

丙烯酸系列化学品

## 氨基甲酸酯丙烯酸酯的合成及其光固化性能

鲁 婷, 周宏勇, 王家喜\*

(河北工业大学 化工学院, 天津 300130)

**摘要:** 利用碳酸亚乙酯与 1,6-己二胺、异佛尔酮二胺反应, 合成了含氨基甲酸酯二元醇, 并由氨基甲酸酯二元醇与丙二酸二甲酯的酯交换反应合成了丙二酸酯封端的氨基甲酸酯。再利用其与 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、1,3-新戊二醇二丙烯酸酯 (NPGDA) 及聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEG200DA) 的 Michael 加成反应合成了含多官能度氨基甲酸酯丙烯酸酯 (NIPUs)。用  $^1\text{H}$ NMR 及 HRMS 表征了合成中间体及 NIPUs 的结构, 用 FTIR 考察了 NIPUs 光固化过程, 初步评价了合成的多官能度丙烯酸酯复配物的光固化膜性能。结果表明: 含占总质量分数 3% 的光引发剂 1173 及占总质量分数 10% HDDA 的多官能度丙烯酸酯溶液均能在 60 s 内光固化形成表面平整、具有较好柔韧性 (0.5~2.0 mm) 的膜, 固化膜的凝胶率大于 96%, 固化膜对玻璃的附着力为 0~2 级, HDDA 及 NPGDA 基的氨基甲酸酯丙烯酸酯光固化膜的铅笔硬度均达到 6H。

**关键词:** 酯交换; Michael 加成; 氨基甲酸酯; 丙烯酸酯系列化学品; 光固化

**中图分类号:** TQ737 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 12-2142-06

## Synthesis of Acrylates Containing Carbamate Groups and Their UV Curing Properties

LU Ting, ZHOU Hong-yong, WANG Jia-xi\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Ethylene carbonate respectively reacted with 1,6-hexanediamine and isophoronediamine to produce carbamate diols. Subsequently, transesterification reactions between the resulting carbamate diols and dimethyl malonate led to malonate terminated carbamates. Finally, a series of multifunctional acrylates containing carbamate groups (NIPUs) were obtained by Michael addition reactions between malonate terminated carbamates and 1,6-hexanediol diacrylate, 1,3-neopentyl glycol diacrylate and polyethylene glycol diacrylate, respectively. The synthesized intermediates and NIPUs were characterized by  $^1\text{H}$ NMR and high resolution mass spectroscopy. The UV curing process of NIPUs was studied by FTIR and the UV cured film properties of the synthesized multifunctional acrylates gel were preliminary evaluated. The results showed that the multifunctional acrylate solution with 3% photoinitiator 1173 (mass fraction, based on the total mass of the mixture, the same below) and 10% HDDA could be cured within 60 s and form films with smooth surface and good flexibility (0.5~2.0 mm). The gel rate of the cured films was greater than 96%. The adhesion of the cured films to glass was level 0~2. The pencil hardness of the UV cured films based carbamate acrylates derived from HDDA and NPGDA reached 6H.

**Key words:** transesterification; Michael addition; carbamate; acrylate series chemicals; UV curing

涂料在国民经济中具有重要的地位, 与热固化涂料相比, 紫外光固化涂料具有固化速度快、污染少、节能、固化产物性能优异等优点<sup>[1]</sup>。光固化涂料的主要成分是光固化树脂、功能性的光固化稀释剂及光引发剂。含氨基甲酸酯丙烯酸酯是一类重要

的光固化单体, 聚氨酯丙烯酸酯是一类重要的光固化胶用低聚物<sup>[2-4]</sup>, 作者曾利用异氰酸酯法合成出多臂多官能度聚氨酯丙烯酸酯<sup>[5]</sup>。聚氨酯 (PU) 因其优良的性能广泛应用于泡沫、弹性体、涂料、薄膜和粘合剂等领域, 被认为是最重要的聚合物材料之

收稿日期: 2018-03-07; 定用日期: 2018-05-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180153

作者简介: 鲁 婷 (1991—), 女, 硕士研究生。联系人: 王家喜 (1965—), 男, 教授, 博士生导师, 电话: 18502263900, E-mail: wangjiayi@hebut.edu.cn。

—<sup>[6-7]</sup>。PU 一般由异氰酸酯与二醇 (或多元醇) 在催化剂作用下反应得到。然而, 异氰酸酯及其制备过程中使用的原料具有较高的毒性, 对人体和环境产生了严重的危害。环境友好的非异氰酸酯聚氨酯合成得到人们的广泛关注<sup>[8-13]</sup>。因此, 环境友好的聚氨酯丙烯酸酯的合成具有重要的理论意义及广阔的应用前景。

