

双酚 A 型环氧树脂阳离子紫外光固化动力学的研究

何勇^{1,2,3} 孙梦洲² 欧霄巍² 吴飞鹏¹ 聂俊²

¹ (中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

² (北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

³ (中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 以双酚 A 型环氧树脂为主体成分构成紫外阳离子光固化体系,用常规的最低光固化速度测试方法和实时傅立叶变换红外光谱法研究了各种条件对体系光固化速度的影响。结果表明,光引发剂的种类和浓度可以有效地改变光固化速度,环氧稀释剂会大幅度降低光固化速度,而羟基化合物的加入只是轻微降低光固化速度。在三元体系中,其光固化速度并不是几种作用的简单叠加,而是更加类似于羟基化合物的性质。使得通过调节合适的组分构成和配合,能够获得具有合适光固化速度的紫外阳离子光固化配方,从而会大大扩展其应用的技术领域。

关键词 紫外光固化,阳离子,双酚 A 环氧树脂,动力学

中图分类号 O434.2, Q323.5, Q638

紫外光固化是一种正在迅速发展的绿色环保型技术^[1-5],在三维精密成型加工、激光记录材料、电子材料、涂料、油墨和粘合剂等方面已有大量研究和应用^[6-10]。基于引发活性物种不同,紫外光固化技术可分为自由基光固化和阳离子光固化。前者的应用最为广泛,但其基材附着力较差、氧阻聚效应较强,加上具有粘膜刺激性等因素,其应用受到一定限制^[11]。而阳离子光固化技术则可以弥补这些缺陷,其研究正受到重视^[12,13]。但是此体系的研究多以昂贵的脂肪族环氧化合物为对象,应用范围大受限制。本文以最普通的双酚 A 环氧树脂为主体成分,系统研究了光引发剂、环氧稀释剂和多元羟基化合物的结构、浓度及复合等因素对体系固化速度的影响,并应用实时红外技术(RT-FTIR)对体系光固化动力学进行了初步研究,为此体系的进一步深入研究奠定了基础。

1 材料和方法

1.1 实验仪器

实时傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700),履带式紫外光固化机(保定市特种光源电器厂, GYUV2K12),紫外点光源(EFOS Lite, 50W 汞灯, 配备 5mm 石英光纤, 300—500nm 滤光片),光强计(Honle UV Technology),线棒涂布器(上海现

代环境工程有限公司)。

1.2 材料

环氧树脂 DYD128 为双酚 A 环氧树脂(大连齐化化学有限公司),阳离子光引发剂 6976、6992 为三芳基硫鎓盐(华钛化学有限公司),0200、0301 是二官能和三官能聚己内酯类多羟基化合物(Down chemical co.)环氧稀释剂 669、114 为缩水甘油醚类环氧稀释剂(广州宏昌电子材料工业有限公司),所有试剂均未进行进一步纯化。图 1 为上述试剂的化合物结构。

1.3 涂层制备和性能测试

将预聚物溶液用指定规格的线棒涂布器快速均匀地涂布在铝板上,使其成均匀、具有固定膜厚的液膜,不允许有空白或溢流现象,湿膜厚度为 60 μm 。

将制好的涂层置于履带式紫外光固化机中,选择合适的传送带速度,使液膜能刚好固化。此速度即最低光固化速度,判断标准为指干法和棉球法。测定最低固化速度对应的光照能量,得最小光固化能量(Q),Q 越大,光固化速度越低。

将样品涂于溴化钾盐片上,用 300—500nm 紫外光点光源定向定距照射样品,光强为 100mW/cm²。由配备有 KBr 分束器和 MTC/A 检测

第一作者:何勇:男,1972 年 11 月出生,2002 年于中国科学院理化技术研究所获理学硕士学位,目前为中国科学院理化技术研究所博士研究生,有机化学专业

收稿日期:初稿 2005-12-21,修回 2006-02-27

图 5 还表明, 加入 0301 光固化速度高于加入 0200。0301 (三官能团羟基化合物) 的羟基含量大于 0200 (双官能团羟基化合物), 其链转移能力强, 固化速率也快。

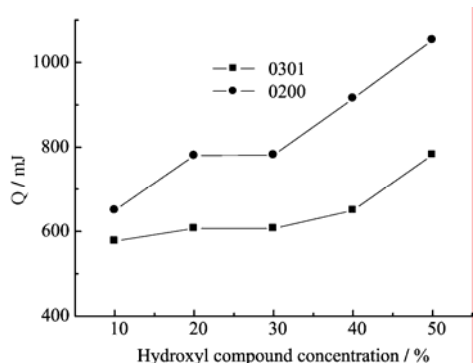


Fig.5 Effect of hydroxyl compound concentration on photocuring rate. [6976]=4%

比较加入环氧稀释剂和羟基化合物的三元体系的光固化性质与二元体系的光固化性质 (见图 6)。表明在相同单体比例下, 加入环氧稀释剂体系的光固化速度较慢, 而加入羟基化合物的体系速度较快, 但等比例加入这两种化合物的体系的光固化速度并非两者的简单叠加, 而更接近于羟基化合物的性质。这表明羟基化合物对环氧树脂阳离子光固化体系的反应速度起决定性作用, 加入少量羟基化合物, 体系的固化速度即达较好水平。

