

紫外光-热混杂固化含硅树脂的性能研究

刘红波^{1,2} 林峰^{1,2} 肖望东^{1,2} 张武英¹ 徐玲¹

¹ (深圳职业技术学院化生学院 深圳 518055)

² (深圳市高分子材料改性加工公共技术服务平台 深圳 518055)

摘要 合成了一系列同时具有双键(光固化)和环氧基团(热固化)的有机硅改性丙烯酸环氧单酯,配制了光-热混杂固化体系。测试了有机硅链段长短对改性丙烯酸环氧单酯光-热混杂固化膜的凝胶率、吸水率、力学性能、体积收缩率和热性能的影响,结果表明:在相同稀释剂条件下,与丙烯酸环氧单酯光-热固化膜相比,有机硅改性丙烯酸环氧单酯光-热固化膜的凝胶率为97%左右,与未改性前相似,断裂强度有所下降,但断裂伸长率由4.8%提高到14.1%,体积收缩率由6.19%下降到4.93%,光-热固化膜的热分解温度有所增加。

关键词 紫外光固化,热固化,硅,改性,丙烯酸环氧单酯

中图分类号 TL13

紫外光固化技术具有固化速度快、无溶剂污染、膜层性能优异、适合流水线生产等优点,在涂料、胶黏剂、油墨等领域有广泛的应用前景^[1,2]。目前,紫外光固化涂料在塑料、木材、纸张等基材上已取代部分溶剂型涂料,得到越来越广泛的应用。这些常见的紫外光固化产品以自由基固化为主,其特点是固化速度快,性能易于调节等,但也存在不易表干、聚合体积收缩大、无后固化等问题。为了克服这些缺点,一些将紫外光固化与其他固化方式结合起来的混杂固化体系得到了研究和发展,如光-空气、光-潮气、光-厌氧和光-热等,其中以光-热混杂固化体系固化过程容易控制、膜层性能优异而得到较多的研究^[3-6]。大部份的混杂固化体系以两种以上不同树脂的混合复配为主,而关于一个树脂结构中同时具有两种不同固化基团的研究则很少。

前期研究了丙烯酸环氧单酯光-热固化膜的性能,发现其固化膜比较脆^[7],随后对其侧链进行了聚氨酯丙烯酸酯的增韧改性^[8],在此基础上,本研究在丙烯酸环氧单酯侧链中引入柔性有机硅聚氨酯丙烯酸酯链段,希望获得具有特殊性能的固化膜。

1 实验材料与方法

1.1 原料与试剂

环氧树脂,壳牌 827,进口分装;丙烯酸,分

析纯,天津化学试剂厂;甲苯二异氰酸酯(TDI)、丙烯酸羟乙酯(HEA),分析纯,东方化工厂;改性脂肪族胺(MAA)、二月桂酸二丁基锡(DBT),分析纯,广州化学试剂厂;羟基硅油(羟基含量9.5%、8%、6%,简称S-9.5、S-8、S-6),工业级,东莞市竹茂有机硅有限公司;羟基硅油(羟基含量4%、2.5%、1.5%,简称S-4、S-2.5、S-1.5),工业级,山东大易化工有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),工业级,天津市天骄涂料化工有限公司;光引发剂2-羟基-2-甲基-苯基丙酮(D-1173),工业纯,长沙新宇化工实业有限公司。

1.2 有机硅改性丙烯酸环氧单酯(OMEMA)的合成

按照参考文献^[7]合成丙烯酸环氧单酯;有机硅改性丙烯酸环氧单酯的合成参照参考文献^[8,9],具体过程如下:往三口烧瓶中加入1.0 mol的TDI,搅拌,水浴升温至60℃;另取含1.0 mol羟基的羟基硅油(S-9.5)与0.6 g DBT混溶,滴加入TDI中,然后升温至70℃继续反应3 h;再滴加含有0.6 g对羟基苯甲醚的0.5 mol HEA,滴加后继续反应2 h;然后加入0.5 mol的丙烯酸环氧单酯,继续反应,通过二正丁胺滴定法和红外光谱检测不出反应体系中含有NCO基团时,反应结束。所得的有机硅改性丙烯酸环氧单酯结构如图1所示。

基金项目:深圳市科技计划项目(CXZZ20120617142637531)和广东高校轻工化工清洁生产工程技术研究中心开放课题资助
第一作者:刘红波,男,1976年4月出生,2004年于中国科学院化学所获理学博士学位,高分子化学与物理专业,2007年于清华大学材料系博士后出站,教授,从事光固化树脂合成与性能研究, E-mail: lhb206@163.com

