

文章编号: 1001-4322(2004)08-1013-04

杂化溶胶改性紫外光固化胶粘剂的研究^{*}

任洪波^{1,2}, 张林¹, 邓龙江²

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; 2. 电子科技大学 微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054)

摘 要: 以自制的杂化溶胶对紫外光固化丙烯酸酯胶粘剂进行改性, 得到了具有高粘接强度, 对丙酮、乙醇、氯仿等具有明显的耐溶剂性的紫外光固化胶粘剂。实验发现: 活性稀释剂中含有较多的羟基、羧基时, 此胶粘剂对玻璃的粘接强度较高; 胶层粘接力随杂化溶胶用量的增加先增大, 后减小, 当杂化溶胶中的固体质量为光敏树脂的 60% 时, 胶粘剂的剪切强度达到最大 (12MPa)。

关键词: 紫外光固化胶粘剂; 杂化溶胶; 丙烯酸酯; 耐溶剂性

中图分类号: TQ330.387

文献标识码: A

紫外光 (UV) 固化胶粘剂具有优良的综合性能^[1-3], 在惯性约束聚变 (ICF) 靶丸的连接、装配等特殊领域具有十分广阔的应用前景^[3]。由于通常的紫外光固化胶粘剂在固化过程中, 胶粘剂很难与基材形成化学键, 且由于固化时产生较大的体积收缩, 使胶层内产生较大的收缩应力, 从而使胶粘剂与基材的粘接力降低, 难以满足靶丸装配中所需的粘接强度。丙烯酸酯类 UV 固化胶粘剂中具有大量的极性基团, 使得胶层的耐溶剂性能较差。

为了制备 ICF 靶装配所需要的室温固化快、粘接强度高、耐溶剂性能强的 UV 固化胶粘剂, 对常规的 UV 固化胶粘剂进行改性是一种有效的方法。有机/无机杂化材料具有优良的耐溶剂性、光学透明性以及玻璃基材良好的粘接力等, 在先进功能涂料、光学薄膜、气体分离膜等方面具有十分广阔的应用前景^[4-6]。本文用自制的杂化溶胶对 UV 丙烯酸酯胶粘剂进行改性, 得到了可满足 ICF 装配工艺参数的 UV 固化胶粘剂。

1 实 验

1.1 主要原料

丙烯酸乙酯 (EA), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 丙烯酸- γ -羟丙酯 (γ -HPA), 正硅酸乙酯 (TEOS), γ -丙酰氧丙基-3-甲氧基硅烷 (MPTS), 自制复合稀释剂, 丙烯酸, Daro cure 1173, 偶氮二异丁腈 (AIBN)。

丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸- γ -羟丙酯除去阻聚剂, 减压蒸馏后使用; 偶氮二异丁腈经乙醇重结晶后使用。其余试剂未经精制, 直接使用。

1.2 杂化溶胶改性丙烯酸酯胶粘剂的合成

1.2.1 杂化溶胶的制备

在 250ml 三口瓶中, 加入 0.1mol TEOS, 0.01mol MPTS, 适量的 HCl 溶液 (作为催化剂), 剧烈搅拌直至溶液变得澄清、透明, 即得到杂化溶胶。取其中 TEOS 水解产生的 SiO₂ 质量作为杂化溶胶的固体质量。

1.2.2 杂化溶胶改性丙烯酸酯预聚物的制备

采用文献^[2, 3, 7, 8]中的丙烯酸酯光敏预聚物的合成方法, 在合适的非质子极性混合溶剂中加入自制丙烯酸酯杂化溶胶, 得到透明的树脂状杂化溶胶改性丙烯酸酯预聚物。

准确称取 0.1mol MMA, 0.1mol EA, 0.025mol γ -HPA, 一定固体质量的杂化溶胶 (具体组成见表 1 中第二、三列), 单体总量 1% (质量分数) 的 AIBN 以及 20ml 非质子极性混合溶剂装入配有冷凝管、氮气保护装置、机械搅拌器的 250ml 三口瓶内, 在常温下混合搅拌 30min。然后在恒温反应器中将体系升温到 65^{°C}, 在 N₂ 气流 (约 0.5L/min) 保护下, 搅拌反应 3~6h, 待体系冷却到 40^{°C} 左右, 得到含惰性溶剂的杂化溶胶改性丙烯酸酯光敏预聚物。