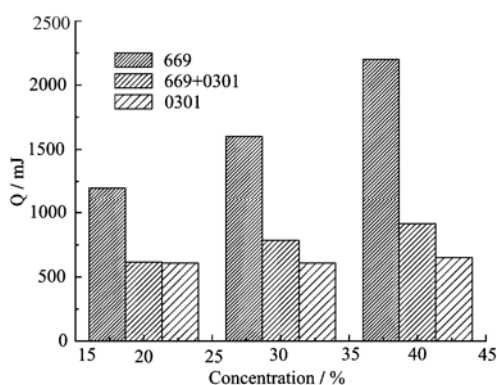


Fig.6 Effect of glycidyl diluting agents and hydroxyl compounds on photocuring rate
[6976]=3%, [669]:[0301]=1:1

利用实时红外技术可进一步研究上述体系的光固化动力学性质。RT-FTIR 可测量体系中活性官能团消耗的实际速度, 而常规方法测定的是涂层从液态转化为固态的速度。图 7 的 RT-FTIR 测定结果, 对于纯环氧树脂体系, 6976 的引发活性略高于 6992, 其最终转化率也稍高, 这与常规方法所得结果一致。加入活性稀释剂 114 后, 在固化反应初期, 体系的光固化速度与纯环氧树脂体系区别不大, 反

应后期则稍快, 最终转化率也略高 (见图 8), 与前文的结果不同。这是因为, 环氧稀释剂的粘度很小、玻璃化转变温度较低, 其光固化反应过程中, 因粘度急剧增大而遏制活性高分子链有效转移阶段出现较晚, 而达到常温时呈现固态阶段的速度也相应较慢, 因此用指干法和棉球法判断固化完成的时间相对较慢。但是, 活性基团的真实转化速度其实较快, 有利于实现较高的单体转化率。

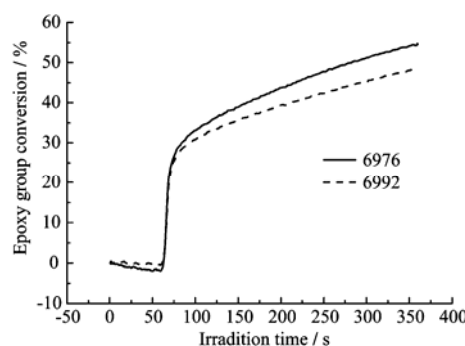


Fig.7 Effect of photoinitiator on the epoxy group conversion.
[PI]=3%

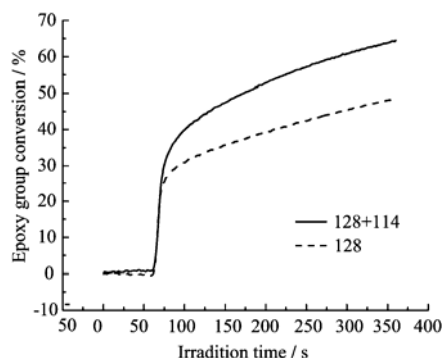


Fig.8 Effect of epoxide dilute on the epoxy group conversion.
[114]=30%, [6976]=3%

综上所述, 本文研究了光引发剂、活性单体、羟基化合物的种类、浓度及配比对环氧树脂体系阳离子光固化动力学性质的影响。引发剂 6976 的引发效率高于 6992; 环氧稀释剂可较大地降低体系的光固化速度; 而羟基化合物只是轻微降低体系光固化速度; 三元体系的光固化速度并非所有组分的简单加合, 而是更接近于羟基化合物的特性, 具有令人满意的光固化速度, 这主要是由于羟基化合物特殊的促进固化性质引起的。

参考文献

- 1 Fouassier J P. Photoinitiation photopolymerization and photocuring: fundamentals and applications, Munich Vienna New York, Hanser Publishers, 1995. 102-144
- 2 Decker C. Prog Polym Sci, 1996, 21(4): 593-650

- 3 Decker C. Macromol Rapid Commun, 2002, **23**(18): 1067-1093
- 4 Andrzejewska Ewa. Prog Polym Sci, 2001, **26**(4): 605-665
- 5 Decker C. Polymer International, 1998, **45**(2): 133-141
- 6 Decker C, Zahouily K, J Polym Sci, Part A: Polymer Chemistry, 1998, **36**(14): 2571-2580
- 7 Zbigniew C. European Polymer Journal, 2004, **40**(9): 2221-2227
- 8 Benson, Roberto S. Nucl Instr Meth Phys Res B, 2002, **191**(1-4): 752-757
- 9 Norbert M, Ulrich S. Prog Polym Sci, 2001, **26**(4): 535-576
- 10 Papilloud S, Baudraz D. Progress in Organic Coatings, 2002, **45** (2-3): 231-237
- 11 Anchang Liu, Jianhua Mo, Shuhuai Huang. J Photogr Sci Photochem, 2004, **22**(3): 234-237
- 12 Canan Dursun, Mustafa Degirmenci, Yusuf Yagci, *et al.* Polymer, 2003, **44**(24): 7389-7396
- 13 Atmaca L, Kayihan I, Yagci Y. Polymer, 2000, **41** (16): 6035-6041
- 14 Crivello J V, LIU Shoushi. J Polym Sci Part A: Poly Chem, 2000, **38**(3): 389-401

Kinetic study of UV cationic photocuring of bis-phenol A epoxy resin

HE Yong^{1,2,3} SUN Mengzhou² OU Xiaowei² WU Feipeng¹ NIE Jun²

¹(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

²(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

³(Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

ABSTRACT Cationic UV curing of bis-phenol A epoxy resin was studied. Effects of the component combinations on photocuring kinetics were investigated with the lowest photocuring rate method and Real-Time FTIR. The results demonstrated that epoxide dilute decreased the photocuring rate obviously and hydroxyl compound (HC) showed slight influence. But in a combination system, the HC exhibited unique dominative function on photocuring rate.

KEYWORDS UV photocuring, Cationic, Bis-phenol A epoxy resin, Kinetic

CLC O434.2, Q323.5, Q638