

粘接塑料和玻璃用的新型紫外光 固化胶粘剂的性能

孙芳¹ 黄跃东² 熊军¹

(1.北京化工大学理学院,北京 100029; 2.吉林工业职业技术学院,吉林 吉林 132013)

摘要:考察了活性单体、预聚体及偶联剂对紫外光固化胶粘剂的粘接强度、体积收缩的影响。结果表明,极性单体 A、偶联剂 KH-570 的加入有利于提高胶粘剂的粘接强度,芳香族聚氨酯预聚体胶粘剂体系的粘接强度较高,活性单体官能度越高,体积收缩越大。所研制胶粘剂的剪切强度可达 5.98 MPa,体积收缩为 3.67%,在可见光区透光率为 97%,玻璃化转变温度为 88.02。

关键词:紫外光固化;胶粘剂;聚氨酯丙烯酸酯

中图分类号: TQ57

引言

紫外光固化胶粘剂与其他胶粘剂相比,不仅具有储存期长、无溶剂、固化过程及固化后气味低等长处,更突出的优点是固化速率快、室温下可固化、无污染、易操作及能耗少。这些优点使其在电子、光学、医疗、精密仪器等领域得到广泛应用,尤其适用于玻璃和塑料等不宜受力和高速生产等场合^[1-3]。

由于表面极性相差较大,塑料与玻璃基材相互粘接是非常困难的。在这种情况下要求胶粘剂组成既要极性较高的玻璃表面有亲和性,又要对极性较低的塑料表面有较佳的附着力,同时由于两种基材都不宜受热,所以要求胶粘剂能在较低温度下完成固化。光固化胶粘剂体系是由预聚体、活性单体、光引发剂及其他助剂组成的。预聚体和活性单体种类很多,可以在很宽范围内调节胶粘剂的性能,使其达到使用要求,而紫外光胶粘剂更为突出特点就是可室温快速固化,紫外光粘合剂的这些特性可以用于解决塑料和玻璃的粘接难题。

聚氨酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯被广泛用作紫外光固化胶粘剂体系,其中聚氨酯丙烯酸酯由于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的耐候性及优异的光学性能等综合优

点,而在紫外光固化胶粘剂体系备受人们关注^[4-7]。美国和日本等发达国家在这方面的研究较早,已开发出多种系列产品,而我国这方面刚刚起步,许多产品还依赖于进口。

本文制备了用于塑料与玻璃粘接的高感度、高粘接强度的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂。研究了预聚体、活性单体及偶联剂对其粘接性能及其物理机械性能的影响,以供配方设计及生产控制的有关人员参考。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

芳香族聚氨酯丙烯酸酯(PUA1),脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(PUA2),美国 Sartomer 公司;二(2,6-二甲氧基苯酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(IR1700),2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(IR1173),化学纯,瑞士汽巴公司;丙烯酸酯单体,乙烯基酮(极性单体 A),化学纯,北京东方化工厂;-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH570),中国蓝星公司。1000 W 高压汞灯,自制;Z1F-30 型拉伸实验仪,中国宜宾;W-260 型紫外分光光度计,日本岛津;DMTA 动态力学热分析仪,美国 Rheometric Scientific 公司。

1.2 感光胶的配制

将 35%~50%的聚氨酯丙烯酸酯预聚体,45%~60%的丙烯酸酯单体,5%的助剂及 4%的光引发剂混合均匀,避光保存,备用。

收稿日期: 2005-12-31

第一作者: 女,1969年生,工学博士

E-mail: sunfang60@yeah.net

1.3 粘接性能的测定

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试样塑料和玻璃间,在不同曝光时间内固化,用 ZLL-30 型拉伸实验机测定其剪切强度。

胶粘剂的体系组成:预聚体 45%,单体 50%(可由一种或几种单体组成),其它助剂 5%,光引发剂占总质量的 4%。

测试条件:光照强度为 3.2 mW/cm^2 ,粘接器件为 PMMA 与玻璃,紫外光固化胶层厚为 $10 \mu\text{m}$,粘接面积为 $290 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ 。

1.4 体积收缩率的测定

用固化后的膜体积除以固化前液体的体积计算体积收缩率。

具体操作:用移液管移取 2 mL 感光液于干燥光洁玻璃片上,在紫外灯下曝光,使其 100% 固化。称量比重瓶的质量(精确度为 0.0001 g)。将固化膜装入比重瓶。称量比重瓶与样品的总质量,向比重瓶中注入蒸馏水,然后将其放入真空干燥箱中,抽真空 10 min,以除去水中空气。然后取出,调节液面至比重瓶刻度处,并置于恒温水浴箱中恒温 10 min,温度为 $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,恒温后称重。然后将比重瓶倒空,清洗后注入蒸馏水,抽真空,调节液面至刻度处,恒温,称质量。体积收缩率 $S_V(\%)$ 的计算公式如下:

$$S_V(\%) = \frac{2 - V}{2} \times 100\%;$$

$$V = \frac{m_2 - (m_1 - m)}{\rho_{\text{水}}}$$

上式中, V 为固化液的体积, mL; m 为固化液的质量, g; m_1 为装有样品的比重瓶中注满蒸馏水后的质量, g; m_2 为空比重瓶注满蒸馏水后的质量, g; $\rho_{\text{水}}$ 为水的密度, g/mL。

