

超支化聚硫醚改性环氧丙烯酸酯 光固化涂料的制备及性能研究

钱佳怡, 李平, 魏玮, 刘晓亚, 李小杰

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: **目的** 研究超支化聚硫醚的结构对环氧丙烯酸酯复合光固化涂层性能的影响。**方法** 利用存在明显反应速率差异的巯基-点击化学反应, 首先以三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯(TMPMP)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为原料, 一锅法合成端巯基超支化聚硫醚(HBP-SH); 然后以四氢呋喃丙烯酸酯(THFA)为改性单体, 按 HBP-SH 与 THFA 物质的量比分别为 1:1、1:0.9 和 1:0.8, 一锅法合成端基改性比例分别为 100%、90%、80%的超支化聚硫醚(HBP-*x*THFA, *x*=100%, 90%, 80%); 最后将 HBP-*x*THFA 加入商业化环氧丙烯酸酯(EA)中, 制备超支化聚硫醚改性环氧丙烯酸酯光固化涂层。**结果** 添加 HBP-*x*THFA 的复合光固化涂层的综合性能均高于纯 EA 涂层。通过附着力和固化收缩率测试表明, 随着超支化聚硫醚末端基团改性比例的增加, 涂层的附着力增加, 固化收缩率减小。当端基改性比例为 100%、添加量为 2%时, 复合涂层的附着力最好, 固化收缩率最小。通过抗冲击和拉伸测试结果表明, 添加 HBP-*x*THFA 的复合光固化膜的脆性得到改善。实时红外测试表明, 加入 HBP-*x*THFA 的固化膜仍维持较高的双键转化率。**结论** 一锅法制备的超支化聚硫醚合成步骤简单, 加入 EA 体系能降低固化收缩率, 提高附着力并改善涂层的脆性, 具有工业化应用前景。

关键词: 超支化聚硫醚; 改性; 光固化; 环氧丙烯酸酯; 复合涂层; 收缩率

中图分类号: TG174.46; TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)07-0337-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.035

Synthesis and Properties of Hyperbranched Polythioether Modified Epoxy Acrylate UV Curable Coatings

QIAN Jia-yi, LI Ping, WEI Wei, LIU Xiao-ya, LI Xiao-jie

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of the structure of hyperbranched polythioether on properties of epoxy acrylate composite UV-curable coatings. At first, trimethylolpropane tris (3-mercaptopropionate) (TMPMP) and glycidyl methacrylate

收稿日期: 2020-10-23; 修订日期: 2020-12-04

Received: 2020-10-23; Revised: 2020-12-04

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX20_0749)

Fund: Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (SJCX20_0749)

作者简介: 钱佳怡(1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为超支化聚合物制备及其涂料应用。

Biography: QIAN Jia-yi (1995—), Female, Master, Research focus: preparation and coating application of hyperbranched polymers.

通讯作者: 李小杰(1984—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为绿色环保功能涂料和超支化聚合物。

Corresponding author: LI Xiao-jie (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: green environmental protection functional coatings and hyperbranched polymers.

引文格式: 钱佳怡, 李平, 魏玮, 等. 超支化聚硫醚改性环氧丙烯酸酯光固化涂料的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 337-344.

QIAN Jia-yi, LI Ping, WEI Wei, et al. Synthesis and properties of hyperbranched polythioether modified epoxy acrylate UV curable coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 337-344.

(GMA) were used as raw materials to synthesize thiol-terminated hyperbranched polythioether (HBP-SH) by one-pot method, using the thiol-click chemistry reaction with significant difference in reaction rate. Further then, tetrahydrofurfuryl acrylate (THFA) was used as the modified monomer, and the molar ratio of thiol-terminated hyperbranched polythioether (HBP-SH) to tetrahydrofurfuryl acrylate (THFA) was 1 : 1, 1 : 0.9 and 1 : 0.8, respectively. The hyperbranched polythioethers (HBP- x THFA, $x=100\%$, 90%, 80%) with end group modification ratios of 100%, 90%, and 80% were also synthesized by one-pot method. Finally, the prepared HBP- x THFA were added to commercial epoxy acrylate (EA) to prepare hyperbranched polythioether modified epoxy acrylate composite UV curable coatings. The comprehensive performance of the composite UV curable coatings with HBP- x THFA was higher than that of pure epoxy acrylate (EA) coatings. The adhesion and curing shrinkage rate test results indicated that as the modification ratio of hyperbranched polythioether end groups increases, the adhesion of coatings increased and the curing shrinkage rate decreased. When the end group modification ratio was 100% and the addition amount was 2wt%, the composite UV curable coating exhibited the best adhesion and the smallest curing shrinkage. The impact resistance and tensile test results showed that the brittleness of composite UV curable films added with HBP- x THFA was improved. The composite UV curable films with HBP- x THFA still maintained high double bond conversion by real-time infrared. The prepared hyperbranched polythioethers by one-pot method have simple synthesis steps. Adding it to commercial epoxy acrylate (EA) system can reduce the curing shrinkage rate of UV curable system, improve the adhesion of coatings and improve the brittleness of UV curable epoxy acrylate coatings. The hyperbranched polythioethers possess the prospects of industrial application.

