

丙烯酸酯聚氨酯紫外固化凝胶生成动力学研究

葛家新 王铭钧

(上海交通大学, 上海)

马瑞德

(上海科技大学, 上海)

摘要 采用丙烯酸酯聚氨酯和二苯甲酮/安息香乙醚复合光敏剂, 对该体系紫外光固化反应的凝胶生成动力学进行分析。用红外光谱定量测定光聚合过程的变化, 发现光聚合反应主要是以双键打开, 交联为特征的, 并得出 1408 cm^{-1} 双键吸收峰随光照时间而变化的关系式: $P_{\text{C-C}} = 0.325 t^{0.135}$ 。临界凝胶点可由双键反应程度与凝胶分数之间关系外推得到, 凝胶点后, 体系中存在一个凝胶与溶胶之间分配关系, 此时凝胶与溶胶共存, 凝胶中双键反应程度 $P_{\text{A(g)}} >$ 总双键反应程度 $P_{\text{A}} >$ 溶胶中双键反应程度 $P_{\text{A(s)}}$ 。随着凝胶增加, P_{A} 和 $P_{\text{A(g)}}$ 逐渐上升, 而 $P_{\text{A(s)}}$ 下降。此体系的紫外固化实验工作曲线与理论值基本一致。

关键词 丙烯酸酯聚氨酯, 动力学研究, 紫外固化, 红外光谱, 双键, 凝胶, 溶胶

七十年代起, 各国纷纷致力于研究聚氨酯的改性工作, 开拓它的新用途, 以电子束固化和紫外光固化的丙烯酸酯聚氨酯系列作为重要的改性方向之一。Masayaki 等研究了丙烯酸酯聚氨酯系列的电子束固化, 它在无溶剂涂料和电线电缆涂料方面具有应用价值。紫外固化系列可用作石英光学纤维的层涂料, 可降低光学纤维光导过程中的光损, 提高光纤的柔顺性, 耐腐蚀性和耐候性能等^[1-5], 特别在紫外光固化时, 具有下列明显优点: 常温固化, 快速固化, 低能耗, 设备简单, 随着此类高聚物的发展和它的应用领域的扩大, 对其相应的固化理论研究也显得相当重要。

丙烯酸酯聚氨酯大分子单体, 两端基上具有乙烯基的高反应活性聚合物, 它可以通过热引发或引发剂引发聚合, 但空气中的 O_2 对其有明显阻聚作用, 且有聚合条件不易控制、聚合物性能差、聚合周期长等缺点, 故更适用于电子束固化和紫外光敏聚合, 电子束固化的理论研究已经有所报道^[2], 但由于紫外光固化工作涉及因素较为复杂, 紫外光照射穿透能力有限, 需用适当的光敏剂和反应活性比较高的丙烯酸酯聚氨酯的系列等因素, 所以紫外光固化的理论研究较为困难。本文分析了此单体紫外固化过程的凝胶生成动力学。

实验方法

1. 丙烯酸酯聚氨酯的制备

以摩尔比为 2:1 的异氰酸酯(TDI)与聚环氧丙烷(PPG)进行反应, 在一定的温度、气氛、添加剂下制得所需预聚体, 然后与适量的丙烯酸羟丙酯反应, 制得丙烯酸酯聚氨酯大单体, 简称丙烯酸酯聚氨酯。

2. 丙烯酸酯聚氨酯的紫外固化

紫外光源采用主波长为 365 nm 的 1000 W 直型高压汞灯, 感光距离保持在 15 cm, 光敏体系采用安息香乙醚光敏剂和二苯甲酮增感剂, 通过控制曝光时间来控制紫外光曝光剂量, 将丙烯酸

