

紫外光固化水性树脂的研究与应用

李树英¹, 段洪东^{1*}, 秦大伟¹, 王右宝²

(1. 山东轻工业学院化学工程学院, 济南 250100; 2. 山东警察学院, 济南 250014)

摘要: 介绍了紫外光固化水性树脂的分类, 着重从引入的亲水基团种类的不同介绍了阴离子型、阳离子型以及非离子型三种水性 UV 固化自乳化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的分类与制备, 以及国内外的最新研究进展; 并对水性 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的其它相关研究进行了概述, 简要介绍了水性 UV 固化树脂的相关应用。

关键词: UV 固化; 水性树脂; 自乳化; 聚氨酯丙烯酸酯树脂

近年来, 随着工业的快速发展, 环境污染、生态恶化的问题越来越引人注目, 人们已经认识到保护生态环境的重要性。科技的发展不仅要促进经济和社会的可持续发展, 而且也要保证人类赖以生存的生态的可持续发展, 绿色科技已经成为科学发展的主流。正是适应这一潮流, 水基光固化体系应运而生, 成为目前极为活跃的研究和开发领域。

UV 固化水性体系综合了紫外光固化体系固化速率快、费用低、污染少等特点以及水基体系对环境无污染、对人体健康无影响、不易燃烧、安全性好等优点, 目前其应用领域在不断地扩大, 被广泛应用于涂料、油墨、胶粘剂等各个方面。

1 UV 固化水性树脂的分类

紫外光固化水性树脂按基体树脂的种类来分主要有以下几类: 不饱和聚酯类、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、丙烯酸酯化丙烯酸树脂等。其各种性能见表 1^[1]:

表 1 不同紫外光固化树脂的各种性能

Table 1 Kinds of properties of different UV-curing resins

类型	固化速率	抗张强度	柔性	硬度	耐化学性	抗黄变性
不饱和聚酯	慢	高	不好	高	不好	不好
聚氨酯丙烯酸酯	快	可调	好	可调	好	可调
环氧丙烯酸酯	快	高	不好	高	极好	中至不好
丙烯酸树脂	快	低	好	低	不好	极好

2 UV 固化水性树脂国内外最新研究进展

从表 1 可以看出紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯(PUA)体系的总体性能较好, 此体系研究最多的则是自乳化型 PUA, 因此重点介绍此类 PUA 国内外的最新研究进展。

按照引入亲水基团的种类不同, 自乳化型 PUA 可以分为阴离子型、阳离子型以及非离子型三种。它一般是由二异氰酸酯、聚酯多元醇或聚醚多元醇、含亲水基团的二元醇(如二羟甲基丙酸(DMPA)、聚乙二醇、*N*-甲基二乙醇胺等)、扩链剂、丙烯酸羟乙酯(HEA)或甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)通过多步反应得到。其中扩链剂一般为低分子量的二元醇或二元胺, 有的体系以 DMPA 为扩链剂。

2.1 自乳化阴离子型 PUA

基金项目: 山东省自然科学基金(Y2005B22);

作者简介: 李树英, 男, (1981—), 硕士研究生, 主要从事光固化水性涂料等精细化工方面的研究。

* 联系人: hdduan@163.com.

2.1.1 羧酸型 (1)采用 DMPA 类型 采用 DMPA 作为二醇的组分之一与二异氰酸酯反应,产物再用丙烯酸酯化,用胺或氨水中和即得。

这是最常用的方法,得到的树脂具有较好的自乳化性能。Suh 和 Kim 等^[2]报道用三乙胺中和带有 DMPA 的一种阴离子 PUA,其合成方法和结构式见图 1。

