

光引发剂对紫外光固化胶粘剂性能的影响

夏兰英¹ 孙芳² 黄毓礼¹ 吕芸¹

¹ (北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

² (北京化工大学理学院 北京 100029)

摘要 制备了以 IR651 和 IR1700 为引发剂的紫外光 (UV) 固化胶粘剂, 研究其感光性能和粘接性能。在曝光 30s 后, 以 IR1700 为引发体系的 UV 固化胶粘剂的剪切强度可达 8.3 MPa, 而引发体系为 IR651 的剪切强度仅为 0.6 MPa。比较了两种光引发剂时的感光性能, IR1700 体系的感度值为 2.85 mJ/cm², 而 IR651 的为 4.03 mJ/cm²。经深度固化研究表明, IR1700 具有深度光固化的优异性能。

关键词 紫外光固化胶粘剂, 光引发剂, 自由基光聚合, 感度值

中图分类号 TQ57

与其它胶粘剂法相比, 紫外光固化胶粘剂法不但具有储存期长、不含溶剂, 以及固化时和固化后气味低等长处, 更突出的优点还在于该法具有固化速度快、粘接强度高、生产能耗低等。因此, 紫外光固化胶粘剂法在光学、电子、精密器械等工业上有着广泛的应用, 尤其适用于一些塑料元器件不易受热和高速生产等场合^[1, 2]。聚氨酯丙烯酸酯因为兼有聚氨酯的柔韧性、耐磨性、抗老化性、高撕裂强度和丙烯酸酯良好的耐候性、优异的光学性能等多方面综合优点, 所以, 在紫外光固化胶粘剂体系中备受关注^[3]。美国、德国和日本等发达国家对此研究进行得相当迅速, 尤其在应用上已开发出多种系列产品, 而我国则尚处于起步阶段^[4]。

本文制备高感光度、高粘接强度、用于塑料粘接的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂, 研究了光引发剂对其感光性能和粘接性能的影响, 供配方设计和生产过程控制参考。

1 材料和方法

1.1 试剂

IR651 (北京化工大学), 化学纯; IR1700 (瑞士 Ciba 公司), 化学纯; 丙烯酸酯单体(北京东方化工厂), 化学纯; 聚氨酯丙烯酸酯 (美国 Saromer 公司), 化学纯。

1.2 紫外光固化胶粘剂的配制

将 50%的聚氨酯丙烯酸酯预聚体, 50%的丙烯酸酯活性稀释单体和 4% (总重) 的光引发剂混合均匀, 避光保存, 备用。

1.3 固化

将胶粘剂均匀涂布于两片聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 聚酯片间, 在 750W 高压汞灯 (照度为 3.10mW/cm²) 下曝光, 固化。

1.4 光固化性能测试

用凝胶率法测定交联固化产物含量方法^[5], 即测定固化产物与固化前的光敏体系的重量比。凝胶率与曝光时间的关系曲线为感光特性曲线, 50%凝胶率对应的曝光时间即为光敏体系的感度。

$$S=I \times t$$

S : 感度 (mJ/cm²), I : 照度(mW/cm²), t : 曝光时间 (s)

1.5 粘接性能测试

将配制好的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂均匀涂布于标准塑料件间, 在不同的曝光时间内固化, 用 ZLL-30 型拉伸实验机 (中国宜宾) 测定其剪切强度。

国家自然科学基金 (29776002) 和校青年教师科研基金资助

第一作者: 夏兰英, 女, 1978 年 11 月出生, 2000 年毕业于北京化工大学高分子化工专业, 现为北京化工大学 2000 级研究生, 从事感光高分子材料的研究

通讯联系人: 黄毓礼

收稿日期: 初稿 2003-01-13, 修回 2003-03-12

1.6 光谱分析

曝光前后的结构变化用美国 Nicolet60-SXB 红外光谱仪测定；曝光前后的紫外吸收光谱用日本岛津 UV-260 紫外-可见吸收光谱仪测定。

2 结果与讨论

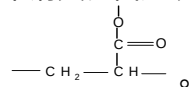
2.1 分裂型自由基光引发剂的光引发速度

紫外光固化胶粘剂体系包括 3 大主要部分：光引发剂、活性稀释单体和预聚物。通过紫外光辐射，光引发剂产生活性基团，引发聚合反应。胶粘剂由液态转变为固态，具有一定的物理机械性能。因此，光引发剂的作用是可以极大地提高紫外光固化胶粘剂的感光速度。实验中，我们通过红外光谱技术，

