

# CO<sub>2</sub>基聚氨酯丙烯酸酯紫外光 固化树脂的制备及性能

赵明明<sup>1,2</sup>, 鲍俊杰<sup>1,2\*</sup>, 黄毅萍<sup>1,2</sup>

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽省绿色高分子材料重点实验室 水基高分子材料安徽省工程技术研究中心, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 以 CO<sub>2</sub>基聚碳酸亚丙酯二醇 (PPCD) 为软段、二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 为硬段、甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA) 为封端剂和稀释剂、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二甲苯基氧化膦 (TMO) 为光引发剂, 以不同氰羟比 (HMDI 中异氰酸酯基与 PPCD 中羟基的物质的量之比, 下同) 制备了一系列 CO<sub>2</sub>基聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 紫外光固化树脂, 并经紫外光引发制备了 PUA 紫外光固化胶膜。通过 FTIR、XRD 表征和力学性能、TGA、黏度测试, 考察了氰羟比对 PUA 紫外光固化树脂和胶膜结构与性能的影响。结果表明, 随着氰羟比的增大, PUA 紫外光固化胶膜的水接触角、硬度和拉伸强度增大, 吸水率和断裂伸长率下降, PUA 紫外光固化树脂黏度降低。以氰羟比为 2.0 : 1 制备的 PUA 紫外光固化树脂 (PUA-4 树脂) 和 PUA 紫外光固化胶膜 (PUA-4 胶膜) 综合性能最好, PUA-4 树脂黏度为 1437 mPa·s; PUA-4 胶膜拉伸强度为 32.9 MPa, 断裂伸长率为 139.2%, 水接触角为 86.9°, 24 h 吸水率为 8.2%, 邵氏硬度为 94 HA。

**关键词:** 聚碳酸亚丙酯二醇; 二氧化碳; 紫外光固化; 聚氨酯; 丙烯酸酯; 功能材料

**中图分类号:** TQ323.8; TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2433-07

## Preparation and properties of CO<sub>2</sub>-based polyurethane acrylate UV-curable resins

ZHAO Mingming<sup>1,2</sup>, BAO Junjie<sup>1,2\*</sup>, HUANG Yiping<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China; 2. Anhui Key Laboratory of Green Polymer Materials, Anhui Engineering Technology Research Center of Water-based Polymer Materials, Hefei 230601, Anhui, China)

**Abstract:** A series of CO<sub>2</sub>-based polyurethane acrylate (PUA) UV-curable resins with different isocyanate hydroxyl ratio [the molar ratio of isocyanate group in dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI) to hydroxyl group in poly(propylene carbonate)diol (PPCD), the same below] were prepared using CO<sub>2</sub> based-PPCD as soft segment, HMDI as hard segment, hydroxypropyl methacrylate (HPMA) as end-sealing agent and diluent, 2,4,6-trimethylbenzoyl-dimethylphenyl phosphine oxide (TMO) as photoinitiator, and irradiated by UV light to form PUA UV cured films. The effect of isocyanate hydroxyl ratio on the structure and properties of UV-curable resins and their films were investigated by FTIR, XRD, mechanical property, TGA and viscosity tests. The results showed that with the increase of isocyanate hydroxyl ratio, the water contact angle, hardness and tensile strength of PUA UV-curable films increased, while the viscosity of PUA UV-curable resin, and the water absorption and elongation at break of the films decreased. The PUA UV curable resin prepared with an isocyanate hydroxyl ratio of 2.0 : 1 (PUA-4 resin) and the corresponding PUA UV-curable film (PUA-4 film) showed the best comprehensive performances. The viscosity of PUA-4 resin was 1437 mPa·s. The tensile strength of PUA-4 film was 32.9 MPa, the elongation at break was

139.2%, the water contact angle was 86.9°, the water absorption rate for 24 h was 8.2%, and the Shore hardness was 94 HA.

**Key words:** poly(propylene carbonate)diol; carbon dioxide; UV-curing; polyurethane; acrylate; functional materials

紫外光 (UV) 固化技术以紫外光为能量源使树脂发生聚合反应形成固化产物, 与传统热聚合技术相比, 紫外光固化技术具有固化效率高、节能环保、加工成型方便等优点<sup>[1]</sup>, 广泛应用于涂料<sup>[2]</sup>、油墨<sup>[3]</sup>、胶黏剂<sup>[4]</sup>、3D 打印<sup>[5]</sup>等行业和领域。紫外光固化树脂是由低聚物、光引发剂和活性稀释剂等组成, 其中光引发剂在紫外光的激发下产生活性物种, 引发含双键化合物等聚合形成目标产品<sup>[6-7]</sup>。目前, 应用较多的紫外光固化树脂主要有环氧丙烯酸酯 (EA)、聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 等, 其中 EA 类紫外光固化树脂具有固化膜硬度大、耐化学性能好、成本低等优点, 但其固化膜存在脆性大的弊端<sup>[8]</sup>。PUA 类紫外光固化树脂兼具丙烯酸酯和聚氨酯的特点, 具有良好的力学、耐水和耐候等性能<sup>[9]</sup>, 但 PUA 低聚物的黏度通常较大, 需要对树脂进行合理的设计以满足实际应用要求。

