

环氧丙烯酸酯的合成及性能研究

周涛, 肖凯, 杨佑

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以环氧树脂 E-44 和丙烯酸为原料合成了可紫外光 (UV) 固化的环氧丙烯酸酯, 通过 FT-IR 对其结构进行了表征。研究了光引发剂用量和稀释剂添加量对胶黏剂的固化时间、吸水率、凝胶率、附着力等性能的影响。研究发现, 光引发剂使用质量分数为 5%、稀释剂添加质量分数为 20% 时, 黏合剂的综合性能最好。通过 DSC-TG 分析发现, 自制的胶黏剂固化膜玻璃化温度为 279 °C, 0~600 °C 的热失重为 84.88%。

关键词: 紫外光固化; 胶黏剂; 环氧丙烯酸酯; 稀释剂; 光引发剂

中图分类号: TQ433.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)03-0037-05

Study on Synthesis and Property of UV Epoxy Acrylate

Zhou Tao, Xiao Kai, Yang You

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: UV cured epoxy acrylate is synthesized with epoxy E-44 and acrylic acid, and its structure is characterized with FT-IR. The impacts of photo initiator concentration and diluent volume on curing time, water absorption, gel rate and adhesion of the adhesive are studied. The results show that the adhesive has the best comprehensive performance with 5% mass fraction of photo initiator and 20% of diluent. By DSC-TG analysis, the glass transition temperature of the cured film was 279 °C and thermal weight loss was 84.88% at 0 °C ~ 600 °C.

Keywords: UV curing; adhesive; epoxy acrylate; diluent; photo initiator

0 引言

紫外光 (ultraviolet light, UV) 固化黏合剂, 是利用紫外光引发具化学活性的液态材料快速进行聚合、交联等反应而快速固化成膜的一种黏合剂^[1]。它是一种高效环保的固化胶黏剂, 具有固化速度快、固化温度低、生产效率高、节省能源、适合流水线生产等优点。其已被广泛应用于光学、电子、精密器械等工业生产领域, 尤其适用于塑料元件不宜受热和高速生产的场合^[2]。UV 固化黏合剂一般由预聚物、光引发剂、稀释剂及各种添加剂等组成^[3]。

根据预聚物聚合固化机理的不同, 可以将 UV 固化黏合剂分为自由基型和阳离子型两类^[4]。本文以环氧 E-44 和丙烯酸为原料, N, N-二甲苯胺为催化剂, 安息香醚类为光引发剂, 合成了自由基型的环氧丙烯酸酯, 并对其性能进行了研究。

制备环氧丙烯酸酯的反应机理如下: 环氧基是由 2 个碳原子和 1 个氧原子组成的三元环, 因环上的碳原子和氧原子在同一平面上而使得环氧基具共振性。COC 原子间的夹角大于 OCC 原子间的夹角, 故倾斜性较大, 反应性能相当活泼。氧的电负性比碳大导致其静电极化作用, 使氧原子周围的电子云密

收稿日期: 2011-02-06

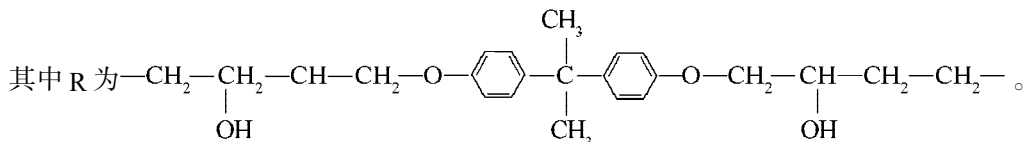
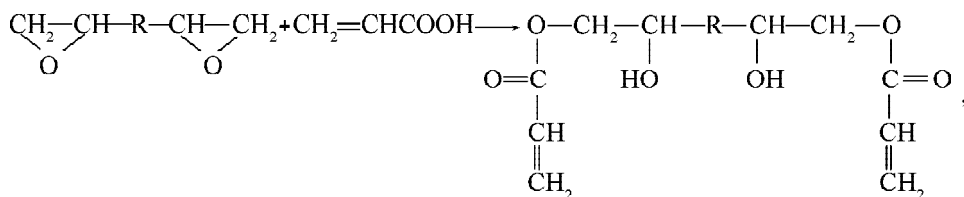
作者简介: 周涛 (1963-), 男, 湖南常德人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事多相流与流态化技术, 有机合成方面的研究, E-mail: zhoutao@mail.csu.edu.cn