1.3 UV 固化胶粘剂的制备

在 1.2.2 所得到的反应液中加入体系总质量 0.01% 的阻聚剂对羟基苯甲醚, 搅拌使其溶解; 将体系减压

* 收稿日期: 2004-03-02; 修订日期: 2004-03-29

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 任洪波 (1980—), 男, 硕士研究生, 主要从事功能高分子研究; 绵阳 919-987 信箱; E-mail: ren-hongbo @263.net。

至 6.65kPa,于 40 °C 左右蒸馏除去惰性溶剂,加入一定量的活性稀释剂和光引发剂即得紫外光固化胶粘剂。本实验胶粘剂的组成配方见表 1。表中 A 组表示使用的是 D₁ 组分的复合活性稀释剂;B 组表示使用的是 D₂ 组分的复合活性稀释剂。

表 1 光敏胶粘剂的组成
Table 1 Composition of UV-curable adhesive

adhesive	solid content of hybrid sol/ g	acrylates monomers/ g	diluent/ g	initiator/ g
A ₁	0.0	9.0	6	0.45
A ₂	1.8	7.2	6	0.45
A ₃	3.6	5.4	6	0.45
A ₄	5.4	3.6	6	0.45
A ₅	7.2	1.8	6	0.45
A ₆	9.0	0.0	6	0.45
B ₁	0.0	9.0	6	0.45
B ₂	1.8	7.2	6	0.45
B ₃	3.6	5.4	6	0.45
B ₄	5.4	3.6	6	0.45
B ₅	7.2	1.8	6	0.45
B ₆	9.0	0.0	6	0.45

1.4 粘接样制备

在洁净的载玻片上均匀涂上胶液,然后用另一洁净的载玻片小心地覆盖,并赶走气泡,用 Rolence-100UV 点光源固化,光强 450mW/ min,固化时间为 30s。

1.5 性能测试

1.5.1 剪切强度的测定

根据 GB1742—79 测定剪切强度。所用的玻璃片尺寸为 2mm ×25mm ×75mm,搭接长度 10mm。铝片尺寸为 2mm ×25mm ×100mm。剪切强度实验在 WD-10A 电子万能实验机上进行。由于玻璃本身的强度较低,不便于使用夹具固定,实验中采用如图 1 所示的方式来测定 UV 胶粘剂的玻璃-玻璃剪切强度。

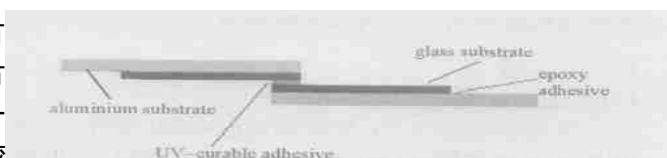


Fig. 1 Test specimen of glass/ glass plat for shear strength
图 1 胶粘剂玻璃-玻璃剪切强度测样件

1.5.2 耐溶剂性能的测试

将胶液均匀地涂在洁净玻璃片上,然后使用点光源固化,工艺参数与 1.4 相同。将固化后的试片分别置于盛有丙酮、氯仿、乙醇的容器中,封口放置一周后取出试样,观察涂膜状况。

2 结果与讨论

2.1 杂化溶胶对剪切强度的影响

分别测得 A、B 两组配方的剪切强度,得到剪切强度与杂化溶胶含量的关系,如图 2 所示。

从图 2 可以看到,杂化溶胶中的固体质量对剪切强度的影响很大。胶粘剂的玻璃-玻璃剪切强度随杂化溶胶中固体质量的增加先增大后减小。这是由于杂化溶胶中含有大量的 Si-OH 基团,与玻璃表面相似,可以在表面吸附形成氢键或进一步缩合而形成化学键,从而增强了胶粘剂和基材之间的相互作用力;同时,由于杂化溶胶含量的增加也提高了胶层的交联密度,使断裂强度和硬度增加;并且,交联密度在一定范围内增加,也有利于附着力的提高^[9]。

