http://pmse.scu.edu.cn

水性UV固化环氧丙烯酸树脂的制备及其在导电油墨的应用

郭丽媛[1]，罗 洋[1]，王海花[1]，李 鹏[2]，张 康[1]，赵华登[1]
（1. 陕西科技大学 化学与化工学院，陕西 西安 710000；2. 长庆油田页岩油开发公司，甘肃 庆阳 745000）

摘要：树脂作为导电油墨中导电剂的载体，对导电油墨的应用性能起到关键的作用。为了改善导电油墨的应用性能，首先以双酚A型环氧树脂E-51与丙烯酸（AA）在四丁基溴化铵催化作用下制备出丙烯酸改性环氧树脂预聚物（EA），以异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、聚己内酯二元醇（PCL-1000）、2, 2-二羟甲基丁酸（DMBA）和季戊四醇三丙烯酸酯（PETA）制备了半封端UV光固化聚氨酯预聚体（PUA），然后通过EA对PUA进行封端反应，制备了水性光固化树脂WPE。系统考查了*n*(NCO)/*n*(OH)，*w*(PETA)，DMBA和EA对树脂性能的影响。将该树脂作为黏结剂制备水性导电油墨，研究了光固化时间对油墨涂膜力学性能的影响。研究结果表明，当*n*(NCO)/*n*(OH)为1.6，DMBA用量为10%，EA用量低于8%，*w*(PETA)为8.51%，光引发剂含量为3%时，WPE-PETA凝胶含量为93.5%，乳液粒径为39.91 nm，乳液稳定性最佳，光固化速度最快，制备出的导电油墨具有最佳的物理力学性能。

关键词：UV固化；水性环氧丙烯酸树脂；导电油墨
中图分类号：TQ322 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0022-12

印刷电子技术是通过将导电油墨印制在基板上实现电子线路图形化[1]，然而传统的“蚀刻减成法”因成本高、制备工艺复杂、难以实现轻量化及柔性化、污染环境等缺点逐步被淘汰[2,3]。UV固化技术是解决上述问题的有效手段[4]。但是，传统溶剂型UV油墨含有大量有机溶剂（VOC），在制备和使用过程中会对人体和环境造成污染，不符合绿色环保的发展理念[5]。随着“无VOC”“低VOC”等环保法规的推进，水性UV固化树脂是导电油墨发展的必然方向[6]。导电油墨主要由导电填料和粘接树脂组成[7]。在柔性电子印刷过程中，导电油墨通过粘接树脂的固化过程实现油墨从液相涂层向固态涂层的转变，从而形成连续的导电通路[8]。因此，粘接树脂的柔韧性、对基材的黏附力等物理力学性能直接影响导电油墨的应用性能[9]。

近年来，研究者在导电油墨领域，围绕粘接树脂的水性化、光固化等进行了广泛的研究。主要集中在水性环氧树脂、水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯树脂等体系[10]，其中，水性丙烯酸体系因其低VOC、优良的粘接性及柔韧性等优点而成为研究热点。Duan等[11]将环氧树脂掺入到丙烯酸树脂中，酯化后加入丙烯酸单体，通过自由基共聚得到了改性后的树脂，虽然提高了树脂的附着力和耐水性，但是硬度及柔韧性并不是很好。申奇等[12]通过在水性UV固化丙烯酸树脂体系中引入动态二硫键制备出了一种柔性自修复环氧丙烯酸树脂，该树脂具有良好的自修复效率和耐磨性，但是其附着力等性能并不是很好，影响了其在实际工业中的应用。由上述可知目前水性丙烯酸树脂依然存在很多不足之处，难以实现在高性能柔性电子材料领域的应用。

综上所述，为了实现水性丙烯酸树脂的光固化，进一步提高物理力学性能，实现其在导电油墨中的应用，本文设计并合成了环氧及聚氨酯改性的水性光固化丙烯酸树脂，并将其应用于导电油墨研究其

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0064
收稿日期：2024-04-18
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22008148）；
通讯联系人：郭丽媛，主要从事高分子涂料研究，E-mail: 304047077@qq.com

应用性能。首先用双酚A型环氧树脂（E-51）和丙烯酸（AA）制备预聚物EA，引入环氧基团能够加速树脂的固化，并增加交联程度使得交联程度更加紧密，提高涂层的硬度及附着力；以异佛尔酮二异氰酸酯、聚己内酯二元醇、2, 2-二羟甲基丁酸和季戊四醇三丙烯酸酯制备半封端UV光固化聚氨酯预聚体（PUA），引入不饱和双键，提供光固化基团，进一步增加涂层的交联程度；最后通过EA对PUA进行封端反应，制备水性光固化树脂（WPE）。将制备的WPE作为导电填料制备水性UV固化导电油墨。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

双酚A型环氧树脂（E-51）：巴陵石化有限责任公司；丙烯酸（AA）：天津市福晨化学试剂厂；聚己内酯二元醇（PCL-1000）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）：萨恩化学技术有限公司；二羟甲基丁酸（DMBA）：南城洪都化工科技开发有限公司；季戊四醇三丙烯酸酯（PETA）：广州谛科复合材料科技有限公司；三乙胺（TEA）、二月桂酸二丁基锡（DBTDL）：天津市红岩化学试剂厂；四丁基溴化铵（TBAB）：上海麦克林生化科技有限公司；丙酮（PA）：天津市科密欧化学试剂有限公司；Darocur 1173（1173）、Irgacure 2959（2959）：德国巴斯夫股份公司；己二醇二丙烯酸酯（HDDA）：成都四城光电材料有限公司。

红外光谱仪(FT-IR)：VECTOR-22型，德国Bruker公司；热失重分析(TGA)：TG-209 F1型，德国Netzsch热失重分析仪；便携式铅笔划痕试验机：QHQ-A型，西安明克斯检测设备有限公司；低速自动离心机：SC-3610型，安徽中科中佳科学有限公司；激光粒度分析仪：Mastersizer Nano-ZS型，英国马尔文公司；透射电子显微镜(TEM)：H-600型，日本HITACHI仪器公司；UV固化机：NJUV-30-30/1，深圳市能佳自动化设备有限公司；材料试验拉力机：2000-S型，台湾EKTRON有限公司；固含量测试仪：SFY-110型，深圳冠亚电子科技有限公司；四探针电阻率测试仪：FZ-2006A，上海华岩有限公司。

1.2　实验过程

在氮气保护氛围下，向装有冷凝管、温度计、搅拌装置的烧瓶中加入31 g环氧树脂E-51，同时加入1.91 g四丁基溴化铵催化剂，并升温至90 ℃，然后向烧瓶中缓慢滴加7.2 g丙烯酸，滴加时间为1 h，保温3 h，降温即制得预聚物EA，保存备用。反应原理如Fig.1所示。