KEY WORDS: hyperbranched polythioether; modification; UV-curable; epoxy acrylate; composite coating; shrinkage rate

UV 光固化涂料与传统的溶剂型涂料相比, 由于其具有固化速度快、VOC 排放量低、节约资源等优点, 一经推出就获得了研究人员的广泛关注。UV 光固化涂料体系一般由低聚物、活性稀释剂、光引发剂和其他助剂组成^[1-6]。环氧丙烯酸酯 (EA) 是国内目前使用最多、用量最大的一类低聚物。其中, 双酚 A 型环氧丙烯酸酯因其硬度大、耐化学性优异、固化速度快等优势, 而成为 UV 光固化领域应用最广的 UV 低聚物。但双酚 A 型环氧丙烯酸酯分子链中的刚性苯环密度大, 导致固化膜脆性大、韧性差^[7-11]; 且光固化树脂含有大量的 C=C 不饱和双键, 在固化过程中会产生很大的体积收缩, 导致涂层与基材的附着力差^[12-14]。这些缺陷使得 UV 光固化环氧丙烯酸酯的应用受到了极大的限制。

超支化聚合物不同于传统的线性聚合物, 是一种独特的三维立体结构的高度支化大分子, 具有良好的溶解性、较低的黏度以及大量活性官能团^[15-17], 因此在涂料领域有着广泛的应用^[18-22]。迄今为止, 超支化聚合物在涂料领域的应用主要为 UV 光固化涂料^[23]。已有不少报道将超支化聚合物应用于 UV 光固化环氧丙烯酸酯中以改善其性能。Liu 等^[24]制备了一种紫外光固化环氧丙烯酸酯/超支化聚硅氧烷涂料, 添加适量的超支化聚硅氧烷的树脂, 其韧性和刚度得到显著改善, 黏度较低。但超支化聚硅氧烷是通过水解缩合反应制备的, 聚合反应过程较难控制, 且分子中含有大量未反应的硅羟基, 分子稳定性较差, 容易发生凝胶化反应。Sun 等^[25]合成了一种含扩链剂的超支化聚氨酯丙烯酸酯, 并加入环氧丙烯酸酯中固化成膜, 涂膜的硬度和附着力均比未添加超支化聚氨酯丙烯酸酯的涂膜高。但合成的超支化聚合物为白色粉末状固

体, 应用于涂料体系需要加入一定量的溶剂且合成由多步完成, 制备复杂。因此, 开发一种合成方式简单、低黏度且加入 EA 能改善光固化涂层综合性能的超支化聚合物尤为重要。

本研究利用选择性硫醇-点击化学“一锅法”合成端巯基超支化聚硫醚 (HBP-SH), 再采用功能性单体四氢呋喃丙烯酸酯 (THFA) 改性 HBP-SH 的端基, 制得一系列末端改性超支化聚硫醚 (HBP- x THFA, $x=100\%$, 90%, 80%)。并将其加入商业化环氧丙烯酸酯树脂中, 制备复合光固化涂层。研究超支化聚硫醚的添加量及端基改性比例对复合光固化涂层性能的影响。

1 试验

1.1 原料

三羟甲基丙烷三 (3-巯基丙酸) 酯 (TMPMP)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA), 分析纯, 上海西格玛奥德里奇贸易有限公司; 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU)、二苯甲酮 (BP), 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 四氢呋喃丙烯酸酯 (THFA), 分析纯, 上海百灵威试剂有限公司; N,N-二甲基甲酰胺、三氯甲烷、无水乙醚、三乙胺, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 双酚 A 型环氧丙烯酸酯 (EA)、三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA), 工业级, 江苏开磷瑞阳化工股份有限公司。

1.2 端巯基超支化聚硫醚 (HBP-SH) 的合成

将 3.986 g 三羟甲基丙烷三 (3-巯基丙酸) 酯 (TMPMP) 溶于 15 mL DMF 中, 再加入 100 mL 的

单口烧瓶中，在氮气保护下加入 1.422 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、30.4 mg 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯（DBU）和 10 mL DMF，在 30 ℃ 恒温水浴锅中反应 6 h。反应结束后利用无水乙醚进行沉淀，再用氯仿重新溶解，重复沉淀-溶解 3 次，最终通过旋蒸除去溶剂，得到一种无色粘稠状液体 HBP-SH，产率为 76.4%。

1.3 HBP-*x*THFA (*x*=80%, 90%, 100%) 的合成

按照 1.2 节合成方法不进行提纯直接合成端巯基超支化聚硫醚。然后升温至 40 ℃，将 1.718 g 四氢

呋喃丙烯酸酯（THFA）、30.4 mg 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯（DBU）和 5 mL DMF 加入上述反应液中，继续氮气保护下反应 6 h。反应结束后利用无水乙醚进行沉淀，再用氯仿重新溶解，重复沉淀-溶解 3 次，最终通过旋蒸除去溶剂，得到一种无色粘稠状液体 HBP-100%THFA，产率为 77.9%。

按照与合成 HBP-100%THFA 相似的方式，将改性单体四氢呋喃丙烯酸酯改性超支化聚硫醚，按照超支化聚硫醚末端基团改性比例为 80%和 90%,分别合成 HBP-80%THFA(产率为 81.7%)和 HBP-90%THFA（产率为 88.1%），合成路线如图 1 所示。