当杂化溶胶中的固体质量大于光敏树脂的 60% 时,胶粘剂

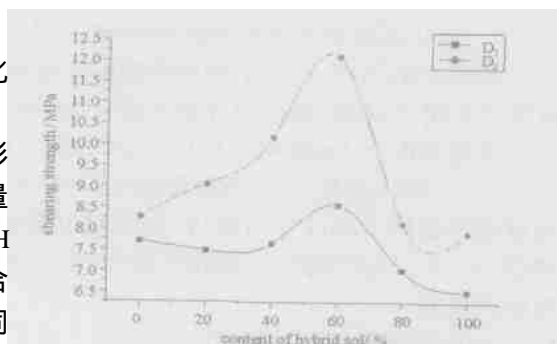


Fig. 2 Relationship between content of hybrid sol and shearing strength
图 2 杂化溶胶含量对胶粘剂剪切强度的影响

剪切强度随杂化溶胶用量的继续升高而降低。这是因为杂化溶胶的用量越高,体系官能度也越高,而高官能度的胶粘剂体系在固化之后会产生较高的内应力,造成胶粘剂胶接强度降低^[9]。

2.2 不同稀释剂对剪切强度的影响

自制的复合稀释剂主要由三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、AA、BA等多官能、单官能丙烯酸酯活性稀释剂复配而成。从图2中可以看到,不同的复合稀释剂对胶层剪切强度影响较大。其中,D₁与D₂的组成见表2。

表2 复合稀释剂的组成

Table2 Composition of complex diluent

complex diluent	$n_{\text{TMPTA}}/\text{mmol}$	$n_{\text{AA}}/\text{mmol}$	$n_{\text{BA}}/\text{mmol}$
D ₁	0.3	0.09	0.61
D ₂	0.3	0.15	0.55

玻璃是一种致密的、低表面能物质,普通胶粘剂难以润湿玻璃且胶粘剂难以通过扩散作用或渗透进入玻璃基材体内,并在固化后的胶粘剂与基材之间的界面区产生啮合或投锚(anchoring)效应^[9]。因而胶粘剂和玻璃之间的粘接力主要来自于吸附和化学反应形成的化学键。在本文所研究的胶粘剂中,由于D₂活性稀释剂中有较多的—COOH,能与玻璃表面产生氢键或缩合形成化学键,因而D₂使胶粘剂体系的粘接强度更大。

2.3 胶层的耐溶剂性能

为了考察由各种配方得到的胶层耐溶剂性能,将12块试样放入装有丙酮、乙醇、氯仿等常用溶剂的容器中,7d后观察胶层的外观。将现象列于表3中。

表3 UV固化胶粘剂的耐溶剂性能

Table 3 Solvent resistance of UV-curable adhesive film

adhesive	acetone	ethanol	chloroform
A ₁	dissolving	film desquamating	completely damaged
A ₂	film desquamating	film desquamating	completely damaged
A ₃	film desquamating	slightly damage	completely damaged
A ₄	slightly damaged	intact	film desquamating
A ₅	slightly damaged	intact	slightly damaged
A ₆	intact	intact	intact
B ₁	partial dissolving	film desquamating	completely damaged
B ₂	film desquamating	film desquamating	completely damaged
B ₃	slightly damaged	slightly damaged	slightly damaged
B ₄	intact	intact	intact
B ₅	intact	intact	intact
B ₆	intact	intact	intact