度增加。因此,在环氧基上就形成了2个可反应的活泼中心:电子云密度较高的氧原子中心和电子云密度较低的碳原子中心。当亲电试剂靠近时就攻击氧原子,而当亲核试剂靠近时就攻击碳原子,并迅速发生反应,引起C—O键断裂,使环氧基开环^[5]。

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂E-44:工业品,江西省宜春市远大化



向装有温度计、磁力搅拌子、直型冷凝管的三口烧瓶中加入一定量的环氧E-44,油浴加热到80℃时,在适当的搅拌速度下,滴加含有催化剂、阻聚剂和稀释剂的丙烯酸。滴加完毕后,强烈搅拌,并控制反应温度,同时每隔一段时间取样测定其酸值。直到其中和1g试样所需NaOH的mg值小于3时,停止反应,冷却后出料,即得环氧丙烯酸酯预聚物。

1.2.2 配制胶黏剂

首先称取一定质量的环氧丙烯酸酯;然后按配方称取一定质量的稀释剂丙烯酸丁酯,再按配方比例称取一定质量的安息香乙醚和对苯二酚,将其完全溶解于丙烯酸丁酯中。待混合均匀后,将此混合液加入环氧丙烯酸酯中,不断搅拌使其混合均匀。

1.3 性能测试

1.3.1 光固化时间的测定

本实验中以表干时间作为光固化时间,采用接触法,单位为s。测定时,以手指轻触胶膜表面,如感到有些发黏,但无胶黏在手指上,即认为表面已经固化。具体操作方法参照GB 1728—1979(89)漆膜、腻子膜干燥时间测定法。光源采用250W的高压汞灯,灯距为18cm。

1.3.2 凝胶率的测定

称取2g固化膜,以丙酮溶液为萃取剂萃取6h后取出,干燥后称重。凝胶率的计算公式为

工有限公司生产;

丙烯酸、丙酮、对苯二酚:均为分析纯,南方化工试剂公司生产;

N,N-二甲基苄胺、对羟基苯甲醚、安息香乙醚:均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 胶黏剂的制备

1.2.1 合成环氧丙烯酸酯

环氧E-44与丙烯酸的反应式如下:

凝胶质量分数 = $\omega_0/\omega_1 \times 100\%$,

式中: ω_0 为试样固化膜质量,单位为g;

ω_1 为丙酮萃取后的固化膜质量,单位为g。

1.3.3 吸水率的测定

本文采用HG2-1612(85)为测定标准,取3块处理好的干燥底板,在底板上面均匀涂抹一定量的环氧丙烯酸酯,并将其固化。再将处理后的底板完全浸入盛有蒸馏水的玻璃容器中。浸水24h后,将试板取出,迅速用滤纸吸干固化膜表面水分后称重。吸水率计算公式为

$$\text{吸水率} = \frac{G_2 - G_1}{G_1 - G} \times 100\%$$

式中: G 为底板质量,单位为g;

G_1 为浸水前试板的质量,单位为g;

G_2 为浸水后试板的质量,单位为g。

1.3.4 附着力的测定

将适量胶黏剂均匀涂抹在样板上,并将其固化。按照GB/T 9286—1998色漆和清漆漆膜的划格实验测定固化膜的附着力。此标准中,附着力分为6级(0~5级),0级最好,5级最差。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

