

· 研究简报 ·

# 紫外光可固化丙烯酸改性聚氨酯 (PUA) 的 ESCA 及 SEM 研究\*

戴 杰 高学敏 蒋国基

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都, 邮政编码: 610015)

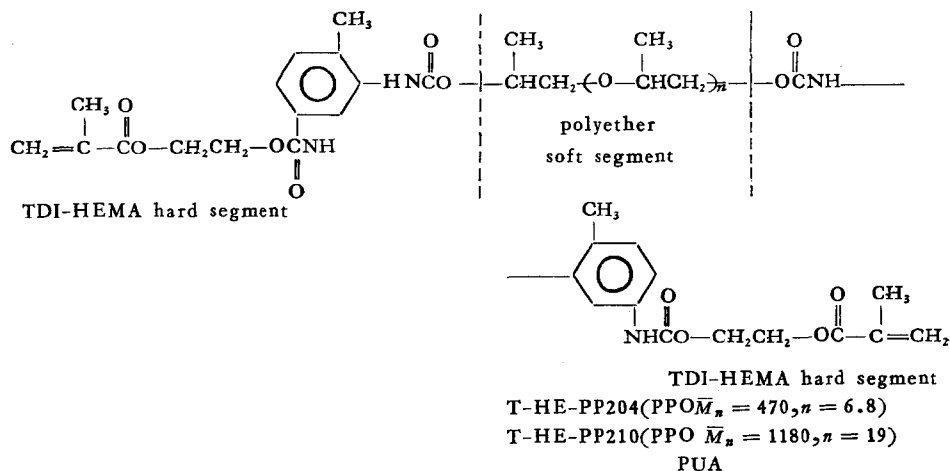
**关键词** 紫外光可固化性树脂、丙烯酸改性聚氨酯、微相形态结构、ESCA、SEM

丙烯酸改性聚氨酯是一类性能优良的紫外光可固化性聚合物。纵观其大量文献报道, 多为各种不同用途的专利, 而对其物理性能及形态结构方面的基础理论研究却较为薄弱<sup>[1-3]</sup>。Wadhwa 和 Walsh<sup>[4]</sup> 用电子显微镜及动态粘弹谱仪研究了 TDI 型 PUA 的微相结构, 认为体系为软、硬段均匀混合的均相结构。Cooper 等人<sup>[1-2]</sup> 研究了一系列 PUA 的动态力学性能, 证明其多为两相结构。

为了考察 PUA 紫外光固化物表面及内部形态结构, 为 PUA 的分子设计提供理论依据, 本文用 SEM 观察其表、断面形貌, 研究表面及内部微相结构与 PUA 结构的关系。并且根据 ESCA 图谱, 定量研究了 PUA 结构对其表面元素组成及软、硬段结构组成的影响。

## 1. 样品的制备

本文用自制的两种 PUA 齐聚物 (如下图) 制备了三种体系的 PUA 紫外光固化膜, 即 100% T-HE-PP204 体系, 100% T-HE-PP210 体系和 80% T-HE-PP210-20% NVP 体系 (N-乙烯基吡咯烷酮), 光引发剂为 5% 的安息香乙醚。将样品按上述



\* 1990 年 3 月 6 日收到。

配方混合均匀,涂于玻璃板或聚四氟乙烯板上,用 1000WGGZ-1000 型紫外线高压汞灯 ( $\max \lambda = 365\text{nm}$ ) 在空气氛下照射 2min 制得固化膜。照距为 12cm,膜厚为 0.1—0.4 mm。

## 2. SEM 测定

将试样真空镀金,并用液  $\text{N}_2$  冷冻获得断面。在国产 AMRAY 扫描电镜上观察其表、断面微相结构。扫描电压为 30kV,放大倍率为 3000—10000。

## 3. ESCA 测定

采用 NP-1 型 X-光电子能谱仪(中国科学院沈阳科学仪器厂),用  $\text{MgK}\alpha\text{X}$ -射线为照射源,样品室真空度为  $1 \times 10^{-8}$  托,能量扫描宽度为 25eV,重复扫描次数为 3 次,电子出射角 ( $\theta$ ) 分别为  $22.5^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $67.5^\circ$ 。