在氮气保护氛围下，向加装在搅拌装置的烧瓶中按比例加入IPDI、PCL和扩链剂DMBA，80 ℃反应2 h，然后降温到50 ℃，加入一定量PETA和

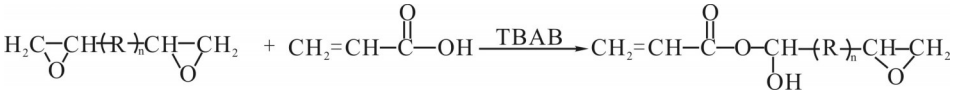


Fig. 1　Synthesis of EA prepolymer

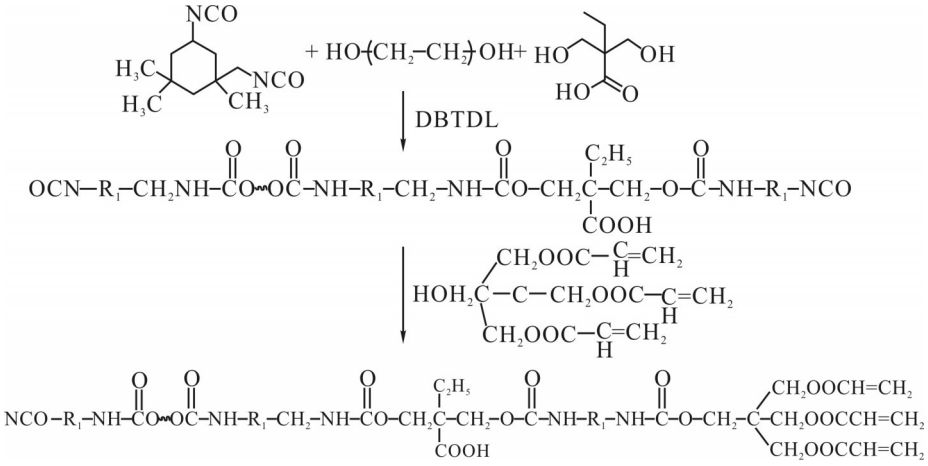


Fig. 2　Synthesis of PUA

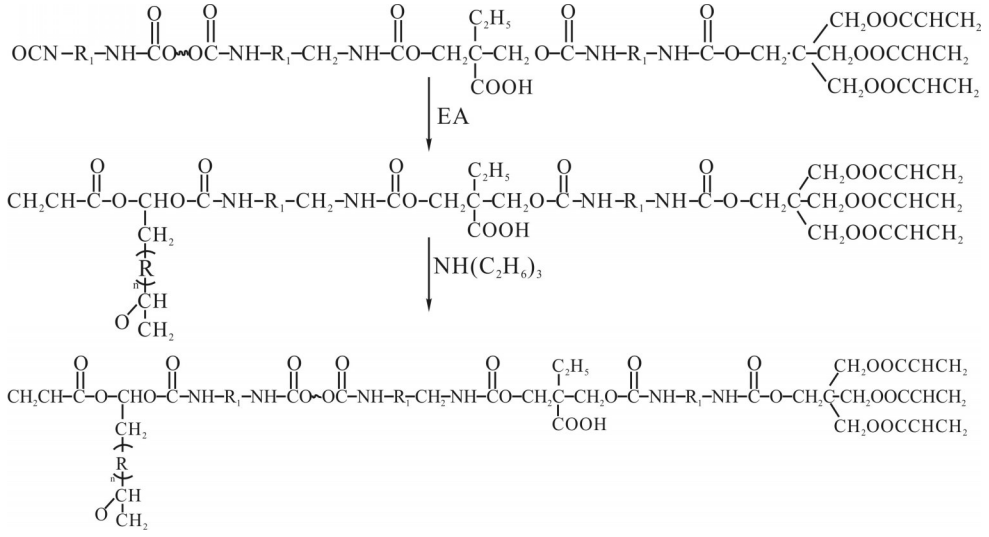


Fig. 3 Synthesis of waterborne UV-curable resin WPE

DBTDL（加入量为总质量的5%），反应4 h。制得中间体PUA，反应原理如Fig.2所示。

在氮气保护氛围下，向加装在搅拌装置的烧瓶中加入50 g PUA，4.35 g 预聚物EA，80 ℃反应直至异氰酸酯基含量恒定，然后依次加入PA来降低体系黏度，加入TEA中和0.5 h，加入去离子水进行分散，之后减压蒸馏去除溶剂，即可制备得到UV固化树脂，反应原理如Fig.3所示。

UV固化油墨制备方案如下：称取自制UV树脂20 g，向其中加入30 g纳米银，30 g纳米银-石墨烯，助剂5 g，光引发剂3.75 g（其中1.85 g Darocur 1173，1.85 g 2959），11.25 g HDDA，经高速分散机均匀分散10 min后，遮光处静置消泡，得到导电油墨。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱（FT-IR）分析：利用傅里叶变换红外光谱仪对涂膜进行红外光谱分析。

1.3.2 乳液黏度测试：采用NDJ-9S型数字式黏度计（上海平轩科学仪器有限公司）于室温测定。

1.3.3 乳液粒径测定：利用激光粒度分析仪测定乳液粒径大小及粒径分布。

1.3.4 凝胶含量测定：将处理好的胶膜进行紫外光固化，裁出3 cm×3 cm的样品，准确称量其质量m_1；把裁出的样品置于丙酮溶液中2 d后，除去胶膜上残余的溶剂，放置在烘箱中干燥，称取此时样品质量m_2，m_2/m_1值即为样品凝胶含量。

1.3.5 乳液稳定性测定：利用离心机以3000 r/min对乳液进行离心，观察其稳定性，是否存在分层等现象。

1.3.6 —NCO含量测定：将定量样品与过量二正丁胺甲苯溶液反应，用HCl标准溶液滴定剩余未反应的的胺，计量消耗的HCl体积，由式(1)计算—NCO含量

$$W_{-NCO}=C(V_0-V_1)\times 4.2/m \tag{1}$$

式中：V_0——空白消耗HCl的体积，mL；V_1——样品所消耗HCl的体积，mL；C——HCl实际浓度，mol/L；m——样品质量，g。

1.3.7 环氧值测定：采用盐酸-丙酮法对树脂进行环氧值测定。取0.5 g树脂加入到250 mL具塞锥形瓶中，加入20 mL盐酸-丙酮溶液（1 mL浓HCl、40 mL丙酮配置），密封，使树脂完全溶解。加入2~3滴甲基红，滴加0.1 mol/L NaOH进行滴定，颜色由红变黄即为终点，并进行空白试验，利用式(2)计算环氧值(E)

$$E=\frac{(V_1-V_2)C}{10W} \tag{2}$$

式中：E——环氧值，mol/100 g；V_1——样品所消耗NaOH体积，mL；V_2——空白样品所消耗体积，mL；C——NaOH浓度，mol/L；W——样品质量，g。