PUA 低聚物是由异氰酸酯、多元醇和含双键的封端剂通过聚合反应得到, 当前制备 PUA 低聚物的原料主要为石油基材料, 具有不可再生性。以生物基<sup>[10]</sup>和二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 基<sup>[11]</sup>多元醇制备 PUA 越来越受到重视。由 CO<sub>2</sub> 和环氧丙烷共聚合成的 CO<sub>2</sub> 基聚碳酸亚丙酯二醇 (PPCD) 是一种脂肪族多元醇, 具有绿色环保、可降解等特点, PPCD 的结构中同时含有醚键和碳酸酯键, 具有较好的耐水性和力学性能<sup>[12-13]</sup>, 以 CO<sub>2</sub> 基 PPCD 为原料合成 CO<sub>2</sub> 基聚氨酯, 有助于实现 CO<sub>2</sub> 资源化利用和减少对石油资源过度依赖的目标。WANG 等<sup>[14]</sup>采用 PPCD、碳酸亚丙酯二醇 (PCD-EDA) 等原料制备了系列聚氨酯胶黏剂, 发现 PPCD 中碳酸酯基的含量越高, 胶黏剂的黏结性能越好, 但体系黏度也越大。HE 等<sup>[15]</sup>以 PPCD、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 等为原料制备了人造革用水性聚氨酯, 发现全部以 PPCD 为软段制备的水性聚氨酯耐碱性较差, 而将聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 代替部分 PPCD 可以提高 CO<sub>2</sub> 基聚氨酯的耐碱性。目前, PPCD 主要用于聚氨酯弹性体、聚氨酯胶黏剂、聚氨酯合成革等的制备, 在紫外光固化材料中的应用报道较少<sup>[16]</sup>。DING 等<sup>[17]</sup>以 PPCD、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 等为原料制备了双组分紫外光固化水性聚氨酯, 该树脂为双组分体系, 需要同时合成含双键预聚物和水性聚氨酯预聚物。与未光固化的胶膜相比, 经光固化的胶膜具有更高的拉伸强度, 但其断裂伸长率降低。

本文拟以 CO<sub>2</sub> 基 PPCD 为软段, 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 为硬段、甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA) 为封端剂制备了 PUA 树脂, 以 HPMA 为活性稀释剂降低树脂黏度, 以 2,4,6-三甲苯甲酰基-二甲苯基氧化膦 (TMO) 为光引发剂, 制备了系列 CO<sub>2</sub> 基 PUA 紫外光固化树脂。考察氰羟比 [HMDI 中异氰酸酯基 (—NCO) 与 PPCD 中羟基 (—OH) 的物质的量之比,  $n(\text{—NCO}) : n(\text{—OH})$ ] 对 PUA 紫外光固化树脂性能的影响, 以期制备高性能的 CO<sub>2</sub> 基紫外光固化树脂提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PPCD (相对分子质量 3000), 工业级, 惠州大亚湾达志精细化工有限公司; HMDI, 工业级, 徐州熠辉扬新材料有限公司; 有机铋催化剂 (MC-710), 工业级, 北京佰源化工有限公司; HPMA, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; TMO, 工业级, 有鸣 (上海) 化学有限公司。

VERTEX 80 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; DX-2700 型 X 射线衍射仪 (XRD), 丹东浩元仪器有限公司; NDJ-8S 型数字式黏度计, 沙鹰科学 (上海) 仪器有限公司; WDW-5 型微机控制电子万能试验机, 济南天辰试验机制造有限公司; Discovery TGA 5500 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA Instruments 公司; SDC-100 型水接触角测量仪, 东莞市晟鼎精密仪器有限公司; LX-A 型邵氏硬度计, 上海高致精密仪器有限公司; SP-100 型紫外光固化箱, 浙江讯实科技有限公司。

