

叔胺型聚氨酯丙烯酸酯的合成及其光固化性能研究

马国章^{1,2}, 闫涛³, 吴建兵², 刘伟¹, 郝晓刚³, 许并社¹

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西太原 030024; 2. 山西省应用化学研究所, 山西太原 030027; 3. 太原理工大学化学工程与技术学院, 山西太原 030024)

摘要:合成了一种可紫外光聚合的助引发剂——叔胺型聚氨酯丙烯酸酯,对中间体及产物进行了表征。研究了将叔胺型聚氨酯丙烯酸酯和二苯甲酮配合用于紫外光固化体系的光引发,结果表明叔胺型聚氨酯丙烯酸酯参与了光固化过程,与单独采用二苯甲酮光引发剂相比,它可提高体系的C=C双键速率和转化率,且随着添加量的增大,C=C双键转化速率加快,在相同的光照条件下,C=C双键转化率升高。

关键词:叔胺型聚氨酯丙烯酸酯;合成;光固化性能

中图分类号:TQ265.1;TQ433.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0044-03

Synthesis of polyurethane acrylates with tertiary amine moiety

MA Guo-zhang^{1,2}, YAN Tao³, WU Jian-bing², LIU Wei¹, HAO Xiao-gang³, XU Bing-she¹

(1. Institute of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Institute of Applied Chemistry, Taiyuan 030027, China; 3. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A new type of photo curable co-initiator, polyurethane acrylates with tertiary amine moiety (APUA), is prepared, and the Michael-addition intermediate and APUA are analyzed, and their structure is characterized. The PUA/ benzophenone combined initiator is used in photo-curable systems and the photo-polymerization rates are determined by FT-IR. The results indicate that APUA can take part in photo-polymerization and increase the photo-polymerization rate and C=C double bond conversion rate. The more APUA is used, the faster the photo-polymerization rate and the higher conversion of C=C double bond can be.

Key words: polyurethane acrylates with tertiary amine moiety; synthesis; photo curable properties

紫外光固化过程中空气中氧对固化体系的阻聚作用非常明显^[1],解决这一问题有物理法和化学法,物理法过程繁杂,化学法则在光固化体系中加入叔胺类化合物,但一般的叔胺化合物不参与体系的聚合,还容易造成污染^[2]。研究开发可聚合的叔胺类光敏物质成为光固化技术的重要课题^[3-6]。笔者用三缩丙二醇双丙烯酸酯和乙醇胺为原料,通过Micheal加成反应合成含羟基的叔胺丙烯酸酯,再与异佛尔酮二异氰酸酯反应,制备叔胺型聚氨酯丙烯酸酯。该产物可作为光固化预聚物参与光聚合,同时可作为助引发剂和二苯甲酮配合,克服光固化过程中的氧阻效应,提高光聚合速率和体系C=C双键转化率。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,上海拜

耳聚氨酯股份有限公司;丙烯酸异冰片酯(BOA)、三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA),工业品,天津天骄辐射固化材料有限公司。环氧丙烯酸酯,按文献[7]自制;二苯甲酮(BP)、乙醇胺、二氯乙烷、二月桂酸二丁基锡、对苯二酚等均为市售化学纯试剂。以上原料和试剂在使用前未精制。

北京分析仪器厂高压液相色谱仪(HPLC);美国Water公司凝胶液相色谱仪(GPC);瑞士布鲁克公司AC300超导核磁共振仪(¹H-NMR);美国Nicolet公司红外光谱仪(FT-IR);紫外光固化机,河北保定融达电子设备有限公司。

1.2 合成步骤

1.2.1 Micheal加成产物的制备

将0.4 mol TPGDA,40 mL二氯甲烷和0.1 g对苯二酚加入装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的四口烧瓶中,通入氮气,在10~20℃搅拌,滴加

0.2 mol 乙醇胺。加完后反应 48 h。用红外光谱仪确定 C=C 转化率大于 95% 时,认为反应基本完成。真空除去二氯甲烷,得浅黄色透明液体,记为 N-TP。