1.3.8 涂膜物理力学性能测试：涂膜硬度测试，涂层室温固化7 d后，采用铅笔硬度测定法对涂层进行硬度测试，用合适硬度的铅笔，以0.5 mm/s的速度，在涂层表面划出5道3 mm的划痕，如果其中2道及2

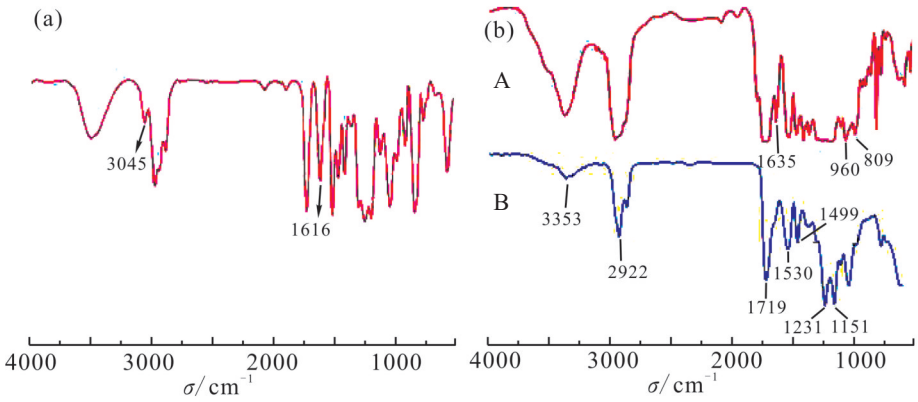


Fig. 4 FT-IR spectra: (a) prepolymer EA; (b) UV-curable (A) before and (B) after solidification

Tab. 1 Effects of *n*(NCO)/*n*(OH) on property and property stability of WPE emulsions

Sample umber	*R*	Emulsion appearance	Storage stability	Mechanical stability	Freeze-thaw stability	Dilution stability
WPE-R10	1.0	Transparent bluish	4 d	No settling	5 times	No delamination
WPE-R12	1.2	Translucent bluish	4 d	No settling	6 times	No delamination
WPE-R14	1.4	Translucent bluish	4 d	No settling	6 times	No delamination
WPE-R16	1.6	Translucent bluish	6 d	No settling	7 times	No delamination
WPE-R18	1.8	Whitening	2 d	Settling	6 times	Delamination
WPE-R20	2.0	Whitening				

道以上划痕没有穿透涂层达到金属表面，那么就会选择硬度更高的铅笔来进行测试，直到5道划痕都划破。涂膜附着力测试，利用标准划格器在涂膜上划出小方格，直至基材裸露，使用胶带对涂膜进行黏附，根据剩余的涂膜数量对胶膜附着力分级。抗冲击性能测试，利用抗冲击测试仪对涂膜进行测试，观察涂膜是否被破坏，同一高度测试3次，取平均值。

1.3.9 电阻率测试：采用四探针电阻率测试仪对加入纳米银及纳米银-石墨烯复合材料的UV固化油墨涂膜进行电阻率测试。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

Fig.4(a)为中间体预聚物EA红外光谱图，图中3045 cm^{-1}处为不饱和C的C—H伸缩振动峰[13]，1616 cm^{-1}处为C=C伸缩振动峰[14]，3480 cm^{-1}处为—OH特征峰[15]，由此可以说明预聚物中间体EA被成功制备，EA中含有—OH，可以和—NCO发生缩聚反应。Fig.4(b)为WPE固化前后的FT-IR光谱图，其中A为固化前FT-IR光谱图，B为固化后FT-IR光谱图。A中1635 cm^{-1}处为C=C特征峰，B中双键特征峰消失，说明固化过程中碳碳双键全部参与反应，光固化程度完全，分子交联程度彻底，有利于提高涂膜的物理力学性能。此外，B中环氧基特征峰在914 cm^{-1}处没有出现[16]，说明环氧基团发生了固化反应，由于环氧基团参与固化，分子间交联程度进一步增大，对涂层的物理力学性能有很好的提高。

2.2 *n*(NCO)/*n*(OH)值对WPE性能的影响

Tab.1为*n*(NCO)/*n*(OH)值对乳液性能的影响。从Tab.1中可知，当比值低于1.6时，乳液粒径很小，会散发出蓝光，乳液稳定性很好；比值大于1.8时，外观开始变白，此时稳定性很好，比值为2.0时，体系凝胶。

Fig.5为不同*n*(NCO)/*n*(OH)对WPE性能的影响。从Fig.5(a)中可以看出，随着比例增大，粒径随之增大。这是因为比值增大后，有很多—NCO基未参加反应残留在体系中，经过剪切力分散，残留的基团会和H_2O进行反应，从而生出刚性链段脲键。同

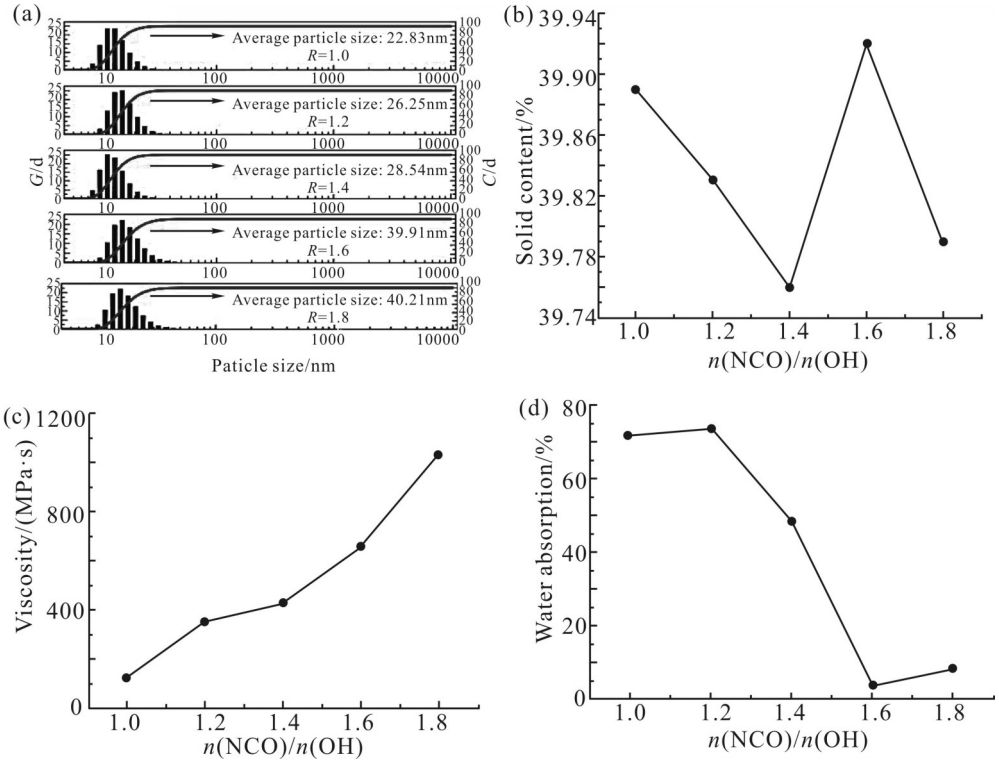


Fig. 5 Effects of *n*(NCO)/*n*(OH) on WPE emulsion: (a) particle size; (b) solid content; (c) viscosity; (d) water absorption