为了探索新型含氨基甲酸酯丙烯酸单体及聚氨酯丙烯酸酯低聚物的环境友好型合成方法, 本文利用碳酸亚乙酯 (EC) 与二元胺反应合成具有氨基甲酸酯结构的二元醇, 进一步与丙二酸二甲酯 (DMM) 进行酯交换反应合成丙二酸酯封端的氨基甲酸酯, 利用丙二酸酯封端的氨基甲酸酯与二丙烯酸酯的 Michael 加成反应合成氨基甲酸酯丙烯酸酯 (NIPUs), 并考察了其光固化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

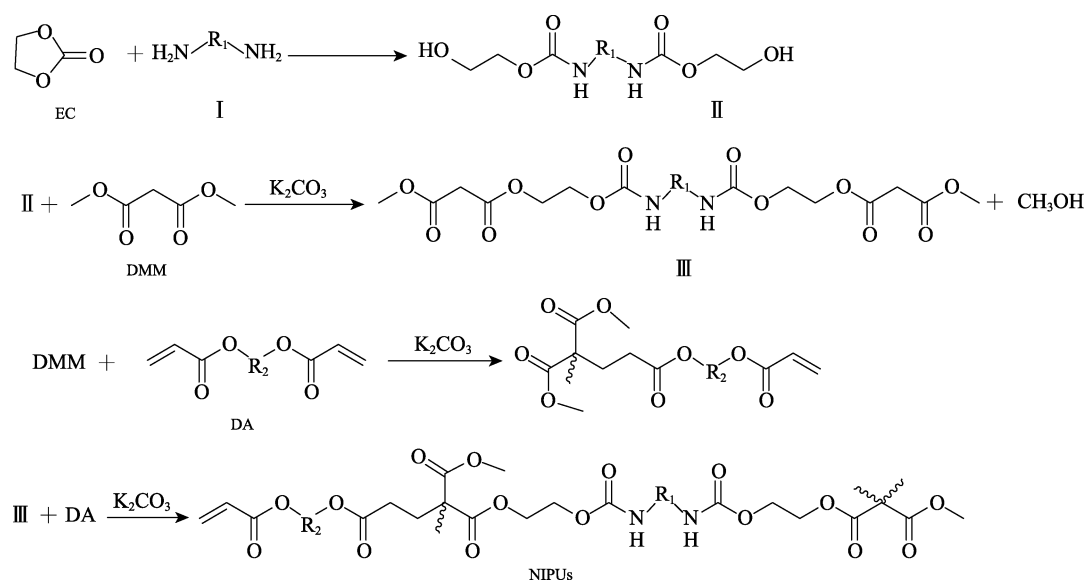
碳酸亚乙酯 (EC), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 碳酸钾、二氯甲烷, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 丙二酸二甲酯 (DMM), 分

析纯, 河北诚信化工有限公司; 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、1,3-新戊二醇二丙烯酸酯 (NPGDA)、聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEG200DA), 化学纯, 天津市天骄化工有限公司; 1,6-己二胺 (HDA)、异佛尔酮二胺 (IPDA), 分析纯, 上海传信化工有限公司; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (1173), 分析纯, 汽巴精化公司。

AVANCE 400 型核磁共振仪、Bruker Tensor-27 傅里叶变换红外光谱仪, 瑞士布鲁克公司; 紫外光固化箱, 上海精密光电公司; QHQ-A 型漆膜铅笔划痕硬度仪, 天津市中亚材料试验机厂; QTG 膜涂布器, 天津市中亚材料试验机厂; Compact ESI-Q-TOF 高分辨质谱仪, 德国 Bruker 公司。

### 1.2 合成步骤

氨基甲酸酯丙烯酸酯经 3 步反应合成。首先, 1,6-己二胺和异佛尔酮二胺分别与 EC 反应合成氨基甲酸二元醇, 再与过量的丙二酸二甲酯发生酯交换反应, 形成丙二酸酯封端的氨基甲酸酯, 利用丙二酸酯上的活泼氢在碱性催化剂作用下与丙烯酸酯 Michael 加成反应, 制备出氨基甲酸酯丙烯酸酯及其低聚物 NIPUB<sub>1</sub>~NIPUB<sub>3</sub> 与 NIPUD<sub>1</sub>~NIPUD<sub>3</sub>。合成路线如下所示:



反应物与对应产物如表 1 所示。

表 1 反应物与所得产物  
Table 1 Reactants and products

R <sub>1</sub>	I	II	III	R <sub>2</sub>	DA	NIPUs
(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	HDA	II <sub>a</sub>	III <sub>a</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	HDDA	NIPUB <sub>1</sub>
				CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	NPGDA	NIPUB <sub>2</sub>
				(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	PEG200DA	NIPUB <sub>3</sub>
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	IPDA	II <sub>b</sub>	III <sub>b</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	HDDA	NIPUD <sub>1</sub>
				CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	NPGDA	NIPUD <sub>2</sub>
				(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	PEG200DA	NIPUD <sub>3</sub>

#### 1.2.1 氨基甲酸酯二醇的制备

按照参考文献<sup>[14-15]</sup>合成 1,6-己二胺基二甲酸二(2-羟乙氧基)酯 (II<sub>a</sub>): 在 250 mL 三口瓶内, 加入 18.49 g (0.21 mol) EC, 11.66 g (0.1 mol) HDA, 35 mL 二氯甲烷, 40 °C 回流反应至 EC 中羰基红外吸收信号基本消失, 冷却至室温, 减压过滤, 所得固体用二氯甲烷洗涤两次, 50 °C 干燥, 得到 26.61 g 白色粉末状固体 II<sub>a</sub>, 收率为 91%, 置于干燥处备用。<sup>1</sup>HNMR (DMSO, 400 MHz), δ: 1.22 (br, 4H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (br, 4H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),

2.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 3.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.93 [t, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)], 4.69 (br, 2H, OH), 7.08 (br, 2H, NH)。FTIR(KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3328.9, 2946.4, 2860.7, 1687.6, 1535.1, 1459.6, 1340.8, 1267.8, 1220.5, 1140.3, 1085.3, 1055.5, 895.2, 785.2, 735.6, 635.6。

参考文献[16-17]合成异佛尔酮二胺基二甲酸二(2-羟乙基)酯(II<sub>b</sub>): 在 100 mL 三口瓶内, 加入 8.81 g (0.1 mol) EC 和 8.52 g (0.05 mol) IPDA, 在 N<sub>2</sub> 保护下机械搅拌, 缓慢升温至 100℃, 利用 FTIR 检测体系中 EC 羰基红外吸收信号基本消失, 冷却得到 17.30 g 浅黄色固体 II<sub>b</sub>, 收率 100%, 放于干燥处备用。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, 400MHz),  $\delta$ : 0.68~1.38 (m, 13H, CH<sub>3</sub>, ringCCH<sub>2</sub>C, ringCCH<sub>2</sub>CH), 1.73 (br, 2H, ringCCH<sub>2</sub>CH), 2.93 (br, 2H, CCH<sub>2</sub>NH), 3.60~3.91 (m, 5H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, ringNHCHCH<sub>2</sub>), 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.63 [br, 1H, CH<sub>2</sub>NHC(O)O], 4.90 [br, 1H, OC(O)NHCH]。FTIR(KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3319.1, 2940.8, 1701.8, 1544.2, 1462.2, 1308.6, 1251.7, 1144.5, 1080.3, 1040.5, 891.2, 774.2。

### 1.2.2 丙二酸酯衍生物 III<sub>a</sub> 与 III<sub>b</sub> 的制备

在 100 mL 三口瓶内加入 10.70 g (0.081 mol) DMM 和 5.85 g (0.02 mol) II<sub>a</sub> 及 0.14 g (质量分数 5%) 活化 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 在 0.1 MPa 下 90℃ 反应 4 h, 经核磁分析 II<sub>a</sub> 反应完全, 得到丙二酸酯封端的氨基甲酸酯 III<sub>a</sub> 与 DMM 的混合物 (简称 III<sub>a</sub>D), 14.4 g 淡黄色黏稠液体, 产率 100%。

在 100 mL 三口瓶内, 加入 5.61 g (0.016 mol) II<sub>b</sub> 和 4.5 g (0.034 mol) DMM, 0.11 g (质量分数 5%) 活化 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 在 0.1 MPa 下 95℃ 反应 3 h, 得到丙二酸酯封端的氨基甲酸酯 III<sub>b</sub> 与 DMM 的混合物 (简称 III<sub>b</sub>D), 9.0 g 淡黄色黏稠液体, 产率 100%。