酯聚氨酯感光组成物均匀地涂在玻璃片上进行紫外光固化。

3. 溶胶分数测试

精确地称取 0.5—1.0 g 紫外固化丙烯酸酯聚氨酯薄膜重 w_1 , 放入索氏脂肪抽取器, 以丁酮为溶剂进行 24 h 连续抽取; 将抽取过的薄膜、先浸泡在乙醇中 30 min, 以除去绝大部分溶剂, 然后放入普通烘箱内 60℃ 初步干燥 4—5 h, 然后放入真空烘箱中 60℃ 干燥至恒重 w_2 。

$$\text{溶胶分数} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \times 100\%$$

4. 紫外固化过程双键反应程度的检测

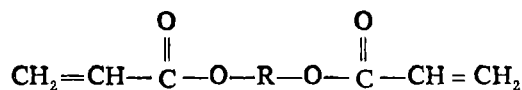
仪器: 美国 PERKIN-ELMER 983 G 红外光谱仪。

样品均匀薄薄地涂在 KBr 片表面, 经紫外曝光后, 分析双键特征峰 1408 cm^{-1} 处的吸收变化。

结 果 与 讨 论

1. 丙烯酸酯聚氨酯的紫外光聚合固化

此类聚合物是线性聚氨酯两端引入活性的丙烯酸酯基团, 属典型的 Acrylic 双酯结构的大单体:



R 是由聚氨酯构成, 由于 R 链段分子链较长, 链节分子量较高, 结构对称性好; 故两端的丙烯酸酯基团可认为具有相等反应活性。

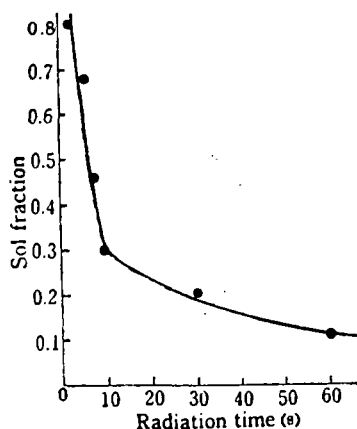


Fig 1. The relation between sol fraction and radiation time

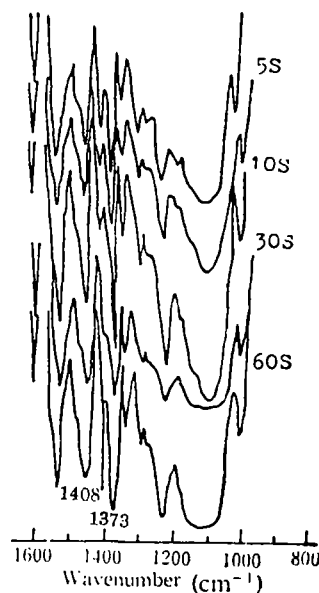


Fig 2. The IR spectrum changes of acrylic groups in 1408 cm^{-1} double-bond absorbance

在以二苯甲酮/安息香乙醚为光敏剂体系中, 进行紫外光引发聚合, 丙烯酸酯聚氨酯表现出具有快速光敏固化的性能。在初始紫外光敏聚合区域约 1 至 10 s 范围内, 凝胶分数迅速上升, 溶胶分数急剧下降, 如图 1 所示; 然后凝胶生成速度趋缓, 但交联密度仍在上升^[1,2], 说明此反

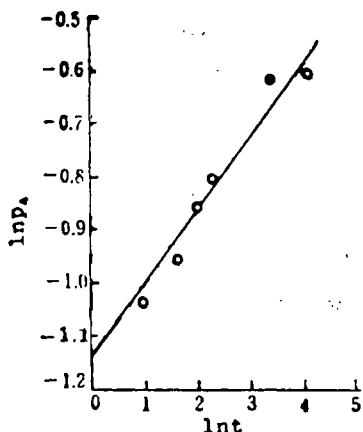


Fig 3. The relation between radiation and time (t) and general reaction degree of double-bond (P_A)

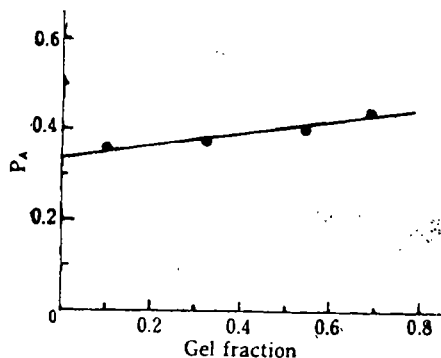


Fig 4. The relation between general reaction degree of double-bond (P_A) and radiation time to extrapolate a critical gel point

