

文章编号:1674-2869(2010)12-0027-05

# 混杂光固化树脂的合成与结构表征

后晓慧,徐晓燕,吴璧耀\*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**对不同种类光引发剂与丙烯酸酯型光固化树脂(APR)的紫外光固化反应进行了研究.通过凝胶率的测定研究光固化速度的影响因素,对各种固化体系进行了漆膜性能测试并利用红外光谱分析了丙烯酸酯型环氧预聚物(AEP)、丙烯酸酯型光固化树脂、丙烯酸酯型光固化树脂/Omnocat-432-BPO 体系热固化前后的涂膜结构.结果表明:光固化速度与光引发剂种类、丙烯酸含量及光敏剂有关;漆膜性能测试表明阳离子-BPO 混杂光引发体系更有利于改善涂膜的硬度;阳离子-安息香丁醚混杂光引发体系不利于涂膜性能的改善.

**关键词:**紫外光固化;丙烯酸涂料;丙烯酸酯型环氧预聚物;自由基-阳离子混杂光固化;丙烯酸酯型光固化树脂

**中图分类号:**TQ323

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.007

## 0 引 言

自由基-阳离子混杂光固化体系是指在同一体系内能够同时发生自由基光固化反应和阳离子光固化反应的体系<sup>[1-3]</sup>.自由基固化体系固化速度快,产品性能易于调节,但存在易受氧阻聚、聚合体积收缩严重、精度不高、附着力差等问题<sup>[4-7]</sup>.阳离子固化体系具有不怕氧,厚膜固化好,体积收缩小,附着力强、耐磨、硬度高的优点,比较适合光盘和光纤涂层等方面.但阳离子固化存在固化速度慢,齐聚物和活性稀释剂种类少,价格高,产品性能不易调节的问题,这些缺点限制了它在实际生活中的应用<sup>[8-11]</sup>.而自由基-阳离子混杂光固化体系充分发挥自由基和阳离子固化体系各自的特点,取长补短,从而拓宽紫外光固化的使用范围,也成为高分子材料改性的一种新方法<sup>[1,12-13]</sup>.此外,在混杂光固化体系中,由于同时进行两种不同的聚合反应,有可能得到具有互穿网络(IPN)结构的产物,从而使固化膜具备较好的综合性能.本文分别对丙烯酸酯型光固化树脂为主体的自由基光固化体系、阳离子型光固化体系、自由基-阳离子混杂光固化体系进行了研究,并对各种固化体系固化膜的性能进行了分析测试.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯均为分

析纯试剂,使用前经质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液洗涤后再用去离子水洗涤至中性,贮存在棕色瓶中并用无水氯化钙干燥.偶氮二异丁腈(AIBN)经乙醇重结晶处理后使用.其它试剂有三芳基硫鎓六氟磷酸盐光引发剂 Omnocat-432,北京英力科技有限公司产品;环氧稀释剂(JX-022),常熟佳发化学有限公司生产;安息香丁醚光引发剂,天津市化学试剂研究所;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),Dow chemical Co.,使用前均未作进一步的纯化处理.

### 1.2 丙烯酸酯型光固化树脂的合成及光固化膜的制备

1.2.1 丙烯酸酯型环氧树脂预聚物(acrylated epoxy prepolymer, AEP)的合成 向 250 mL 四口烧瓶中加入稀释剂(JX-022)48 g 作为此步合成的溶剂,开动搅拌,油浴升温至回流并继续回流 1 h.采用自由基共聚合的原理,根据配方设计将单体甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯,链转移剂十二硫醇,引发剂 AIBN(全部引发剂总量的 1/2)混合均匀后置于滴液漏斗中并在回流条件下滴加,要求在该温度条件下 5 h 内滴加完毕.另 1/2 的 AIBN 于少量稀释剂(JX-022)中溶解,分两次滴加到该反应体系中且每 0.5 h 滴一次,1 h 后即可停止反应,得到的透明粘稠液体即为 AEP 树脂.最后加入 40 g 醋酸丁酯稀释待用.

### 1.2.2 丙烯酸酯型光固化树脂(acrylated

收稿日期:2010-08-23

作者简介:后晓慧(1985-),女,湖北随州人,硕士研究生.研究方向:功能高分子材料.