通讯作者:林峰,博士,教授

收稿日期:初稿 2012-11-28, 修回 2013-01-10

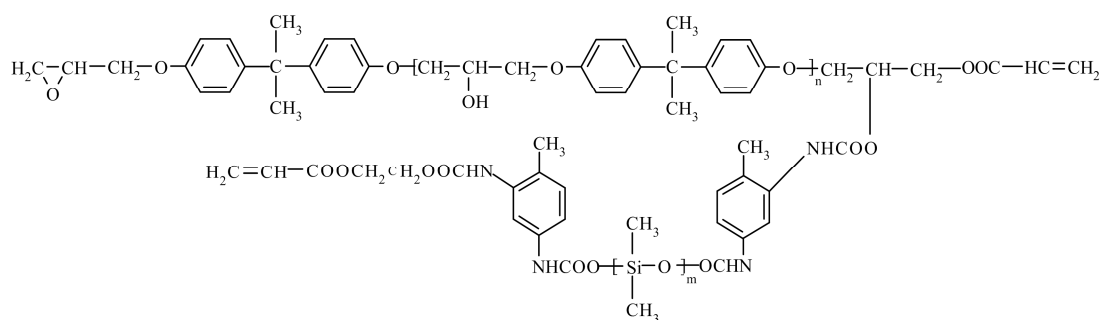


图1 有机硅改性丙烯酸环氧单酯分子结构

Fig.1 The molecular structure of organosilicon-modified epoxy monoacrylates

其他有机硅改性丙烯酸环氧单酯（对应羟基硅油羟基含量 8%、6%、4%、2.5%和 1.5%）的合成按类似方法进行。

1.3 固化膜的制备

将有机硅改性丙烯酸环氧单酯（OMEMA）、稀释剂、光引发剂和胺类热固化剂按一定比例混合，涂布在四周有边框的载玻片上，先用紫外光固化机（高压紫外汞灯 2 kW，波长 365 nm）光固化 5 s，再在 120℃热固化 1 h，室温放置 1 d 后测试。

1.4 表征方法

1.4.1 凝胶率和吸水率的测定 取一定量的固化膜，通过索式抽提器用丙酮抽提 6 h，然后 70℃干燥称重，所得的质量除以原始质量即得固化膜的凝胶率。一定量的固化膜浸入蒸馏水 24 h，擦去表面的水称重，增加的质量除以原始质量得固化膜的吸水率。

1.4.2 力学性能测试 试样固化成 80 mm × 10 mm × 0.45 mm 的长条，在 BDO-FB005TN 型（德国）万能电子试验机上测定杨氏模量、断裂伸长率和断裂强度，测试方法参照 GB/T16421-1996 和

GB/T1040.1-2006，拉伸速率 20 mm/min。

1.4.3 固化体积收缩率的测定 用比重瓶法测定液体混合物的相对密度（ ρ_l ）和固化膜相对密度（ ρ_s ），然后按如下公式计算固化体积收缩率：

$$\eta_v = \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_s} \times 100\%$$

1.4.4 固化膜热性能测试 称取(8±2) mg 的固化膜样品，用 TGA Q50 型（美国）测试仪在氮气氛的条件下测定固化膜的热性能，温度范围 20℃—600℃，升温速率 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 固化过程的交联聚合程度

实验中研究的光-热混杂固化配方如表 1 所示，各配方采用了相同种类和含量的稀释剂、光引发剂、热固化剂，目的是为了考察丙烯酸环氧单酯侧链接枝的有机硅链段的长短对固化膜性能的影响，同时以未改性的丙烯酸环氧单酯（EMA）光-热混杂固化体系作对比试验。

表1 紫外光-热固化系统的组成
Table 1 The composition of UV-heat curable systems

(%)

样品 Samples	树脂 Resin	稀释剂 Diluents	热固化剂 Curing agent
1	EMA	HEA	D-1173
2	S-9.5 OMEMA	GMA	MAA
3	S-8 OMEMA	HDDA	
4	S-6 OMEMA	TMPTA-	
5	S-4 OMEMA		
6	S-2.5 OMEMA		
7	S-1.5 OMEMA		

各配方在光-热作用下的交联聚合程度可以通过固化膜的凝胶率和吸水率来表征，测试结果如表 2 所示。混杂固化体系在光照下引发双键的自由基聚合，在热的作用下引发环氧的开环聚合，在光-热作用下，各配方的凝胶率可以达到 97.0%左右，实现较充分的交联固化，与未改性的 EMA 体系相比，用有机硅改性后所得到的树脂混杂固化也很充分，有机硅的改性未对光-热混杂固化产生不利影响。这是由于在丙烯酸环氧单酯侧链接枝有机硅聚