### 1.2.3 氨基甲酸酯丙烯酸酯 NIPUs 的制备

在 100 mL 三口瓶内加入 5.10 g III<sub>a</sub>D (0.0067 mol III<sub>a</sub>, 0.014 mol DMM) 与 13.85 g (0.061 mol) HDDA, 0.14 g (质量分数 5%) 活化 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 机械搅拌, 60℃ 反应 8 h 后得到 19.09 g 淡黄色黏稠液体, 产率 100%, 简称 NIPUB<sub>1</sub>, 避光保存。

在 100 mL 三口瓶内, 加入 5.10 g III<sub>a</sub>D (0.0067 mol III<sub>a</sub>, 0.014 mol 的 DMM) 与 13.61 g (0.064 mol) NPGDA, 0.14 g (质量分数 5%) 活化 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 40℃ 搅拌 30 min 后, 缓慢升温至 60℃ 反应 1 h 后得 18.85 g 淡黄色黏稠液体, 产率 100%, 简称 NIPUB<sub>2</sub>, 避光保存。

在 100 mL 三口瓶内, 加入 5.10 g III<sub>a</sub>D (0.0067 mol III<sub>a</sub>, 0.014 mol DMM) 与 18.96 g (0.061 mol) PEG200DA, 0.14 g (质量分数 5%) 活化 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 机械搅拌, 60℃ 反应 8 h 后得到 24.20 g 淡黄色黏稠

液体, 产率 100%, 简称 NIPUB<sub>3</sub>, 避光保存。

在 100 mL 三口瓶内, 加入 9.06 g (0.016 mol 的 III<sub>b</sub>, 0.002 mol 的 DMM) III<sub>b</sub>D 与 15.39 g (0.068 mol) 的 HDDA, 0.11 g (质量分数 5%) 活化的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 机械搅拌, 60℃ 反应 5.5 h, 得到 24.56 g 无色较黏的液体, 产率 100%, 简称 NIPUD<sub>1</sub>, 避光保存。

在 100 mL 三口瓶内, 加入 8 g (0.015 mol 的 III<sub>b</sub>, 0.0018 mol 的 DMM) 的 III<sub>b</sub>D 与 15.76 g (0.074 mol) NPGDA, 0.10 g (质量分数 5%) 活化 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 机械搅拌, 60℃ 反应 2 h 后得 23.86 g 黄色黏稠液体, 产率 100%, 简称 NIPUD<sub>2</sub>, 避光保存。

在 100 mL 三口瓶内, 加入 8 g (0.015 mol 的 III<sub>b</sub>, 0.0018 mol 的 DMM) 的 III<sub>b</sub>D 与 19.82 g (0.064 mol) PEG200DA, 0.10 g (质量分数 5%) 活化 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 60℃ 机械搅拌, 反应 5 h 得 27.92 g 黏稠淡黄色液体, 产率 100%, 简称 NIPUD<sub>3</sub>, 避光保存。

## 1.3 光固化动力学研究

双键转化率: 将 NIPUs 与占总质量分数 10% 活性稀释剂 HDDA、占总质量分数 3% 光引发剂 1173 混合均匀, 取少量涂布在 KBr 窗片上, 在 9 mW/cm<sup>2</sup> 的紫外灯辐照下, 利用 FTIR 采集不同辐照时间下的红外数据, 按公式 (1) 计算双键转化率 (Con.):

$$\text{Con.}/\% = \frac{A_0^{810}/A_0^{1728} - A_t^{810}/A_t^{1728}}{A_0^{810}/A_0^{1728}} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $A_0^{810}$ 、 $A_0^{1728}$  指未辐照前—CH=CH—与—C=O 两个特征峰的积分面积,  $A_t^{810}$ 、 $A_t^{1728}$  指辐照  $t$  s 后—CH=CH—与—C=O 两个特征峰的积分面积。

## 1.4 光固化膜的制备及其性能的测试

将 NIPUs 与占总质量 10% 活性稀释剂 HDDA、占总质量分数 3% 光引发剂 1173 混合均匀, 用涂膜器在玻璃板上进行涂膜, 涂膜厚度为 300  $\mu\text{m}$ , 置于紫外光固化箱内固化成膜 (光源能量为 22 mW/cm<sup>2</sup>)。利用指压法测定表干时间, 参照 GB/T1731—1993<sup>[18]</sup> 柔韧性, GB/T9286—1998<sup>[19]</sup> 测定测试固化膜在玻璃上的附着力, GB/T6739—2006<sup>[20]</sup> 测试固化膜铅笔硬度。