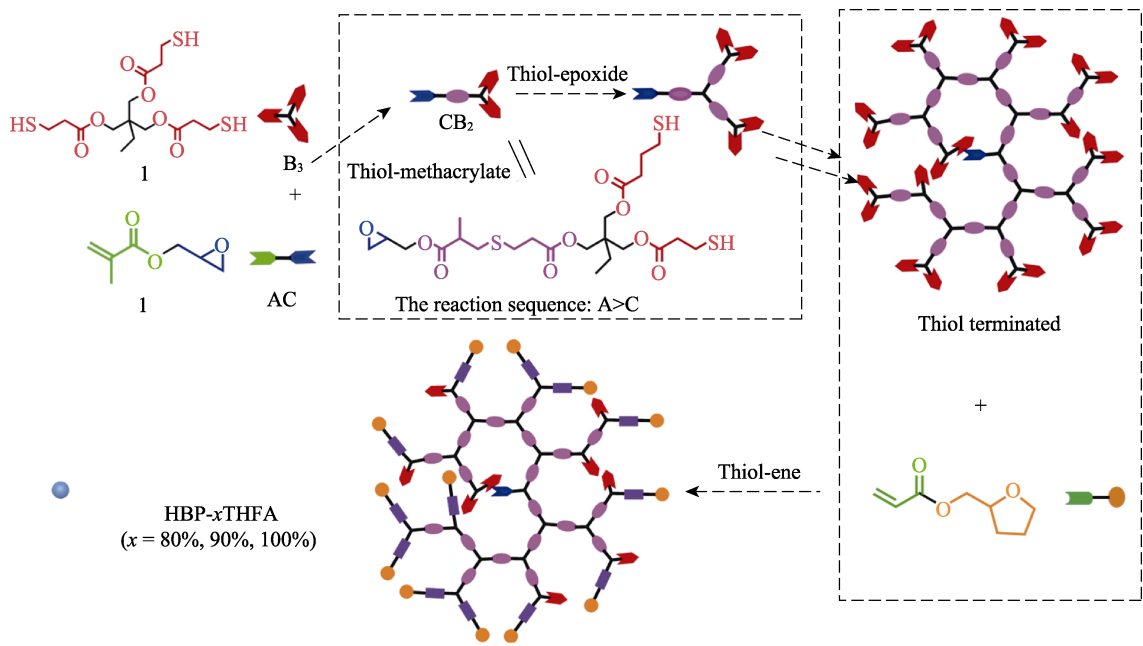


图 1 HBP-80%THFA、HBP-90%THFA 和 HBP-100%THFA 的合成路线
Fig.1 Synthesis route of HBP-80%THFA, HBP-90%THFA and HBP-100%THFA

1.4 光固化涂层的制备

以环氧丙烯酸酯（EA）作为基体树脂，向其中加入活性稀释剂二缩三丙二醇二丙烯酸酯（TPGDA）、光引发剂二苯甲酮（BP）、助引发剂三乙胺（TEA）

和自制的超支化聚硫醚，将其混合均匀后利用 60 μm 的线棒刮涂在马口铁上，在室温下利用 XLite™ 600 型紫外光固化机固化成膜。按照表 1 所列的配方制备超支化聚硫醚改性环氧丙烯酸酯复合光固化涂层。

表 1 光固化涂料配方
Tab.1 Formulations of UV curable coatings

							wt/%
Label	HBP-100%THFA	HBP-90%THFA	HBP-80%THFA	EA	TPGDA	BP	TEA
HBP-100%THFA-0.5	0.5			55.5	40	3	1
HBP-100%THFA-1	1			55	40	3	1
HBP-100%THFA-2	2			54	40	3	1
HBP-100%THFA-4	4			52	40	3	1
HBP-100%THFA-6	6			50	40	3	1
HBP-90%THFA-2		2		54	40	3	1
HBP-80%THFA-2			2	54	40	3	1
EA				56	40	3	1

1.5 测试与表征

FT-IR 表征: 采用美国赛默飞世尔科技有限公司的 Nicolet 6700 型全反射傅里叶红外光谱仪, 对产物进行红外测试。

GPC 表征: 用美国沃特世公司的 Waters GPC 486 型凝胶渗透色谱仪表征产物的相对分子质量及其分布, 以单分散的聚苯乙烯作为标准样, 同时以四氢呋喃作为流动相。

^1H NMR 表征: 采用瑞士布鲁克公司的 AVANCE III NMR 400 MHz 核磁共振仪对产物进行核磁共振氢谱分析, 以氘代氯仿作为溶剂。

黏度测试: 采用美国 TA 仪器公司的 Discovery DHR-2 黏度计测定超支化聚合物的黏度。测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

涂膜基本性能测试: 按照 GB/T 13452.2—2008 测定固化膜的厚度; 按照 GB/T 9286—1998 测定固化膜的附着力; 按照 GB/T 6739—2006 测定固化膜的铅笔硬度; 按照 GB/T 1732—1993 测定固化膜的抗冲击性; 按照 GB/T 1763—1979 测定固化膜的耐酸碱性。

拉伸性能测试: 将样品制备成标准哑铃型样条, 采用济南鑫光试验机制造有限公司生产的 WDW-5A 型电子万能试验机, 在室温下对固化样条进行拉伸性能测试, 拉伸速率为 5 mm/min。

固化收缩率测试: 干燥比重瓶 1, 称其质量 m_0 , 灌满蒸馏水, 再称其质量 m_1 ; 以同样方式灌满被测液体, 称其质量 m_2 ; 被测液体密度 ρ_1 按式(1)计算, 其中 ρ 为水的密度。

$$\rho_1 = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times \rho \quad (1)$$