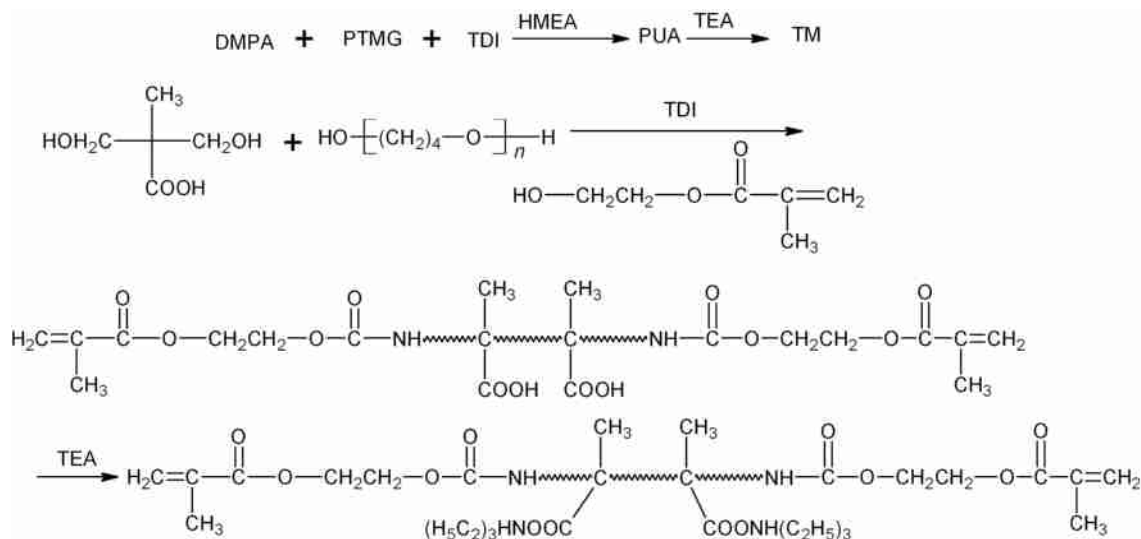


图 1 阴离子型紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯

Figure 1 Anionic type of UV-curing water borne polyurethane acrylic resin

Wang 等^[3]以 TDI、聚乙二醇(PEG)、HEMA、DMPA 为原料,通过三步法合成 PUA 预聚物,然后以 TEA 为中和剂,水为扩链剂分散于水中。

Daries 和 Hutchison^[4]详细介绍了阴离子 PUA 的合成路线,具有一定的代表性,即利用聚酯二元醇或聚醚二元醇和二异氰酸酯、DMPA、HEA 依次反应,三元胺为中和剂,二元胺为扩链剂分散于水中,除去有机溶剂后得到紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯。Ryu 等^[5]用逐步反应的方法在一个聚氨酯分子中引入了两个阴离子位,即通过二异氰酸酯先与 DMPA 反应,产物再与二元醇和 HEMA 反应。由于较多的离子基团的引入,树脂获得了极好的水溶性,利于材料的处理和制备,同时离子位的引入提高了涂膜的力学性能。

国内采用此方法的也较多。如周小群^[6]以聚醚二元醇、甲苯二异氰酸酯、羟乙基丙烯酸酯和二羟甲基丙酸等为原料,采用分步法合成了自乳化型水性光敏 PUA。安徽大学的沈效峰等^[7]以 TDI(80/20)、聚醚多元醇、二元醇扩链剂、DMPA、HEA 等原料,合成了一种紫外光固化水性 PUA 乳液,其外观为微带兰光的白色乳液,固含量为 25%~30%,储存期大于 6 个月。通过调整 PUA 预聚物的组成,合成了综合性能优良的紫外光固化水性 PUA 乳液。此体系原料配比最佳条件为异氰酸酯基团与聚醚多元醇中羟基的摩尔比为 3.5,乙烯基质量分数为 3.0%。

(2)未用 DMPA 类型 不采用 DMPA 而用合成的中间体(含有羧基)为二醇的组分之一与二异氰酸酯反应,产物再用丙烯酸酯化,用胺或氨水中和。

Noh 等^[8]利用三羟甲基丙烷(TMP)与四氢邻苯二甲酸酐(TPA)反应制得 TMP-TPA 代替 DMPA,然后再与二异氰酸酯反应,产物再用 HEA 酯化,用胺中和得到性能优良的水性紫外光固化 PUA。