指导老师:吴璧耀,男,教授,硕士研究生导师.研究方向:功能高分子材料.\*通信联系人

photocurable resin,APR)的合成 环氧树脂和丙烯酸在催化剂存在下可发生环氧环的开环反应,生成含羟基的丙烯酸酯型树脂.在 150 mL 四口烧瓶中加入 AEP 树脂 40 g,再根据实验设计要求称取单体丙烯酸,催化剂四丁基溴化铵,混合均匀后置于滴液漏斗中,油浴加热并搅拌,反应在氮气的保护下进行,温度升至 90 ℃左右,滴加滴液漏斗中液体,控制反应温度为 110 ℃左右.通过控制丙烯酸的用量,合成含有不同环氧值和丙烯酸含量的 APR.

1.2.3 树脂的配制及光固化 光引发剂在紫外光照下产生活性种,如自由基或阳离子,它们可引发相应活性聚合物和单体进行自由基或阳离子聚合反应,从而形成交联的固化膜<sup>[9]</sup>.本实验具体步骤如下:**a.** 按比例称取 APR,光引发剂,光敏剂,醋酸丁酯等,搅拌使其完全溶解,配制得到树脂混合液.取定量该混合液均匀铺展在经丙酮洗涤过的载玻片上并置于黑暗处自然干燥,形成厚度约为 40~60 μm 的薄膜,置于 KW-4AC 型紫外光固化仪(上海凯美特功能陶瓷技术有限公司,光源为 4 根 9 W 紫外灯)中距光源 3 cm 处曝光,制备不同光照时间和不同引发剂种类的光固化涂膜,用作凝胶率测定.

**b.** 将上述树脂混合液均匀涂刷在打磨平整光滑的马口铁片(尺寸 50 mm×120 mm×3 mm,涂刷前经丙酮多次擦洗)上,用 GY II (JS)型紫外光固化机(功率 2 kW,保定特种光源电器厂)固化 12~14 s,用作漆膜性能测试.

### 1.3 丙烯酸环氧树脂预聚物的结构表征

1.3.1 光固化树脂的凝胶率的分析 按照一定的比例称取树脂和光引发剂,光引发剂的用量是:阳离子光引发剂 Omnicat-432 的用量为树脂质量的 3‰,自由基引发剂安息香丁醚的用量为 1‰,光敏剂 BPO 为 5‰,参照文献<sup>[14]</sup>中的方法,用式(1) 计算凝胶率 Gel%:

$$Gel\% = (G_2 - G_0) / (G_1 - G_0) \times 100\% \quad (1)$$

$G_0$ ——玻片质量; $G_1$ ——浸泡前质量; $G_2$ ——浸泡后质量

1.3.2 漆膜性能的测定 漆膜的铅笔硬度:按 GB 6739-96 标准,使用天津市材料试验机厂 QHQ-A 型涂膜铅笔划痕硬度仪测试.

漆膜抗冲击性:依据 GB/T1732-93 使用天津市中亚材料试验机厂生产的 QCJ 型漆膜冲击测试器进行测试.

漆膜附着力:用天津市材料试验机厂的 QFH 型漆膜划格器以 GB/T9286-1998(色漆和清漆漆

膜的划格试验)为测定标准来测定漆膜的附着力.

漆膜弹性:按照 GB6742-86 采用 QTX 型漆膜弹性测定器,进行测试.

1.3.3 试样的红外光谱分析 使用美国 Nicolet 公司 Impact 420 傅立叶红外光谱仪以涂膜法测定,分辨率为  $\Delta y = 4\text{ cm}^{-1}$ ,64 次扫描.

## 2 试验结果和讨论

### 2.1 光固化速度影响因素

#### 2.1.1 光引发剂种类对树脂固化速度的影响

本研究考察了对同一种 APR 树脂,加入不同光引发剂其固化速度的变化.结果如图 1 所示.

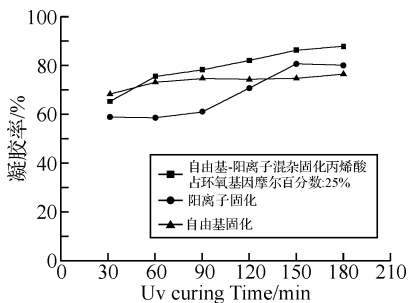


图 1 引发剂的种类对光固化速度的影响

Fig.1 Effect of photoinitiator's type on photocuring rate

由图 1 可知加入不同的光引发剂,树脂固化的速度不同.自由基固化速度较快,而阳离子较慢,但在固化后期阳离子的固化速度变快,其原因是由于阳离子存在后固化,在撤去光源后,自由基固化立即停止,而阳离子固化存在“后固化”仍表现出“活性”反应状态<sup>[15]</sup>.

自由基-阳离子混杂固化体系开始介于两者之间,但固化后期其固化速度最大,表明了自由基引发剂和阳离子引发剂的配合使用具有明显的协同效应<sup>[16]</sup>.