从表3中的耐溶剂实验结果可以看到,随着杂化溶胶含量的增大,固化物的耐溶剂性能逐渐提高。这是因为当杂化溶胶的含量较低时,固化后的胶层中,有较多的和有机碳链相连的极性基团如—OH等,这部分链段极易与有机极性溶剂相互作用,使其耐有机溶剂性能较差;而随着杂化溶胶含量的逐步增加,固化物体系中有更多的交联点形成,整个体系具有更大的交联度,而较高的交联度有助于耐溶剂性能的提高^[10],并且由于Si—O三维网络具有不易被有机溶剂渗透、溶胀的性质,这也提高了胶粘剂的耐溶剂性能。

3 结 论

(1) 杂化溶胶对胶层的粘接力有显著的影响,胶层粘接力随杂化溶胶含量的升高先增大,后减小,杂化溶胶中的固体质量为光敏树脂的60%左右较合适。

(2) 不同的复合稀释剂组成对胶层的粘接力有明显的影响,D₂组分比D₁组分更能提高胶层的剪切强度;羧基、羟基等能与玻璃表面发生吸附或化学反应的基团能明显提高胶粘剂的剪切强度。

(3) 制得的胶粘剂对乙醇、丙酮有较好的耐溶剂性能。当杂化溶胶含量升高时,胶层的耐溶剂性能增强,当杂化溶胶中的固体质量为光敏树脂的60%以上时,对丙酮、乙醇、氯仿均有明显的耐溶剂性能。

以杂化溶胶改性的紫外光固化胶粘剂具有粘接强度高、耐溶剂性能强、室温固化快等优点,可广泛应用于ICF聚变靶丸的装配工艺中。

参考文献:

- [1] 王德海,江禄. 紫外光固化材料——理论与应用[M]. 北京:科学出版社,2001. (Wang D H, Jiang L. UV-curable materials——Theories and application. Beijing: Science Press, 2001)
- [2] Ando T, Denk K, Kogyo C K, et al. Photo-curable adhesive composition for glass lamination and laminated glass and process for its production[P]. European: 0119525, 1984.
- [3] 张林,李达言,周兰. 紫外光固化丙烯酸酯胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂,1997,6(4):12—14. (Zhang L, Li D Y, Zhou L. Development of a UV curable acrylate adhesive. *China Adhesives*, 1997, 6(4): 12—14)
- [4] Hass K H, Amberg-Schwab S, Rose K, et al. Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER) and their combination with vapor deposited inorganic thin films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 111: 72—79.
- [5] Mackenzie J D, Bescher E P. Physical properties of sol-gel coatings[J]. *J of Sol-Gel Sci and Tech*, 2000, 19: 23—29.
- [6] Gilberts J, Tinnemans A H A, Hogerheide M P, et al. UV curable hard transparent hybrid coating materials on Polycarbonate prepared by sol-gel method[J]. *J of Sol-Gel Sci and Tech*, 1998, 11: 153—159.
- [7] Roesler R R. Adhesive bonding process[P]. US: 4363689, 1982.
- [8] Thomas F, Pallavoer R. Photopolymerizable acrylate monomers[P]. US: 4309561, 1982.
- [9] 顾继友. 胶接理论与胶接基础[M]. 北京:科学出版社,2003. (Gu J Y. The theories and basement of adhesion. Beijing: Science Press, 2003)
- [10] Davis S R, Brough A R, Atkinson A. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 315: 197—205.

Development of hybrid UV-curable adhesive

REN Hong-bo^{1,2}, ZHANG Lin¹, DENG Long-jiang²

(1. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China;*

2. *School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)*

Abstract: The acrylates organic-inorganic hybrid sol was applied to modify the UV-curable acrylates adhesives. By this way, we prepared a novel kind of UV-curable adhesives, which has good shearing strength and solvent resistance. It's good properties show a promising future in fabrication of ICF targets. The results of the properties tests show that the adhesive has stronger adhering force when the reactive diluent has more hydroxy and carboxyl groups. The content of hybrid sol affects the shear strength and solvent resistance of adhesive, too. When the mass of solid content of hybrid sol reached 60% of UV-cured resin, the shear strength was up to 12MPa, and the adhesive showed perfect solvent resistance.

Key words: UV-curable adhesive; Hybrid sol; Acrylate; Solvent resistance