Asif 等^[9]以超支化脂肪族聚酯多元醇 H20 与酸酐首先反应,在聚酯分子中引入羧基,然后再和 HEA 与二异氰酸酯反应的产物相互作用,并用三乙胺中和。这种方法得到了含有 n ($n=6, 8, 10$) 个羧基, $(16-n)$ 个双键官能团的聚氨酯树脂。该树脂具有紧密的三维空间结构,其性能优异。其合成的聚酯结构如下:

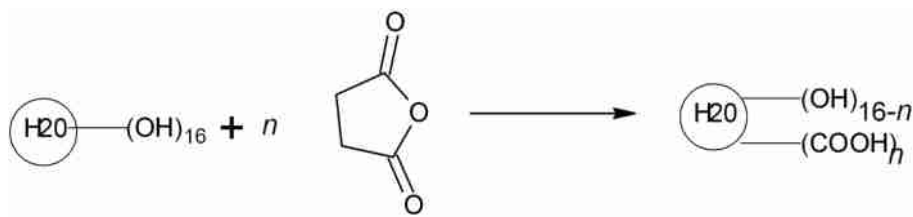


图 2 超支化脂肪族聚酯多元醇 H₂O 的合成

Figure 2 Synthesis of hyperbranched aliphatic polyester Boltorn™ H₂O

2.1.2 磺酸型 磺酸型 PUA 的报道不多, Garratt 等^[10] 以带磺酸钠基团的聚酯二元醇与二异氰酸酯和单羟基丙烯酸酯反应得到 PUA。磺酸盐的强离子特性使合成的 PUA 很容易分散于水中, 而不需挥发性胺类中和剂和有机共溶剂。

2.2 自乳化阳离子型 PUA

阳离子型 PUA 一般在主链中引入叔胺基团, 然后季铵盐化, 使其具有水溶性或水分散性。Kim 等^[11, 12] 以 IPDI、PTMG、N-甲基二乙醇胺和 HEMA 为原料合成了一种紫外光交联型阳离子水性 PUA。

2.3 自乳化非离子型 PUA

非离子型一般以 PEG 为亲水基团。Meixner 等^[13] 报道一种自乳化非离子型聚氨酯丙烯酸酯, 可以用于木器涂料。其结构如下:

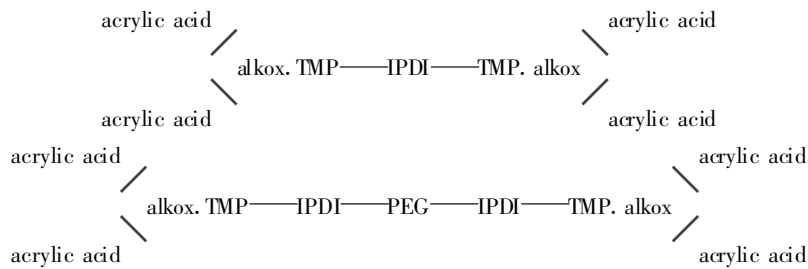


图 3 非离子型紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯

Figure 3 Nonionic type of UV-curing water-borne polyurethane acrylic resin

韩国 Hanyang 大学的 Kim 等^[14~18] 对聚乙二醇(PEG)改性聚氨酯丙烯酸酯(PMUA)自乳化体系进行了详细的研究。体系中 PEG 的分子量对乳液的稳定性和固化膜的性能有很大的影响, 用分子量为 2000、4000、6000 的 PEG 所得的 PMUA 2000、PMUA 4000、PMUA 6000 乳液都有很好的热稳定性, 但是固化膜比较脆。PMUA 600 的热稳定性和拉伸强度均不如上述三种 PMUA。用上述三种 PMUA 与 PMUA 600 共混可以提高 PMUA 600 乳液的热稳定性和固化膜的机械性能。随着 PEG 对 HEMA 的比例增加, PMUA 乳液的粘度下降, 粒径也随之减小, 同时固化膜的拉伸强度降低。