以同样方法, 称得比重瓶 2 的质量 m'_0 , 水和比重瓶 2 的总质量 m'_1 , 在烘干的比重瓶 2 内填充 5 g 固体样品, 称其质量 m'_2 , 继续加满水, 称其质量 m_3 , 被测固体样品密度 ρ_2 按式(2)计算, 收缩率 φ 按式(3)计算。

$$\rho_2 = \frac{m'_2 - m'_0}{(m'_1 - m'_0) - (m'_3 - m'_2)} \times \rho \quad (2)$$

$$\varphi = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (3)$$

实时红外测试: 将样品涂覆于 KBr 盐片上, 设置紫外光点光源与辐照样品之间的距离为 10 cm, 辐照时间为 600 s, 并使用 Nicolet 6700 型全反射傅里叶红外光谱仪对样品以 16 Hz 的频率进行连续扫描, 监测 810 cm^{-1} 附近峰强度的变化来计算双键转化率。为了消除由于快速固化而引起涂膜厚度的变化, 采用大约 1730 cm^{-1} 处 C=O 的吸收峰作为内标。双键转化率(C)按式(4)计算。其中, $(A_{810}/A_{1730})_0$ 和 $(A_{810}/A_{1730})_t$ 分别是固化前和辐照时间 t 后双键的相对吸收。

$$C = 1 - \frac{(A_{810}/A_{1730})_t}{(A_{810}/A_{1730})_0} \times 100\% \quad (4)$$

凝胶含量测试: 称取 1.5~2 g 的固化膜, 以丙酮作为溶剂, 将固化膜置于索氏提取器中回流提取 24 h, 然后将样品放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 24 h, 通过称量计算提取前后固化膜质量的变化。凝胶含量(Gel)按式(5)计算。其中, W_t 为样品提取前的质量, W_{gel} 为样品提取后的质量。

$$\text{Gel} = \frac{W_{\text{gel}}}{W_t} \times 100\% \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 HBP- x THFA 的结构表征

利用傅里叶红外光谱、高效液相色谱、核磁共振氢谱和流变性能测试, 对产物的结构进行表征。通过红外光谱确认制备的超支化聚硫醚的化学结构。图 2a 为 HBP-SH 和 HBP- x THFA 的红外光谱图。从图中可知, 2559 cm^{-1} 处是 S—H 键的振动特征峰, 1655 cm^{-1} 处是 C=C 的振动特征峰, 在 HBP-SH 的红外光谱中存在明显的巯基的特征吸收峰, 而在 HBP- x THFA 的红外光谱图中, 巯基的特征峰减弱甚至消失, 说明 HBP-SH 中的巯基与四氢呋喃丙烯酸酯中的 C=C 双键发生反应, 将四氢呋喃基团成功接入 HBP-SH。

利用凝胶渗透色谱对制备的产物进行相对分子质量表征。图 2b 是 HBP-SH 和 HBP- x THFA 的 GPC 流出时间曲线。使用线性聚苯乙烯作为标准样, 从 GPC 流出曲线拟合出制备的超支化聚硫醚的相对分子质量及其分布, 测得 HBP-SH 的相对分子质量 M_w 为 13 900, M_w/M_n 为 1.81; HBP-100%THFA 的 M_w 为 7800, M_w/M_n 为 1.37; HBP-90%THFA 的 M_w 为 11 000, M_w/M_n 为 1.66; HBP-80%THFA 的 M_w 为 11 100, M_w/M_n 为 1.63。相比于 HBP-SH, 端基改性后 HBP- x THFA 的相对分子质量变低, 这可能是由于 THFA 中的四氢呋喃基团与色谱柱有较强的吸附作用, 导致流出时间变长, 因此测得的 HBP- x THFA 的相对分子质量偏小。

为了进一步验证超支化聚硫醚的成功制备, 采用 ^1H NMR 对产物的结构进行分析。图 2c 是 HBP-SH 及 HBP- x THFA 的核磁共振氢谱图。化学位移 $\delta=1.65$ 处归属于 HBP-SH 的—SH 中 H 的特征吸收峰, 证明 HBP-SH 的端基为巯基。在 HBP- x THFA 中, 化学位移 δ 为 1.58~1.68、1.85~2.07、3.76~3.95 处归属于 THFA 中四氢呋喃环上—CH₂—中 H 的特征吸收峰出现, 且化学位移 $\delta=5.8\sim 6.5$ 处归属于 THFA 中 CH₂=CH—双键中 H 的特征吸收峰消失, 说明 HBP-SH 末端巯基与 THFA 的双键发生了硫醇-烯点击反应。HBP-100%THFA、HBP-90%THFA 和 HBP-80%THFA 中, 化学位移 $\delta=3.76\sim 3.95$ 处四氢呋喃环上其中一个亚甲基质子信号峰的积分面积比为 1.18 : 1.07 : 0.96, 约