应体系的交联反应仍在进行, 反应不仅在分子间进行, 表现为凝胶分数上升, 而且在分子内进行, 表现为凝胶分数基本不变, 但交联密度仍在继续上升。

在丙烯酸酯聚氨酯紫外固化过程中, 红外光谱中的 1408 cm^{-1} 处双键特征峰随紫外光照时间变化, 其中 1408 cm^{-1} 是乙烯基 $=\text{CH}_2$ 的内弯曲振动吸收峰, 而峰面积相对值随光照时间增加而缩小, 表明固化反应是在丙烯酸酯双键中进行。体系中紫外光固化机理为紫外诱发安息香乙醚分裂, 产生自由基引发聚合, 使丙烯酸酯基团中双键打开, 支化、交联而实现光固化。

测定丙烯酸酯基团中双键特征峰面积变化: 采用红外光谱分析法中的基线法和面积称量法(见图2), 由于紫外光固化过程中, 甲基含量保持不变, 为消除膜厚度不均所造成误差, 故选 1373 cm^{-1} 处的甲基对称弯曲振动 $\delta_s(\text{CH}_3)$ 为内标, 可测得双键反应程度 $P_{C=C}$

$$P_{C=C} = 1 - \frac{A_{1408}/A_{1373}}{A_{1408}^0/A_{1373}^0} \quad (1)$$

由式(1)可知确定不同紫外固化时间下的丙烯酸酯中双键反应程度, 在实验紫外光照范围内(1至60 s), $\ln P_{C=C}$ 和 $\ln t$ 之间呈线性关系(见图3)。其中斜率为0.135, 截距为-1.125, a 为0.325, 即 $\ln P_{C=C} = -1.125 + 0.135 \ln t$

$$P_{C=C} = 0.325 t^{0.135} \quad (2)$$

由式(2)不仅可得到不同紫外光照时间的总双键反应程度, 而且可以知道在实验范围内, 双键总反应程度是随紫外光照时间增加而上升, 虽然光反应后期凝胶分数不再明显增加而基本稳定, 但交联反应仍在分子内进行。

在丙烯酸酯聚氨酯紫外固化中, 其丙烯酸酯基团双键总反应程度和凝胶分数在交联反应前期反应主要在分子间进行(见图4)。它们之间的外推式为:

$$P_{C=C} = 0.335 + 0.177 g_A \quad (3)$$

(3)式中 g_A 表示凝胶 $P_{C=C}$ 分数, 当凝胶分数 g_A 趋近于零, 溶胶分数趋近于1, 外推法得到体系的临界凝胶点时, $(P_{C=C})_C$ 为0.335, 与理论临界凝胶点的总反应程度0.333相当接近, 而反应后期交联反应主要在分子内进行, 分子内环化效应的存在导致一定偏差。

2. 紫外光固化丙烯酸酯聚氨酯凝胶生成动力学

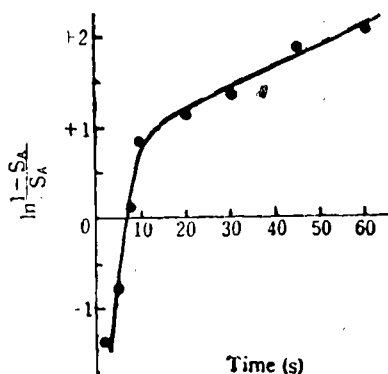


Fig 5. The relation of distribution between sol and gel fractions in the whole processing

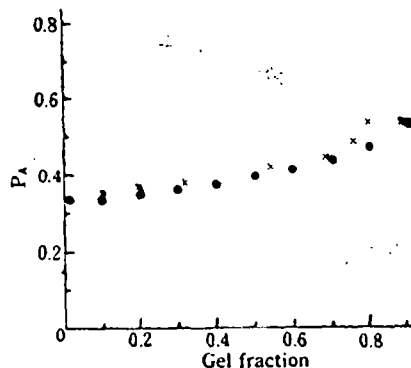


Fig 6. The comparison of experimental values(x) with theoretical modeling values(•) between P_A and gel fraction