定性地测出紫外光固化胶粘剂固化前后分子结构的变化。图 1 和图 2 分别为未加光引发剂和加入 4% 光引发剂的紫外光固化胶粘剂在曝光 10s 前后的红外谱图变化。

可以看出，未加光引发剂的紫外光固化胶粘剂曝光 10s 前后，谱图没有变化。而加入 4% 光引发剂的紫外光固化胶粘剂在曝光 10s 后， 1630cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰和 810cm^{-1} 处的 $=\text{C}-\text{H}$ 键^[6] 基

本消失。由此说明体系中 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 转变成基团



所以说，光引发剂在 UV 光照下引发了反应，体系发生交联，从而达到了固化的目的。

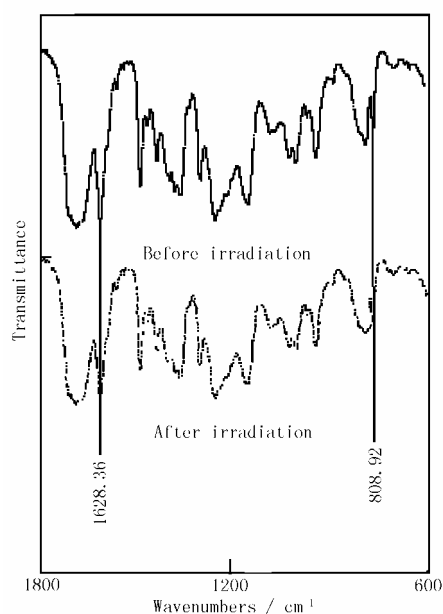


Fig.1 IR spectrum of UV-curing adhesive without photoinitiator.

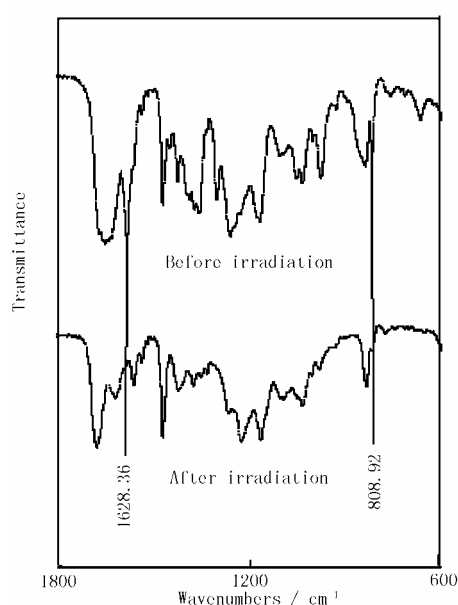


Fig.2 IR spectrum of UV-curing adhesive with 4wt% of IR 651.

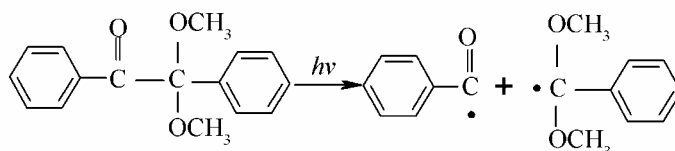
2.2 光引发剂体系对感光性能的影响

对光引发体系的性能要求主要包括：(1) 在紫外光源的光谱范围内，具有较高的吸光效率；(2) 具有较高的活性体（自由基或阳离子）量子效率；(3) 各组分相容性好；(4) 具有长时间的储存性能；