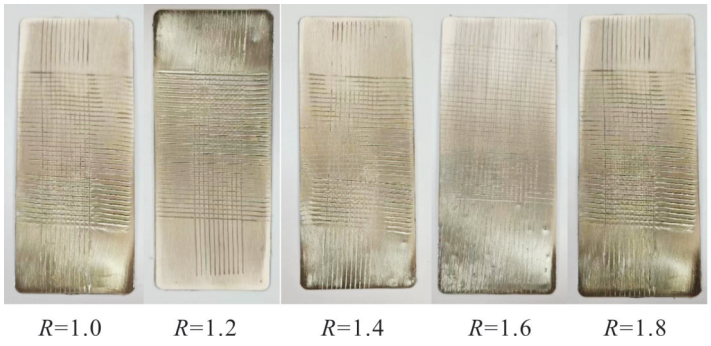


Fig. 6 Adhesion test chart of WPE with different *n*(NCO)/*n*(OH)

时反应会产生热量继续促进反应进行形成缩二脲，从而使得交联网状结构更加致密，但是因为脲键具有很大的极性，会使分子碰撞发生黏结现象，导致粒径变大。粒径增大后易发生凝聚，降低稳定性，不利于乳液的长时间储存。Fig.5(b)为*R*值对固含量的影响，随着比值的增大，固含量变化不是很明显。Fig.5(c)为*R*值对体系黏度的影响，随着*R*值的增大，体系黏度逐渐增大，最高可以达到1034 MPa·s。Fig.5(d)表示的是*R*值对涂膜耐水性的影响。由图可以看出，胶膜吸水率先降后增，说明随着比值增大，胶膜耐水性明显提高。主要是因为分子链段中的硬段含量增加，同时软段含量降低，增加了疏水能力，从而使得胶膜耐水性增强；当比值继续增大，由于粒径较大，在固化成膜过程中难以形成致密网状结构，难以有效隔绝水分子进入胶膜内部，使得耐水性能降低。

树脂结构影响涂膜性能，Tab.2为*R*值对涂膜性能的影响，从表中可以看出，随着*R*值增加，对涂膜附着力影响很小，硬度增加，抗冲击性出现先增加后减小的趋势。主要是由于*n*(NCO)/*n*(OH)增加，树脂链段中刚性链段含量增加使得树脂成膜后硬度增加，同时树脂中分子链的氢键增强，增加了分子间的作用力，使得抗冲击性呈现增加趋势。当*n*(NCO)/*n*(OH)比值为1.8时，树脂分子中核和壳相容性变差，出现相分离，同时乳液粒径较大，固化后难以形成较

好的交联网状结构，使得涂膜的抗冲击性能减弱。考虑到实际应用情况本文选用n(NCO)/n(OH)=1.6。

Tab. 2 Effect of n(NCO)/n(OH) on properties of WPE films

R	Adhesion /level	Hardness	Impact resistance /cm
1.0	1	HB	45
1.2	1	H	45
1.4	1	2H	50
1.6	0	2H	55
1.8	1	2H	50

2.3 PETA量对WPE性能的影响

Tab.3为PETA量对WPE性能的影响。从表中可以看出，随着PETA含量增加，外观逐渐开始泛白，5个样品都未有沉降出现。这主要是因为加入PETA含量的增加，分子链段上会引入大量的C=C，在固化过程中，活性基团被引发发生反应，从而胶膜结构变得致密。

Fig.7为不同PETA含量对WPE的影响。由Fig.7(a)可知，随着PETA量的增加，乳胶粒尺寸也变大。主要是因为PETA含量低时，PUA段相容性好，粒径小；随着加入量增大，树脂链段上支链增多，容易相互缠绕，高速分散时不容易被分开，粒径变大。Fig.7(b)为PETA含量对WPE固体含量的影响，固体

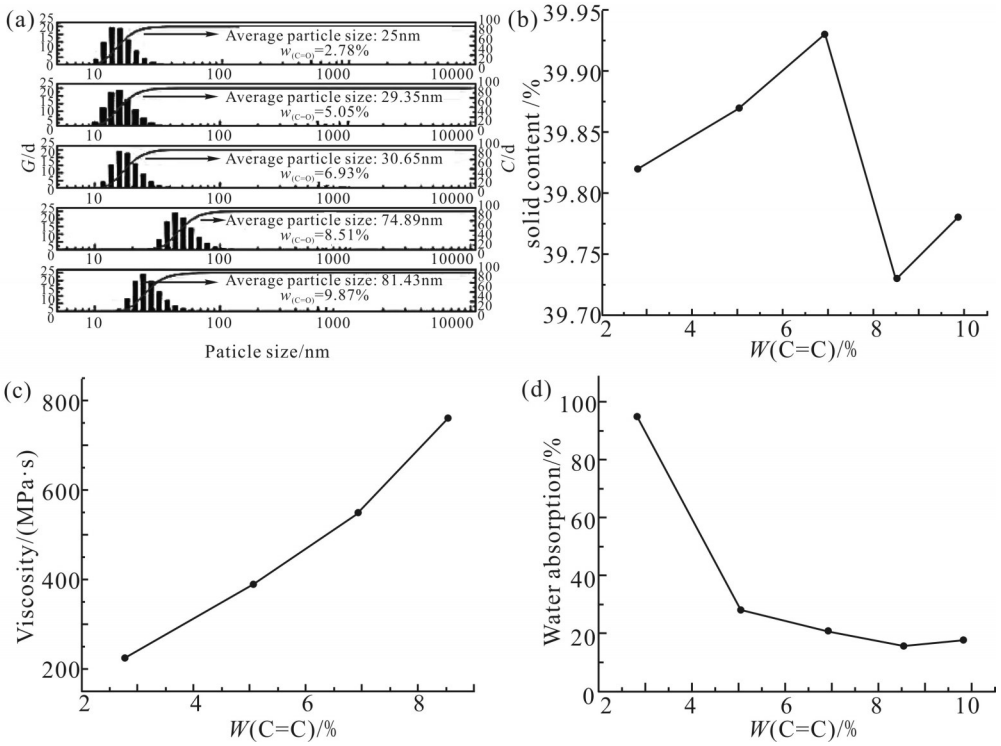


Fig. 7 Effects of PETA content on WPE emulsion: (a) particle size; (b) solid content; (c) viscosity; (d) water absorption