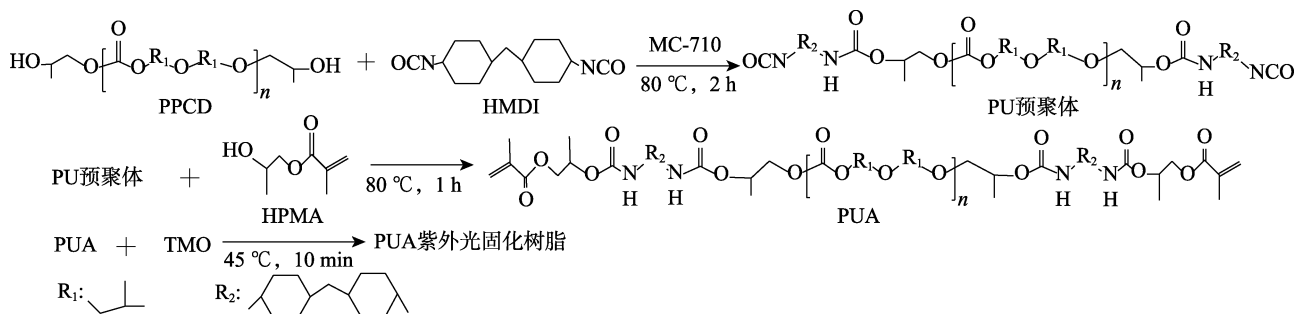
### 1.2 方法

#### 1.2.1 紫外光固化树脂的制备

以 PUA-4 样品 (氰羟比为 2.0 : 1) 制备为例, 在三口烧瓶中加入 80.00 g PPCD, 升温到 120 °C 真空脱水 1 h, 然后降温到 60 °C, 再加入 13.99 g HMDI 于三口烧瓶中, 加入占聚氨酯 (PU) 预聚体总质量 0.3% 的 MC-710, 升温到 80 °C 搅拌下反应 2 h; 然后降温至 60 °C, 向三口烧瓶中加入 109.27 g (其中, 封端 7.64 g, 稀释 101.63 g) 用于封端和稀释的 HPMA, 再升温到 80 °C 继续搅拌反应 1 h, 得到 PUA; 反应结束后, 降温到 45 °C, 添加 2.03 g 光引发剂 TMO, 搅拌 10 min, 得到 PUA 紫外光固化

树脂,待产品冷却到室温后装入样品瓶中避光保存。

首先,调整氰羟比分别为 1.4 : 1、1.6 : 1、1.8 : 1、2.0 : 1 和 2.2 : 1 制备系列 PUA 树脂;然后,使用 HPMA 对 PUA 树脂进行稀释,HPMA 与 PUA 树脂质量比为 1 : 1,光引发剂 TMO 加入量为 PUA 树脂总质量的 1%,得到的 PUA 紫外光固化树脂样品,依次命名为 PUA-1、PUA-2、PUA-3、PUA-4 和 PUA-5,其配方如表 1 所示,具体制备路线如下所示。



### 1.2.2 紫外光固化胶膜的制备

将 PUA 紫外光固化树脂均匀平整地铺在聚四氟乙烯板上,然后在其表面覆盖一层双向拉伸聚丙烯薄膜 (BOPP),防止光固化过程中的氧阻聚效应,再放入紫外光固化箱中经紫外光 (405 nm, 200 W) 照射 30 s 后固化成厚度约为 1.5 mm、长宽均为 15 cm 的正方形胶膜。将固化后的样品从紫外光固化箱中取出,揭下 BOPP 和胶膜后将胶膜放入无水乙醇中浸泡 3~5 min,用去离子水冲洗,自然晾干后,即为 PUA 紫外光固化胶膜。将其放入密封袋中备用。

### 1.3 表征与测试

FTIR 测试:扫描波数范围 4000~600 cm<sup>-1</sup>,分辨率 2 cm<sup>-1</sup>。XRD 测试:扫描角度 2θ=10°~50°。

黏度测试:根据 GB/T 10247—2008《黏度测量方法》,取 40 mL 待测样品于测试管中,在温度为 23 °C 时,采用数字式黏度计测试样品的黏度,每个样品测试 3 次,取平均值。力学性能测试:根据 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》,采用微机控制电子万能试验机对紫外光固化胶膜进行力学性能测试,设置拉伸速率 100 mm/min,每个样品测试 3 次,取平均值。TGA 测试:在氮气气氛下进行测试,以 10 °C/min 的升温速率升温,测温区间为 30~600 °C。接触角测试:根据 GB/T 30693—2014《塑料薄膜与水接触角的测量》,采用水接触角测量仪对胶膜进行水接触角测试,取胶膜平整的部分进行水接触角观测,每个样品测试 3 次,取算数平均值。

吸水率测试:根据 GB/T 1034—2008《塑料 吸水性的测定》,将胶膜放入烘箱,在 180 °C 下烘干

表 1 不同紫外光固化树脂制备配方

Table 1 Preparation formulations of different UV-curable resins

样品	氰羟比	原料用量/g			
		PPCD	HMDI	HPMA	TMO
PUA-1	1.4 : 1	80.00	9.79	95.87	1.86
PUA-2	1.6 : 1	80.00	11.19	100.35	1.92
PUA-3	1.8 : 1	80.00	12.59	104.81	1.97
PUA-4	2.0 : 1	80.00	13.99	109.27	2.03
PUA-5	2.2 : 1	80.00	15.39	113.75	2.09

20 min 后取出,剪取 1 cm×1 cm 方块,厚度约为 1 mm,将其质量记为  $m_0$  (g),在室温 (23 °C)、相对湿度为 50% 的条件下,放入去离子水中浸泡 24 h,待擦干胶膜表面水分后,测其质量为  $m_1$  (g),并按照公式 (1) 计算吸水率 ( $W$ , %)。

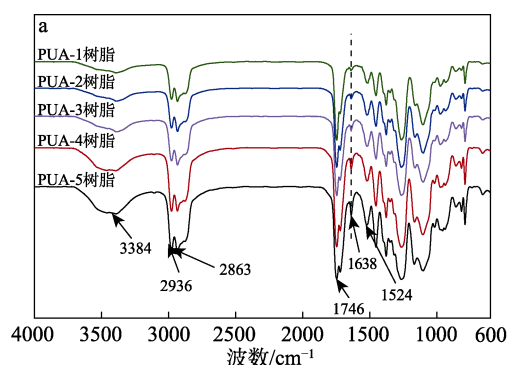
$$W/\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

