

聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂 LED 固化活性研究

马建飞 张勇明 毛琼华 詹金
浙江闽锋化学有限公司 浙江 丽水 323000

摘要: 聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂凭借独特结构在LED固化领域应用广泛。本文阐述树脂结构特性,包括聚醚链段、聚氨酯基团、丙烯酸酯双键特征;分析LED固化作用机制,涉及基本原理、光源特性、反应路径;探讨影响固化活性因素,涵盖分子结构、外部条件、辅助因素;提出基于分子结构修饰、反应条件优化、辅助体系的调控方法,为提升树脂LED固化性能提供理论支撑。

关键词: 聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂; LED固化; 结构特性; 固化机制; 调控方法

引言: 在辐射固化技术蓬勃发展的当下,LED固化凭借高效、节能、环保等优势,成为众多领域备受青睐的固化方式。聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂作为一类重要的光固化材料,兼具聚醚的柔韧性、聚氨酯的机械强度与丙烯酸酯的光固化活性,在涂料、油墨、胶粘剂等行业应用前景广阔。然而,树脂的LED固化活性受多种因素影响,深入研究其结构特性、固化机制及影响因素,对于优化树脂配方、提升固化质量、拓展应用范围具有重要意义。

1 聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂的结构特性

1.1 聚醚链段的结构特征

聚醚链段在树脂内部扮演着柔性间隔段的角色。这类链段由重复的醚键单元构成,主链上的碳-氧-碳单键能够发生较大程度的内旋转,赋予高分子链良好的柔顺性与运动能力^[1]。这种结构特质使得材料在受到外力时能够通过构象调整来分散能量,宏观上表现为优异的柔韧性和伸长率。聚醚链段的引入还能有效降低树脂体系的粘度,改善材料的加工流动性能。然而醚键上的氧原子具有较强的亲水性,容易与水分子形成氢键作用,导致固化后材料的平衡吸水率升高。为调控这一特性,在分子设计时常在聚醚链段中引入疏水性侧基,通过空间位阻效应来屏蔽氧原子的亲水活性,从而在保持柔韧性的前提下改善材料的耐水性。

1.2 聚氨酯基团的结构特征

聚氨酯基团作为硬段结构,通过氨基甲酸酯键将不同的链段连接起来。这些基团之间能够形成高密度的氢键网络,氢键作用在分子间起到物理交联点的效果,显著增强了高分子链间的内聚力。这种物理交联结构使得材料在具备高弹性的同时获得了出色的机械强度与抗撕裂性能。聚氨酯基团对不同极性的基材表面展现出良好的浸润与附着能力,源于氨基甲酸酯键与多种表面之间

能够产生较强的分子间相互作用。聚氨酯硬段与聚醚软段在热力学上存在不相容性,促使体系发生微相分离,硬段微区分散于软段基质中起到物理增强作用。这种微相分离形态为材料提供了宽泛的力学性能调节空间,通过调整软硬段的比例与结构,可获得从柔软弹性体到高硬度涂层的不同材料。

1.3 丙烯酸酯双键的结构特征

丙烯酸酯双键位于分子链的末端,构成了树脂的光固化活性中心。这些碳-碳双键在受到紫外光照射时能够迅速引发自由基聚合反应,使液态树脂在极短时间内转变为交联网络结构。双键的转化率与聚合速率直接决定了固化材料的交联密度与网络完整性。随着交联密度的提升,固化物的玻璃化转变温度、表面硬度和耐化学品侵蚀能力均得到增强,但材料的断裂伸长率会相应下降。丙烯酸酯双键赋予树脂快速成型的特性,使其在辐射固化技术中具有突出的应用价值。通过对双键官能度的设计,可以进一步调控交联网络的拓扑结构与最终性能,满足不同应用场景对材料力学行为的特定要求。

2 LED固化的作用机制

2.1 LED固化的基本原理

LED固化技术基于光引发自由基聚合反应实现材料快速固化。特定波长的LED光源照射树脂体系时,光引发剂吸收光子能量后发生电子跃迁,从基态跃迁至激发态,随后通过分解或夺氢反应生成活性自由基^[2]。这些自由基攻击树脂分子中的不饱和双键,引发链式聚合反应,使单体或低聚物分子相互连接形成三维交联网络结构。与传统汞灯固化相比,LED光源的单色性优势显著减少了非目标波长光子的能量损耗,提升了光能利用效率,同时避免了短波长紫外光对基材的潜在损伤,尤其适用于热敏感或光学性能要求高的应用场景。