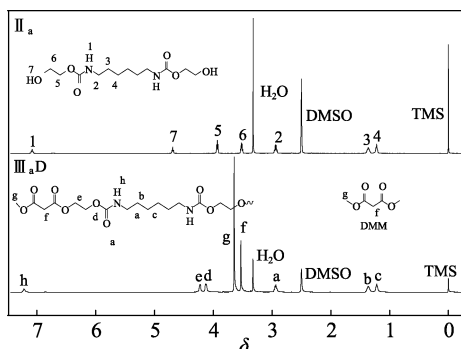
凝胶率测定: 将固化膜剪切为 2 cm × 2 cm 的大小, 并称其质量 ( $m_1$ , g), 丙酮中浸泡 72 h 后取出固化膜, 用滤纸擦干固化膜表面液体, 烘干后称其质量 ( $m_2$ , g), 凝胶率按公式 (2) 计算。

$$\text{Gel}/\% = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

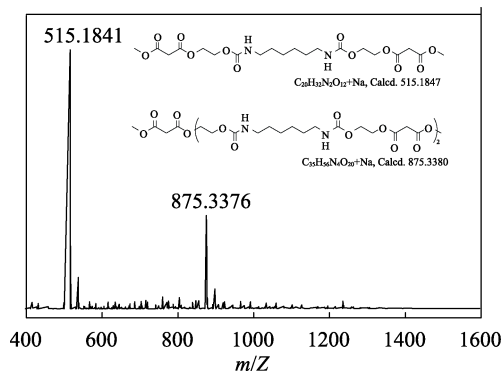
### 2.1 氨基甲酸酯丙烯酸酯的合成及表征

III<sub>a</sub>D 及其原料的 <sup>1</sup>HNMR 分析见图 1。

图 1 II<sub>a</sub>与 III<sub>a</sub>D 的 <sup>1</sup>H NMRFig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectra of II<sub>a</sub> and III<sub>a</sub>D

如图 1 所示, 在  $\delta$ : 3.52 与 3.93 处归属于 II<sub>a</sub> 的 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 中两个亚甲基的峰在酯交换反应后位移到  $\delta$ : 4.21 与 4.12。

III<sub>a</sub> 的高分辨质谱如图 2 所示。图 2 中, 电喷雾质谱显示酯交换反应形成了少量丙二酸酯封端的氨基甲酸酯-丙二酸酯为重复单元的聚氨酯低聚物。

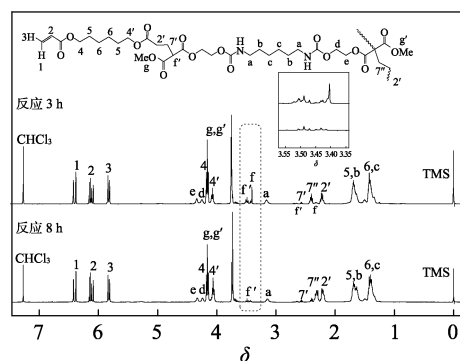
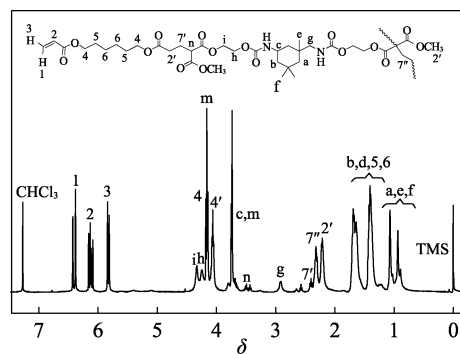
图 2 III<sub>a</sub>D 的高分辨质谱Fig. 2 HRMS (ESI) spectrum of III<sub>a</sub>D

NIPUB<sub>1</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 如图 3 所示。

图 3 中, 产物的 <sup>1</sup>H NMR 峰分析如图中标记, 峰的位置及峰积分比例与预期目标分子的结构相一致。反应 3 h 后  $\delta$ : 3.43 处归属于 III<sub>a</sub>D 中丙二酸酯中的亚甲基单峰 f 的比例减弱, 经计算该亚甲基的反应程度为 39%, 反应 8 h 后 f 峰已经完全消失, III<sub>a</sub>D 的转化率为 100%。利用 7'、7''、2' 处的积分面积计算出反应 8 h 后, 摩尔分数 83% 的 III<sub>a</sub>D 与 HDDA 发

