氨基甲酸酯中的 $-\text{NH}-$ 。

相对分子质量是决定聚合物性能的主要因素之一, 图 3 是 PUA 低聚物的 GPC 谱图。从表 1 可知, PUA 低聚物的数均分子量 (M_n) 为 361, 多分散系数 d 约为 1.14。

FT-IR、H-NMR 和 GPC 表征证明, 合成的 PUA 预聚物符合设计结构。由于合成过程中没加入任何溶剂, 从而避免了单体、预聚物在不同溶剂

中的溶解性和预聚物线团在溶剂中浓度的变化对反应进程的不良影响.因采用 60~70 ℃ 较低反应温度,8~10 h 较长反应时间,所以反应过程较温和、平稳.

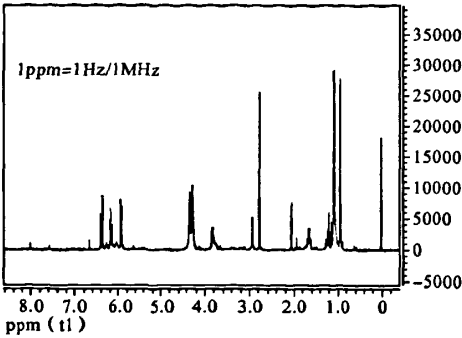


图 2 PUA 低聚物的 H-NMR 图
Fig.2 H-NMR curve of PUA prepolymer

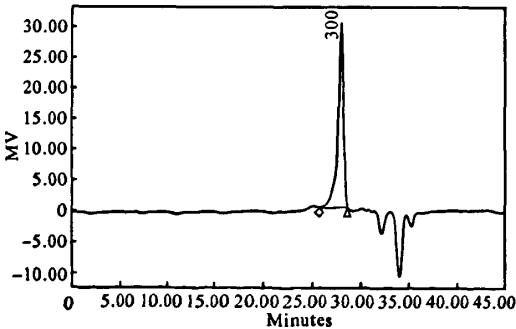


图 3 PUA 低聚物的 GPC 图
Fig.3 GPC curve of PUA prepolymer

表 1 PUA 低聚物的 GPC 结果
Table 1 GPC result of PUA prepolymer

数均分 子量 Mn	重均分 子量 Mw	峰位分 子量 Mp	Z 均分 子量 Mz	分子量分 布 Mz/Mw
361	391	300	446	1.139588

表 2 为所提纯的 PUA 低聚物的各项性能指标.该低聚物固含量为 100%,黏度为 896 mPa·s,达到了高固含低黏度的要求;预聚物数均分子量为 361,分子量分布为 1.14.

表 2 多重固化 Si-PUA 低聚物的性能
Table 2 The performance of multiple curable PUA prepolymer

性能指标	结果	测试方法
25℃黏度/mPa·s	896	GB/T 9269-2009
羟值/(mgKOH·g ⁻¹)	10	GB/T 12008.3-2009
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	1	GB/T 12008.5-1989
数均分子量	361	GPC
分子量分布	1.14	GPC

2.2 R 值对漆膜性能的影响

本文中 R 值是指合成单体中二异氰酸酯与多元醇的摩尔比.R 值对预聚物的黏度、分子量和漆膜的性能都有很大的影响.表 3 为不同 R 值对漆膜性能的影响.由表 3 可知,R=5 时能使预聚物和固化后形成的漆膜的性能最佳.

表 3 不同 R 值对漆膜性能的影响
Table 3 The relationship between R and the performance of coating film

R	预聚物 25℃黏度 /mPa·s	漆膜流平性	漆膜附着力
2	16340	6 级	0 级
3	4068	7 级	0 级
4	1468	8 级	0 级
5	896	10 级	0 级
6	618	10 级	1 级

2.3 超支化聚酯对漆膜性能的影响

引入端羟基脂肪族超支化聚酯,可使低聚物的黏度降低,大大减少涂料配制时活性稀释剂和溶剂的添加量,提高涂膜的紧密度和涂层之间的相容性.通过控制超支化聚酯的添加量,可控制低聚物的黏度.表 4 为不同超支化聚酯用量对漆膜性能的影响.由表 4 可知,超支化聚酯用量越多,涂膜流平性越好,但附着力越差.当超支化聚酯添加质量分数为 3%时,漆膜的流平性和附着力最佳.