1.2.2 叔胺型聚氨酯丙烯酸酯的合成

将合成的 0.2 mol N-TP 中间体、0.1 mol IPDI

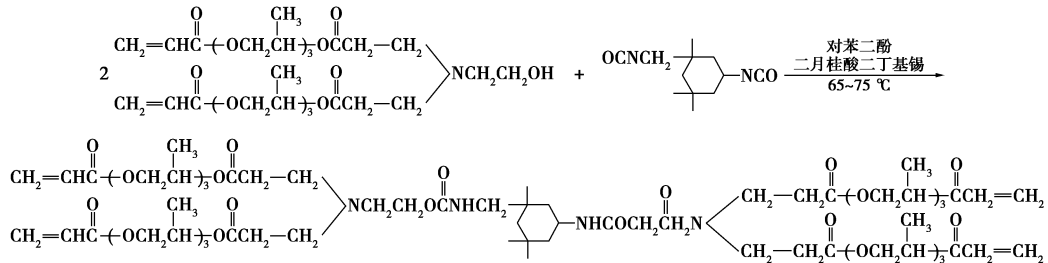


图 1 合成产物 APUA 的反应式

1.3 合成产物的紫外光固化性能

将合成产物按表 1 配制紫外光固化体系。将不同配方的体系涂布在压好的溴化钾片上,用红外光谱法测定固化前后 C=C 的面积(1 648 ~ 1 589 cm^{-1}),计算 C=C 双键转化率。

表 1 光固化体系组成 质量分数/%

配方编号	1	2	3	4	5	6
APUA	0	10	20	30	40	50
环氧丙烯酸酯	50	40	30	20	10	0

注:所有配方均另含 TPGDA(质量分数,下同)25%、IBOA 20%、二苯甲酮 5%。

(上接第 43 页)

1 000 次充放电循环后仍保持在 18.1 F/g,容量每次衰减仅为 0.02%。Cu²⁺ 掺杂在很大程度上可以提高 a-V₂O₅ 的比电容,当 Cu²⁺ 质量分数为 0.5% 时放电比电容高达 111.4 F/g。

参考文献

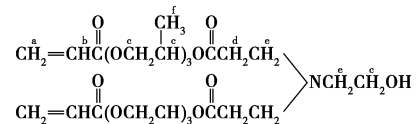
- [1] Lee Y J, Jung J C, Yi J, *et al.* Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical double-layer capacitor[J]. *Curr Appl Phys*, 2010, 10(2): 682-686.
- [2] 冉奋,王翎任,范雄峰,等.二次颗粒结构聚苯胺的制备及其超级电容性能[J]. *现代化工*, 2009, 29(9): 54-56.
- [3] Hsieh Y-C, Lee K-T, Lin Y-P, *et al.* Investigation on capacity fading of aqueous MnO₂·nH₂O electrochemical capacitor[J]. *J Power Sources*, 2008, 177(2): 660-664.
- [4] Oke S, Yamamoto M, Shinohara K, *et al.* Specific capacitance of electrochemical capacitor using RuO₂ loading arc-soot/activated carbon composite electrode[J]. *Chem Eng J*, 2009, 146(3): 434-438.
- [5] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium

和 0.1 g 对苯二酚、0.05 g 二月桂酸二丁基锡加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中,在 65~75℃ 的条件下反应 4 h,用红外光谱仪分析 2 235 cm^{-1} 的-NCO 特征吸收峰,直至该吸收峰彻底消失,停止反应。得无色黏稠聚合物,产物记为 APUA。合成路径如图 1。

2 结果与讨论

2.1 中间体及产物的结构表征

乙醇胺和 TPGDA 经 Micheal 加成后的产物如下:



用红外光谱对 Micheal 加成反应进行跟踪分析,结果和液相色谱仪分析结果基本相符。液相色谱分析表明,当 n(乙醇胺):n(TPGDA) 为 1:2 时,

ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(4): 939-954.