生双 Michael 加成, 摩尔分数 17% 的 III<sub>a</sub>D 与 HDDA 发生单 Michael 加成。尽管单 Michael 加成产物的反应活性比原料的低, 由于丙烯酸酯是过量的, 单 Michael 加成产物仍能进一步反应形成双 Michael 产物。

NIPUD<sub>1</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 如图 4 所示。

图 3 NIPUB<sub>1</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectra of NIPUB<sub>1</sub>图 4 NIPUD<sub>1</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR spectrum of NIPUD<sub>1</sub>

如图 4 所示, 峰的位置及峰积分比例与预期目标分子的结构相一致, 反应 5.5 h 后  $\delta$ : 3.41 处归属于 III<sub>b</sub>D 中丙二酸酯中的亚甲基峰已经完全消失, 说明 III<sub>b</sub>D 全部参与反应, 转化率为 100%, 利用 7'、7''、2' 处的积分面积计算出摩尔分数 86% 的 III<sub>b</sub>D 与 HDDA 发生双 Michael 加成, 摩尔分数 14% 的 III<sub>b</sub>D 与 HDDA 发生单 Michael 加成。

其他 NIPUs 也经 <sup>1</sup>H NMR 表征, 按照类似的方法分析, III<sub>a</sub>D 及 III<sub>b</sub>D 与 HDDA、NPGDA 及 PEG200DA 反应的结果如表 2 所示。

表 2 Michael 加成反应结果  
Table 2 Results of Michael addition reaction

序号	原料 1	原料 2	反应时间/h	III <sub>a</sub> D 或 III <sub>b</sub> D 转化率/%	III <sub>a</sub> D 或 III <sub>b</sub> D 双 Michael 加成/% <sup>①</sup>	III <sub>a</sub> D 或 III <sub>b</sub> D 单 Michael 加成/% <sup>①</sup>
1	III <sub>a</sub> D	HDDA	8.0	100	83	17
2	III <sub>a</sub> D	NPGDA	0.5	100	100	0
3	III <sub>a</sub> D	PEG200DA	8.0	100	84	16
4	III <sub>b</sub> D	HDDA	5.5	100	86	14
5	III <sub>b</sub> D	NPGDA	2.0	100	84	16
6	III <sub>b</sub> D	PEG200DA	5.0	100	100	0

注: ①指摩尔分数。

如表 2 所示, 由于此反应体系为无溶剂本体反应, 反应体系较黏稠, 搅拌速度对反应的影响较大, 从而导致反应的转化率与时间的关联度下降。影响化学反应速度的因素还有反应物的电子效应、立体效应及分子间的相互作用。从表 2 中可以看出, 不同反应体系反应时间不同。从分子结构角度考虑, III<sub>a</sub>D 为线性结构, 分子间的氢键强, 而 III<sub>b</sub>D 分子中具有一定刚性的环己烷环, 不利于分子间氢键的形成, 因此, III<sub>a</sub>D 分子间的氢键比 III<sub>b</sub>D 分子间的氢键强, III<sub>b</sub>D 分子间氢键作用力低, 将增加其与丙烯酸酯的相容性, 提高其反应性。由于 NPGDA 分子的不对称性, NPGDA 分子间的作用力小于 HDDA 及 PEG200DA, 与 III<sub>a</sub>D 及 III<sub>b</sub>D 反应时, NPGDA 的反应活性高于 HDDA 及 PEG200DA。由于丙烯酸酯过量, 反应体系容易聚合, 反应取样分析点是基于体系的黏稠度, 原料反应完后, 尽管一些体系还存在单 Michael 加成反应的产物, 本文也没有进一步优化完全反应的时间 (延长反应时间, 一些产物发生了聚合, 形成溶解度非常差的黏稠物, 无法测试)。

为了进一步表征反应产物的结构, 本文测试了 III<sub>a</sub>D 及 III<sub>b</sub>D 与丙烯酸酯 Michael 加成产物的电喷雾质谱, 以 III<sub>a</sub>D 与 HDDA 加成产物为例, III<sub>a</sub>D 的加成产物如图 5 所示。

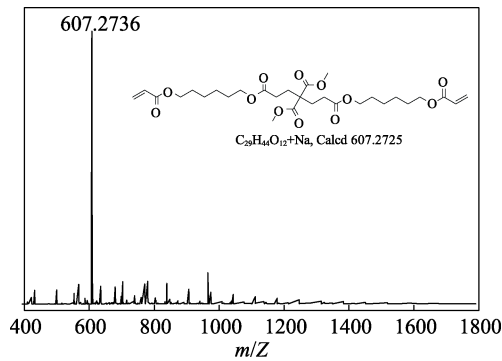


图 5 III<sub>a</sub>D 与 HDDA 加成产物的高分辨质谱  
Fig. 5 HRMS spectrum of the reaction product of III<sub>a</sub>D with HDDA