## 4. 元素分析

用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定样品的 C、O、N 平均原子组成。

## 5. 表、断面微相形态结构

图 1 为 T-HE-PP204、T-HE-PP210 及 T-HE-PP210-20%NVP 体系紫外光固化物的扫描电镜图。从图中可以看到, T-HE-PP204 表、断面均为均相结构,说明其软、硬段均匀掺混而无相分离。T-HE-PP210 的表、断面有明显的相分离,呈海岛状结构,可观察到在暗色背底(聚醚软段连续相)上有许多大小不同、形态各异的白色块状物(TDI-HEMA 硬段相,注:图中孔洞为试样上的气泡孔)。T-HE-PP210-20%NVP 有相分离,但相分离程度不大,已不呈海岛状结构。

比较 T-HE-PP204 和 T-HE-PP210 的 SEM 图,前者为无相分离的均相结构,后者为高度相分离的海岛状结构,说明聚醚分子量增加,即聚醚软段含量增加,相分离程度增加;比较 T-HE-PP210 和 T-HE-PP210-20%NVP,加入活性稀释剂,即体系硬段相及交联密度增加,使相分离程度降低。由此看来,PUA 紫外光固化物的形态结构强烈依

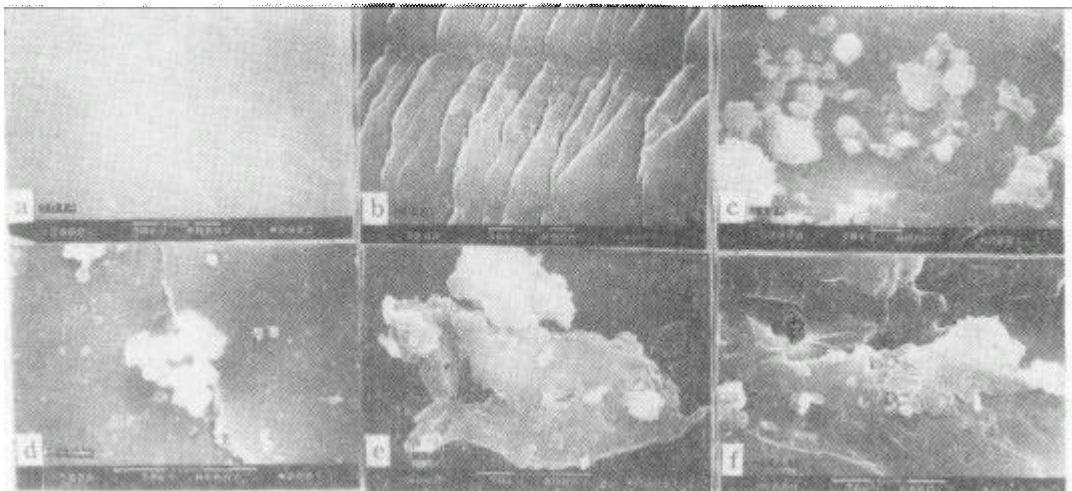


图 1 PUA 紫外光固化物表面、断面 SEM 图

(a) T-HE-PP204 表面; (b) T-HE-PP204 断面; (c) T-HE-PP210 表面; (d) T-HE-PP210;  
(e) T-HE-PP210-20%NVP 表面; (f) T-HE-PP210-20%NVP 断面