- [6] Zhang Y, Hu X G, Liu Y W, *et al.* Electrochemical properties of vanadium pentoxide xerogel films[J]. *J Cent South Univ T*, 2005, 12(5): 561-566.
- [7] Kudo T, Ikeda Y, Watanabe T, *et al.* Amorphous V₂O₅/carbon composites as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152/153: 833-841.
- [8] Kim I H, Kim J H, Cho B W, *et al.* Synthesis and electrochemical characterization of vanadium oxide on carbon nanotube film substrate for pseudocapacitor applications[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(6): A989-A996.
- [9] Yamazaki S, Obata K, Okuhama Y, *et al.* Application of activated carbon/DNA composite electrodes to aqueous electric double layer capacitors[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(6): 1753-1756.
- [10] Asim N, Radiman S, Yarmo M A, *et al.* Vanadium pentoxide: Synthesis and characterization of nanorod and nanoparticle V₂O₅ using CTAB micelle solution[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2009, 120(3): 397-401.
- [11] Zhang Y, Liu Y W, Cheng Y S, *et al.* Electrochemical impedance spectra of V₂O₅ xerogel films with intercalation of lithium ion[J]. *J Cent South Univ T*, 2005, 12(3): 309-314. ■

在 10~20℃ 分别反应 30、40、50h, N-TP 含量分别达到 81%、92%、96%; 随着时间继续延长, 含量增加不大。取反应 50h 的 Michael 加成产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 得结果 (δ) 如下: 6.37~6.49 (d, 2H, H_a), 6.10~6.22 (m, 2H, H_b), 5.87~5.90 (d, 2H, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 3.51~3.75 (m, 20H, H_c), 2.75~2.80 (m, 6H, H_e), 2.49~2.58 (m, 4H, H_d), 1.25~1.28 (m, 18H, H_f)。

N-TP 含有一OH 基团, 进一步与 IPDI 反应, 合成叔胺型聚氨酯丙烯酸酯 APUA。产物结构经由红外光谱表征, 所得产物和 TP、N-TP 都在 2952~2850、1411.1 cm^{-1} 表现出了明显的 C—H 特征吸收峰, 在 1720、1100 cm^{-1} 处分别表现出了 C=O 和 C—O—C 特征吸收峰, 在 1636、809 cm^{-1} 处是丙烯酸酯上 C=C 特征吸收峰。和 TP、N-TP 的红外光谱相比, 产物中由于只含有聚氨酯的 N—H 键, 在 3370 cm^{-1} 的吸收峰右移, 且强度比含—OH 和—NH₂ 的 TP 及含—OH 的 N-TP 弱。

用 GPC 对 APUA 进行分析, M_n 为 1538, M_w 为 1694, 和 APUA 的理论相对分子质量 1547 基本相符合。见图 2。

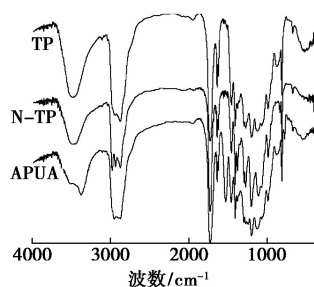
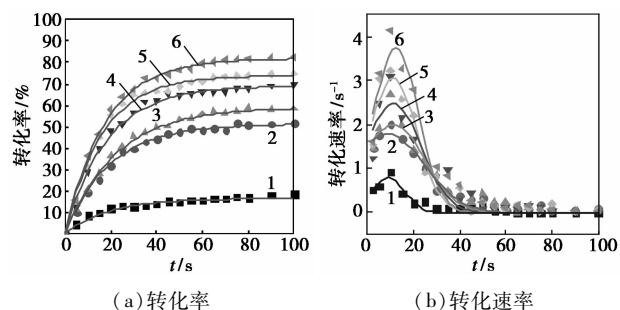


图2 TP、N-TP 与 APUA 的红外光谱图

2.2 产物对体系中 C=C 双键转化率的影响

C=C 双键转化速率和转化率是衡量紫外光固化体系光敏性能的主要指标。用红外光谱对不同 APUA 用量所配制的光固化体系进行光照射下 C=C 双键转化率的测定, 其 C=C 双键转化率与转化速率随时间的变化关系如图 3 所示。



