

脂环族环氧树脂的紫外光固化性能

樊庆春¹ 何勇¹ 黄茂喜² 张露²

1. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074

2. 武汉森茂精细化工有限公司, 湖北 武汉

摘要: 研究了脂环族环氧树脂 CER-170 的紫外光固化性能, 利用红外光谱对树脂固化前后的结构进行了表征, 考察了光固化时间对凝胶率的影响, 并对在最佳固化时间条件下所得的固化产物进行了性能测试。结果表明: 在光固化时间为 6min 时, 凝胶率就已经达到最大 80.90%。在此条件下得到的涂膜抗冲击强度为 50kg·cm; 柔韧性为 2mm, 硬度为 3H, 附着力为 3 级。
关键词: 脂环族环氧树脂; 紫外光固化; 阳离子聚合

随着现代科技的发展, 环保节能的压力急剧增大, 紫外光固化技术是随着环保节能而产生的一门新型技术, 它完全符合“3E 原则”, 即 Energy, 节能; Economy, 经济; Efficiency, 高效率。今后十年, 全球的紫外光固化市场将以 6%~7% 的速度递增。脂环族环氧树脂由于具有良好的耐候性、机械性能、固化速率高等特性, 在光固化领域有着极为广阔的应用前景。本文系统研究了脂环族环氧树脂 CER-170 的紫外光固化性能。

1. 实验部分

1.1 主要原材料

光引发剂 550: 北京英力科技有限公司; 脂环族环氧树脂 CER-170: 武汉森茂精细化工有限公司。

1.2 样品制备

固化膜采用自制的紫外固化装置, 将脂环族环氧树脂与光引发剂按照质量比为 100:3 的比例混合均匀, 涂布于玻璃片上, 厚度约 1-2mm, 以 1000w 高压汞灯照射, 固化成膜。

1.3 结构表征和性能测试

1.3.1 红外光谱测试

使用付立叶红外光谱仪 (Nicolet Impact 420 型, 美国) 对脂环族环氧树脂固化前后进行红外光谱测试。

1.3.2 凝胶率测定

采用涂膜的凝胶含量来衡量其固化速度。在脂环族环氧树脂中加入一定量的光引发剂, 配成液体涂于玻璃片上, 在紫外光下固化。将所得的涂膜剥下, 称重, 然后用丙酮浸泡 48h, 滤去丙酮溶液, 烘干至恒重, 称重。

结果计算:

$$Gel(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100\%$$

式中:

Gel ——凝胶含量(%);

W_0 ——丙酮浸泡前的膜重(g);

W_1 ——丙酮浸泡后的膜重(g)。

1.3.3 吸水率的测定

将玻璃板称重(m), 将试样涂于玻璃板上, 按要求在紫外光固化后, 再称重(m_1)。然后浸泡在蒸馏水中, 24h 后取出, 擦去表面水分, 称重(m_2)。按下式计算涂膜吸水率(W):

$$W\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \times 100\%$$

式中:

W——吸水率(%);

m——玻璃板的质量(g);

m_1 ——浸泡前试板的质量(g);

m_2 ——浸泡后试板的质量(g)。

1.3.4 密度和体积变化率的测定

树脂固化前 CER-170 为液体, 因此采用测定液体密度的方法来得到。先在分析天平上称得空瓶的重量 W_0 , 然后取下瓶塞, 灌满被测液体, 放入恒温槽内, 当温度达到平衡后盖上瓶塞, 多余液体从毛细管溢出, 用滤纸擦去毛细管口外的液滴, 从恒温槽中取出并拭净瓶外的液体, 称得加液体后的重量 W_1 。倒出瓶中液体, 用蒸馏水洗涤数次后再予装满, 同样方法称得加水后的重量 W_2 , ρ_2 为蒸馏水的密度。则液体的密度 ρ_1 , 可以按下式求得:

$$\rho_1 = \frac{W_1 - W_0}{W_2 - W_0} \rho_2$$

树脂固化后采用测定固体密度的方法来得到。称得空瓶的重量 W_0 , 瓶内填装固体 (约占瓶体积的 1/5 至 1/3 左右) 后的重量 W_2 , 再在填装固体瓶内加满水后称重 W_4 , 最后称得满瓶水的重量 W_3 , 则被测固体密度 ρ_3 , 可以按下式求得:

$$\rho_3 = \frac{W_2 - W_0}{W_3 + W_2 - W_0 - W_4} \rho_2$$

1.3.5 固化涂膜的机械性能

固化涂膜硬度按照国家标准 GB6739-86 进行测试, 柔韧性按照国家标准 GB1731-93 进行测试, 附着力按照国家标准 GB9286-88 划格法进行测试, 抗冲击性能按照国家标准 GB 1732-93 进行测试。