丙烯酸酯聚氨酯交联聚合固化, 随着体系反应程度增加, 溶胶分数相应减少, 凝胶分数相应增加; 在凝胶点后, 体系中凝胶与溶胶共存, 它们之间存在一个分配关系, 而且是反应程度的函数。如图5所示, 当 $\ln \frac{1-S_A}{S_A} < 0$ 时, 体系中溶胶分数为主; 当 $\ln \frac{1-S_A}{S_A} = 0$ 时, 溶胶分数等于凝胶分数; 当 $\ln \frac{1-S_A}{S_A} > 0$ 时, 体系变为以凝胶分数所主。随着光交联的发展, 溶胶含量不断下降, 凝胶含量不断增加, 反应后期凝胶含量趋向稳定。

丙烯酸酯聚氨酯是一种具有四官能度的长链结构的双酯型大单体, 并且具有均一的分布和较高的化学反应活性。可把它视为 Aa 型分子结构模型, A 表示官能团, 即双键结构, a 为官能团 A 的数目, 即官能度, 以 P_A 表示 A 官能团的总反应程度。当以 S_A 表示溶胶分数时, 则可知 Aa 型反应体系的总反应程度 P_A , 溶胶中反应程度 $P_{A(s)}$ 和凝胶中反应程度 $P_{A(s)}$ [2,6]:

$$P_A = \frac{1 - S_A^{1/a}}{1 - S_A^{1-1/a}} \quad (4)$$

$$P_{A(s)} = \frac{S_A^{1-2/a} - S_A^{1-1/a}}{1 - S_A^{1-1/a}} \quad (5)$$

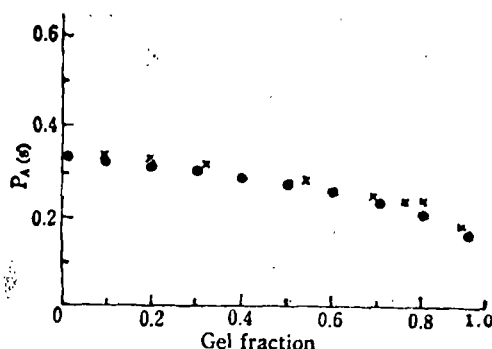


Fig 7. The comparison of experimental values (x) with theoretical modeling values (•) between $P_{A(s)}$ and gel fraction

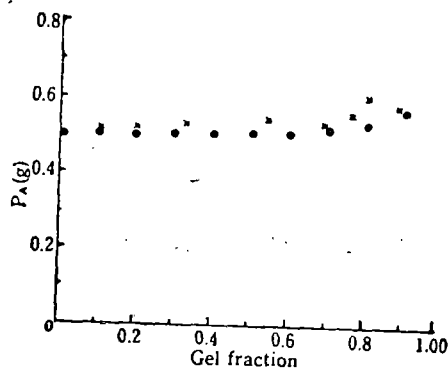


Fig 8. The comparison of experimental values(x) with theoretical modeling values (•) between $P_{A(g)}$ and gel fraction

$$P_{A(g)} = \frac{(1 - S_A^{1/2})(1 - S_A^{2-2/2})}{(1 - S_A^{1-1/2})(1 - S_A)} \quad (6)$$

上式(4)、(5)和(6)表示凝胶点后,体系中溶胶或凝胶分数与各反应程度之间的关系。 P_A 和 $P_{A(s)}$ 、 $P_{A(g)}$ 三者之间存在着

$$P_A = S_A P_{A(s)} + (1 - S_A) P_{A(g)} \quad (7)$$

丙烯酸酯聚氨酯结构中的丙烯酸酯聚氨酯基团,在紫外光固化过程中,双键相互打开,参与反应,支化、交联产生凝胶交联网络结构。在凝胶点后,随着反应程度增加,凝胶分数上升,溶胶分数下降,体系中双键总反应程度对凝胶分数的函数变化呈单调上升,如图6所示。

在紫外固化过程中,丙烯酸酯聚氨酯起初主要以溶胶形式存在,当凝胶点后,体系中溶胶中的双键反应程度对凝胶分数函数变化呈逐渐下降趋势,表明溶胶随着反应进行而向凝胶转化,凝胶不断增加,而溶胶却不断减少,如图7所示。