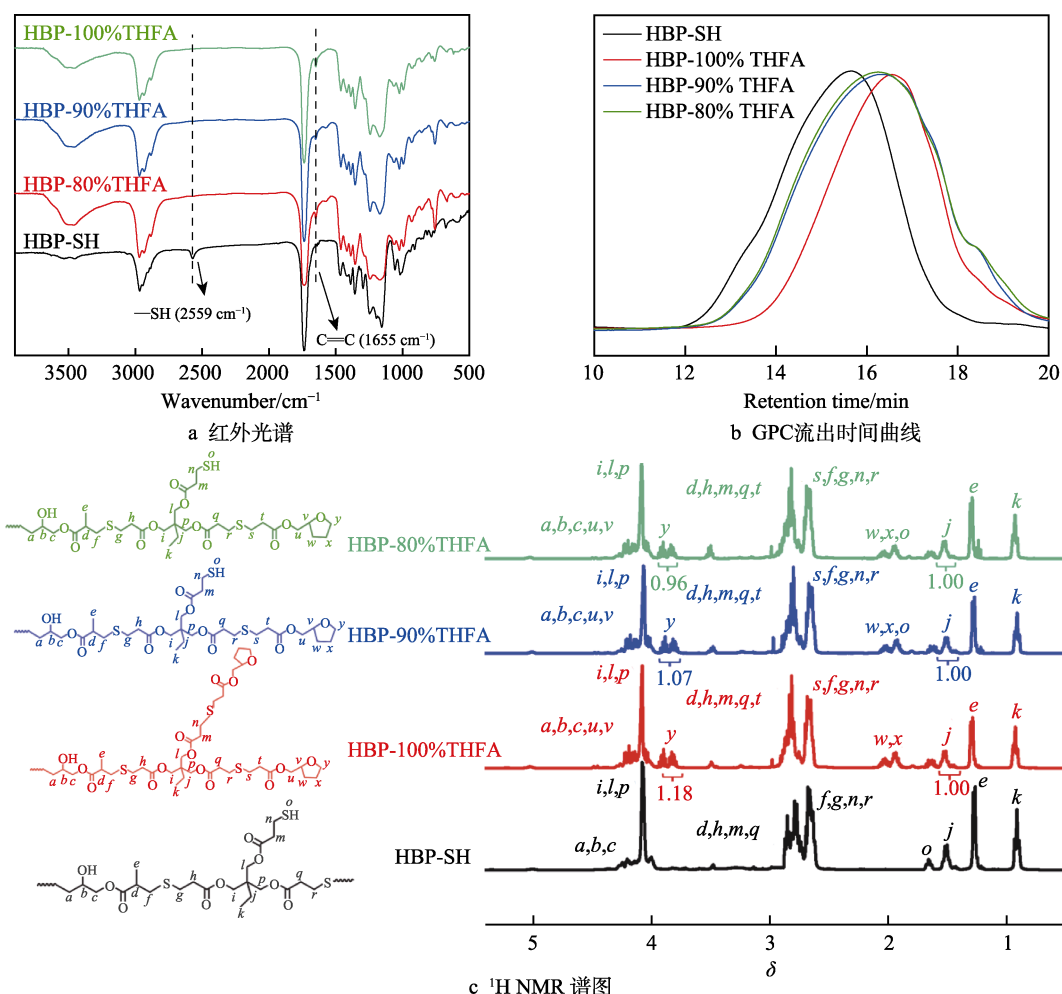


图 2 HBP-SH 和 HBP- x THFA 的红外光谱、GPC 流出时间曲线及 ^1H NMR 谱图
Fig.2 FT-IR spectrum (a), GPC curves (b) and ^1H NMR spectra (c) of HBP-SH and HBP- x THFA

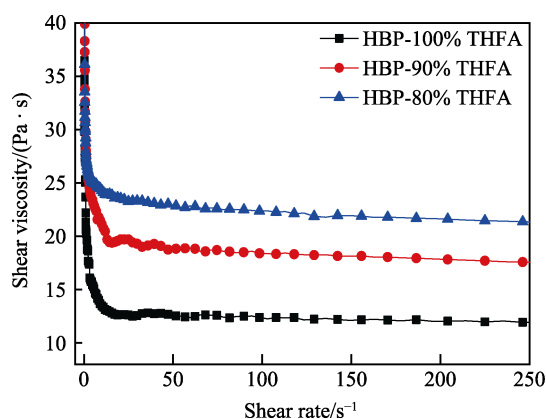


图 3 HBP- x THFA 的黏度随剪切速率变化曲线
Fig.3 The viscosity curves of HBP- x THFA with shear rate

为 1 : 0.9 : 0.8, 证明了超支化聚硫醚的端基改性率分别为 100%、90%、80%。

为了便于施工, 涂料配方需要有合适的黏度, 黏度过大会影响涂层的性能。图 3 是 HBP- x THFA 黏度随剪切速率变化的曲线, HBP-100%THFA、HBP-90%THFA 和 HBP-80%THFA 的黏度分别为 11.8、17.4、21.0 Pa·s, 相较于环氧丙烯酸酯, HBP- x THFA

的黏度很低, 无需加入可挥发性溶剂便能将其应用于涂料体系内。

2.2 EA/HBP- x THFA 复合光固化涂层的性能

齐聚物一般由线性分子组成, 其黏度随着相对分子质量的增大而增大, 有些会引起涂膜收缩严重。基于超支化聚合物的诸多优点, 本研究设想将超支化聚合物引入 UV 固化体系, 同时通过引入能形成强氢键作用的基团来增加附着力。基于这一构思, 将 THFA 改性到超支化聚硫醚端巯基上来提高附着力。

2.2.1 超支化聚硫醚添加量对涂层性能的影响

当分子间的距离缩短成化学键的距离时, 就会产生收缩。因此, 首先将端基改性为 100% 的超支化聚硫醚加入 UV 固化体系, 其不参与交联反应, 收缩较小, 且四氢呋喃基团含量多, 预计涂层的附着力会提高。研究超支化聚硫醚添加量对复合光固化涂层基本性能与力学性能的影响, 结果如表 2 所示。

从表 2 中可知, HBP- x THFA 的加入并不会降低光固化 EA 涂层的原有性能。所有涂层的厚度均匀, 硬度较高, 可达到 3H, 且都具有优异的耐酸碱性。