2.2 LED光源的关键特性对固化过程的影响

LED光源的波长分布、光强均匀性及输出稳定性是影响固化质量的核心因素。波长选择需与光引发剂的吸收光谱精准匹配,例如365nm波长常用于引发苯偶姻醚类光引发剂,而395nm波长更适配二苯甲酮类夺氢型引发剂。光强分布均匀性决定了固化膜厚度的均一性,若光源能量密度存在局部差异,易导致树脂表面固化过度而内部未完全交联,进而引发应力集中或附着力下降问题。此外,LED光源的输出稳定性直接影响固化效率,持续光照下光强衰减或波动会延长固化时间,甚至造成反应终止,因此需通过恒流驱动电路或散热设计维持光源性能稳定。

2.3 固化过程中的化学反应路径

自由基聚合反应在LED固化中占据主导地位,其反应路径包含链引发、链增长与链终止三个阶段。链引发阶段,光引发剂受激发后生成初级自由基,这些自由基迅速与树脂分子中的丙烯酸酯双键结合,形成活性单体自由基。链增长阶段,活性单体自由基持续攻击其他双键,通过加成反应实现分子链延伸,交联密度随反应进行逐步提升。链终止阶段,自由基通过偶合或歧化反应相互结合,生成稳定分子结构,反应速率逐渐降低直至停止^[3]。值得注意的是,氧分子在固化过程中可能参与竞争反应,通过与自由基结合生成过氧自由基,抑制链增长进程,这一现象在开放式固化环境中尤为显著,需通过惰性气体保护或添加抗氧剂加以缓解。

3 影响聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂LED固化活性的因素

3.1 树脂分子结构相关影响因素

3.1.1 聚醚链段长度与支化度的影响

聚醚链段长度对树脂固化活性具有双重调控作用。短链聚醚分子链段较短,分子间缠结程度低,体系黏度较小,有利于光引发剂与双键的充分接触,从而提升初始固化速率。然而,短链结构形成的交联网络密度较低,材料机械强度受限。长链聚醚分子链段较长,分子间作用力增强,体系黏度显著升高,可能阻碍光引发剂扩散与自由基迁移,导致固化深度不足。支化度对固化活性的影响则体现在空间位阻效应上,高度支化的聚醚链段因侧链密集分布,会限制双键的旋转自由度,降低反应活性位点暴露概率,进而延缓聚合反应进程。适度支化结构可在保持体系流动性的同时,通过物理缠结增强交联网络韧性,优化固化膜综合性能。

3.1.2 丙烯酸酯双键含量的影响

丙烯酸酯双键作为光固化反应的核心活性位点,其含量直接决定树脂固化速率与交联密度。双键含量升高

时,单位体积内可参与反应的基团数量增加,自由基碰撞频率提升,链增长反应速率加快,固化膜硬度与耐化学性显著增强。但过量双键可能导致体系交联过度,内应力积聚引发脆性增加,甚至因凝胶效应过早出现而限制深层固化。双键含量过低则因反应位点不足,导致固化膜交联密度不足,机械强度与耐磨性下降。因此,需根据应用场景需求平衡双键含量,例如柔性电子涂层需较低双键含量以维持柔韧性,而工业防护涂层则需高双键含量确保耐久性。

3.1.3 聚氨酯硬段与软段比例的影响

聚氨酯结构中硬段(异氰酸酯与扩链剂反应产物)与软段(聚醚多元醇)的比例对固化活性具有显著影响。硬段比例升高时,分子链中极性氨基甲酸酯键密度增加,分子间氢键作用增强,体系黏度上升,可能阻碍光引发剂分散与自由基迁移,导致固化速率降低。但硬段形成的物理交联点可提升材料热稳定性与机械强度,优化固化膜耐刮擦性。软段比例增加时,分子链柔韧性提升,体系流动性改善,有利于光引发剂均匀分布与双键充分反应,从而加快固化速率。然而,软段过量会导致交联网络密度下降,材料耐溶剂性与硬度降低。通过调控硬软段比例,可实现固化速率与材料性能的协同优化。

3.2 外部反应条件相关影响因素

3.2.1 LED照射参数的影响

LED光源的波长、光强与照射时间对固化活性具有决定性作用。波长需与光引发剂吸收光谱匹配,例如365nm波长适用于引发苯偶姻醚类光引发剂,而395nm波长更适配二苯甲酮类体系。光强直接影响光子通量,光强升高可提升光引发剂分解速率,加快自由基生成,从而缩短固化时间。但光强过高可能导致树脂表面过热,引发氧阻聚或热降解,需通过散热设计或脉冲照射模式控制温度。照射时间需与光强协同调控,短时高光强可实现快速表面固化,而长时低光强更适用于深层固化,避免应力集中。

3.2.2 反应体系环境条件的影响

环境温度与氧浓度对固化活性具有显著调控作用。温度升高可降低体系黏度,促进分子运动与自由基迁移,从而加快反应速率。但温度过高可能导致光引发剂热分解或树脂预聚合,需通过温控装置维持适宜反应温度,一般控制在20~60°C之间。氧浓度对自由基聚合具有抑制作用,开放环境中氧分子可与自由基结合生成过氧自由基,终止链增长反应,导致表面固化不完全。通过氮气保护或添加抗氧剂可有效缓解氧阻聚效应,提升固化膜表面质量。实验表明,采用氮气保护后,固化膜的表面硬度