#### 2.1.2 丙烯酸的含量对树脂固化速度的影响

本研究设计了丙烯酸占环氧基团不同摩尔百分含量对树脂固化速度的影响.当 APR 树脂/活性稀释剂配比、光引发剂、光照时间均相同时,丙烯酸的含量对其凝胶率的影响如图 2 所示.

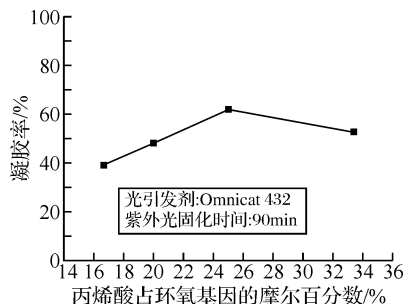


图 2 丙烯酸基含量对树脂光固化速度的影响

Fig.2 Effect of acrylic acid content on photocuring rate

图 2 表明丙烯酸基团含量对 APR 树脂固化速度有影响.当丙烯酸基团占环氧基团的摩尔百分含量为 25%时,其凝胶率最高,即固化速度最快.

2.1.3 光敏剂对固化速度的影响 对于丙烯酸占环氧基团摩尔百分含量为 25%的 APR 树脂,光敏剂对树脂凝胶率的影响见图 3 所示.

图 3 表明光敏剂 BPO 对 APR 树脂的光固化有增感作用.但当光照时间为 90min 后却渐渐与无光敏剂体系接近.造成以上不同的原因可能与体系的黏度有关.光照初期,由于 BPO 对体系的增感作用,凝胶率迅速提高,体系黏度迅速增大,影响了光引发剂分子与树脂中环氧基团的接触,减缓了光活性中心分子的扩散,从而使得光固化速度减慢.另外,初期BPO增感体系的树脂在

表层迅速固化成膜,影响了紫外光的透过,进一步减缓了固化速度.

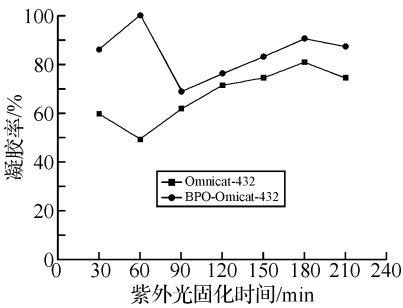


图 3 光敏剂对固化速度的影响

Fig. 3 Effect of photoinitiator on photocuring rate

2.2 丙烯酸基团含量对漆膜硬度的影响

对不同丙烯酸含量的光敏树脂,加入不同光引发剂按照国家标准进行了铅笔硬度的测试,其结果见表 1.

表 1 树脂中丙烯酸含量以及光引发剂的类型对漆膜硬度的影响

Tebel 1 Effect of photoinitiator's type and acrylic acid content on coating hardness

丙烯酸基占环氧基团摩尔/%	阳离子	阳离子—BPO 热固化*	阳离子—BPO 未热固化	安息香丁醚	安息香丁醚—阳离子
16.67	H	2H	B	3H	2H
20.00	4H	5H	2H	H	2H
25.00	3H	4H	2H	HB	3H
33.33	HB	B	HB	5B	H

注:热固化温度为 80 ℃

表 1 表明,单独使用阳离子和自由基引发剂时,随着丙烯酸含量的增大,树脂的固化涂膜铅笔硬度却依次减小,这主要是因为丙烯酸含量越多,环氧基消耗越大,导致环氧基浓度下降而引起涂膜硬度下降.但是当丙烯酸为 16.67%时其硬度却下降,这可能是树脂的体系柔性增加导致硬度下降.

自由基光引发剂与阳离子引发剂相比较,加阳离子引发剂的产品性能更优异.安息香丁醚与阳离子引发剂混杂后,产品的硬度介于两者之间,这可能是由于安息香丁醚对紫外光的吸收能力较强,部分紫外光被吸收导致引发剂失活,而不是激发了反应.相比较之下,阳离子与 BPO 混合,并热固化之后的产品性能最优.这是光敏剂的增感作用造成的,而热固化体系比没热固化的硬度高,是因为热固化使得自由基型光敏剂 BPO 进一步引发树脂中乙烯基发生反应从而导致交联密度进一步提高.

漆膜其它性能的测试表明,所有的树脂涂膜其弹性表示皆为<0.1 cm;所有的树脂涂膜其抗冲击力强度表现为>50 kg,而漆膜附着力测试匀达到 0 级.

这表明所研究的涂膜的柔韧性、弹性与附着

力均很好,其原因是原料配方中的单体大多数是柔性分子且有较多的极性基团,所合成的树脂的柔性较好、附着力强.