双键反应程度达到一定值,体系中出现临界凝胶点。凝胶点后,凝胶中的双键反应程度随着凝胶分数上升而逐渐增加,表明凝胶分数随分子间交联反应发展而上升,如图8所示。总结图6、7和8,其实验值和理论模型数值的变化趋势基本一致,数值基本吻合。但其中实验值略高于理论值模型数值,主要原因是理论值计算时没有考虑分子内反应和分子内环化效应存在。

凝胶点产生以后,体系中凝胶双键反应程度>总双键反应程度>溶胶中双键反应程度,溶胶与凝胶分数共存。利用红外光谱法跟踪双键变化,来研究特定的紫外固化丙烯酸酯聚氨酯凝胶生成动力学,通过实验数据和理论模型值之间比较来验证丙烯酸酯聚氨酯紫外固化理论是适用的,研究方法也较简单,但必须注意其使用范围。

参 考 文 献

- 1 王铭钧,葛家新等.全国高分子学术论文报告会预印集,成都,1890;2812
- 2 王铭钧,董良昶,杜进聪,马瑞德.辐射研究与辐射工艺学报,1984,2(4);20
- 3 Masayaki A, Toskiyuki u. Polym J., 1987, 19(4);367
- 4 Huemmer T F. J. Radiat. Curing, 1974, 1(3);9
- 5 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric System Intescience, New York, 1962
- 6 唐敖庆,江元生,王铭钧.高分子通讯,1963, 5, 35

(稿件收到日期:1991年7月3日)

(下转第134页 See p134)

RADIATION INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF 2-ETHYLHEXYL ACRYLATE

Zhang Zhicheng Hu Hangchun Zhang Manwei

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT The effects of radiation dose rate concentration of emulsifier and monomer content on reaction rate of radiation induced 2-ethylhexyl acrylate (EHA) emulsion polymerization have been studied. Nonionic surfactants, polyoxyethylene alkylether peregolo 0 with HLB about 15 and polyoxyethylene nonylphenolether (emulsifier OP) with HLB 15, are used as the emulsifiers in this work. It has been found that the dependence of R_p on I ($R_p \propto I^n$) is changed with the index n from 0.29 for $M/W = 2/8$ (monomer/water in volume) to 0.91 for 5/5, where $[E]$ of peregolo 0 is 4%. It has also been found that $R_p \propto [E]^{0.58}$ for peregolo 0 and $R_p \propto [E]^{0.51}$ for emulsifier OP. In order to interpret the results sufficiently, both micellar nucleation and microdroplet nucleation have been taken into account for the emulsion polymerization of the present system irradiated without agitation, especially for the case with a higher M/W value the later may be the main nucleation process.

KEYWORDS 2-ethylhexyl acrylate (EHA), Radiation emulsion polymerization, Nucleation mechanism

(上接第 178 页 Continued from P 178)

STUDIES ON THE KINETICS OF GEL FORMATION IN POLYURETHANE ACRYLATE CURED BY UV-RADIATION

Ge Jiaxin Wang Minjun

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai)

Ma Ruide

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

ABSTRACT In this paper, the kinetics of gel formation in polyurethane acrylate initiated by UV-radiation was investigated with the help of IR spectra, in which benzophenone/benzoin ethyl ether was a mixed photosensitizer. The reaction degrees of double-bonds changing at 1408 cm^{-1} of acrylates in IR were detected in the different UV exposure time. The relationship between reaction degree $P_{C=C}$ and radiation time was established as follows: $P_{C=C} = 0.325 t^{0.135}$. After a critical gel point, the reaction degrees of double-bonds existed: $P_{C=C}(\text{gel}) > P_{C=C} > P_{C=C}(\text{sol})$ and besides there was a distributional relation between gel and sol fractions in the whole processing. The critical gel point was obtained with the extrapolation method, and its experimental gel point and the theoretical modeling one were quite close to each other. The experimental curves of $P_{C=C}$, $P_{C=C}(\text{gel})$ and $P_{C=C}(\text{sol})$ functions related to gel fractions were in fairly good agreement with their theoretical modeling ones in both shape and tendency.

KEYWORDS Polyurethane acrylate, Kinetic research, Cured by UV-radiation, IR spectra, Double-bonds, Gel, Sol