Tab. 3 Effects of PETA content on property and property stability of WPE emulsions

Sample number	PETA concentration /mol	Emulsion appearance	Storage stability	Mechanical stability	Freeze-thaw stability	Dilution stability
WPE-PETA1	0.01(2.78%)	Transparent bluish	5 d	No settling	5 times	No delamination
WPE-PETA2	0.02(5.05%)	Transparent bluish	4 d	No settling	5 times	No delamination
WPE-PETA3	0.03(6.93%)	Transparent bluish	4 d	No settling	3 times	No delamination
WPE-PETA4	0.04(8.51%)	Transparent bluish	3 d	No settling	3 times	No delamination
WPE-PETA5	0.05(9.87%)	Translucent bluish	2 d	No settling	2 times	Delamination

Tab. 5 Effects of DMBA content on property and property stability of WPE emulsions

Sample designation	*w*(PETA)/%	Emulsion appearance	Storage stability	Mechanical stability	Freeze-thaw stability	Dilution stability
WPE-DMBA6	6	Whitening	2 d	Settling	2 times	Delamination
WPE-DMBA8	8	Translucent bluish	3 d	No settling	5 times	No delamination
WPE-DMBA10	10	Transparent bluish	4 d	No settling	6 times	No delamination
WPE-DMBA12	12	Transparent	6 d	No settling	6 times	No delamination
WPE-DMBA14	14	Transparent	6 d	No settling	5 times	No delamination

含量在39.7%~39.9%这个范围内，变化并不是很大。Fig.7(c)为PETA含量对WPE黏度的影响，随着PETA量的增加，树脂的黏度不断上升。Fig.7(d)为PETA量对胶膜吸水率的影响。由图中曲线可以看出，随着PETA量增加，胶膜吸水率逐渐降低，最低为12.3%，当PETA含量为0.05 mol时，耐水性出现提高。主要是因为PETA变多之后，分子链段上羟基量减小，WPE树脂分子上的极性降低，减少了树脂水解，从而耐水性提高；PETA含量过高时，乳胶粒成膜性变差，树脂交联密度下降，水容易进入分子内部。

Tab.4为PETA含量对涂膜性能的影响，随着PETA含量增加，涂膜附着力呈现增加趋势，同时硬度及附着力均呈增加趋势。这是由于随着PETA的增多，树脂分子链段中C=C双键含量增加，当树脂UV固化成膜时，大量的活性基团C=C双键会提供更多的活性点，使得涂膜固化形成的交联网络更加致密，从而使涂膜的硬度和抗冲击性增加，铅笔硬度最高达到2H。综上所述，当*w*(PETA)为8.51%时乳液性能稳定，并能够得到具有优异附着性、较高硬度和耐冲击性能的涂膜。

Tab. 4 Effect of PETA content on film properties

Sample number	Adhesion /level	Hardness	Impact resistance /cm
WPE-PETA1	1	H	30
WPE-PETA2	1	H	35
WPE-PETA3	1	2H	45
WPE-PETA4	0	2H	55
WPE-PETA5	1	2H	50

2.4 DMBA量对WPE性能影响

Tab.5为DMBA含量对乳液物理性质及稳定性的影响。随DMBA加入量提高，分散体从泛白变透明。DMBA为树脂提供亲水基—COOH，含量低时，树脂难以分散到水中，导致乳液泛白；随着加入量增加，亲水能力变强，变得透明。从稳定性来看，当DMBA量较低时，树脂的亲水能力不够，容易出现相分离，稳定性较低。

Fig.8为DMBA含量对乳液性能的影响，从Fig.8(a)中可知，DMBA加入量提高，粒径明显变小，主要是因为亲水性增加。当含量继续增加后，树脂亲水能力太强，体系黏度太大，分子间作用力较大，分子之间相互黏结使得粒径出现双峰。由Fig.8(b)可知，乳液体系的固体含量随DMBA的增加没有特别大的变化。由Fig.8(c)可知，随着DMBA的增加体系黏度逐渐增大。由Fig.8(d)知，吸水率随着DMBA加入量增加而增加。可能由于DMBA中的—COOH增加，胶膜上会有更多的水和树脂链结合，使得胶膜吸水率上升，水进入胶膜内部后导致树脂酯基水解形成更多的—COOH，加速水解过程，从而从宏观角度表现为吸水率的变化。

Tab. 6 Effect of DMBA content on properties of film

Sample number	Adhesion /level	Hardness	Impact resistance /cm
WPE-DMBA6	2	2B	35
WPE-DMBA8	0	H	45
WPE-DMBA10	1	HB	45
WPE-DMBA12	1	2B	35
WPE-DMBA14	2	3B	25

Tab.6为DMBA含量对涂膜性能的影响。随着DMBA含量增加，涂膜的附着力增强，最大达到0级；硬度和抗冲击性随含量增加先增加后降低。主要是因为DMBA含量低于8%时，树脂分子地亲水性不足，在高剪切力分散下，树脂体系难以均匀地分布到水性体系中形成均一稳定乳液，紫外光照射下不