硬度测试:根据 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第 1 部分 邵氏硬度计法 (邵尔硬度) 标准》,采用邵氏硬度计对样品进行硬度测试,剪取 3 cm×3 cm 的胶膜方块,放置在平面上,记录邵氏硬度计表盘上测试的数值,每个样品测试 3 次,取算数平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 为 PUA 紫外光固化树脂和 PUA 紫外光固化胶膜的 FTIR 谱图。



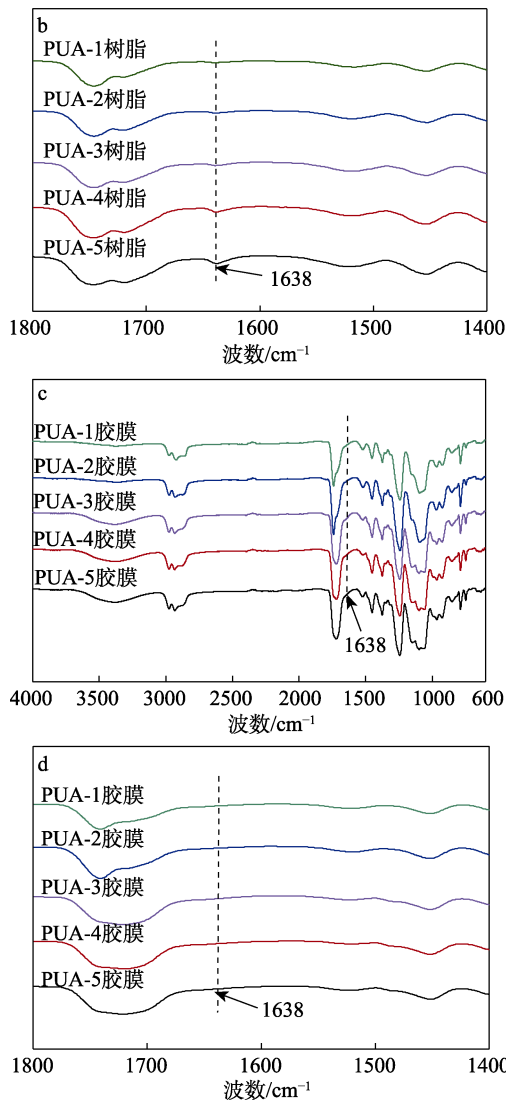


图 1 PUA 紫外光固化树脂 (a、b) 及其胶膜 (c、d) 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of PUA UV-curable resins (a, b) and their films (c, d)

从图 1 可以看出, PUA-1~PUA-5 树脂的 FTIR 谱图吸收峰位置基本一致, 其中在 3384 和 1524  $\text{cm}^{-1}$  处可以观察到—NH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰; 在 1746  $\text{cm}^{-1}$  处可以观察到—C=O 键的伸缩振动峰, 说明反应生成了氨基甲酸酯基; 在 2936 和 2863  $\text{cm}^{-1}$  处可以观察到—CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰; 在 2270  $\text{cm}^{-1}$  左右对应于—NCO 的伸缩振动峰在红外光谱上消失, 说明—NCO 反应完全; 在 1638  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的丙烯酸酯单体的 C=C 键伸缩振动峰, 说明体系中引入了双键, 制备得到了 PUA 树脂<sup>[18]</sup> (图 1a)。PUA-1~PUA-5 树脂在 1638  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰随着氰羟比增大而增强 (图 1b), 这可能是因为, 随着氰羟比变大, 残留的—NCO 基团增多, 加入的封端剂 HPMA 用量也在不断增加, 从而增加了树脂中双键的引入量, 因此吸收峰不断增强。与图 1a、b 相比, PUA 紫外光

固化胶膜的 FTIR 谱图 (图 1c、d) 中 1638  $\text{cm}^{-1}$  处 C=C 双键的伸缩振动峰消失, 说明 C=C 双键经紫外光照射后已反应完全<sup>[19-20]</sup>。

## 2.2 XRD 分析

图 2 为 PUA 紫外光固化胶膜的 XRD 谱图。图 3 为 PUA-1 胶膜的 XRD 分峰拟合图。表 2 为所有 PUA 紫外光固化胶膜分峰和结晶度计算结果。

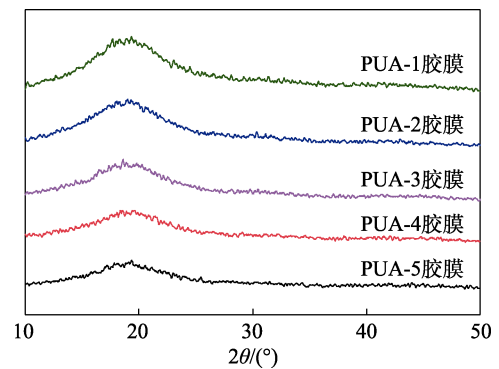


图 2 PUA 紫外光固化胶膜的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of PUA UV-curable films