2 结果与讨论

2.1 紫外光固化胶粘剂的粘接强度

粘接强度是考察胶粘剂性能的最重要的指标之一。考察了单体、预聚体及偶联剂对粘接强度的影响。

2.1.1 极性单体 A 含量对胶粘剂粘接强度的影响

表 1 中的结果显示,随着极性单体 A 的含量增加,剪切强度大大提高。对于玻璃这种极性基材,如果将紫外光固化胶体系的极性提高,不仅可以增加分子间作用力,而且根据相似相容原理,也会提高其

对基材的润湿能力和与基材的粘接力,所以极性单体的增加,有利于提高紫外光胶粘剂的粘接强度。

表 1 极性单体 A 的含量对胶粘剂粘接强度的影响

Table 1 The effect of content of polar monomer A on shear strength of UV-curing adhesive

$w_A/\%$	剪切强度/MPa
0	1.70
35	2.75
40	5.33

2.1.2 不同预聚体对胶粘剂的粘接强度的影响

选用了两种不同结构的聚氨酯丙烯酸酯预聚体配制成两种紫外光固化胶体系,测定其剪切强度。PUA1 体系的固化胶的剪切强度为 2.2 MPa, PUA2 体系的固化胶的剪切强度为 1.5 MPa, PUA1 体系的固化胶的剪切强度比 PUA2 的高,这可能与预聚体的结构有关。PUA1 为芳香族聚氨酯丙烯酸酯,分子中含有苯环,聚合物强度高,故剪切强度较高。PUA2 为脂肪族聚氨酯丙烯酸酯,弹性优良,但分子中不含苯环,聚合物强度较低,所以剪切强度较低。

2.1.3 偶联剂对紫外光固化胶粘剂粘接强度的影响

分别测试了有偶联剂 KH-570 的体系和无偶联剂 KH-570 的体系的胶粘剂的粘接强度。实验结果表明,偶联剂 KH-570 的体系的胶粘剂剪切强度为 5.98 MPa,无偶联剂的体系的胶粘剂剪切强度为 5.33 MPa, KH-570 的加入有利于提高胶粘剂的粘接强度。偶联剂在两个不同的材料界面间的偶联过程是一个复杂的液-固表面物理化学过程,即浸润-取向-交联过程。首先由于偶联剂的黏度低、表面张力低,对玻璃、陶瓷及金属等无机材料表面的接触角很小,所以在无机材料表面上可迅速铺展开来,使表面被偶联剂所润湿。其次由于大气中的一切极性固体材料表面上总吸附着一层薄薄的水,所以一旦偶联剂表面被润湿,分子两端的基团便分别向极性相近的表面扩散,一端的 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团取向于无机材料表面,同时与取向表面的水分子或硅酸盐材料表面的 $-\text{Si}-\text{OH}$ 基团发生共水解缩聚,产生化学交联。有机官能团则向有机树脂相表面取向,在固化中与胶粘剂中相应的官能团产生化学交联,从而完成了异相表面间的偶联过程,增强了胶粘剂对基材表面的附着力,提高了胶粘剂的剪切强度^[8]。

2.2 紫外光固化胶粘剂体系的体积收缩

体积收缩的产生不但影响粘接的尺寸精度,而

且会直接导致粘接力下降。对于刚性材料的粘接,容易产生纹状空隙甚至开裂,对于柔性材料容易产生翘曲变形。所以降低甚至消除固化过程中的体积收缩,对于提高粘接的尺寸精度和粘接强度,扩展紫外光固化胶的适用范围,具有重要意义。胶粘剂在固化过程中由于体积收缩会产生收缩应力,这会导致胶粘剂的损坏或从基材上脱落。

选择了单官能度单体的丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸异冰片酯(BOA)、双官能度单体三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)及三官能度单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),分别与预聚体混合配制成紫外光固化胶粘剂体系,测其固化后的体积收缩率,结果如表 2 所示。

表 2 不同单体紫外光固化胶的体积收缩率
Table 2 Volume shrinkage of UV-curing adhesive with different monomers