如图 5 所示, 从质谱上可以看到 DMM 与 HDDA 反应的产物分子离子的峰, 其中 DMM 与两分子二丙烯酸酯双 Michael 加成的产物信号最高, III<sub>a</sub>的信号消失 (原料在相同的质谱测试条件下能检测到), 表明丙二酸酯封端的氨基甲酸酯与丙烯酸酯发生了 Michael 加成反应 (<sup>1</sup>HNMR 也显示原料特征峰消失), 但很遗憾的是在测试条件下, 没有观察到 III<sub>a</sub>与丙烯酸酯的 Michael 加成产物, 这可能是由于含氨基甲酸酯结构单元的 III<sub>a</sub>分子间的氢键相互作用导致其与丙烯酸酯反应后的产物分子量较大, 在甲醇中的溶解度太低所致 [其他 III<sub>a</sub>D (III<sub>b</sub>D) 与二丙烯酸酯反应体系同理]。

2.2 UV 光固化

所得氨基甲酸酯丙烯酸酯的 HDDA 溶液与光引发剂 1173 复配后的光固化反应的双键转化率与时间的关系如图 6 所示。

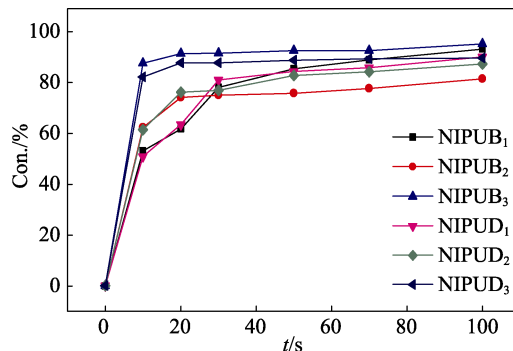


图 6 双键转化率与光照时间的关系图  
Fig. 6 Relationship between double bond conversion and radiation time

如图 6 所示, 光照 10 s 后, 双键的转化率就可以达到 50% 以上, NIPUB<sub>3</sub> 及 NIPUD<sub>3</sub> 的 HDDA 溶液光固化较快。随着光照时间的增长, 由于体系黏度增大, 分子扩散速率减慢, 双键转化率的增长速度变慢。

复配 NIPUs 胶在光固化箱中固化, 所得膜的性能见表 3。

表 3 光固化膜的性能  
Table 3 Properties of the UV cured films

NIPUs	w (HDDA) /%	w (1173) /%	表干时间/s	膜性能测试				
				硬度	柔韧性/mm	附着力/级数	凝胶率/%	膜形态
NIPUB <sub>1</sub>	10	3	50	6H	0.5	0	99	平整
NIPUB <sub>2</sub>	10	3	35	6H	1.0	1	97	平整
NIPUB <sub>3</sub>	10	3	40	4H	0.5	2	97	平整
NIPUD <sub>1</sub>	10	3	30	6H	0.5	0	98	平整
NIPUD <sub>2</sub>	10	3	40	6H	2.0	1	96	平整
NIPUD <sub>3</sub>	10	3	30	5H	0.5	0	97	平整

如表 3 所示, 复配的胶液均能在 60 s 内光固化得到表面平整的膜, 固化膜的凝胶率达到 96% 以上, NIPUB<sub>1</sub>、NIPUB<sub>2</sub>、NIPUD<sub>1</sub> 及 NIPUD<sub>2</sub> 固化膜的铅笔硬度均达到 6H。NIPUB<sub>3</sub> 与 NIPUD<sub>3</sub> 因其结构中有较多柔性乙氧基链段, 铅笔硬度也可以达到 4H~5H, 分子中的氨基甲酸酯链段间的相互作用导致固化膜具有较好的柔韧性和附着力。