实验所得环氧树脂反应前后的红外光谱图见图1。

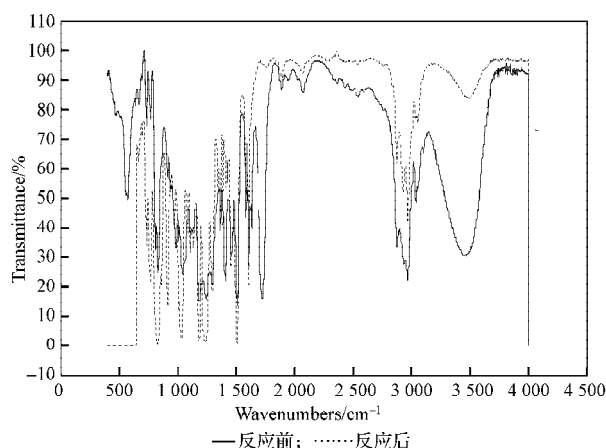


图1 环氧树脂反应前后的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of epoxy resin before and after reaction

从图1中可看出,环氧树脂反应后的红外谱图在 1510 和 831 cm^{-1} 附近的对位取代的苯环吸收峰和 1248 cm^{-1} 附近的脂肪香醚键的吸收峰依然存在,而 3469 cm^{-1} 附近的羟基特征吸收峰明显加强,说明反应过程中引入了羟基; 915 cm^{-1} 处的环氧基特征吸收峰消失,在 1608 , 985 和 1408 cm^{-1} 附近出现了双键特征吸收峰, 1248 cm^{-1} 处出现了不饱和羰基的C—O特征吸收峰,说明发生了酯化反应,环氧树脂基本上转化成环氧丙烯酸酯。

2.2 稀释剂用量对黏合剂性能的影响

2.2.1 对固化时间的影响

稀释剂的添加质量分数对黏合剂光固化时间的影响如图2所示。

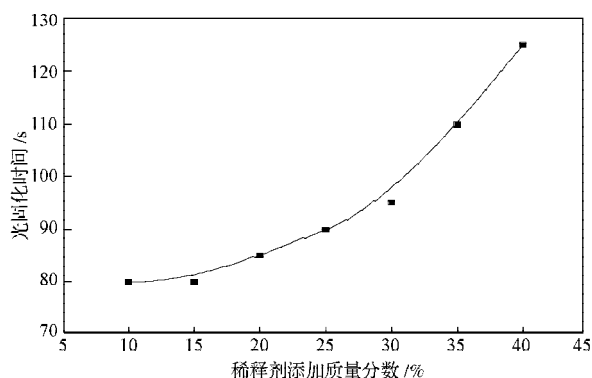


图2 稀释剂添加质量分数对光固化时间的影响

Fig. 2 Impact of diluent volume on UV curing time

从图2可看出,随着活性稀释剂添加质量分数的增大,光固化时间呈增大的趋势。稀释剂添加质量分数为10%和15%时的固化时间几乎一样,这是因为随着稀释剂量的增大,体系中的双键含量也增大,同时降低了体系的黏度,使双键的运动空间增大。但是,稀释剂对环氧丙烯酸酯的浓度起到稀释作用,而且氧气也更容易扩散到预聚物中,从而消耗了更多的自由基,降低了其发生光聚合的机率,使得双键转化为单

键的时间延长,从而增长了黏合剂固化的时间^[6]。当稀释剂添加质量分数较小时,这两种作用几乎相当,因而对光固化时间影响不大。

2.2.2 对附着力的影响

稀释剂添加质量分数对黏合剂附着力的影响如表1所示。

表1 稀释剂添加质量分数对附着力的影响

Table 1 Influence of diluent volume on adhesion

稀释剂质量分数 / %	10	15	20	25	30	35	40
附着力等级	1	0	0	1	2	3	4

从表1可知,当稀释剂添加质量分数小于30%时,环氧树脂的附着力等级都在前3级,能满足一般用途。随着稀释剂添加质量分数的增大,黏合剂的附着力有所提高,但当其达到一定程度后,附着力反而下降。这是因为稀释剂的增加使黏合剂固化的时间增长,使固化时产生的收缩应力有充分的释放时间,有利于提高胶黏剂的附着力。但是当稀释剂太大时,就会造成环氧丙烯酸酯浓度的降低,影响固化膜的性能,其对附着力的影响大于前者,从而整体表现出附着力下降趋势。