赖于体系中软、硬段相的比例,随软段含量增加,相分离程度增加,使体系由软、硬段均匀混合的均相体系变成严重相分离的海岛状结构。

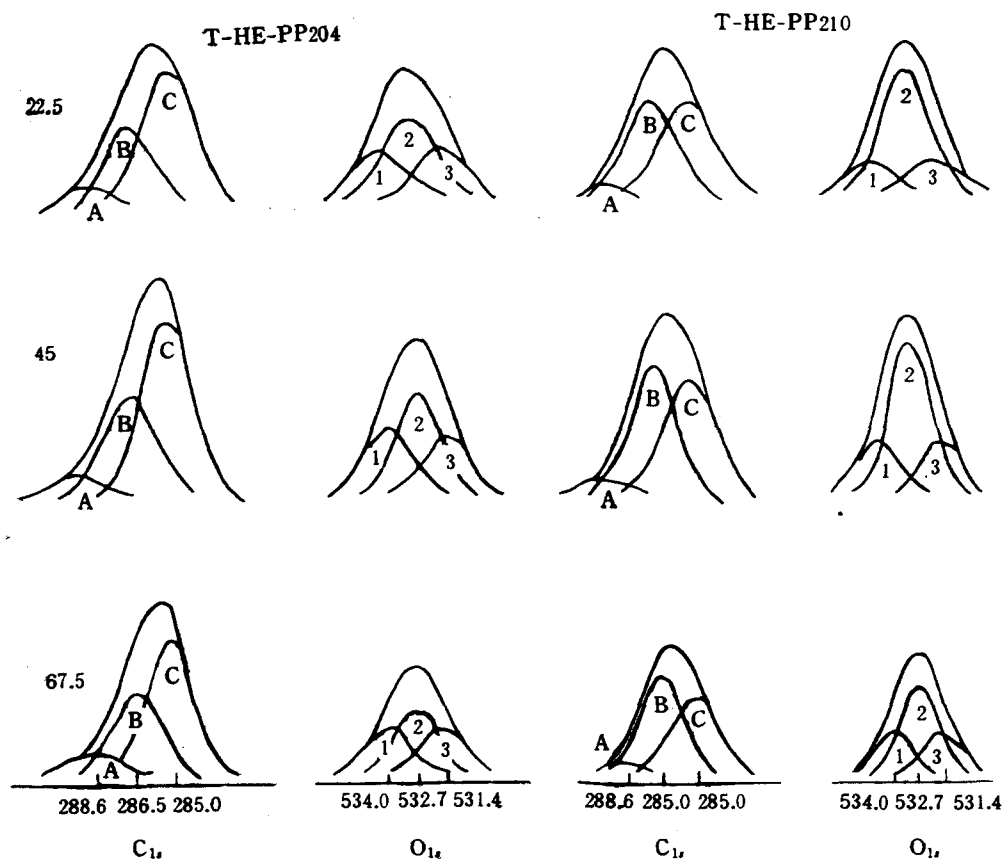


图2 T-HE-PP204 和 T-HE-PP210 的 C、O 元素的 ESCA 分峰图

## 6. 表面元素组成

表 1 为由 ESCA 测得的 T-HE-PP204 和 T-HE-PP210 紫外光固化物在不同电子出射角(光电子出射线与试样表面的夹角)时的 C、O、N 原子百分含量,以及由分子结构计算和元素分析测得的平均原子百分含量。

由表 1 知,PUA 紫外光固化物的平均元素组成的结构计算值与元素分析值相一致,而由 ESCA 测得的表面元素组成与上述结果却不同,说明表面元素组成与本体平均组成有差异。碳含量比平均值高 7—12%,氧含量比平均值低 5—10%,且随电子出射角增加,即探测深度增加,碳原子含量增加,氧原子含量逐渐降低。氮原子含量也有类似氧原子含量的变化,只是降低幅度不及氧原子含量大。

由于 PUA 结构复杂,不能简单地由其 C、O、N 元素的原子组成了解结构组成情况,因此需要进一步研究各元素化学环境不同的原子的组成。

## 7. 表面软、硬段结构组成

表 1 PUA 紫外光固化物的平均元素组成及表面元素组成的 ESCA 测定值

| PUA        | C(%)  |       | O(%)  |       | N(%)  |       | 电子出射角<br>$\theta(^{\circ})$ | ESCA 测定值 |      |      |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|----------|------|------|
|            | 结构计算值 | 元素分析值 | 结构计算值 | 元素分析值 | 结构计算值 | 元素分析值 |                             | C(%)     | O(%) | N(%) |
| T-HE-PP204 | 67.98 | 70.12 | 26.40 | 25.16 | 5.62  | 4.72  | 22.5                        | 78.0     | 16.5 | 5.5  |
| -PP        |       |       |       |       |       |       | 45                          | 79.4     | 16.2 | 4.5  |
| 204        |       |       |       |       |       |       | 67.5                        | 81.5     | 13.9 | 4.6  |
| T-HE-PP210 | 71.07 | 70.64 | 25.62 | 26.34 | 3.31  | 3.01  | 22.5                        | 77.4     | 20.6 | 2.1  |
| -PP        |       |       |       |       |       |       | 45                          | 78.6     | 19.2 | 2.0  |
| 210        |       |       |       |       |       |       | 67.5                        | 83.0     | 15.2 | 1.8  |