2. 结果与讨论

2.1 红外光谱测试紫外光固化前后结构表征

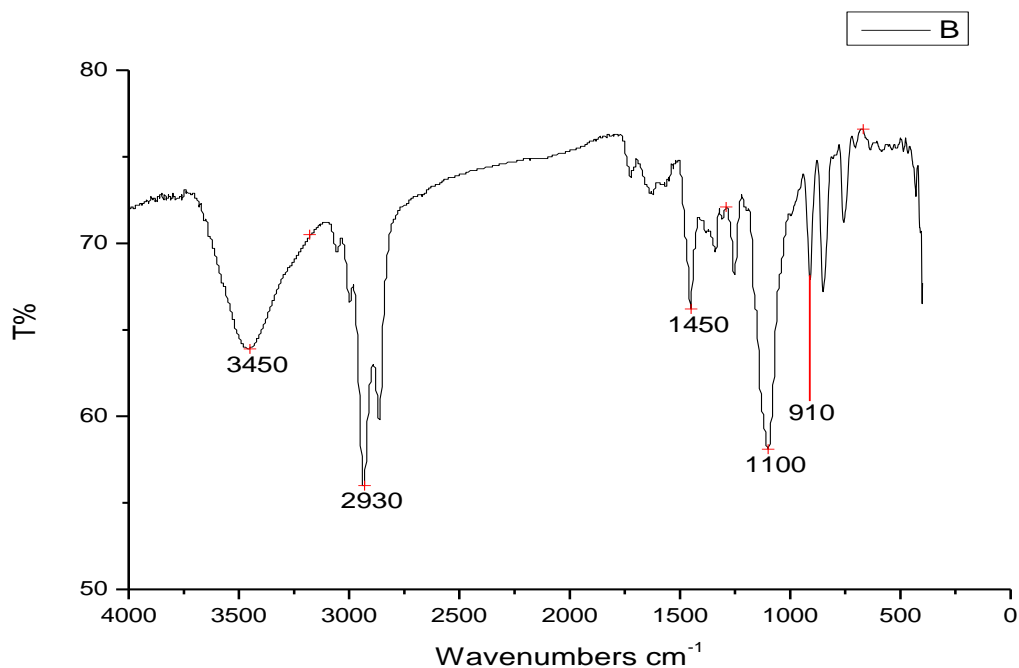


图 1 CER-170 的红外光谱图

图 1 为 CER-170 的红外光谱图，对谱图进行分析：2930 cm^{-1} (—CH₂—伸展峰)，是环己烷结构的特征峰；3450 cm^{-1} 是醇羟基的特征峰；1100 cm^{-1} 是(C-O-C)醚键的吸收峰；910 cm^{-1} 是环氧基的特征振动吸收峰；从以上分析可知，CER-170 中有环氧基，能够在适当引发剂条件下发生阳离子聚合，而且是饱和脂环结构。