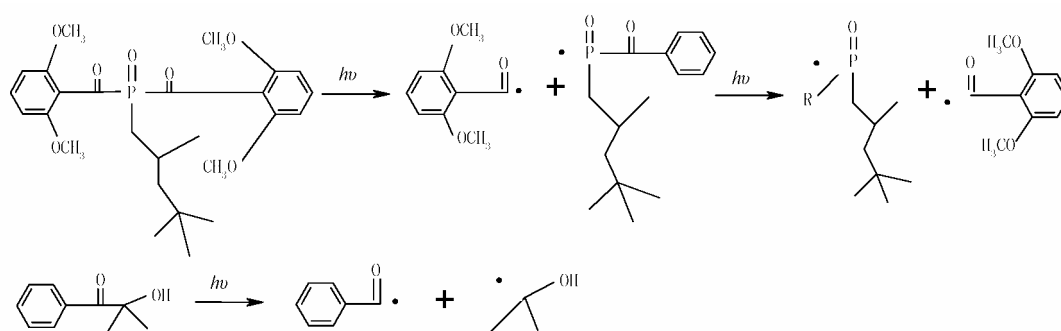
(5) 光固化以后不能由于引发剂的原因而产生颜色（主要是变黄）；(6) 无气味、毒性低；(7) 价廉易得、成本低等。

实验中我们选用了自由基引发剂 IR651、IR1700。此类引发剂在吸收紫外光后，分子中的碳—碳 σ 键发生断裂。光解机理如下

IR651



IR1700



注：以上反应方程式来自瑞士汽巴（Ciba）公司的资料

2.2.1 光引发体系的光吸收 为了比较不同光敏引发剂的吸光效率，我们用无水乙醇作溶剂，将紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂配制成浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ 的溶液，选择 300—400nm 波长的光，测量其吸光度。以波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，得吸收曲线^[7]。图 3、图 4 为不同引发剂在不同辐射时间后的紫外吸收曲线，结果见图 3 和图 4。

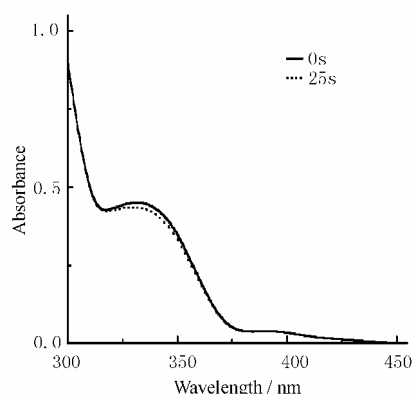


Fig.3 UV spectra of UV-curing adhesive initiated by IR651 as a photoinitiator.

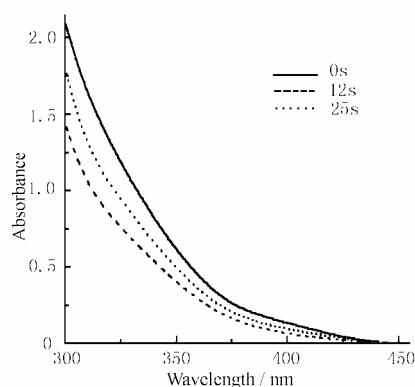


Fig.4 UV spectra of UV-curing adhesive initiated by IR1700 as a photoinitiator.

由此得到 IR651 和 IR1700 光敏体系的光响应峰。IR651 的分光感度范围在 330nm 左右的短波近紫外与深紫外区。IR1700 的分光感度范围较宽，能从近紫外区延伸至 400nm 左右。这可能是因为 IR1700 为含磷化合物，磷处于锥形体的顶点，更易与反应单体接触，生成新键所致。从图 3 和图 4 中可见，随着辐射时间的增加，光引发剂的吸光度逐渐降低，说明光引发剂在辐射过程中发生了分解反应。

2.2.2 光引发体系的感光性能 体系的感光度与体系的厚度有关。实验中制备了两种厚度的胶粘剂膜，一种膜厚约为 200 μm ；另一种膜厚为 2cm。

比较图 5 和图 6，可以看出：IR1700 的感光性能比 IR651 高，并且膜厚对紫外光胶粘剂的感光性能影响很大，厚度增加，感光性能变差。当膜厚为 200 μm 时，胶层很薄，能均匀曝光，所以两种引发体系的紫外光胶粘剂的感光性能相差不多。当膜厚为 2cm 时，紫外光胶粘剂的特性曲线表明 IR1700 在深层固化时具有优异的感光性能。原因如图 3、图 4 所示，IR1700 的吸光度高于 IR651，引发速度快，体系交联程度好。

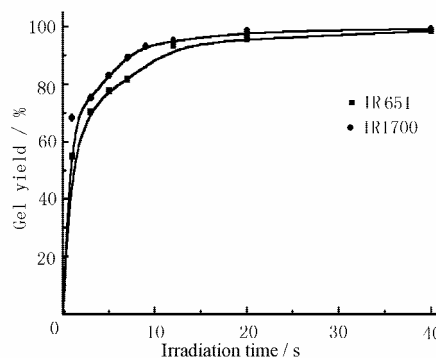


Fig.5 Influence of photoinitiators on photosensitivity of a 200 μm film.