氨酯链段所得到的树脂是多官能团的，一个树脂分子结构中有两个双键和一个环氧基团，在光-热固化过程中，只要有一个官能团参与交联聚合，其分子即能固定在网络结构中而不被抽提出来。固化膜凝胶率高，说明固化过程形成的三维网络结构也越致密，水分子也难渗透入固化膜的网络结构中，所以，各配方的光-热混杂固化膜吸水率均较低，在 0.80%左右。

表 2 紫外光-热固化膜的凝胶率和吸水率
Table 2 Gel content and water absorption of UV-heat cured films

样品 Sample	1	2	3	4	5	6	7
凝胶率 / % Gel content	97.2	97.2	97.1	96.9	97.3	97.2	97.0
吸水率 / % Water absorption	0.76	0.79	0.81	0.83	0.75	0.76	0.77

2.2 固化膜的力学性能

丙烯酸环氧单酯的分子中主要含双酚 A 结构单元，以其为树脂的光-热混杂固化膜脆性大，丙烯酸环氧单酯的侧链接枝柔性的有机硅聚氨酯链段，能在一定程度上降低固化膜的脆性。各配方光-热混杂固化膜力学性能测试结果见表 3。配方 1 以未改性的丙烯酸环氧单酯为树脂配制的混杂固化体系，

其固化膜断裂强度为 41.6 MPa，断裂伸长率是 4.8%，固化膜比较脆，从配方 2 到配方 7，其改性树脂中有机硅的链段逐渐增长，固化膜的断裂强度逐渐减小，而断裂伸长率则逐渐增加，配方 7 固化膜的断裂伸长率是 14.1%，是配方 1 固化膜的断裂伸长率的 3 倍左右，说明固化膜的韧性得到了较大提高。

表 3 紫外光-热固化膜的机械性能
Table 3 Mechanical properties of UV-heat cured films

样品 Sample	1	2	3	4	5	6	7
杨氏模量 Young's modulus / MPa	993.7	936.9	925.6	892.3	875.1	837.5	805.2
断裂强度 Breaking strength / MPa	41.6	37.1	36.3	34.6	31.7	27.4	25.5
断裂伸长率 Relative elongation / %	4.8	5.9	6.5	6.9	8.2	10.3	14.1

2.3 固化膜的体积收缩率

单一自由基紫外光固化体系固化过程体积收缩率大，导致固化膜附着力较差，光-热混杂固化体系的优势在于能降低固化过程的体积收缩率。这是由于光-热混杂固化体系含有一部分环氧基团，体系中双键的密度要比单一自由基紫外光固化体系双键密度小，而环氧基团在固化时为开环聚合，它的固化体积收缩率要比双键的固化体积收缩率小很多。一

般情况下，单一自由基紫外光固化体系固化过程体积收缩率都在 9.0%以上。本试验各配方固化膜体积收缩率测试结果见表 4，未改性的 EMA 光-热固化体系固化体积是 6.19%，随着其侧链接枝的有机硅链段的变长，对应的固化膜体积收缩率也逐渐降低，配方 7 中树脂接枝的有机硅链段最长，其固化体积收缩率也最小，只有 4.93%。与单一自由基紫外光固化体系相比，其固化体积收缩率下降明显。

表 4 紫外光-热固化膜的体积收缩率
Table 4 The volume shrinkage of UV-heat cured films

样品 Sample	ρ_l	P_s	$\eta_v / \%$
1	1.1198	1.1937	6.19
2	1.1278	1.1995	5.98
3	1.1367	1.2083	5.92
4	1.1350	1.2035	5.69
5	1.1391	1.2057	5.52
6	1.1524	1.2169	5.30
7	1.1896	1.2513	4.93

2.4 固化膜的热性能

各配方的光-热固化膜的热性能测试显示其具有良好的热稳定性,所有光-热固化膜的分解温度都超过了 240℃。其中配方 1 和配方 6 的 TGA 测试曲线如图 2 所示,以 EMA 配制的光-热固化体系固化膜分解温度为 245.3℃,在其侧链接枝有机硅链段后的光-热固化膜分解温度有所增加,如配方 6 光-热固化膜的分解温度为 263.7℃,并且配方 6 固化膜分解后的残留物也较配方 1 的多。这也许是由于接枝的有机硅链段中 Si-O (键能 452.0 kJ/mol) 较 C-H (键能 414.2 kJ/mol)、C-C (键能 347.3 kJ/mol) 和 C-O (键能 357.7 kJ/mol) 键更稳定,故树脂用有机硅改性后,其固化膜的热稳定性有所提高。