表 4 超支化聚酯用量对漆膜性能的影响

Table 4 The relationship between the dosage of hyperbranched polyester and the performance of coating film

超支化聚酯质量分数 /%	漆膜流平性	漆膜附着力
1	7 级	0 级
2	8 级	0 级
3	10 级	0 级
4	10 级	1 级
5	10 级	3 级

2.4 双氨基硅氧烷对漆膜性能的影响

引入双氨基硅氧烷基团对—NCO 基进行封端,使涂料具有热和潮气固化功能,同时提高漆膜的附着力、硬度和耐水煮性.表 5 为双氨基硅氧烷用量对漆膜性能的影响.由表 5 可知,双氨基硅氧烷用量越多,涂膜附着力越好,硬度越高;双氨基硅氧烷用量太少,涂膜太软,耐水煮性不足;双氨基硅氧烷用量太多,涂膜太脆,耐水煮性同样不足.当双氨基硅氧烷添加质量分数为 5%时,漆膜性能指标最佳.

表 5 双氨基硅氧烷用量对漆膜性能的影响

Table 5 The relationship between the dosage of di-amino siloxane and the performance of coating film

双氨基硅氧烷 质量分数/%	漆膜附着力	漆膜硬度	漆膜水煮后 附着力
1	2 级	F	3 级
3	1 级	F	2 级
5	0 级	H	0 级
7	0 级	H	0 级
9	0 级	2H	1 级
11	0 级	2H	1 级

2.5 数码产品多重固化漆膜的性能测试

当 R=5、超支化聚酯和双氨基硅氧烷添加质量分数分别为 3%、5%时,用该预聚物配制的用于数

码产品的多重固化漆膜的性能测试结果列于表 6.

表 6 数码产品多重固化漆膜的性能测试结果

Table 6 Test results of multiple curable film for digital product coating

测试项目	测试结果	测试方法
表面效果	平整光滑	目测
流平性	10 级	JB/T3998-1999
附着力	0 级	GB/T 13217.7-2009
硬度	H	GB/T6739-1996
耐水煮性	附着力 0 级	80℃水煮 2h
耐酸性	外观无变化	GB/T 18724-2002
耐碱性	外观无变化	GB/T5211.7-1985
耐化妆品性	外观无变化	80℃,湿度 80%,24h
耐乙醇擦拭	外观无变化	QB/T 2702-2005

3 结 论

所合成的低聚物性能指标为固含量 100%,黏度 896 mPa·s,数均分子量 361,分子量分布 1.14.在低聚物的合成中引入质量分数 5%双氨基硅氧烷基团和 3%端羟基脂肪族超支化聚酯,并且 R=5 时,用该低聚物树脂配成的多重固化涂料在数码产品上施工效果最好,流平性为 10 级,附着力 0 级,硬度 H,耐酸碱、耐水煮和耐磨性良好.

参考文献:

[1] WOODS J, ROONEY J M, BILGER B J. Conformal Coating Systems,US,4668713[P]. 1987-05-26.
[2] CANTOR S E. Dual-curing Coating Formulation and Method;WO,9728194[P]. 1997-08-07.
[3] 廖正福,袁慧雅,庞来兴,等.光-暗双固化共性覆膜胶研究进展[J]. 绝缘材料,2004,37(4),52.
[4] 齐字颂,曾兆华,杨建文,等.有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯光-潮气双固化体系[J]. 应用化学,2004,21(9):918.

Synthesis and characterization of multiple curable polyurethane acrylate prepolymer for digital product coating

CHEN Jian-rong¹, WANG Xiao-mei¹, LOU Xi²

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China,*

2. *Yip's Hang Cheung Petrochemical Limited, Huizhou 516223, China*)

Abstract: A multiple curable polyurethane acrylate prepolymer for digital product coating was prepared using 2-hydroxyethyl methacrylate, isophorone diisocyanate, hyperbranched polyester, di-amino siloxane and polyethylene glycol. This prepolymer's viscosity (25℃) is 896 mPa · s with hydroxyl value of 10mgKOH/g, acid value of 1mgKOH/g, Mn of 361, and molecular weight distribution number of 1.14. The UV coating made by this prepolymer performed very well in digital product. Its leveling property is Grade 10 and adhesive attraction is Grade 0. The performance of this coating is resistant to acid, alkali, water boiling and the abrasion is excellent.

Key words: digital product coating; multiple curable; siloxane; polyurethane acrylate