2.2.3 对凝胶率和吸水率的影响

稀释剂添加质量分数对黏合剂凝胶率和吸水率的影响如图3和图4所示。

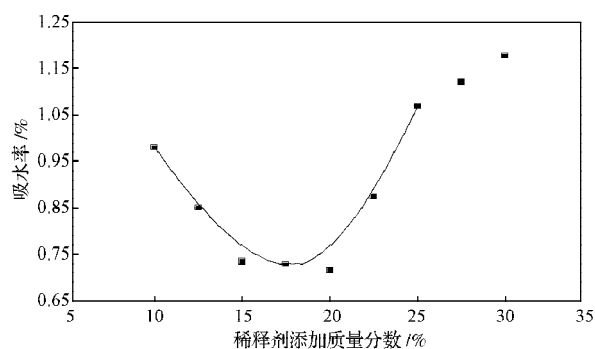


图3 稀释剂添加质量分数对吸水率的影响

Fig. 3 Impact of diluent volume on water absorption

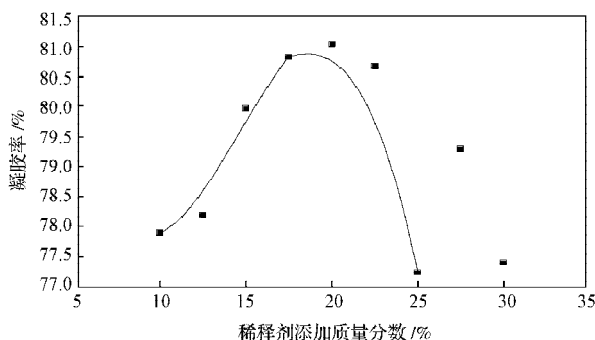


图4 稀释剂添加质量分数对凝胶率的影响

Fig. 4 Impact of diluent volume on gel rate

从图3和图4中可以看出,当稀释剂添加质量分数为15%~20%时,黏合剂的吸水率较低而凝胶率较高,二者对固化程度的表征相符。随着稀释剂添加质量分数的增大,体系中的双键量增加,使得固化膜的吸水率降低,凝胶率升高;但当稀释剂添加质量分数达某一量后,会导致固化膜中的空隙增多,水分子易进入预聚物,使得黏合剂的吸水率增加而凝胶率降低。

2.3 光引发剂对黏合剂性能的影响

2.3.1 对固化时间的影响

光引发剂的添加质量分数对黏合剂固化时间的影响如图5所示。

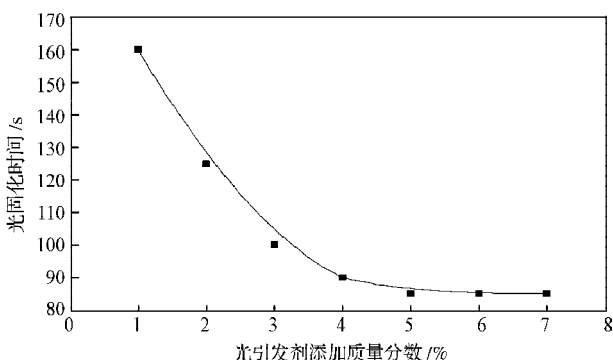


图5 光引发剂添加质量分数对光固化时间的影响

Fig. 5 Impact of photo initiator on UV curing time

从图5可看出,随着光引发剂添加质量分数的增大,活性基的量逐渐增加,活性基团密度增大,固化速率迅速增加。而当光引发剂添加质量分数达5%以上时,体系中活性基团过多,产生了“笼壁效应”,引发速率和引发剂浓度成正比,而聚合速率则正比于引发剂浓度的平方根,在引发剂浓度超过某一值后,聚合速率远远赶不上引发速率,这将造成过多的活性自由基之间相互结合^[7]。而且内过滤效应使胶层光入射面的光引发剂吸收了大部分的紫外光,使底层固化速率降低。