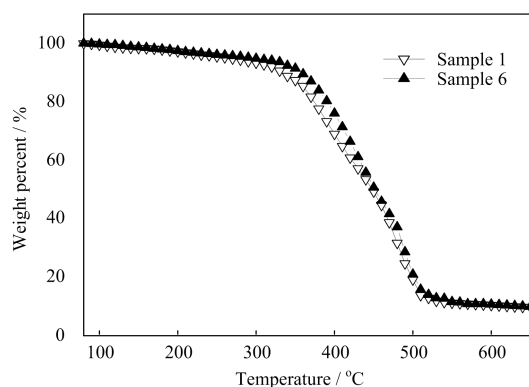


图 2 配方 1 和配方 6 的紫外光-热固化膜的 TGA 测试
Fig.2 TGA of UV-heat cured films of sample 1 and sample 6

3 结论

合成了一系列有机硅改性的丙烯酸环氧单酯,树脂中同时含有丙烯酸酯双键和环氧基团,以此配制了一系列光-热混杂固化体系。与未改性的丙烯酸环氧单酯光-热固化体系相比,侧链接枝的有机硅链段对固化凝胶率和吸水率基本无影响,随着有机硅

链段的生长,固化膜断裂强度有所下降,柔韧性得到了较大提高,固化过程的体积收缩率有下降,热稳定性有提高。该树脂在一些要求有较高附着力和较好抗污能力的涂料中有一定的应用前景。

参考文献

- 1 Ramsey S W. GRAS bio-based materials for UV-cured coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, **28**(7): 44-49
- 2 Andrew A S. Ultraviolet (UV) cured coatings [J]. Metal Finishing, 2010, **108**(11):196-204
- 3 Sangermano M, Cerrone M, Colucci G, *et al.* Preparation and characterization of hybrid thiol-ene/ epoxy UV-thermal dual-cured systems [J]. Polym Int, 2010, **59**(4): 1046- 1051
- 4 Park Y J, Lim D H, Kim H J, *et al.* UV- and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers [J]. Int J Adhes Adhes, 2009, **29**(7): 710-717
- 5 Simic S, Dunjic B, Tasic S, *et al.* Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing [J]. Prog Organ Coat, 2008, **63**(1): 43-48
- 6 Yuan H, Lu X, Zeng Z. Allyl ether-modified unsaturated polyesters for UV/air dual-curable coatings.I: Synthesis and characterization of the oligomers and their cured films [J]. J Appl Polym Sci, 2005, **92**(5): 2765-2770
- 7 刘红波, 陈鸣才, 何涛, 等. 丙烯酸环氧单酯的合成及其光-热固化性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, **21**(2): 121-123
- 8 刘红波, 张武英, 林峰, 等. 聚氨酯改性丙烯酸环氧单

酯的光-热固化性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2011, **29**(5): 275-279
LIU Hongbo, ZHANG Wuying, LIN Feng, *et al.* Properties of UV-heat cured films of polyurethane- modified epoxy monoacrylates[J]. J Radiat Res Radiat Process,

2011, **29**(5): 275-279

9 LIU Hongbo, LIN Feng, ZHANG Wuying. Synthesis and characterization of UV-thermal dual hybrid curable organosilicon modified epoxy monoacrylates[J]. Appl Mechan Mater, 2012, **152**: 657-660

Study on the properties of UV-heat curable resin containing organosilicon

LIU Hongbo^{1,2} LIN Feng^{1,2} XIAO Wangdong^{1,2} ZHANG Wuying¹ XU Ling¹

¹(School of Applied Chemistry and Biological Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

²(Shenzhen Public Service Technology Platform for Polymer Materials Modification & Processing, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT A series of organosilicon modified epoxy monoacrylates (OMEMA) containing both C=C (UV-curable groups) and epoxy (heat-curable groups) were synthesized, and a number of UV-heat curable systems were prepared. The influence of the length of the organosilicon segment on the gel content, water absorption, mechanical, volume shrinkage and thermal characterizations of UV-heat cured films using modified epoxy monoacrylates as resins were measured. Compared to the epoxy monoacrylates (EMA), UV-heat curable systems with the same active diluents, the gel contents of UV-heat cured films of OMEMA systems were about 97% and was similar to the EMA systems. Its breaking strength decreased. However, the relative elongation UV-heat cured films of OMEMA systems increased from 4.8% to 14.1%, and volume shrinkage was decreased from 6.19% to 4.93%. The decomposition temperature of UV-heat cured films was increased.

KEYWORDS UV-curable, Heat-curable, Silicon, Modified, Epoxy monoacrylates

CLC TL13