注: 曲线标号分别对应表 1 配方序号

图3 不同体系 C=C 双键转化率和转化速率

从图 3 可以看出, 单独采用 BP 为引发剂(曲线 1), 在紫外光照 15 s 内, 体系 C=C 双键转化速率由慢到快, 在 15~30 s 内, 转化速率降低, 其后维持不变。其原因是随着体系的交联网络形成, 许多增长链的自由基和悬挂的 C=C 双键被“裹陷”在交联的网络中, 活动性能降低, 转化速率降低^[8]。加入 APUA 后, 转化速率和单独采用 BP 为引发剂的变化规律相近, 但转化速率大大提高。且随 APUA 用量的增加而最大, C=C 双键转化率也因 APUA 的加入而提高, 在光照 100 s 时, 用 BP 为引发剂体系最终 C=C 双键转化率只能达到 20%, 而加入 10% 的 APUA 达到 50%, 加入 50% 时可达到 81%。而随着 APUA 加入量的提高, C=C 双键转化速率和转化率提高。已有文献研究了叔胺型化合物在夺氢型光引发剂的助引发机理^[1,3,5]。

3 结语

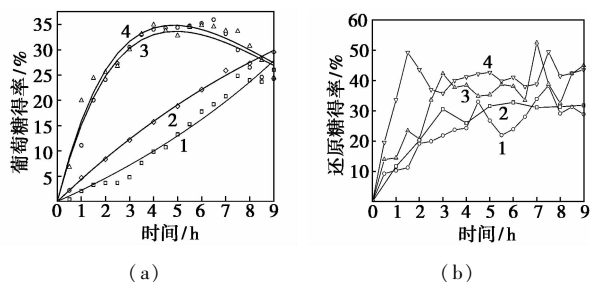
通过 Michael 加成反应, 以乙醇胺和三缩丙二醇双丙烯酸酯 (TPGDA) 为原料含羟基叔胺丙烯酸酯, 进一步与异佛尔酮二异氰酸酯反应制备了叔胺型聚氨酯丙烯酸酯。将其与二苯甲酮配合用于光固化体系的引发剂, 用红外光谱仪研究体系的 C=C 双键转化速率和转化率。结果表明该类物质可参与体系光聚合, 和单独采用二苯甲酮相比, 对体系光固化还有显著的助引发作用。其加入量越大, C=C 双键转化速率越快, 在相同光照时间内 C=C 双键转化率越高。

参考文献

- [1] Awokola M, Lenhard W, Löffler H, et al. UV crosslinking of acryloyl functional polymers in the presence of oxygen[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(3): 211-216.
- [2] 骆燕. 光固化材料表面的组成特点及影响因素的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [3] Wu Gangqiang, Shi Suqing, Xiao Pu, et al. Synthesis and characterization of aliphatic amine co-initiator with different chain length for photopolymerization of dimethacrylate[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 188(2/3): 260-266.
- [4] Xu Hongguang, Wu Gangqiang, Nie Jun. Synthesis and photopolymerization characteristics of amine coinitiator[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 193(2/3): 254-259.
- [5] 熊伟, 刘金水, 文应军. 二苯甲酮/胺: 紫外光固化涂料中新型引发剂[J]. 合成化学, 1999, 7(2): 202-206.
- [6] 黄志斌, 张可达, 梁勇. 一类高速固化光敏树脂的合成及表征[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(5): 718-720.

(下转第 48 页)