2.3 红外光谱分析

图 4 中的 a,b,c,d 红外光谱分别对应:AEP 树脂;丙烯酸占环氧基团摩尔百分含量为 25%的 APR 树脂;相同丙烯酸含量的 APR 树脂/Omnicat-432-BPO-未热固化体系;APR 树脂/Omnicat-432-BPO-热固化体系.

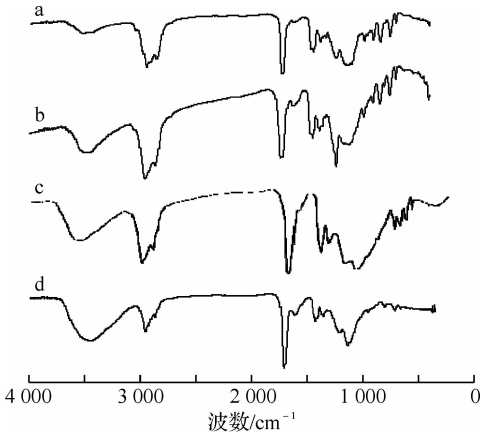


图 4 丙烯酸改性前后 BPO 热固化前后树脂的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectrum of the resin before and after modified by acrylic acid, before and after thermal curing by BPO

图中 a, b 图谱相比较, b 曲线在  $3\,499\text{ cm}^{-1}$  处有一 OH 伸缩振动的强吸收峰, 同时  $\text{—CH=CH}_2$  的  $\text{—CH}$  的摇摆振动在  $998\text{ cm}^{-1}$ , 面内弯曲在  $1\,387\text{ cm}^{-1}$  处, 而  $916\text{ cm}^{-1}$  处环氧基峰减弱, 表明了 APR 树脂中只是部分环氧基参与的反应, 丙烯酸成功引入了大分子链。

比较曲线 b 和 c, 发现 c 曲线  $916\text{ cm}^{-1}$  处环氧基峰消失, 表明阳离子引发剂在紫外光照射下产生超强酸, 引发了环氧基团开环聚合反应,  $3\,499\text{ cm}^{-1}$  处峰变宽, 面积变大也证明了这一点。

曲线 d 在  $3\,439\text{ cm}^{-1}$  处出现了很强, 很宽的吸收谱带, 这是因为产物中含有羟基, 并在分子间形成了很强的氢键。环氧环的吸收峰消失, 表明 BPO 热固化后, 完全形成了交联网络结构。

由图中加入丙烯酸前后, 以及 AEP 树脂/Omnocat-432, BPO 体系热固化前后的样品的红外光谱图可知:  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{—CH=CH}_2$  的伸缩振动峰产生说明了丙烯酸与环氧基团反应引进了乙烯基。  $840\text{ cm}^{-1}$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$  处的环氧基团特征吸收峰的强弱变化, 以及光固化后的消失, 说明环氧基团在紫外光固化后确实参与了固化反应而被消耗。并且热固化使得自由基型光敏剂 BPO 进一步引发树脂中乙烯基发生反应从而导致交联密度进一步提高。

### 3 结 语

a. 本试验合成了可紫外光固化的环氧树脂预聚物, 并利用丙烯酸对其进行改性, 形成了含乙烯基基团的丙烯酸酯型光固化树脂。

b. 红外光谱分析表明: 丙烯酸与环氧树脂预聚物发生反应, 引进了乙烯基基团; 将光固化前后以及 APR 树脂/Omnocat-432-BPO 体系的热固化前后进行对照, 环氧基团在  $910\text{ cm}^{-1}$  处特征吸收峰的强弱变化说明环氧基团在紫外光照后确实参与固化反应而被消耗, 而且光固化使树脂发生交联也消耗了环氧基团。

c. 选用了 Omnicat-432 为阳离子光引发剂, 安息香丁醚为自由基光引发剂, BPO 为光敏剂, 研究了丙烯酸型光固化树脂的混杂光固化反应。研究表明: 光敏剂 BPO 对丙烯酸酯型光固化树脂的光固化有增感作用; 阳离子-BPO 混杂引发体系更有利于改善涂膜的硬度; 阳离子-安息香丁醚混杂光引发体系不利于涂膜性能的改善。