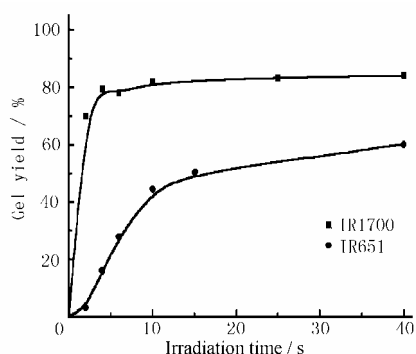


Fig.6 Influence of photoinitiators on photosensitivity of a 2cm film.

感度值越小,感光性能越好。表1为不同感光膜的感度值,从表1可以看出:在两种不同厚度的情况下,IR1700的感度值均小于IR651。当感光膜的厚度由200 μm 增加至2cm时,相应的感度值随之增加,而且IR1700和IR651的感度值也相差越大。

Tab.1 The photosensitivity values of different photosensitive films

Thickness	Photoinitiator	Photosensitivity/ $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$
200 μm	IR1700	2.85
	IR651	4.03
2cm	IR1700	5.21
	IR651	53.3

2.3 光固化速度与粘接

光引发剂接受紫外辐射能后,产生活性基团,引发体系聚合。因此,随着反应的进行,所得产物的内聚强度和粘接强度均发生变化。

从图7中可以发现,对于IR1700为引发体系的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂在较短的曝光时间内,体系的剪切强度小,原因是其间体系的固化率小,有很大一部分胶粘剂仍以液态存在,故剪切强度接近零。随着时间的延长,体系逐渐转变成固

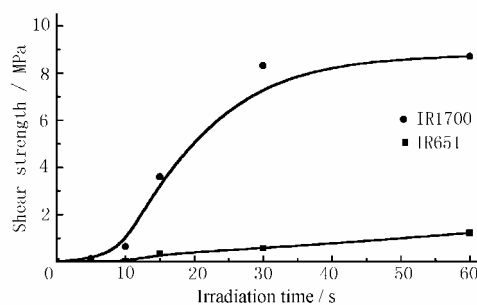


Fig.7 The influence of irradiation time on the shear strength.

态的体型结构,剪切强度大大提高。当体系固化率接近100%时,剪切强度趋于稳定。与IR1700相比,引发剂为IR651的紫外光固聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂在相同的曝光时间内,由于固化速度慢,凝胶率低,故剪切强度小。

3 结论

紫外光固化聚氨酯胶粘剂由4%光引发剂、50%聚氨酯丙烯酸酯和50%的丙烯酸酯单体制备,用于粘接PC塑料,可得如下结果。

IR651为光引发剂,膜厚为200 μm 时,感度值为4.03 mJ/cm^2 ,曝光30s后,剪切强度为0.6MPa。

IR1700为光引发剂,膜厚为200 μm 时,感度值为2.85 mJ/cm^2 ,曝光30s后,剪切强度为8.3MPa。

IR1700光引发剂时,紫外光胶粘剂具有深度范围固化的优异性能。当反应物厚度为2cm时,感度值是5.21 mJ/cm^2 ,约为IR651体系的1/10。

参考文献

- 1 Jody Schwartz. Adhesive Age, 2000, 43(6): 22-24
- 2 Hiroji Fukui, Hideaki Ishizawa, Akira Nakasuga. Photopolymerization Science, 1999, 12(1): 169-172
- 3 王德海, 江根. 紫外光固化材料—理论与应用, 北京: 科学出版社, 2001.127-128
- 4 WANG D H, JIANG L. UV-Curing Material—Theory and Application, Beijing: Science Press, 2001. 127-128
- 5 黄世强, 肖汉文, 程时远. 特种胶粘剂, 北京: 化学工业出版社, 2002. 98-99
- 6 HUANG S Q, XIAO H W, CHENG S Y. Special Adhesives, Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 98-99
- 7 永松元太郎. 感光性高分子, 北京: 科学出版社, 1984. 52-53
- 8 Nagamatsu Gentaro, Photosensitive Polymer, Beijing: Science Press, 1984. 52-53
- 9 贝拉米 L J. 复杂分子的红外光谱, 北京: 科学出版社, 1975. 34-59
- 10 Bellamy L J. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, Beijing: Science Press. 1975. 34-59
- 11 周名成, 俞汝勤. 紫外与可见光光度分析法, 北京: 化学工业出版社, 1986. 25-27
- 12 ZHOU M C, YU R Q. UV and Visible Light Photometry Analysis Method, Beijing: Chemical Industry Press, 1986. 25-27