纤维素水解,但也同时加速了葡萄糖的降解,葡萄糖得率会随反应时间的延长而降低。因此,若采用甲酸反应体系,盐酸质量分数宜为7%,反应时间宜为4 h。



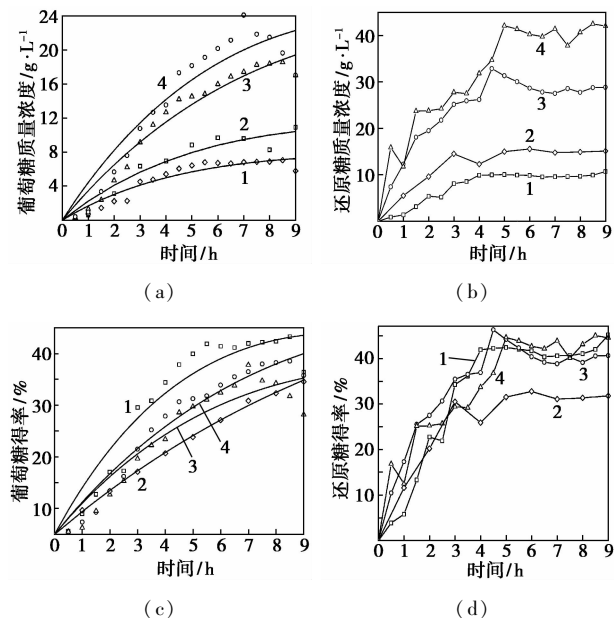
盐酸质量分数:1—2%;2—4%;3—7%;4—10%

图1 盐酸浓度对葡萄糖和还原糖得率的影响

竹浆纤维的还原糖得率在盐酸质量分数为2%与4%、7%与10%时差别不大,但是4%与7%的还原糖得率相比,差距在10%左右,且还原糖得率在2 h前迅速增加,而后变缓,且随盐酸浓度的升高该现象就愈明显。还原糖得率没有继续迅速增加,可能是因为半纤维素水解产生的戊糖容易降解。

2.2 固液比对竹浆纤维素水解的影响

反应温度 65℃,研究固液比(质量比)分别为2%、4%、6%、8%时,甲酸反应体系对葡萄糖和还原糖浓度以及得率的影响,结果如图2所示。



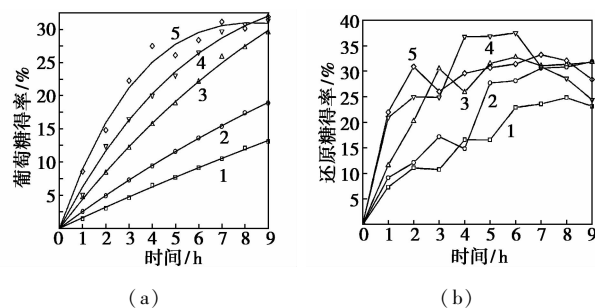
固液比:1—2%;2—4%;3—6%;4—8%

图2 固液比对葡萄糖和还原糖浓度及得率的影响

反应介质中葡萄糖浓度随反应时间的延长和竹浆纤维固液比的升高而增加,葡萄糖得率随竹浆纤维素固液比的升高反而降低。固液比在4%、6%、8%时,糖得率差别不大,但是固液比为2%时,得率明显提高。这可能是高固液比时,竹浆纤维颗粒与酸混合时会发生溶胀和结块,阻止了酸向纤维颗粒内部的渗透,使转化不完全,但高固液比可以降低酸的消耗及提高水解液中糖的浓度。水解液中的还原糖浓度随固液比的提高而提高,但还原糖水解率差别不大,4~5 h后还原糖得率达到最高。

2.3 竹浆纤维的水解动力学参数确定

从盐酸浓度和固液比来看,固液比和盐酸质量分数均为4%时,水解反应较为平稳,因此在此条件下考察温度分别为55、60、65、70、75℃时对葡萄糖和还原糖得率的影响。同时根据文献对纤维素水解动力学模型的研究^[7-8]($C \xrightarrow{k_1} G \xrightarrow{k_2} D$,式中C为纤维素,G为葡萄糖,D为葡萄糖降解物, k_1 为纤维素水解速率常数, k_2 为葡萄糖降解速率常数)对相应的水解过程进行了动力学参数求解,结果如图3和表1、表2所示。



1—55℃;2—60℃;3—65℃;4—70℃;5—75℃

图3 温度对葡萄糖和还原糖得率的影响

表1 竹浆纤维水解动力学参数

温度/℃	55	60	65	70	75
k_1/h^{-1}	1.63×10^{-2}	2.59×10^{-2}	4.56×10^{-2}	6.75×10^{-2}	0.10
k_2/h^{-1}	6.57×10^{-3}	1.98×10^{-2}	2.53×10^{-2}	7.47×10^{-2}	0.14
σ	0.02	0.006	0.14	0.43	1.63

(上接第46页)

[7] 刘承美,曹悠,甘志,等.低粘度光敏树脂的合成和表征[J].化学推进剂和高分子材料,2003,1(3):3-5.

[8] Andrzejewska E, Socha E, Bogacki M, et al. Chain length dependent termination in radical cross-linking polymerization [J]. Polymer, 2005, 46(15):5437-5446. ■