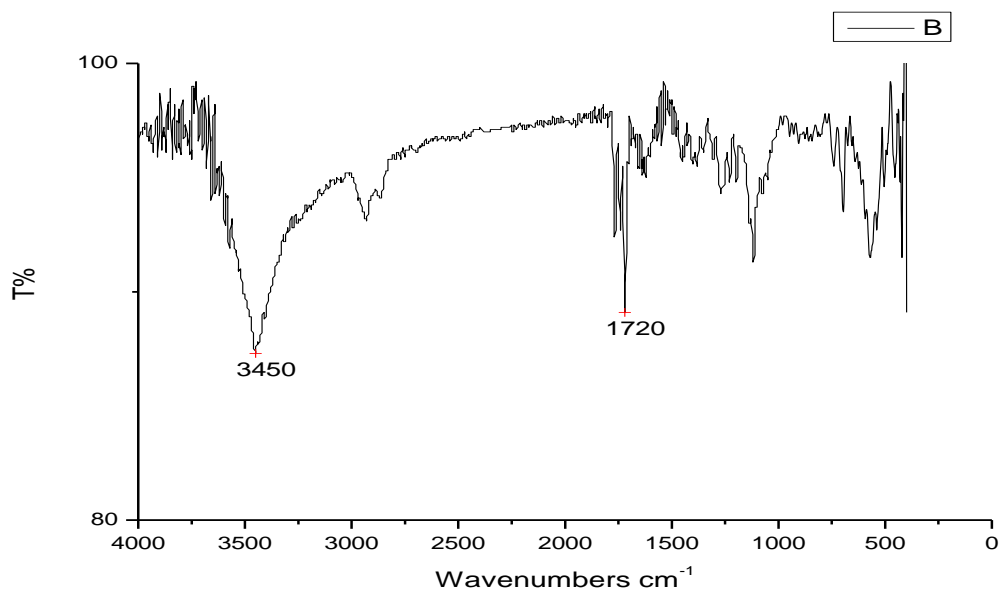


图 2 CER-170 紫外光固化后的红外光谱图

图 2 为 CER-170 紫外光固化后的红外光谱图，与固化前相比， 910 cm^{-1} 环氧基的特征振动吸收峰已经消失，说明基本完全固化。

2.2 凝胶率测定

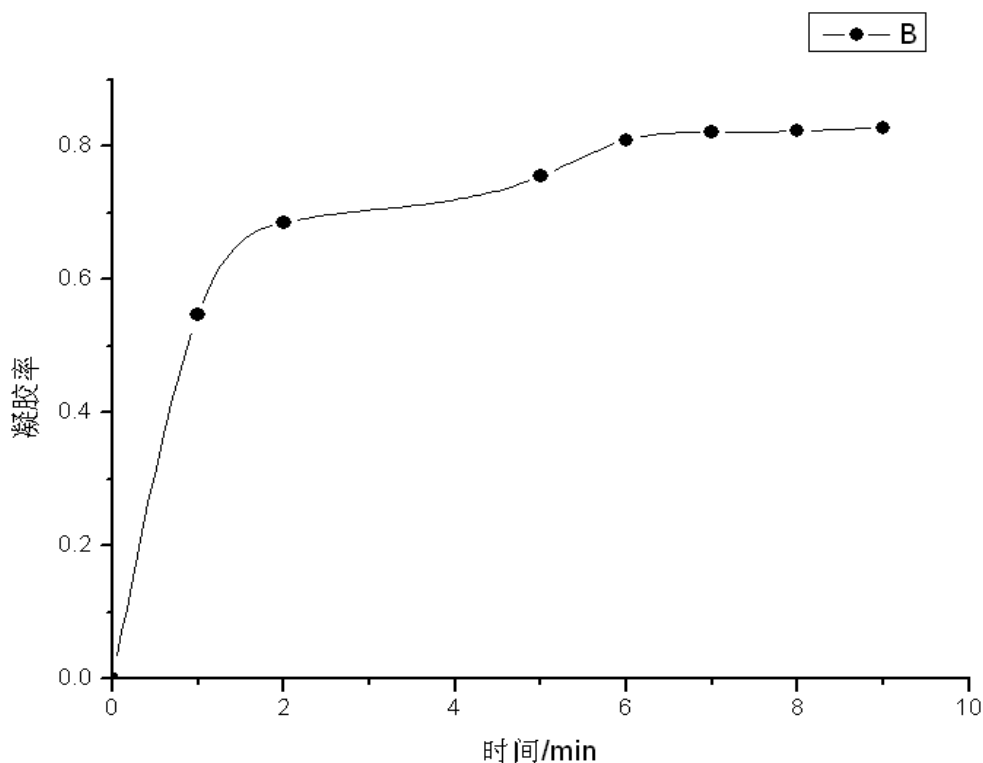


图 3 凝胶率与时间的曲线

光引发剂用量的增加，会使引发剂光照分解后产生较多的强质子酸，从而加快阳离子开环聚合的速度。但引发剂用量并非越多越好，因为当凝胶率达到一定程度后，由于交联网络的限制，使得阳离子活性和环氧基的运动受到限制，阳离子开环聚合很难进行。而且过量的光引发剂会造成光固化物性能下降。因此，光引发剂 550 选用为 3%。