2.3.2 对附着力的影响

光引发剂添加质量分数对附着力的影响如表2所示。

表2 光引发剂用量对附着力的影响

Table 2 Impact of photo initiator on adhesion

稀释剂质量分数 /%	1	2	3	4	5	6	6
附着力等级	1	1	1	0	0	1	1

表2中的数据表明,光引发剂添加质量分数为1%~7%时,黏合剂的附着力都较好;为4%~5%时最佳,为0级。这是因为光引发剂添加质量分数较低时,体系中的活性基团较少,反应活性较低,固化效果不佳。而当光引发剂添加质量分数太高时,固

化速度过快,收缩应力增大,胶体迅速收缩,影响其附着性能。

2.3.3 对凝胶率和吸水率的影响

光引发剂的添加质量分数对胶黏剂的凝胶率和吸水率的影响如图6和图7所示。

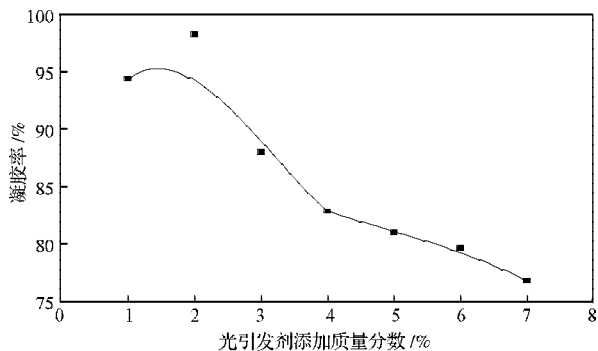


图6 光引发剂添加质量分数对凝胶率的影响

Fig. 6 Impact of photo initiator on gel rate

从图6中可看出,光引发剂添加质量分数为2%时,固化膜凝胶率超过95%;而当光引发剂的添加质量分数为5%时固化膜凝胶率也超过80%。这一现象说明,光引发剂的添加质量分数在5%以内时,胶黏剂的固化程度都比较高。

图7显示出,当光引发剂添加质量分数为2%~7%时,胶黏剂的吸水率都在1%以下。

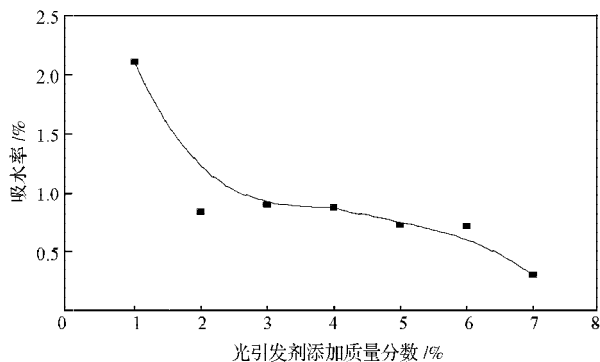


图7 光引发剂添加质量分数对吸水率的影响

Fig. 7 Impact of photo initiator on water absorption

2.4 差热分析

对固化膜进行差示扫描量热法-热重(differential scanning calorimetry-thermogravimetry, DSC-TG)分析,所得结果如图8所示。

从图8可看出,在120℃前,固化膜的质量几乎没有减少,表明此阶段几乎没有主化学键断裂,虽然有微弱的质量损失,但是这很可能是样品中吸附或聚合时带进去的小分子物质所致,固化膜能保持良好的性能。当温度在120~380℃时,固化膜开始失重,主要是由低分子量的聚合物或固化膜受热时