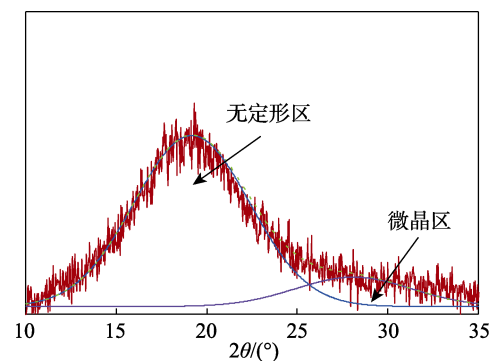


图 3 PUA-1 胶膜的 XRD 分峰拟合图  
Fig. 3 XRD peak splitting fitting diagram of PUA-1 film

表 2 PUA 紫外光固化胶膜的 XRD 分峰结果  
Table 2 XRD peak splitting results of of PUA UV-curable films

胶膜	2θ/(°)		峰面积		结晶度/ %
	无定形区	微晶区	无定形区	微晶区	
PUA-1 胶膜	19.1	28.1	1178.5	203.8	14.7
PUA-2 胶膜	19.3	28.4	957.4	225.3	19.0
PUA-3 胶膜	19.3	28.4	884.0	233.2	20.9
PUA-4 胶膜	19.2	28.3	863.7	257.3	23.0
PUA-5 胶膜	19.0	28.2	859.3	259.9	23.2

注: 结晶度为微晶区峰面积占总分峰面积的百分数。

从图 2 可以看出, PUA 紫外光固化胶膜的 XRD 谱图只在  $2\theta=19^\circ$  处出现一个较宽的弥散峰, 说明制备的 PUA 为无定形材料。这是因为, 选用的 CO<sub>2</sub> 基 PPCD 为非结晶材料, 与 HMDI 聚合后得到非晶预聚体, 但由于聚氨酯中氢键化作用的影响会使聚

氨基分子链趋向于规整排列, 形成硬段结晶。通过文献<sup>[21]</sup>查证, 聚氨酯无定形区出现在  $2\theta=20^\circ$  处, 微晶区出现在  $2\theta=27^\circ$  处, 在分峰前根据文献描述进行了分峰。根据分峰面积计算出胶膜的结晶度, 从表 2 可以看出, PUA-1~PUA-5 胶膜的结晶度随硬段含量的增加依次增大, 分别为 14.7%、19.0%、20.9%、23.0% 和 23.2%。这可能是因为, 随着氰羟比的增大, 聚氨酯中的硬段含量增加, 聚氨酯内部氢键化作用增强<sup>[22]</sup>, 有序氢键化作用使硬段形成了更多的微晶区。

### 2.3 黏度分析

图 4 为 PUA-1~PUA-5 树脂的黏度测试结果。

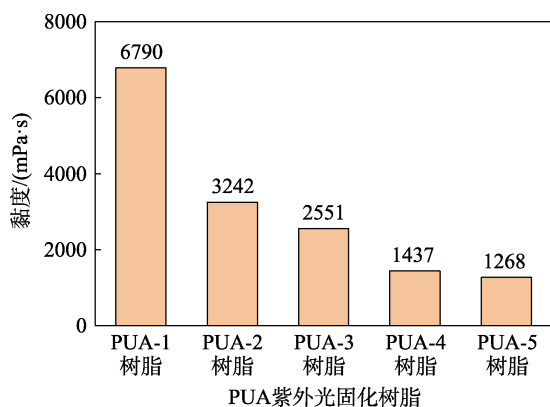


图 4 PUA 紫外光固化树脂的黏度

Fig. 4 Viscosity of PUA UV-curable resins

从图 4 可以看出, 随着氰羟比的增大, PUA 紫外光固化树脂的黏度逐渐下降, PUA-1~PUA-5 树脂的黏度分别为 6790、3242、2551、1437 和 1268 mPa·s。原因可能是, 随着氰羟比的增大, PUA 的相对分子质量逐渐减小, 树脂的流动性变好, 黏度不断下降<sup>[23]</sup>。HPMA 作为活性稀释剂气味较低, 对 PUA 树脂有较好的溶解性, 制备的 PUA 紫外光固化树脂黏度总体较小, 较低的黏度使其可加工性增强<sup>[24]</sup>, 便于在胶黏剂、3D 打印等领域使用。

### 2.4 力学性能和硬度分析

图 5 为 PUA 紫外光固化胶膜的应力-应变曲线。

从图 5 可以看出, PUA-1 胶膜~PUA-5 胶膜的拉伸强度依次增大, 分别为 20.9、23.6、25.8、32.9 和 33.6 MPa, 而断裂伸长率依次降低, 分别为 230.0%、203.8%、166.1%、139.2% 和 87.0%。这可能是因为, 随着氰羟比的增大, 聚氨酯中的刚性链段增多, 氢键化作用增强, 分子内聚能增大, 微相分离程度增加, 从而使拉伸强度变大。而随着硬段含量的增加, 柔性软段含量相应减少, 材料刚性增加, 从而降低了断裂伸长率<sup>[25-27]</sup>。PUA-4 胶膜的拉伸强度为 32.9 MPa, 断裂伸长率为 139.2%, 兼具较好的强度和柔性。