可提高1-2H。

3.3 其他辅助因素的影响

光引发剂类型与浓度、助剂添加量等辅助因素对固化活性具有重要影响^[4]。光引发剂吸收波长需与LED光源匹配,且分解速率需与双键反应活性协调,避免引发剂残留影响材料性能。助剂如流平剂、消泡剂可改善体系加工性能,但过量添加可能稀释活性成分浓度,降低固化速率。通过系统优化辅助因素配方,可实现固化效率与材料性能的精准调控。

4 聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂LED固化活性的调控方法

4.1 基于分子结构修饰的调控路径

分子结构层面的调整直接决定了树脂对LED光源的响应能力。丙烯酸酯双键的官能度变化会深刻影响固化活性,随着每个分子末端双键数量的增加,光聚合过程中的交联位点密度相应提升,固化速度加快且交联网络更为致密。然而高官能度体系往往伴随着体积收缩率的上升和内部应力的积累,需要在设计时加以权衡。聚醚链段的分子量同样扮演着重要角色,较长链段赋予分子链更大的活动空间,有利于未反应双键的扩散与碰撞,但过度柔软的链段会稀释光活性中心的单位体积浓度,反而延缓固化进程。将光敏基团直接嵌入分子主链或侧链是一种有效的策略,例如在聚氨酯结构中引入具有更高摩尔消光系数的芳香族酮类结构,能够显著增强树脂对LED长波辐射的吸收效率,从而在较低光强条件下实现快速固化。

4.2 基于反应条件优化的调控路径

LED光源的工作参数构成了外部调控的核心要素。发射波长与光引发剂的吸收光谱之间的匹配程度是决定固化效率的关键前提,不同光引发剂在近紫外与可见光区域具有特征吸收峰,选用与LED输出波段高度吻合的引发剂体系能够大幅提升光能利用效率。光强的设置需要谨慎处理,适度提高光强可增加单位时间内产生的自由基数量,加速聚合反应的启动,但过高的光强容易导致表层迅速固化形成致密屏蔽层,阻挡深层光线的穿透,造成底层固化不彻底。辐照时间的延长与间歇式曝光模式可以缓解这一问题,通过允许热量适度散发和分子链重排,有助于获得更为均匀的固化效果。环境温度对聚合

行为的影响也不容忽视,适当升温降低了体系粘度,加快了分子扩散速率,但温度过高可能引发氧气阻聚效应的加剧,需要结合具体体系找到适宜的操作窗口,一般控制在25-45°C之间。

4.3 辅助体系的调控作用

辅助体系主要包含光引发剂组合与活性稀释剂的选择。单一光引发剂难以兼顾表面固化与深层固化的需求,将两种或多种具有不同吸收特性的引发剂复合使用,能够在较宽波长范围内保持较高的光吸收效率,同时利用不同类型自由基的生成特性来优化固化轮廓^[5]。活性稀释剂的加入不仅调节了体系的施工粘度,其自身的反应活性与分子结构也会改变聚合动力学。含有醚键结构的稀释剂与聚醚主链具有较好的相容性,能够维持体系的均相状态,避免因相分离导致的固化缺陷。少量叔胺类或硫醇类共引发剂的引入可加速自由基的传递与再生,有效克服空气中氧气的抑制效应,尤其适用于薄涂层在空气氛围下的LED固化过程。

结束语

聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂的LED固化活性研究是一个复杂且系统的课题。通过对其结构特性的剖析,明确了各结构单元对固化活性的影响机制;对LED固化作用机制的深入探讨,为理解固化过程提供了理论依据;对影响固化活性因素的全面分析,为优化固化工艺指明了方向;提出的多种调控方法,为提升树脂LED固化性能提供了切实可行的途径。持续深化该领域研究,有助于推动相关产业的技术升级与产品创新。

参考文献

- [1]汪慧.聚醚类聚氨酯丙烯酸酯树脂LED固化活性研究[J].山西化工,2024,44(5):31-32,116.
- [2]陶响娥.聚氨酯与环氧树脂乳液互穿网络聚合物的制备[J].中国包装,2023,43(5):24-27.
- [3]杨宾,姜鹏程,朱旭,等.紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂研究进展[J].聚氨酯工业,2026,41(1):11-15.
- [4]刘雪燕,韩璐,夏良洪,等.水性聚氨酯丙烯酸酯树脂及其改性研究进展[J].中国胶粘剂,2025,34(1):1-12.
- [5]李运景,郝龙云.改性海藻酸钠对光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂乳化及涂料固色性能的影响[J].涂料工业,2023,53(6):9-15,21.