### 3 结论

利用氨基甲酸酯二元醇与丙二酸酯的酯交换反应, 制备含氨基甲酸酯的丙二酸酯衍生物, 利用丙二酸酯衍生物与丙烯酸酯间的 Michael 加成反应, 成功制备出氨基甲酸酯丙烯酸酯及聚氨酯丙烯酸酯低聚物。环境友好的非异氰酸酯途径合成聚氨酯丙烯酸酯的研究, 拓展了功能性丙烯酸酯单体及树脂的合成方法。所得含氨基甲酸酯结构单元的多官能丙烯酸酯与质量分数 10% 的 HDDA 复配, 在质量分数 3% 光引发剂 1173 的引发下均能在 60 s 内固化得到表面平整的膜, 固化膜的凝胶率达到 96% 以上, 具有较好的柔韧性 (0.5~2 mm)、对玻璃具有较好的附着力 (附着力级数 0~2), NIPUB<sub>1</sub> 与 NIPUD<sub>1</sub> 铅笔硬度均达到 6H。所得氨基甲酸酯丙烯酸酯及其低聚物在光固化应用领域将具有重要的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Jin Yangzhi (金养智). Light curable materials performance and application manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 1-327.
- [2] Yang Fan (杨帆), Zhang Tao (张涛), Wang Chaoxia (王潮霞), *et al.* Synthesis and properties of waterborne urethane acrylates with different functionalities[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(4): 466-469.
- [3] Su Jiahui (苏嘉辉), Huang Wei (黄伟), Yang Xuejiao (杨雪娇), *et al.* Synthesis and characterization of multifunctional polyurethaneacrylate waterborne UV[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2015, 31(1): 13-18.
- [4] Bao F, Shi W. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 68(4): 334-339.
- [5] Shen Wentong (沈文通), Zhang Huijuan (张慧娟), Zhou Hongyong (周宏勇), *et al.* Synthesis and properties of polyfunctional dumb bell shaped UV-curable resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(12): 1434-1440.
- [6] Engels H W, Pirkel H G, Albers R, *et al.* Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(36): 9422-9441.
- [7] Delebecq E, Pascault J-P, Boutevin B, *et al.* On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane [J]. *Chemical Reviews*. 2013, 113(1): 80-118.
- [8] Grignard B, Thomassin J M, Gennen S, *et al.* CO<sub>2</sub>-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams: from bio- and CO<sub>2</sub>-sourced monomers to potentially thermal insulating materials [J]. *Green Chemistry*. 2016, 18(7): 288-296.
- [9] Cornille A, Auvergne R, Figovsky O, *et al.* A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 87: 535-552.
- [10] Rix E, Grau E, Chollet G, *et al.* Synthesis of fatty acid-based non-isocyanate polyurethanes, NIPUs, in bulk and mini-emulsion[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 84: 863-872.
- [11] Agrawal A, Kaur R, Walia R S, *et al.* PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 95: 255-274.
- [12] Poussard L, Mariage J, Grignard B, *et al.* Non-isocyanate polyurethanes from carbonated soybean oil using monomeric or oligomeric diamines to achieve thermosets or thermoplastics[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(6): 2162-2171.
- [13] Liu G F, Wu G M, Chen J, *et al.* Synthesis, modification and properties of rosin-based non-isocyanate polyurethanes coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 461-467.
- [14] Rokicki G, Piotrowska A. A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols[J]. *Polymer*, 2002, 43(10): 2927-2935.
- [15] Li C, Li S, Zhao J, *et al.* Synthesis and characterization of aliphatic poly(amide urethane)shaving different nylon 6 segments through non-isocyanate route[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(7): 1-10.
- [16] Huang Y, Pang L, Wang H, *et al.* Synthesis and properties of UV-curable tung oil based resins via modification of Diels-Alder reaction, nonisocyanate polyurethane and acrylates[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(4): 654-661.
- [17] Li S, Zhao J, Zhang Z, *et al.* Synthesis and characterization of aliphatic thermoplastic poly(ether urethane) elastomers through a non-isocyanate route[J]. *Polymer*, 2014, 4(45): 23720-23729.
- [18] National Committee on the Standardization of Paint and Pigment (全国涂料和颜料标准化技术委员会). Determination of flexibility of films: GB/T 1731—1993[S]. Beijing: China Standard Publishing House (中国标准出版社), 1993: 1-3.
- [19] National Committee on the Standardization of Paint and Pigment (全国涂料和颜料标准化技术委员会). Paints and varnishes crosscut test for films: GB/T 9286—1988[S]. Beijing: China Standard Publishing House (中国标准出版社), 1998: 547-555.
- [20] National Committee on the Standardization of Paint and Pigment (全国涂料和颜料标准化技术委员会). Paints and varnishes determination of films hardness by pencil test: GB/T 6739—2006[S]. Beijing: China Standard Publishing House (中国标准出版社), 2006: 12-29.