表2 光固化涂层的基本性能
Tab.2 Basic properties of UV curable coatings

Sample	Thickness/ μm	Hardness	Adhesion/grade	Impact resistance/cm	Acid and alkali resistance
EA	31.1 \pm 1.0	$\geq 3\text{H}$	5	20	Excellent
HBP-100%THFA-0.5	33.6 \pm 2.3	$\geq 3\text{H}$	4	24	Excellent
HBP-100%THFA-1	32.6 \pm 2.3	$\geq 3\text{H}$	3	40	Excellent
HBP-100%THFA-2	31.2 \pm 2.2	$\geq 3\text{H}$	2	44	Excellent
HBP-100%THFA-4	32.3 \pm 1.2	$\geq 3\text{H}$	2	31	Excellent
HBP-100%THFA-6	33.5 \pm 1.5	$\geq 3\text{H}$	2	23	Excellent
HBP-90%THFA-2	33.7 \pm 2.1	$\geq 3\text{H}$	3	27	Excellent
HBP-80%THFA-2	32.5 \pm 1.4	$\geq 3\text{H}$	3	28	Excellent

纯 EA 涂层与基材之间的附着力较差,只有 5 级,随着 HBP-100%THFA 添加量的增加,光固化复合涂层的附着力提高,可达 2 级。涂层的抗冲击性能随着 HBP-100%THFA 添加量的增加而先增大后减小,当添加量为 2%时,抗冲击性能最佳,可达 44 cm。

2.2.2 超支化聚硫醚改性比例对涂层性能的影响

为了进一步研究超支化聚硫醚的结构对涂层性能的影响,改变超支化聚硫醚端基的改性比例。不同端基改性比例对涂层基本性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可知,当 HBP- x THFA 的添加量均为 2%时,复合光固化涂层的膜厚、铅笔硬度和耐酸碱性基本没有影响。涂层附着力随着改性比例的下降而下降,但均高于纯 EA 涂层。涂层的抗冲击性能与附着力、韧性相关,加入 HBP- x THFA 的复合涂层的抗冲击性能优于纯 EA 涂层。这可以通过光固化涂层的固化收缩率来验证。

原本处于活动态的单体分子经光固化后形成交联的聚合物网络,分子呈现紧密状态,限制链段的运动,自由体积减小。同时分子间与分子内的原子相对位置和距离发生改变,导致固化膜的总体积骤减,产生较大的体积收缩。超支化聚硫醚末端基团改性比例对复合光固化膜固化收缩率的影响如表 3 所示。

从表 3 可知,纯 EA 固化膜的固化收缩率为 5.6%,而加入 HBP-100%THFA、HBP-90%THFA 和 HBP-80%THFA 的复合光固化膜的固化收缩率分别为 4.0%、5.1%和 5.2%。这是由于纯 EA 中含有大量的不饱和双键,经过紫外光固化后,分子间距离缩短,从而产生较大的体积收缩,涂层与基材的附着力较差。超支化聚合物由于其独特的三维立体球状结构,与线性聚合物相比,收缩相对较小,其内部的空腔与自由体积能够降低体系内应力。由于 HBP-100%THFA 加入 EA 后并不参与固化交联反应,能有效减小因双键交联而产生的体积收缩,因此其固化收缩率最小,附着力最好。此外, HBP- x THFA 末端的四氢呋喃基团与 EA 中的羟基形成的氢键作用,增强了内聚力,是提高附着力的原因之一。

拉伸测试是评价材料力学性能优劣的方法之一。超支化聚硫醚端基改性比例对复合光固化膜力学性能的影响如表 3 和图 4 所示。

表3 光固化膜的性能
Tab.3 Properties of UV curable films

Sample	Curing shrinkage/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
EA	5.6 \pm 0.2	35.4 \pm 2.4	4.1 \pm 0.4
HBP-100%THFA-2	4.0 \pm 0.4	34.0 \pm 2.1	6.8 \pm 0.7
HBP-90%THFA-2	5.1 \pm 0.2	35.7 \pm 2.6	7.0 \pm 0.9
HBP-80%THFA-2	5.2 \pm 0.3	40.8 \pm 2.1	7.5 \pm 0.9

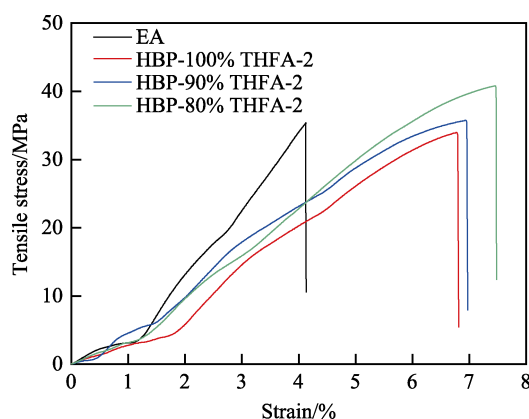


图4 不同光固化膜的应力-应变曲线
Fig.4 Stress-strain curves of different UV curable films

加入 HBP-100%THFA 的涂层的拉伸强度略低于纯 EA 涂层,这是因为超支化聚硫醚中柔性链与柔性四氢呋喃基团的引入,会降低 EA 树脂中刚性苯环的密度。而加入 HBP-80%THFA 和 HBP-90%THFA 的涂层的拉伸强度均高于纯 EA 涂层,因为它们末端所含的巯基能参与环氧丙烯酸酯的交联反应。随着 HBP- x THFA 端基改性比例的降低,光固化涂层的断裂伸长率从(4.1 \pm 0.4)%提升至(7.5 \pm 0.9)%。这说明加入 HBP- x THFA 能有效改善光固化环氧丙烯酸酯涂层的脆性。