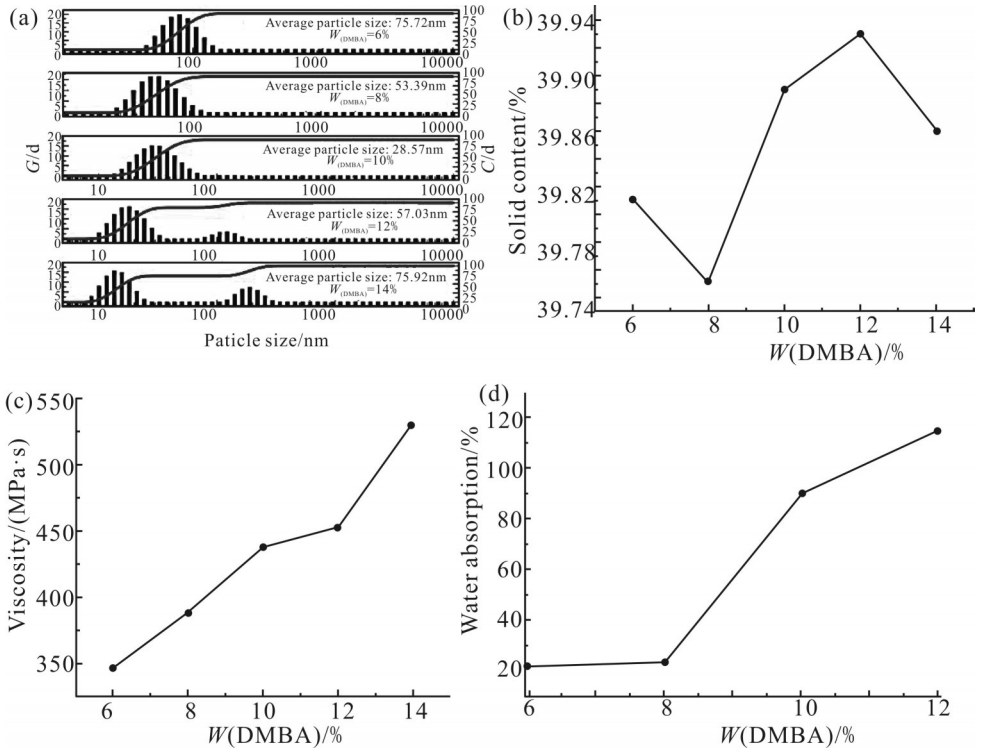


Fig. 8 Effects of DMBA content on WPE emulsion: (a) particle size; (b) solid content; (c) viscosity; (d) water absorption

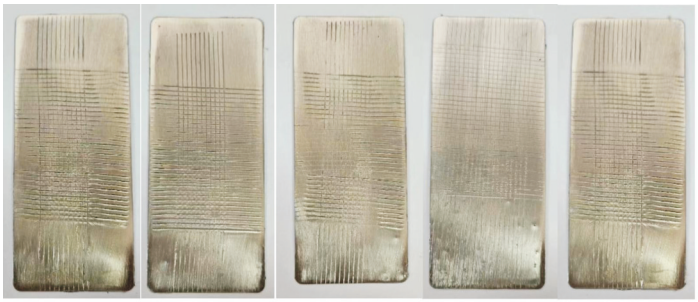


Fig. 9 Adhesion test chart of WPE with different DMBA content

Tab. 7 Effects of EA content on the property and property stability of WPE emulsion

Sample number	*w*(EA)/%	Emulsion appearance	Storage stability	Mechanical stability	Freeze-thaw stability	Dilution stability
WPE-EA2	2	Transparent bluish	5 d	No settling	6 times	No delamination
WPE-EA4	4	Transparent bluish	5 d	No settling	5 times	No delamination
WPE-EA6	6	Transparent bluish	4 d	No settling	5 times	No delamination
WPE-EA8	8	Translucent bluish	3 d	No settling	4 times	No delamination
WPE-EA10	10	Semitransparent	2 d	Settling	3 times	No delamination

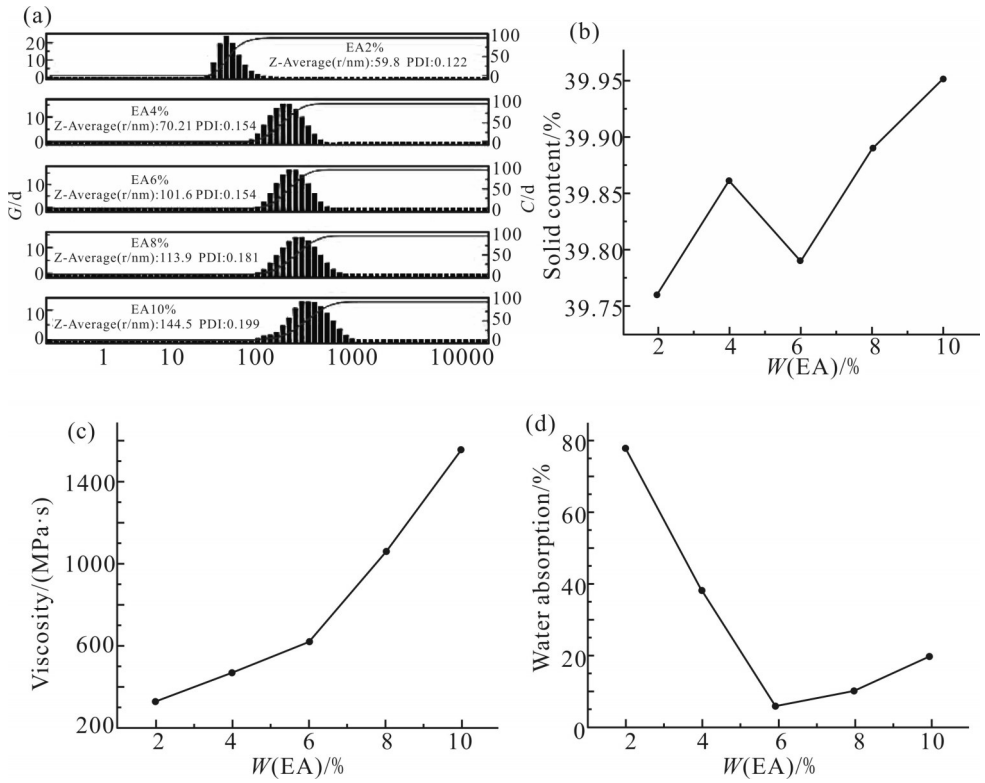


Fig. 10 Effects of EA content on WPE emulsion: (a) particle size; (b) solid content; (c) viscosity; (d)water absorption

能形成结构致密的胶膜，从而具有较低的附着力和硬度，由于胶膜的结构不够紧密，致使胶膜柔韧性不足，抗冲击性差。随着DMBA的增加，乳液分散性增强，表现出胶膜的综合性能增强；但随着DMBA含量的继续增加，分子中大量的—COOH基团提供亲水性，使得体系黏度较大，分子粒径较大，不利于形成交联网状的胶膜，树脂分子难以完全固化，从而表现出涂膜性能的下降。综上所述，当*w*(PETA)为8%时涂膜的综合性能最为优异。

2.5 EA含量对WPE性能的影响

从Tab.7中可以看出，当环氧丙烯酸EA加入含量低于8%时，乳液稳定性较好，随着加入的EA含量增加，乳液的稳定性逐渐下降，当加入量为8%时，离心后出现沉淀。一方面是随着EA的加入，分子链段中硬段含量提高，链段的刚性使得分子的形变变得困难；另一方面是环氧树脂自身的亲水性较差，随着加入量的增加，分子的亲水能力下降，链段不易乳化，使得乳液离心稳定性下降。