2.4 其它

用于合成聚氨酯的长链二醇可分为聚醚二醇、聚酯二醇两大类。因此有聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯两类。聚醚型体系的特点是耐低温性和耐水解性优良。聚酯型体系的特点是耐油、耐溶剂和粘合性优良。水性紫外光固化体系一般以聚醚型的报道较多, 聚酯型方面的报道较少。韩士甸等^[19] 合成了聚酯型, 并对其性能进行了研究。结果表明, 该由该树脂制得的紫外光固化水性涂料具有优良的耐油性、耐溶剂性和附着性, 特别是对 PVC 板具有很高的附着力。

聚氨酯虽然综合性能优异, 但价格较昂贵, 而丙烯酸酯具有价格便宜、易制备、涂膜丰满、光泽度好等优点。因此结合两种体系的优点, 将丙烯酸与聚氨酯树脂复合是提高光固化水性树脂性价比的理想方法。Stenson 等^[20] 将聚氨酯和丙烯酸树脂简单共混, 经乳化分散后得光固化水性涂料。Hegedus 等^[21] 研究了两者形成互穿网络的所谓“杂化”体系, 得到了互补甚至协同的效果。也有人采用接枝的方法增强聚氨酯和丙烯酸树脂的相溶性, 取得了较好的效果。如杨建文等^[22] 将甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物接枝到聚氨酯上, 经胺中和后制得自乳化型丙烯酸树脂接枝聚氨酯, 增强了聚氨酯与丙烯酸树脂

的相容性,提高了树脂的性价比。

为进一步提高聚氨酯的性能,近几年来通过有机硅的改性来提高材料的性能研究方面也有报道。Yu 等^[23]采用有机硅改性水性紫外光固化树脂,通过研究发现杂化膜的硬度和玻璃化转变温度随着有机硅含量的增加而提高,且所得涂膜光滑,其它性能也因有机硅的引入而有所提高。

鉴于紫外光固化水性树脂三维固化难的问题,Christian 等^[24]研究了紫外光固化和热固化的双固化体系。包含有两种反应性功能团,即紫外光固化功能团(通常为丙烯酸双键)和热固化功能团(通常为异氰酸酯基与多元醇反应),所得树脂耐候性能好。

袁慧雅等^[25]还对其反应动力学作了研究,发现光引发剂浓度、紫外光强度等对光固化反应的影响。同时体系的流变行为也影响树脂的流平性及最终产品的外观,虞浩等^[26]对该体系的流变行为进行了较为深入的研究。

3 应用简介

随着对环境保护的重视,对于光固化水性体系的研究近年来获得了较多的关注,但对于其应用的研究仍然很少。目前,水性 UV 固化树脂主要用于油墨和涂料两大工业领域,包括水性 UV 光油、水性 UV 柔印油墨、水性 UV 凹印油墨、水性丝印油墨、水性 UV 木器漆、水性 UV 金属漆等。光固化水性涂料/油墨的技术近年来在欧美一些先进国家发展较快,如德国的 Vianova Resins 公司生产的光固化水性涂料,其产品受到了普遍欢迎。在凹印、胶印和丝网印刷油墨和罩光清漆(OPV)的应用也受到了关注。水基 UV 固化油墨的研制和开发,为丝网印刷领域提供了新的机遇。它使丝网印刷减少了多达 40%的点高度,从而很可观的提高了印刷图象的视觉效果。水性 UV 固化油墨另一个潜在的市场:它是唯一已知用于纺织的 UV 印刷油墨。

4 结束语

总之,紫外光固化水性树脂仍处于探索阶段,虽已有不少科研机构陆续投入研制,也有少量产品投入市场,但它存在一些较难克服的缺点^[27]。尽管存在一些问题,但光固化水性树脂仍然是很有前途的树脂品种,除了具有前面叙述的优点以外,光固化水性树脂还有一个更重要的特点,就是能兼顾涂膜的硬度和柔韧性^[28]。因此,继续开展紫外光固化水性树脂的基础研究,扬长避短,研制出性能优异的水性紫外光固化树脂和高效的光引发剂是要开展的主要课题,同时由于在应用方面所进行的研究仍然较少,因此仍需大力地拓展其应用领域,这些都是当前发展紫外光固化水性树脂技术的当务之急。

参考文献:

- [1] 王德海,江枫.紫外光固化材料——理论与应用.北京:科学出版社,2001,107.
- [2] Suh K D, Kim J Y. Polym Bull. 1997, 38: 403 ~ 410.
- [3] Wang Z M, Gao D B, Yang J W, et al. J Appl Polym Sci. 1999, 73: 2869 ~ 2876.
- [4] Daries W D, Hutchinson I. ACS Symp Ser, 1997, 663: 81 ~ 94.
- [5] Ryu J H, Lee C Y, Kim J W, et al. Pure Appl Chem, 1999, A36(3): 389 ~ 403.
- [6] 周小群. 浙江化工, 2001, 32(2): 16 ~ 18.
- [7] 沈效峰,郁建华. 聚氨酯工业 1998, 13(2): 9 ~ 11.
- [8] Noh S H, Choi H S, Noh S T. J Appl Polym Sci. 2000 78: 1216 ~ 1223.
- [9] Asif Anila, Huang C Y, Shi W F. Colloid Polym Sci, 2004, 283: 200 ~ 208.
- [10] Gamatt P G, Klimesch K F. Polym Paint Colour Journal. 1994, 184(43): 30 ~ 32.
- [11] Kim J W, Suh K D. J Macromol Sci Chem, 1998, A35(9): 1587 ~ 1601.
- [12] Ryu J H, Kim J W, Suh K D. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 1999, A36(4): 571 ~ 586.
- [13] Meixner J, Kremer W. 15th international conference on organic coatings and technology, Athens, Greece. 1989, 7: 489 ~ 506.
- [14] Song M E, Kim J Y, Suh K D. J Appl Polym Sci. 1996, 62: 1775 ~ 1782.
- [15] Song M E, Kim J Y, Suh K D. J Coat Technol. 1996, 68(862): 43 ~ 50.

[16] Park N H, Suh K D, Kim J Y, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 64:2657 ~ 2664.
[17] Suh K D, Chon Y S, Kim J Y, et al. Polym Bull, 1997, 38:287 ~ 294.
[18] Suh K D, Kim J Y. J Macromol Chem Phys, 1996, 197: 2429 ~ 243.
[19] 韩仕甸, 金养智. 北京化工大学学报, 2001, 28(4):19 ~ 22.
[20] Stenson P H, Coogan R G. Rad Tech Rep, 1993, 2(1):18 ~ 23.
[21] Hegedus C R, Kloiber K A. J Coat Technol, 1996, 68(860): 39 ~ 48.
[22] 杨建文, 曾兆华, 王志明, 等. 应用化学, 2001, 18(8): 631 ~ 635.
[23] Yu Hao, Yuan Q L, Wang D N, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94: 1347 ~ 1352.
[24] Christian D, Frederic M, Reinhold S. Macromol Mater Eng, 2003, 288(1): 17 ~ 28.
[25] 袁慧雅, 王志明, 曾兆华, 等. 热固化树脂, 2001, 16(3):5 ~ 8.
[26] 虞浩, 袁养龙, 王得宁, 等. 合成橡胶工业, 2004, 27(3):168 ~ 171.
[27] 陈乐培, 王海杰, 武志明. 热固性树脂, 2003, 18(5):33 ~ 36.
[28] 杨建文, 曾兆华, 王志明, 等. 信息记录材料, 2001, 2(1): 32 ~ 35.

Research and Application on UV -Curing Waterborne Resin

LI Shu-ying¹, DUAN Hong-dong¹, QIN Da-wei¹, WANG You-bao²
(1. Department of Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100;
2. Shandong Police College, Jinan 250014, China)

Abstract:Classification of UV-curing waterborne resin is introduced, according to different kinds of hydrophilic groups, the classification and preparation of Self-emulsion UV-curing waterborne polyurethane acrylic resins such as anionic type, cation type and nonionic type as well as the newest domestic and foreign research progress are emphatically introduced, the other correlative research of the UV-curing waterborne polyurethane acrylic resins is summarized, and also the application of UV curing water-borne resin is briefly introduced.

Key words:UV-curing; Waterborne resin; Self-emulsification; Polyurethane acrylic resin