如图 3 为凝胶率与光固化时间的关系曲线。随着光照时间的增加，凝胶率逐渐增大，但当光照时间为 6min 后，凝胶率基本上不能再增大了，此时凝胶率为 80.90%，说明已经基本固化。

2.3 光固化涂膜的性能

表 1 光固化涂膜的性能

编号	测试项目	测试结果
1	吸水率	9.34%
2	固化前密度	1.056g/cm^3
3	固化后密度	0.923g/cm^3
4	体积变化率	12.60%
5	硬度	3H
6	柔韧性	2mm

7	附着力	3 级
8	冲击强度	50kg cm

吸水率为 9.34%，可见固化后树脂里仍有亲水基团醇羟基。体积变化率较大可能是由于饱和环己烷苯环结构光固化后发生了膨胀。冲击强度和都非常好，但是附着力有待改善。

3. 结论

红外光谱分析表明：CER-170 是脂环族缩水甘油醚环氧树脂，没有不饱和键存在。光固化后的测试分析也说明了环氧基消失，固化基本完成，为阳离子聚合过程。

当紫外光照时间为 6min 时，凝胶率已经能达到 80.90%，基本完全固化。而且光固化薄膜的性能测试吸水率 9.34%，体积变化率 12.0%，硬度达到 3H，柔韧性为 2mm，附着力 3 级，抗冲击强度能达到 50kg cm。说明本次试验脂环族环氧树脂光固化得到的产品硬度，柔韧性以及抗冲击强度都非常好，但是附着力却有待改善。紫外光固化研究为脂环族环氧树脂固化提供了一个新的方向，也由于紫外光固化的节能无污染、高效、适用于热敏基材、性能优异、采用设备小等优点，因此具有广阔的市场前景。

参考文献

- [1] 魏杰,金养智,光固化涂料[M].北京化学工业出版社,2005, 4
- [2]孙志英,魏杰,秦长喜.紫外光固化粉末涂料[J]. 热固性树脂.2004,19(1):27-31.
- [3] 李桂林等.环氧树脂膜的结构与性能[J].热固性树脂, 1999
- [4] 梁平辉, 邓卫东, 邱鹤年等.脂环族缩水甘油醚型环氧树脂的研制、性能与应用[J].绝缘材料通讯, 2000
- [5] 吴辅丰.浅谈无溶剂涂料[J].中国涂料,2002,19(4).
- [6] 王德中主编.环氧树脂生产与应用[M] 第二版.北京:化学工业出版社, 2001
- [7] 李桂林, 环氧树脂与环氧涂料[M].北京: 化学工业出版社, 2003: 1~2

UV Curing Properties of Cycloaliphatic Epoxy Resin

Fan Qingchun¹ He Yong¹ Zhang Lu² Huang Maoxi²

1.Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430073, China

2.Wuhan SenMao Fine Chemicals Company,Wuhan 430223,China

Abstract: In this paper, UV-curing research of cycloaliphatic epoxy resin CER-170 has been studied ,and the resin is characterized with Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) before and after curing ,the effect of light-cured time on gel rate is investigated .we also test the performance of resin at the best curing time ,and analysis the relationship between the curing time and the degree of curing. The results showed that :when the cure time is 6 min, the gel rate

has reached maximum for 80.90%.Under these conditions we get the resin which has outstanding performance shock strength for 50 kg • cm and also good toughness for 2mm,hardness for 2H,adhesion for three which should be improved.

Keywords: Cycloaliphatic epoxy resin; UV-curing; Cationic polymerization

作者简介：樊庆春，男，1974 年出生，博士，研究领域为工程胶粘剂、高性能涂料、聚合物的动态力学性能、聚合物凝聚态结构调控，发表论文数篇，电话：13147144652 ，电子邮箱：fanwangle@163.com