A STUDY ON PHOTOINITIATOR SYSTEMS IN UV CURING ADHESIVES

XIA Lanying¹ SUN Fang² HUANG Yuli¹ LÜ Yun¹¹(College of Material Science and Engineering Beijiing University of Chemical Technology, Beijing 100029)²(College of Science Beijiing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT IR651 and IR1700 photoinitiators were used to compose UV-curing polyurathane adhesives by 30 seconds of exposition to UV lights. Shear strength of UV-curing adhesive containing IR1700 and IR651 were 8.3 and 0.6 MPa, respectively. Photosensitivity of the adhesives, obtained by the characteristic curves, were 2.85 and 4.03 mJ/cm² for UV-curing adhesives containing IR1700 and IR651, respectively. It is concluded by the deep layer curing that IR1700 photoinitiators showed higher sensitivity than IR651.

KEYWORDS UV-curing adhensive, Photoinitiator, Free radical, Photopolymerization

CLC TQ57

中国科学院上海原子核研究所“百人计划”招聘启事

中国科学院上海原子核研究所(www.sinr.ac.cn)是专业从事民用非动力核技术科学研究的国立研究所,目前开展 7 个学科领域的研究:先进光源及其束线、离子束、核物理实验和理论、核技术与纳米技术的交叉结合及应用、放射性药物、材料辐射改性、应用加速器研制、先进探测技术等,在核科学技术应用于生命、材料、医药环保、地学、考古等领域内已逐步形成了自己的学科优势。上海原子核所是中国科学院知识创新工程试点单位之一。

热忱欢迎海内外拥有良好科研背景及工作经历,拥有博士学位的优秀人才加入我们的科研团队。

“百人计划”招聘岗位

一、招聘学科及研究方向

(一)、粒子物理与原子核物理

1. 相对论重离子物理,参加基于美国 Brookhaven 国家实验室的高能重离子对撞机 RHIC-STAR 的实验,开展针对高能重离子碰撞中的椭圆流现象、奇异夸克的产额以及夸克胶子等离子体的寻找等 STAR 物理的研究。
2. 应用理论物理,纳米尺度材料科学的理论研究。
3. 基于先进离子束技术及同步辐射技术的纳米材料研究。
4. 基于核分析技术及同步辐射技术的环境科学研究。
5. 先进离子束技术及同步辐射技术的方法学研究。
6. 单分子生物物理研究,以纳米显微镜(SPM)和纳米操纵器(Nanomanipulator)技术为基础,在单分子水平上,开展纳米生物学和纳米生物工程学研究。

(二)、核技术及应用

1. 加速器物理及自由电子激光研究。
2. 加速器控制。
3. 加速器超导技术。
4. 同步辐射光束线关键技术研究。
5. 同步辐射在生命科学及工业领域中的应用研究。
6. T-RAY 的应用研究。
7. 强磁场技术与应用。
8. 磁铁及磁铁电源。
9. 插入件技术。
10. 自由电子激光技术。
11. 自由电子激光应用。

(三)、无机化学

1. 放射性药物及其在生命科学中的应用研究,用于肿瘤脑神经系统疾病诊断和治疗的放射性药物的研究,集中研究 ¹⁸F 标记的 PET 显像剂,探索可用于基因治疗研究用的各种显像剂,研究开发第三代治疗核素 ¹⁸⁸Re 的治疗药物。

二、招聘人数

以上每个研究方向招聘 1 人,共 18 人。

三、联系方式

联系人:高君颖、唐斌

电子信箱:gaojy@sinr.ac.cn hr@sinr.ac.cn

联系电话:86-21-59555310

通信地址:上海市 800-204 信箱 邮编:201800 传真:86-21-59553021