2.3 光固化动力学研究

图 5 是光固化体系双键转化率随辐照时间的变化曲线。从图 5 中可知, 所有光固化体系中双键转化率最终均能达到 80% 以上。加入 HBP-100%THFA 和 HBP-90%THFA 的复合光固化体系的双键转化率与纯 EA 相近, 说明 HBP-100%THFA 虽然不参与交联反应, 但并不会明显降低体系的双键转化率, 而 HBP-90%THFA 的巯基含量较少, 对体系双键转化率的影响也不大。但加入 HBP-80%THFA 的光固化体系的双键转化率明显高于其他体系。这是因为 HBP-80%THFA 中所含的端巯基最多, 能够参与 EA 体系的交联反应, 且硫醇-烯点击化学反应可以克服氧阻聚, 因此体系的双键转化率最高。

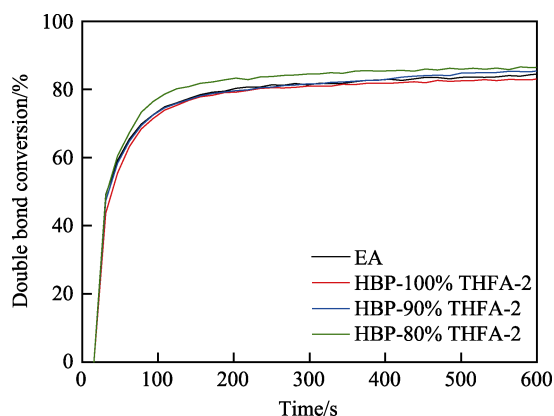


图 5 光固化体系双键转化率随辐照时间的变化曲线
Fig.5 Curves of double bond conversion with irradiation time in the UV-curing system

2.4 凝胶含量测试

凝胶含量是指在索氏提取过程中, 未被丙酮洗脱的凝胶部分质量与固化样品质量的比值, 其可以反映出固化膜的交联致密程度。从图 6 中可以看出, 所有光固化膜的凝胶含量均大于 95%, 说明都具有较高的交联密度。加入 HBP-100%THFA 的固化膜的凝胶含

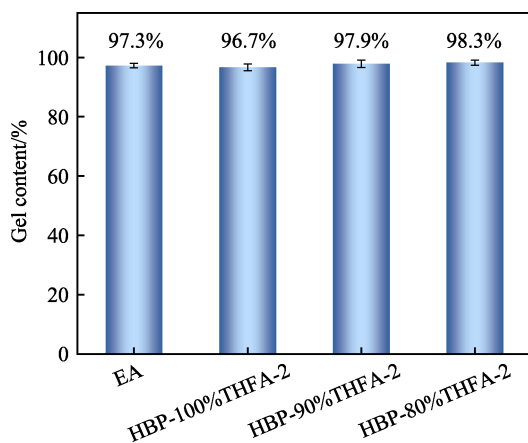


图 6 不同光固化膜的凝胶含量
Fig.6 Gel content of different UV curable films

量与纯 EA 固化膜相近, 因此交联密度基本保持一致。HBP-90%THFA 与 HBP-80%THFA 的端基因为含有少量巯基, 其可以参与固化交联反应, 使三维固化网络更加致密, 因此提高了凝胶含量。

综上所述, HBP-100%THFA 添加量为 2% 的复合光固化涂层的双键转化率和交联密度与纯 EA 涂层基本一致, 且降低了环氧丙烯酸酯体系的固化收缩率, 端基引入了四氢呋喃基团, 从而使其附着力得到提高, 而且涂层的抗冲击性与韧性也得到了改善, 因此其综合性能较好。制备的 HBP-100%THFA 合成步骤简单, 黏度低, 在较低的添加量下, 涂层就能获得较好的综合性能, 适合将来工业化应用。

3 结论

1) 以三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料, 采用一锅法合成了 HBP-SH, 再以四氢呋喃丙烯酸酯为改性单体, 合成改性超支化聚硫醚 (HBP- x THFA, $x=80\%$, 90% , 100%)。将其加入环氧丙烯酸酯体系中, 制得复合光固化涂层。制备的超支化聚硫醚合成步骤简单, 黏度低, 有利于工业化应用。

2) 研究了超支化聚硫醚的添加量与末端基团改性比例对光固化环氧丙烯酸酯涂层基本性能、力学性能、固化收缩率、双键转化率、交联密度的影响。当超支化聚硫醚的添加量为 2%、末端基团改性比例为 100% 时, 复合光固化涂层的综合性能最佳。

参考文献:

- [1] SHARMIN E, ZAFAR F, AKRAM D, et al. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review[J]. Industrial crops and products, 2015, 76: 215-229.
- [2] CHEN Y Y, WANG N, TONG G S, et al. Synthesis of multiarm star polymer based on hyperbranched polyester core and poly(ϵ -caprolactone) arms and its application in UV-curable coating[J]. ACS omega, 2018, 3: 13928-13934.
- [3] 孙家娣, 陈卫东, 刘雪锋, 等. 紫外光固化涂料的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2019, 22(5): 23-26.
SUN Jia-di, CHEN Wei-dong, LIU Xue-feng, et al. Research progress on UV-curable coating[J]. Modern paint & finishing, 2019, 22(5): 23-26.
- [4] SEO J, JANG E S, SONG J H, et al. Preparation and properties of poly(urethane acrylate) films for ultraviolet-curable coatings[J]. Journal of applied polymer science, 2010, 118(4): 2454-2460.
- [5] BOTON L, PUGUAN J M, LATIF M, et al. Synthesis and properties of quick-drying UV-curable hyperbranched waterborne polyurethane coating[J]. Progress in organic coatings, 2018, 125: 201-206.