发生端基消除引起的。因为树脂固化物在此温度下不会发生主化学键的断裂。固化体系中添加了稀释剂,在聚合时会留下端基,受热时固化物会因端基消除而失重。当温度达380℃时,固化膜的质量急剧减小,表明此时主化学键已开始大量断裂,固化膜主要发生稠合、碳化、裂解等,直到所有有机物裂解挥发完全。到600℃时,体系的热失重率为84.88%。从吸热曲线还可看出,其玻璃化转变温度为279℃,说明该固化胶黏剂的适应温度比较高。

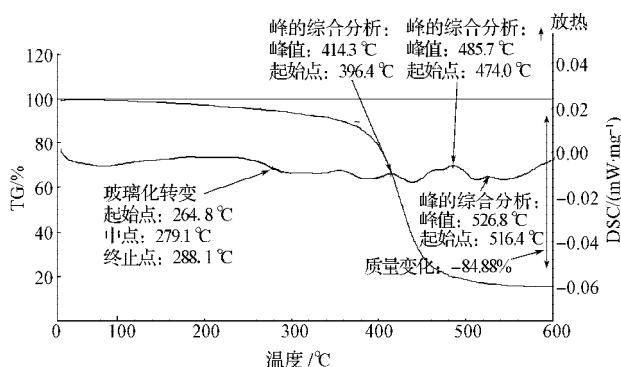


图8 差示扫描量热法图

Fig. 8 Photo-DSC-TG

3 结论

1) 以环氧E-44和丙烯酸可合成环氧丙烯酸酯,通过正交实验结果分析得出:最佳的反应温度为100℃,酸酯比为1.6:1,催化剂的添加质量分数为0.20%。

2) 光引发剂添加质量分数为4%~5%,稀释剂添加质量分数为15%~20%时,胶黏剂的固化时间较短,附着力均为最好的0级,吸水率控制在1%以内,凝胶率大于80%,黏合剂综合性能最佳。

3) 自制的胶黏剂在低温时热失重少,玻璃化转变温度为279℃,能够适应较高的使用温度。

参考文献:

- [1] 王云,张尧. ZUV-X紫外光固化黏合剂的研制[J]. 中国胶黏剂, 2007, 16(11): 22-26.
Wang Yun, Zhang Yao. Preparation of ZUV-X UV-Curing Adhesive[J]. China Adhesives, 2007, 16(11): 22-26.
- [2] 夏兰英,孙芳,黄毓礼,等. 光引发剂对紫外光固化胶黏剂性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2003, 21(3): 184-187.
Xia Lanying, Sun Fang, Huang Yuli, et al. A Study on Photoinitiator Systems in UV Curing Adhesives[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2003, 21(3): 184-187.
- [3] 景惧斌. 紫外光UV固化黏合剂[J]. 中国胶黏剂, 2004, 13(4): 31-36.
Jing Jubin. UV Curable Adhesives[J]. China Adhesives, 2004, 13(4): 31-36.
- [4] 蒋龙平,李润卿,刘翠花. 紫外光固化胶黏剂组成与应用[J]. 中国胶黏剂, 2003, 12(1): 55-58.
Jiang Longping, Li Runqing, Liu Cuihua. Composition and Application of UV-Curable Adhesives[J]. China Adhesives, 2003, 12(1): 55-58.
- [5] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 121-124, 136-137, 156-160.
Li Guilin. Epoxy Resin and Epoxy Coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 121-124, 136-137, 156-160.
- [6] 刘波,单国荣,黄志明,等. 活性稀释剂对聚氨酯丙烯酸酯紫外光固化的影响[J]. 化工生产与技术, 2007, 14(3): 13-17.
Liu Bo, Shan Guorong, Huang Zhiming, et al. Effects of Active Diluents on Solidifying Process of UV-Curing Reaction for Polyurethane Acrylate[J]. Chemical Production and Technology, 2007, 14(3): 13-17.

(责任编辑:廖友媛)