d. 漆膜性能测试表明: 丙烯酸含量、光引发剂种类、光敏剂对附着力、漆膜弹性的影响较小, 而对铅笔硬度的影响较大, 且随树脂配比中丙烯酸含

量的增加而呈下降趋势, 加入光敏剂后硬度增大, 而阳离子-BPO 引发体系比阳离子-安息香丁醚引发体系更有利于膜硬度的提高。

### 参考文献:

- [1] 孙芳, 黄毓礼, 夏兰英. 引发体系对聚氨酯丙烯酸酯混杂光固化体系感光性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, 22(1): 19-22.
- [2] 肖善强, 陈其道, 洪啸吟, 等. 环氧-丙烯酸酯混杂光固化体系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(9): 1797-1800.
- [3] 刘洪波, 吴宗南. 混杂紫外光固化研究进展[J]. 热固性树脂, 2009, 24(4): 50-54.
- [4] 陈明, 陈其道, 肖善强, 等. 混杂光固化体系的原理及应用[J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(3): 208-216.
- [5] 白新德, 查萍, 尹应武. 紫外光固化涂料的研究现状[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41(10): 30-32.
- [6] Hong X Y, Chen Q D, Chen M, et al. A novel coating by hybrid polymerization [J]. Progress in organic coatings, 2002, 45: 165-171.
- [7] 周亮, 杨卓如. 环氧丙烯酸酯的光固化动力学研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(5): 9-12.
- [8] Cho J D, Hong J W. UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate/epoxide and acrylate/vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(3): 1473-1483.
- [9] 周钢, 陈建山, 奚海, 等. 紫外光固化光引发剂研究进展[J]. 精细化工中间体, 2003, 33(2): 6-8.
- [10] 杨永源. 近年来辐射固化材料的研究进展[J]. 热固性树脂, 2001, 3(16): 22-28.
- [11] Jurczak E A. Photopolymerization Behaviour of Several Cationic Photoinitiators in Cationically Cured Resin Systems[J]. Proceedings of Red, 1996: 351-360.
- [12] Boncza-Tomaszewski Z, Bankowska A. UV dual curing powder coatings [J]. Focus on Powder Coatings, 2007(1): 2-3.
- [13] IDEYUKI ITOH H, KAMEYAMA A I, IKUBO T N I. Synthesis of new hybrid monomers and oligomers containing cationic and radical polymerizable vinyl groups and their photoinitiated polymerization [J]. Journal of Polymer Science, 1996, 34: 217-225.
- [14] 尹文华, 吴璧耀. TMPE/E-44 阳离子光固化研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2008, 21(1): 30-33.
- [15] 陈明, 洪啸吟. 紫外光固化涂料的进展[J]. 涂料工业, 1999, 12: 30-36.
- [16] 孟怀东, 阴金香, 林天舒, 等. 用于立体光刻技术的

阳离子及其混杂光聚合体系的研究[J]. 2000, 18 (1):19-24.

Synthesis and characterization of hybrid photocuring resin

HOU Xiao-hui , XU Xiao-yan , WU Bi-yao

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074,China)

**Abstract:** The UV-curing reaction of acrylated photocurable resin (APR) and diffirent photoinitiators were discussed. The influence factors on photocuring rate was investigated with gel percent of the system. Moreover, Coating structure of acrylated epoxy prepolymer (AEP), APR with the same content of acrylic acid, before and after the thermal curing of the APR/Omnocat-432-BPO system were characterized by FT-IR spectrum. The results showed that the photocuring rate was related to the photoinitiator’s type, the acrylic acid content and the photosensitizer. The film performance tests showed that the cation-BPO hybrid photoinitiator system was more conducive to improving the coating hardness; the cation-benzoin n-butyl ether photoinitiator hybrid system wasn’t conducive to the improvement of coating performance.

**Key words:** UV curing; acrylic acid coating; acrylated epoxy prepolymer; hybrid free Radical-Cationic dual cure; acrylated photocurable resin

本文编辑:张瑞



(上接第 26 页)

Degradation of p-Nitrophenol with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> activated by peroxidase-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles

JIANG Ji-zhou , ZOU Jing , HUANG Lei , ZHANG Yuan-xiao , JIANG Hai-peng

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs) with highly-efficient were successfully prepared through an advanced reverse co-precipitation method under the assistance of ultrasound irradiation. The structure and morphology were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. Removal of p-Nitrophenol (p-NP) pollutant was investigated by using Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as an oxidant and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles (MNPs) as a peroxidase mimetic in a wide pH range from 2.0 to 10.0 at 25 °C. It was found that Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (6.3 mmol•L<sup>-1</sup>) was activated by 0.9 g•L<sup>-1</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs at pH 3.8 and removing of 10 mg • L<sup>-1</sup> p-NP was above 97% in 30 min, without heat or ultrasound-assisted or UV or Gamma irradiation.

**Key words:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs; reverse co-precipitation method; p-Nitrophenol; peroxidase mimetic

本文编辑:张瑞