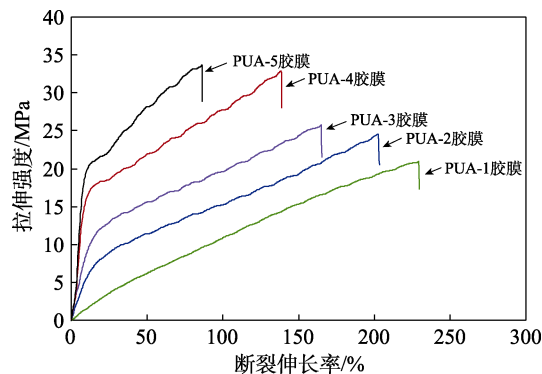


图 5 PUA 紫外光固化胶膜的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PUA UV-curable films

图 6 为 PUA 紫外光固化胶膜的邵氏 A 硬度测试结果。

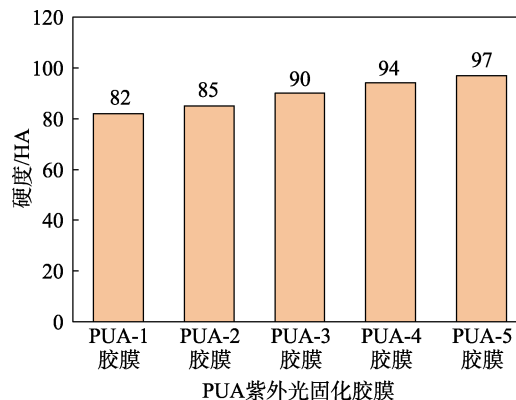


图 6 PUA 紫外光固化胶膜的硬度

Fig. 6 Hardness of PUA UV-curable films

从图 6 可以看出, PUA-1~PUA-5 胶膜的邵氏 A 硬度分别为 82、85、90、94 和 97 HA。随着氰羟比的增加, PUA 紫外光固化胶膜硬度呈现上升趋势。这是由于硬段材料比例的上升, 聚氨酯中刚性结构增多, 氢键化程度增加, 微相分离增大, 增大了材料内聚能, 使刚性增强, 硬度变大<sup>[28]</sup>。

### 2.5 TGA 分析

图 7 为 PUA 紫外光固化胶膜的 TGA 曲线。

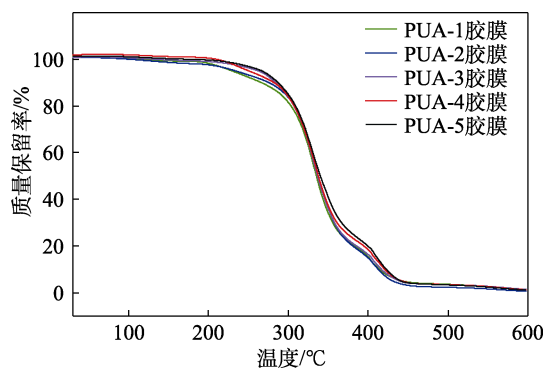


图 7 PUA 紫外光固化胶膜的 TGA 曲线

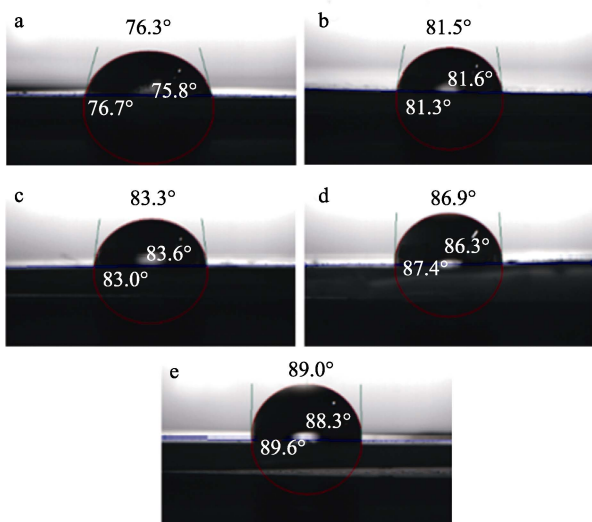
Fig. 7 TGA curves of PUA UV-curable films



从图 7 可以看出, 5 个 PUA 紫外光固化胶膜起始分解温度均在 204 °C 左右, 分解结束温度在 454 °C 左右。由于样品软段采用 CO<sub>2</sub> 基的 PPCD, 因此, 样品最终分解残余量很少。PUA-1~PUA-5 胶膜失重 5% 时的温度依次为 229、231、261、250 和 266 °C。从 PUA-1 胶膜到 PUA-5 胶膜, 随着氰羟比的不断增加, 样品失重 5% 时的温度总体呈上升趋势, 但 PUA-4 胶膜失重 5% 时的温度较 PUA-3 胶膜略有下降, 可能是因为以下两种相反作用的影响: 一方面由于硬段链耐热性能较差, 硬段增加会降低初始分解温度, 即降低胶膜的耐热性能<sup>[29]</sup>; 另一方面, 随着硬段含量的增加, 预聚体中剩余更多的一NCO, 可以与封端剂进行反应, 封端剂用量的增加使后续固化后胶膜的交联度增加<sup>[30]</sup>, 改善了胶膜的耐热性能。