- [6] 宁春花, 陈钦越, 雍寒羽, 等. UV 固化超支化聚酯丙烯酸酯的合成及其固化性能[J]. 涂料工业, 2018, 48(3): 23-27.
NING Chun-hua, CHEN Qin-yue, YONG Han-yu, et al. Synthesis and curing properties of UV curable hyperbranched polyester acrylate[J]. Paint & coatings industry, 2018, 48(3): 23-27.
- [7] XU G, ZHAO Y B, SHI W F. Properties and morphologies of UV-cured epoxy acrylate blend films containing hyperbranched polyurethane acrylate/hyperbranched polyester[J]. Journal of polymer science part B: Polymer physics, 2005, 43(22): 3159-3170.
- [8] SHARMA A, AGARWAL D, SINGH J. Studies on the influence of monomers on the performance properties of epoxy acrylate resin[J]. Journal of chemistry, 2008, 5(3): 521-528.
- [9] FANG C, LI N, LIU Y, et al. Toughening epoxy acrylate with polyurethane acrylates and hyperbranched polyester in three dimensional printing[J]. Materials research express, 2018, 5(5): 1-10.
- [10] SHEN L, LI Y, ZHENG J, et al. Modified epoxy acrylate resin for photocurable temporary protective coatings[J]. Progress in organic coatings, 2015, 89: 17-25.
- [11] YAN R, YANG D L, ZHANG N N, et al. Performance of UV curable lignin based epoxy acrylate coatings[J]. Progress in organic coatings, 2018, 116: 83-89.
- [12] 庞正智, 林晓东. 光固化涂层相对内应力与体积收缩率的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 1995, 22(4): 22-26.
PANG Zheng-zhi, LIN Xiao-dong. Studies on relative internal stress and volume shrinkage of UV curable coating[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 1995, 22(4): 22-26.
- [13] STANSBURY J W, TRUJILLO-LEMON M, LU H, et al. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites[J]. Dental materials, 2005, 21(1): 56-67.
- [14] KOU H G, ANILA A, SHI W F. Hyperbranched acrylated aromatic polyester used as a modifier in UV-curable epoxy acrylate resins[J]. Chinese journal of chemistry, 2003, 21(1): 91-95.
- [15] 郑泽禹, 魏铭, 刘晓芳, 等. 无溶剂有机硅改性环氧涂料的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 8-13.
ZHENG Ze-yu, WEI Ming, LIU Xiao-fang, et al. Preparation and properties of solvent-free silicone modified epoxy coatings[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 8-13.
- [16] 邹铭, 王丹, 赵莉, 等. 常温固化耐高温 400 ℃ 的有机硅-聚硅氮烷涂料[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 83-90.
ZOU Ming, WANG Dan, ZHAO Li, et al. Room-temperature curing high-temperature (400 ℃) resistant coatings prepared by organic silicone and polysilazane[J]. Surface technology, 2018, 47(5): 83-90.
- [17] BAO F F, SHI W F. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings[J]. Progress in organic coatings, 2010, 68(4), 334-339.
- [18] 王鑫, 樊伟杰, 王绍飞, 等. 添加纳米 SiO₂ 空芯微球的水性丙烯酸涂料性能研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(10): 81-87.
WANG Xin, FAN Wei-jie, WANG Shao-fei, et al. Performance of waterborne acrylic coatings with nanometer SiO₂ microspheres[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(10): 81-87.
- [19] ZHANG Q Y, HUANG C, WANG H X, et al. UV-curable coating crosslinked by a novel hyperbranched polyurethane acrylate with excellent mechanical properties and hardness[J]. RSC advances, 2016, 6: 107942-107950.
- [20] GURUNATHAN T, MOHANTY S, NAYAK S K. Hyperbranched polymers for coating applications: A review[J]. Polymer-plastics technology and engineering, 2016, 55(1): 92-117.
- [21] WEI D D, LIAO B, HUANG J H, et al. Fabrication of castor oil-based hyperbranched urethane acrylate UV-curable coatings via thiol-ene click reactions[J]. Progress in organic coatings, 2019, 135: 114-122.
- [22] ŞABANI S, ÖNEN A H, GÜNGÖR A. Preparation of hyperbranched polyester polyol-based urethane acrylates and applications on UV-curable wood coatings[J]. Journal of coatings technology and research, 2012, 9(6): 703-716.
- [23] 董海晖. 紫外光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的制备与应用[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
DONG Hai-hui. Preparation and application of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylates[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017.
- [24] LIU P, GU A J, LIANG G Z, et al. Preparation and properties of novel high performance UV-curable epoxy acrylate/hyperbranched polysiloxane coatings[J]. Progress in organic coatings, 2012, 74(1): 142-150.
- [25] 孙宁, 冯春云, 陈婵, 等. UV 固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(2): 22-26.
SUN Ning, FENG Chun-yun, CHEN Chan, et al. Preparation and characterization of UV curable hyperbranched polyurethane acrylate[J]. Polymer materials science & engineering, 2015, 31(2): 22-26.