表 2 PUA 中不同化学环境的 C、O、N 元素的结合能

| C <sub>1s</sub>              | 结合能(eV) | 化学结构                                                                                               | O <sub>1s</sub> | 结合能(eV) | 化学结构                                                                             |                 | 结合能(eV) | 化学结构                                                                          |
|------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------|
| C <sub>A</sub> <sub>1s</sub> | 288.6   | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \\ \text{A} \end{array}$                            | O <sub>1s</sub> | 534.0   | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$             | N <sub>1s</sub> | 400.1   | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{NH}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$ |
| C <sub>B</sub> <sub>1s</sub> | 286.5   | $\begin{array}{cc} \text{B} & \text{B} \\   &   \\ -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2- \end{array}$ | O <sub>2s</sub> | 532.7   | $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{O}}}-\text{CH}_2$             |                 |         |                                                                               |
| C <sub>C</sub> <sub>1s</sub> | 285.0   | $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ -\text{CH}_2- \end{array}$                                      | O <sub>3s</sub> | 531.4   | $\begin{array}{c} \text{O}^3 \\    \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$ |                 |         |                                                                               |

为了研究 PUA 紫外光固化物的表面结构组成,本文对 T-HE-PP204 和 T-HE-PP210 的 C<sub>1s</sub> 和 O<sub>1s</sub> 谱图进行了分峰(图 2),由此获得了 PUA 中 C、O 原子在不同化学环境的结合能值,结果列于表 2。从聚醚型聚氨酯<sup>[5,6]</sup>的 ESCA 研究看,其 C<sub>1s</sub> 在不同化学环境的结合能值与表 2 的数据一致, O<sub>1s</sub> 未进行分峰,峰位出现在醚键氧的结合能值处。将 PUA 的 O<sub>1s</sub> 分峰数据与聚丙烯酸酯<sup>[7,8]</sup>的 ESCA 研究比较,发现聚丙烯酸酯中的  $\begin{array}{c} \text{O}^3 \\ || \\ -\text{C}-\text{O}^1- \end{array}$  上的两个氧原子的结合能值分别为 533.9 eV(O<sub>1s</sub><sup>1</sup>)、532.4 eV(O<sub>1s</sub><sup>3</sup>),而 PUA 中  $\begin{array}{c} \text{O}^3 \\ || \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{O}^1- \end{array}$  键上的两个氧原子的结合能值却为 534.0 eV(O<sub>1s</sub><sup>1</sup>)、531.4 eV(O<sub>1s</sub><sup>3</sup>),即  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$  键上的羰基氧原子的结合能值较  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$  键上的羰基氧低,而另一氧原子的结合能值在两种结构中相同。这是由于  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$  键上氮原子的孤对 *p* 电子的电子云与羰基的  $\pi$  电子云部分重叠,使氮上 *p* 电子云向羰基转移,增加了羰基氧原子的壳层电子云密度,导致其内层电子的结合能值降低。

由图 2 可得到 C、O 元素在不同化学环境的原子的相对丰度, 结合表 1 的数据可求出 C、O 元素在不同化学环境的原子百分组成。

从 PUA 分子结构看,  $O_{1s}^2$  出自聚醚软段, 而  $N_{1s}$  及  $C_{1s}^1$  则来自 TDI-HEMA 硬段, 因此可用  $O_{1s}^2/N_{1s}$  及  $O_{1s}^2/C_{1s}^1$  来表征软、硬段组成。图 3、4 为 T-HE-PP204 和 T-HE-PP210 的  $O_{1s}^2/N_{1s}$  及  $O_{1s}^2/C_{1s}^1$  随电子出射角的变化曲线。由图 3、4 知, 随着电子出射角均逐渐增加, 即有效探测深度增加, T-HE-PP210 体系的  $O_{1s}^2/N_{1s}$  及  $O_{1s}^2/C_{1s}^1$  均逐渐降低, 说明 T-HE-PP210 体系的紫外光固化物在表面层中软、硬段随深度分布不均匀, 聚醚软段趋向于分布在最表面层, 这一结果与嵌段聚醚聚氨酯<sup>[5,6]</sup>的 ESCA 研究结果一致, 即由于聚醚软段表面能低, TDI-HEMA 硬段表面能相对较高, 能量有利于软段富集于表面所至。