Fig.10为EA含量对乳液性能的影响。由Fig.10(a)可知EA加入量在6%以下时，平均粒径较小。当EA含量较低时，分子链段上环氧树脂含量较低，对分子的亲水性影响较小，同时分子主链可以自乳化，从而使得乳液粒径变化不大。当EA含量继续增加时，分子链上的环氧树脂所占比例增大，使得分子难以乳化；同时EA分子中存在大量官能团会发生反应，使得分子链段之间产生交联结构，从而导致链段亲水性能下降，粒径变大。由Fig.10(b)可知，随着EA含量的增加，体系固含量保持在39%左右。由Fig.10(c)可知，随着EA量的增加，体系的黏度呈现递增的情况。由Fig.10(d)可知，随着EA含量的增加，胶膜的吸水率先减少后增大，主要是因为分子中引入了环氧树脂基团，在固化成膜过程中，环氧树脂参与固化，使得形成的网状结构更加致密，从而出现吸水率上升；随着EA含量的增加，体系黏度较大，亲水基团的占比降低，树脂分子在剪切力作用下难以分散形成均一的乳液，乳胶粒粒径较大，不利于树脂分子的成膜，从而表现为胶膜吸水率降低。由上述分析可知EA的最佳加入量为6%。

Tab.8为EA含量对涂膜性能的影响。涂膜呈现附着力逐渐减小，硬度先增大后减小，抗冲击性先增

大后减小的趋势。主要是由于随着体系中EA含量的增加，分子链段上的环氧基团增加，环氧基团中含有刚性的苯环结构，在一定程度上可以增加涂膜的硬度，同时分子上的羟基结构也有利于形成交联网络结构，可以提高胶膜的交联密度，使胶膜具有较好的抗冲击能力；但随着其中环氧基团含量的增加，大量的刚性基团不利于分子链段的卷曲，不利于成膜，在较高EA含量下，乳液粒径较大，固化成膜后胶膜的交联密度不足，难以形成致密的网状结构，从而表现出胶膜的综合性能在EA含量较高时下降。由上述分析可知EA的最佳加入量为6%。

Fig. 8 Effect of EA content on properties of film

Sample number	Adhesion /level	Hardness	Impact resistance /cm
WPE-EA2	0	HB	50
WPE-EA4	0	HB	50
WPE-EA6	0	H	45
WPE-EA8	0	2H	40
WPE-EA10	1	H	30

2.6　光引发剂对WPE固化性能的影响

Fig.12为引发剂含量对胶膜凝胶含量的影响。光引发剂加入量较低时，固化过程中不能很好地引发聚合反应，使得胶膜的不饱和键不能完全反应固化成膜；随着加入量增加，可以最大程度引发自由基反应，使得树脂可以完全固化；加入量继续增加，引发剂加入过多，过量的引发剂残留在体系中，固化过程中，外层的引发剂会吸收光照，使得内部树脂不能很好的被引发固化成膜，导致凝胶含量变小。综合考虑后选取3%的光引发剂为后续实验的引发剂用量。

2.7　水性UV固化导电油墨的性能测试

将导电油墨印刷至基材上分别固化5 s，10 s，15 s，20 s和25 s测定其附着力和硬度。

Tab. 9 Effect of curing time on properties of WPE films

Curing time/s	5	10	15	20	25
Curing time/level		2	0	0	1
Pencil hardness		B	H	H	HB

Tab.9为固化时间对涂膜的影响，固化时间为5 s时，涂层未完全固化，故不做比较。从表中可以看出，随着固化时间的延长，涂层的附着力呈现先增强后减弱的趋势；硬度先增加后减弱。主要是由于在

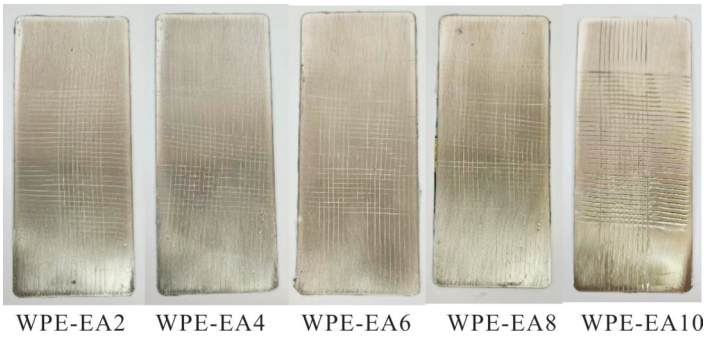


Fig. 11 Adhesion test chart of WPE with different EA content

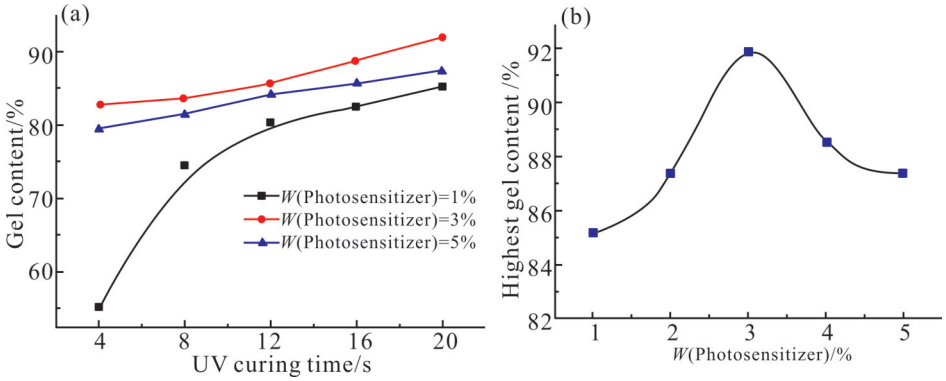


Fig. 12 (a) Influence of photosensitizer content on the gel content of WPE; (b) influence of photosensitizer content on the highest gel content of WPE

刚开始固化时，树脂未完全交联，此时的附着力及硬度都较低；随着固化时间的延长，树脂在引发剂作用下完全成膜，涂层表现出良好的附着力及硬度；当固化时间过长时，UV树脂中的部分结构出现分解，涂膜的良好结构被破坏，此时表现出附着力和硬度的轻微下降。在固化时间为15 s时涂膜表现出优异的物理力学性能，能够满足油墨的使用标准。