## 2.6 耐水性能分析

图 8 为 PUA 紫外光固化胶膜表面与水的接触角照片。



a—PUA-1 胶膜; b—PUA-2 胶膜; c—PUA-3 胶膜; d—PUA-4 胶膜; e—PUA-5 胶膜

图 8 PUA 紫外光固化胶膜的水接触角

Fig. 8 Water contact angle of PUA UV-curable films

从图 8 可以看出, PUA-1 胶膜~PUA-5 胶膜表面水接触角分别为 76.3°、81.5°、83.3°、86.9° 和 89.0°, 均 < 90°, 具有较好的亲水性。

图 9 为 PUA 紫外光固化胶膜的吸水率测试结果。

从图 9 可以看出, PUA-1 胶膜~PUA-5 胶膜的 24 h 吸水率依次为 8.8%、8.7%、8.4%、8.2% 和 8.1%, 与 PUA 紫外光固化胶膜的水接触角的测试结果对应。PUA 紫外光固化胶膜具有亲水性的主要原因是, 制备的聚氨酯树脂中氨基甲酸酯基 (—NHCOO—)、PPCD 中的酯基 (—O—C=O) 和醚基 (—COC—) 均为极性基团, 并且选用的 HPMA 稀释剂中含有羟基 (—OH) 和酯基 (—O—C=O), 这些极性基团

能与水形成氢键, 从而提升胶膜的亲水性<sup>[31]</sup>。随着氰羟比的增大, HMDI 添加量增加, HMDI 自身含有的两个疏水脂环提高了材料的疏水性。另外, 随着氰羟比的增加, 胶膜中的软段含量降低, 从而减少了软段中亲水性的酯基和醚基, 同时硬段含量的增加使胶膜内部物理交联度增大, 阻止了水分子的渗透, 胶膜的耐水性能提高。

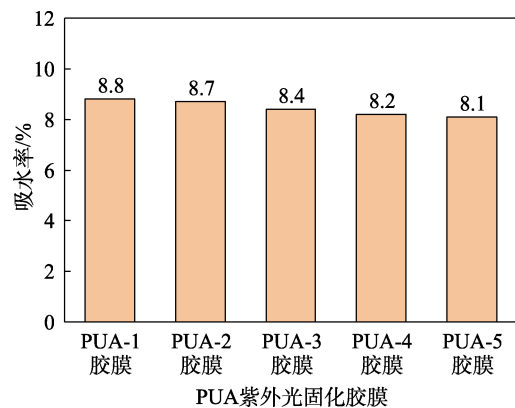


图 9 PUA 紫外光固化胶膜的吸水率

Fig. 9 Water absorption of PUA UV-curable resin films

## 3 结论

采用 PPCD 为软段、HMDI 为硬段、HPMA 为封端剂和稀释剂、TMO 为光引发剂, 以不同氰羟比制备了系列 CO<sub>2</sub> 基 PUA 紫外光固化树脂, 并经紫外光固化制备了 PUA 紫外光固化胶膜。

(1) 氰羟比由 1.4 : 1 增大到 2.2 : 1 时, PUA 紫外光固化树脂的黏度由 6790 mPa·s 下降到 1268 mPa·s; PUA 紫外光固化胶膜的拉伸强度由 20.9 MPa 增大到 33.6 MPa, 断裂伸长率由 230.0% 下降到 87.0%。

(2) 氰羟比为 2.0 : 1 时制备的 PUA 紫外光固化树脂 (PUA-4 树脂) 和胶膜 (PUA-4 胶膜) 综合性能最好: PUA-4 树脂黏度为 1437 mPa·s; PUA-4 胶膜拉伸强度达到 32.9 MPa, 断裂伸长率为 139.2%; 水接触角为 86.9°, 吸水率为 8.2%。

本文 PUA 紫外光固化树脂制备工艺简单环保, 可为实现 CO<sub>2</sub> 资源化利用和制备综合性能优良的紫外光固化树脂提供参考。

## 参考文献:

- [1] HUANG J Q, XIONG Y H, ZHOU X H, *et al.* A novel polyfunctional polyurethane acrylate prepolymer derived from bio-based polyols for UV-curable coatings applications[J]. *Polymer Testing*, 2022, 106: 107439.
- [2] ISO T, NINOMIYA T, KAGAMI S, *et al.* Environmentally-friendly UV-curable coatings utilizing bio-based polyester acrylates[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 175: 107356.