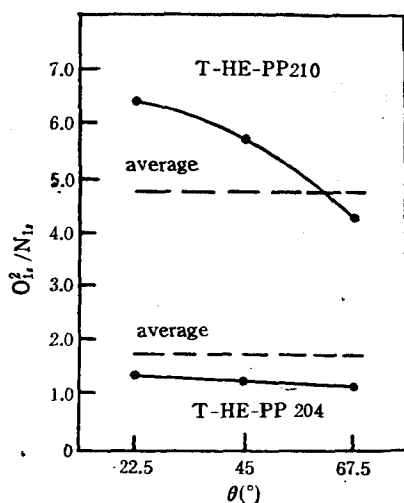


图 3  $O_{1s}^2/N_{1s}$  与照射角的关系

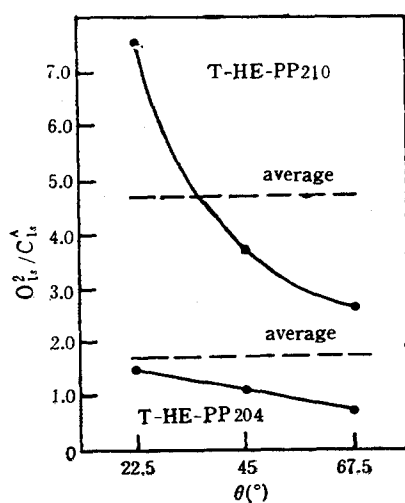


图 4  $O_{1s}^2/C_{1s}^1$  与照射角的关系

随着电子出射角增加, T-HE-PP204 体系紫外光固化物的  $O_{1s}^2/N_{1s}$  和  $O_{1s}^2/C_{1s}^1$  却变化不大, 并且均低于平均值, 说明在表面层中软、硬段随深度分布变化不大, 不遵从 T-HE-PP210 体系的规律。从前面 SEM 研究知, T-HE-PP204 体系为软、硬段均匀混合的均相体系, 因此  $O_{1s}^2/N_{1s}$  及  $O_{1s}^2/C_{1s}^1$  随深度应无变化。与此相反, T-HE-PP210 为严重相分离体系, 由于受表面能的制约, 使  $O_{1s}^2/N_{1s}$  及  $O_{1s}^2/C_{1s}^1$  随深度逐渐减小。

**致谢** 本工作承蒙中国科学院成都分析测试中心 X-光电子能谱组的刘履华、辛川及扫描电镜组的蔡维东同志的大力支持, 在此表示谢意。

## 参 考 文 献

- [1] Lin, S. B., Tsay, S. Y., Speckhard, T. A., Hwang, K. K. S., Jezerc, J. J. and Cooper, S. L., *Chem. Commun.*, 1984, 30, 251.
- [2] Li, C., Magrajan, R. M., Chiang, C. C. and Cooper, S. L., *Polym. Eng. and Sci.*, 1986, 26(20), 1442.
- [3] Dai, J., Gao, X-M. and Jiang, G. J., *Macromol. Chem.*, 1991, 192, 177.
- [4] Wadhwa, L. H. and Walsh, W. K., *ACS Organic Coatings Prepr.*, 1980, 42, 509.

- [5] 张贤、潘承璜、漆宗能, 高分子通讯, 1982, 5, 351.
- [6] Ratner, B. D., *Polym. Prepr.*, 1980, 21(1), 152.
- [7] Clark, D. T. and Thomas, H. R., *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 1671.
- [8] Wagner, C. D., Davis, W. M. and Mouldet, J. F., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 42.

## ESCA AND SEM STUDIES OF UV CROSSLINKABLE POLYURETHANE ACRYLATES

DAI Jie, GAO Xuemin and JIANG Guoji

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu, Post code: 610015)

### ABSTRACT

In this work, ESCA and SEM have been used to characterize the surface and bulk microphase morphology, surface chemical composition and the composition of polyether soft segment and TDI-HEMA hard segment based on two TDI-HEMA-PPO types of UV cured polyurethane acrylates. The experimental results show that: (1) the microphase morphology of UV cured polyurethane acrylates strongly relies on the composition of soft and hard segments. Increasing the content of polyether soft segment, the extent of microphase separation increased; (2) the surface elemental composition is different from the bulk elemental composition; (3) the T-HE-PP 210 system with apparent microphase separation regulates the general rule that the soft segment in segmented copolymers is abundant at the surface due to the limitation of surface energy. Increasing the inspecting depth, the composition of soft and hard segments of T-HE-PP 204 system which appears as one phase morphology does not change.

**Key words** UV curable resin, Polyurethane acrylates, Microphase morphology, ESCA and SEM