Fig. 13 Adhesion test of WPE films at different curing time

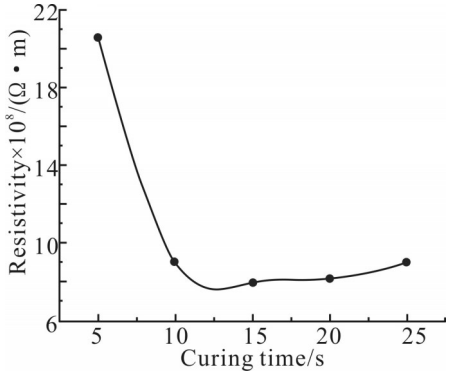


Fig. 14 Resistivity test of WPE films at different curing time

Fig.14为固化时间对导电油墨电阻率的影响。从图中可以看出，随着光固化时间延长，电阻率出现先减小后增大的趋势，固化时间在5~15 s之间，涂层电阻率大幅度降低，说明随着时间的延长，体系中的树脂开始固化形成交联结构，但由于固化时间短，树脂未完全固化；所以随着固化时间延长，电阻率出现明显降低，最低为7.97×10^{-8} Ω·m。当固化时间在15~25 s之间，随着固化时间的延长，UV树脂出现分解，对导电基料的黏结能力减弱，导电基料之间的致密结构被破坏，导电通路被阻塞，使得涂层的电阻率呈现上升趋势。

3 结论

（1）本文利用IPDI，PCL-1000，DMBA及PETA制备了PUA中间体，然后利用EA对树脂进行封端反应，制备出一种水性UV树脂。

（2）当n(NCO)/n(OH)为1.6时，EA加入含量低于8%时，乳液稳定性较好，涂膜具有优异的物理力学性能；当w(PETA)为8.51%时综合性能最佳，最终WPE-PETA5凝胶含量为93.5%，乳液稳定性较好；当光引发剂含量为3%时，光固化速度达到最快，涂膜凝胶含量最高，涂膜具有最佳性能。制备成导电油墨以后在光固化时间为15 s时导电油墨体现出优异的物理性能。

（3）制备出的油墨还可以应用在其他领域，后续可以向石墨烯中引入其他金属离子，制备出具有电磁屏蔽作用的功能性油墨。

参考文献：

[1] Yang W, Wang C. Graphene and the related conductive inks for flexible electronics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 7193.

[2] 王利敏, 宋晓宇, 程森祥, 等. 复合型水性丙烯酸树脂乳液的制备和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 39-47.
Wang L M, Song X Y, Cheng S X, *et al*. Preparation and properties of composite waterborne polyacrylate resin emulsion [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3):39-47.

[3] Danilova S, Graves J E, Cobley A J. Selective electroless metallization of non-conductive substrates enabled by a Fe_3O_4/Ag catalyst and a gradient magnetic field[J]. Materials Letters, 2018, 219: 170-173.

[4] Czachor J D, Pilch P B. Progress in development of UV curable powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 158: 106355.

[5] Noè C, Hakkarainen M, Sangermano M. Cationic UV-curing of epoxidized biobased resins[J]. Polymers, 2020, 13: 89.

[6] Agnol L D, Dias F T G, Ornaghi H L J, *et al*. UV-curable waterborne polyurethane coatings: a state-of-the-art and recent advances review[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 154: 106156.

[7] Hou C M, Yan W M, Liu T. Synthesis of mace silver nanorod with particles and water-alcohol room-temperature-curing UV conductive ink[J]. Materials Today Sustainability, 2024, 25: 100638.

[8] Koutsioukis A, Belessi V, Georgakilas V. Solid phase functionalization of MWNTs: an eco-friendly approach for carbon-based conductive inks[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 5442-5448.

[9] Claypole A, Claypole J, Kilduff L, *et al*. Stretchable carbon and silver inks for wearable applications[J]. Nanomaterials, 2021, 11: 1200.

[10] Zhou Z, Seif A, Pourhashem S, *et al*, Experimental and theoretical studies toward superior anti-corrosive nanocomposite coatings of aminosilane wrapped layer- by- layer graphene oxide@MXene/waterborne epoxy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 51275-51290.

[11] Duan Y, Huo Y, Duan L. Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 535: 225-231.

[12] 申奇, 董阳, 魏桂丽, 等. UV 混杂固化生物基没食子酸环氧丙烯酸树脂制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 166-169.
Shen Q, Dong Y, Wei G L, *et al*. Preparation and properties of UV hybrid curing biobased gallic acid epoxy acrylic resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(5): 166-169.

[13] 卢攀, 安秋凤, 杨博文, 等. POSS 杂化环氧丙烯酸树脂的合成及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(4): 1-7.
Lu P, An Q F, Yang B W, *et al*. Preparation and application of POSS hybrid epoxy acrylic resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(4): 1-7.

[14] Fan X, Xia Y, Wu S, *et al*. Covalently immobilization of modified graphene oxide with waterborne hydroxyl acrylic resin for anticorrosive reinforcement of its coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 163: 106685.

[15] 翟林明, 李晓萱, 孟勋, 等. 封闭聚异氰酸酯对含氟聚丙烯酸酯整理织物性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 36-42.
Zhai L M, Li X X, Meng X, *et al*, Effect of blocked polyisocyanate on waterproof performance of fluorinated polyacrylate emulsion finishing fabric[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 36-42.

[16] Zhang J, Zhang W, Guan Q, *et al*. Preparation and properties of epoxy resin and polyurethane blend resin- based low- infrared-emissivity coatings[J]. Coatings, 2022, 12: 1708.

Preparation of Water-Based UV-Curable Polyurethane Resin and Its Application in Conductive Inks

Liyuan Guo[1], Yang Luo[1], Haihua Wang[1], Peng Li[2], Kang Zhang[1], Huadeng Zhao[1]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 71000, Chian; 2. Changqing Oilfield Shale Oil Development Company, Qingyang 74500, China*)

ABSTRACT: As the carrier of conductive agent in conductive inks, resin plays a key role in the application performance of conductive ink. In order to improve the application performance of conductive inks, acrylic modified epoxy resin prepolymer (EA) was prepared with bisphenol A, epoxy resin E-51 and acrylic acid (AA), firstly. 2,2- Dihydroxymethylbutyric acid (DMBA) and pentaerythritol triacrylate (PETA) were used to prepare semi-capped UV light-curable polyurethane prepolymers (PUAs), and then PUA was endcapped by EA to prepare water- based light- curing resins WPE. The effects of *n*(NCO)/*n*(OH) value, *w*(PETA), DMBA, EA and initiator dosage on the properties of the resin were systematically investigated. The resin was used as binder to prepare water- based conductive ink, the effect of light curing time on the mechanical properties of the ink coating films were studied. The results show that when *n*(NCO)/*n*(OH) is 1.6, the DMBA content is 10%, the EA content is less than 8%, the *w*(PETA) is 8.51%, the photoinitiator content is 3%, the emulsion particle size is 39.91 nm, the final gel content of WPE- PETA is 93.5%, and the emulsion stability is the best, the light- curing speed reaches the fastest, and the prepared conductive ink has the best mechanical and physical properties.

Keywords: UV-curable; water-based epoxy acrylic resin; conductive ink