- [3] ROBERT T, ESCHIG S, BIEMANS T, *et al.* Bio-based polyester itaconates as binder resins for UV-curing offset printing inks[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(3): 689-697.
- [4] KIM H J, CZECH Z, BARTKOWIAK M, *et al.* Study of UV-initiated polymerization and UV crosslinking of acrylic monomers mixture for the production of solvent-free pressure-sensitive adhesive films[J]. *Polymer Testing*, 2022, 105: 107424.
- [5] ZHU G Q, ZHANG J S, HUANG J, *et al.* High-performance 3D printing UV-curable resins derived from soybean oil and gallic acid[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(16): 5911-5923.
- [6] LI P S, CHU Z Z, CHEN Y W, *et al.* One-pot and solvent-free synthesis of castor oil-based polyurethane acrylate oligomers for UV-curable coatings applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106398.
- [7] PRASHIL D, RAMANDAND J. Synthesis of ultraviolet curable bisphenol-based epoxy acrylates and comparative study on its physico-chemical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(17): 52022.
- [8] CUI J H (崔靖晖), ZHAO Q L (赵秋丽), LI W D (李文栋), *et al.* Research progress on toughening and modification of ultraviolet curing epoxy acrylate[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(8): 44-47.
- [9] AGNOL L D, DIAS F T G, LUIZ O H, *et al.* UV-curable waterborne polyurethane coatings: A state-of-the-art and recent advances review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 154: 106156.
- [10] MAI Y (麦颖), WANG F (王锋), HU Z P (胡祝平), *et al.* Preparation and properties of UV-cured castor oil-based polyurethane acrylate/SiO<sub>2</sub> hybrid materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 505-512.
- [11] GONG R N, CAO H, ZHANG H M, *et al.* UV-curable cationic waterborne polyurethane from CO<sub>2</sub>-polyol with excellent water resistance[J]. *Polymer*, 2021, 218: 123536.
- [12] ZHENG Z K (郑智康), CHEN J W (陈家伟), WANG Q (王焱), *et al.* Characterization, evaluation and research progress of biodegradability of propylene carbonate[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2023, 51(3): 19-25.
- [13] CHEN L Z (陈立志). Research progress of propylene carbonate[J]. *Chemical Engineering & Equipment (化学工程与装备)*, 2017(7): 219-221.
- [14] WANG C Z, LI H L, HUANG Z H, *et al.* Novel CO<sub>2</sub>-based low-molecular weight poly(propylene carbonate) diol (PPCD) for two-component polyurethane adhesive[J]. *Chemical Papers*, 2023, 77(6): 3347-3359.
- [15] HE Z L, HUANG Z H, CHEN J H, *et al.* Preparation of modified CO<sub>2</sub>-based polyurethane for wet-type artificial leather with excellent alkali resistance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(46): 54671.
- [16] XIAN W Q (洗文琪), LIU X X (刘晓暄), LIU B H (刘保华), *et al.* Research progress on the application of propylene carbonate diol in polyurethane[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2021, 36(4): 1-4.
- [17] DING Z, CHEN J H, HE Z L, *et al.* Two-component UV-curable waterborne CO<sub>2</sub>-based polyurethane dispersion with outstanding flexibility[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2023, 20(5): 1569-1578.
- [18] LIM W B, BAE J H, SEO M J, *et al.* A novel UV-curable acryl-polyurethane for flexural 3D printing architectures[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 51: 102625.
- [19] YUAN N (袁楠), SHEN J H (沈佳豪), MA Y L (马彦龙), *et al.* Preparation and properties of hyperbranched light-curing waterborne polyurethane films[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(2): 85-90.
- [20] CHENG L Q (程丽琴), WEN G W (温广武), ZHANG L J (张丽娟), *et al.* 3D printing molding and performance study of polyurethane acrylate tires[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2023, 43(S1): 224-230.
- [21] CAO X J (曹雪娟), MIAO C C (苗成成), WU Y (伍燕). Microphase separation of polyurethane based on two-dimensional infrared spectroscopy[J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University (Nature Science) (重庆交通大学学报: 自然科学版)*, 2022, 41(1): 116-121.
- [22] RONG M (闵苒), ZHOU X S (周小三), PAN Z Q (潘肇琦), *et al.* Influence of hard segment content on the degrees of hydrogen bonding of waterborne polyurethane[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2011, 26(3): 13-17.
- [23] ZHANG R C (张润川), LI J (李娟), ZHANG X A (张孝阿), *et al.* Synthesis of silyl-terminated polyurethane prepolymer based on H12MDI[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2014, 23(2): 36-38, 46.
- [24] LI H L (李会录), LI T (李涛), ZHU J X (朱季雪), *et al.* Preparation and characterization of flame retardant polyurethane acrylate UV curing adhesive[J]. *Polymer Material Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2020, 36(6): 7-14.
- [25] GAO Y Q (高允琪), WANG H R (王海瑞), HAN L J (韩立静), *et al.* Effect of hard segment content on properties of MDI thermoplastic polyurethane[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2021, 36(2): 17-20.
- [26] LU G (陆刚), SHUAI C G (帅长庚), LIU Y S (刘吟松), *et al.* Effect of soft and hard section ratio on mechanical properties and environmental tolerance of polyether MDI polyurethane elastomers[J]. *Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用)*, 2022, 51(3): 5-9.
- [27] CHARLON M, HEINRICH B, MATTER Y, *et al.* Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 61: 197-205.
- [28] WEI X (魏欣), LIU B (刘波), SUI Z H (隋泽华), *et al.* Synthesis and mechanical property of HMDI type polyurethane elastomer[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2018, 46(9): 187-189.
- [29] LI Z X (李子欣), HUANG H J (黄汉军), YOU S, *et al.* Preparation and properties of self-healing luminescent polyurethane elastomers[J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2023, 44(6): 985-994.
- [30] CAO Y (操越), CHENG J Y (程继业), SUN F (孙芳). Synthesis, characterization and properties of photopolymerized polysiloxane-modified polyether polyurethane acrylate oligomers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(12): 1321-1326.
- [31] SHEN J (沈杰), YANG Q (杨青). Synthesis and properties of new anionic hydrophilic polyurethanes[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2022, 51(18): 55-57.