活性单体	体积收缩率 / %
HEA	8.2
BOA	6.12
TEGDA	11.84
TMPTA	16.55

液态紫外光固化胶的体积为 1 mL, $T = 25$

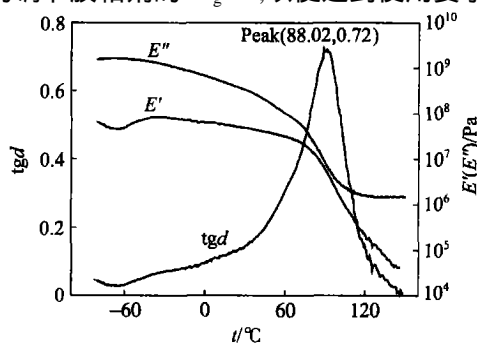
体积收缩率与单体的结构有关,一般来说,官能度越大,双键含量越高,体积收缩率也就越大。TMPTA 为三官能团单体,而且分子中含有三个双键,其双键含量是最高的,故体积收缩率最高。TEGDA 为二官能度单体,分子中含有两个双键,因此 TEGDA 体积收缩率仅次于 TMPTA。而 HEA 和 BOA 同是单官能度单体,但 BOA 的结构含有环状结构,分子间堆砌不紧密,体积收缩小。HEA 是直链型分子,反应后分子堆砌紧密,另外 HEA 的分子量比 BOA 的小,在相同质量下,HEA 的双键含量要比 BOA 的高,所以它的体积收缩率要比 BOA 的大。所以在胶粘剂配方中要尽量选择体积收缩小的单体。加入官能度高的单体的量要适宜,避免体积收缩过大,而使粘接强度降低。所制紫外光胶粘剂的体积收缩较小,体积收缩率为 3.67%,体系组成为 PUA1 45%、单体 50%、其它助剂 5%,光引发剂及偶联剂 KH-570 分别占体系总质量的 4%和 5%。

2.3 紫外光固化胶粘剂的玻璃化转变温度

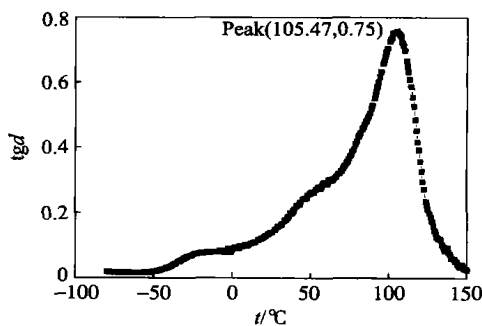
把高弹态向玻璃态的转变称作玻璃化转变,其

转变温度为玻璃化转变温度(T_g)。 T_g 是表征聚合物性能的一个重要指标。 T_g 的高低会影响胶粘剂在不同环境温度下的应用。

从图 1 中可以发现,没有添加增塑剂的紫外光固化胶的 T_g 为 105.47,远高于含有增塑剂的体系的 T_g (88.02),加入增塑剂可大大降低固化胶的玻璃化转变温度。增塑剂分子与高分子具有较强的亲和力,会使高分子链间的作用力减弱,使材料的 T_g 下降,因而加入增塑剂后可以降低胶粘剂本身的内应力,增加胶粘剂的柔韧性。加入增塑剂可以很好的调节胶粘剂的 T_g ^[9],以便达到使用要求。



(a) 有增塑剂



(b) 无增塑剂

图 1 紫外光固化胶的 DMTA 图

Fig. 1 DMTA spectrum of UV-curing adhesive with plasticizer (a) and without plasticizer (b)

2.4 紫外光固化胶的透光率

对于透明材料及工艺品的粘接,要求所用胶粘剂具有很好的透明性,才能达到不损坏材料外貌美观的使用要求。这就要求所研制的胶粘剂在可见光区具有很高的透光性。实验中测试两种胶样的透光率,见图 2。两种胶样配方为预聚体 45%、单体 50%、增塑剂 5%、光引发剂及偶联剂 KH-570 分别占体系总质量的 4%和 5%。SF55 配方中预聚体为 PUA1, SF54 配方中预聚体为 PUA2。

从图 2 看出,这两种配方的固化膜都有很好的

透光率,在 600 ~ 800 nm 可见光区,其透光率都达到了 97 % 以上。这两种配方都可以用于透光率要求很高的领域,也达到了本文最初设计所需要的透光率。

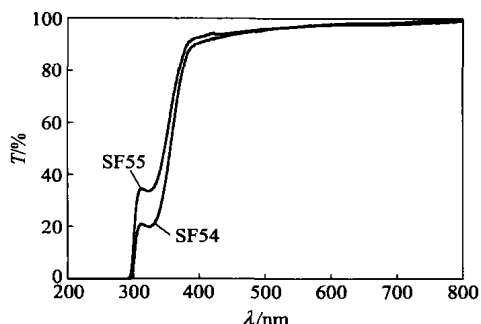


图 2 两种不同配方的固化膜的透光率

Fig. 2 Light transparency of curing films with different composition

3 结论

(1) 极性单体 A 和偶联剂 KH-570 的加入可以明显改善紫外光固化胶的粘接强度,当体系中加入 40 % 的极性单体 A 和 5 % 偶联剂 KH-570 时,紫外光固化胶的粘接强度可达 5.98 MPa。

(2) 不同结构的预聚体的胶粘剂体系的粘接强度不同,芳香族聚氨酯丙烯酸酯预聚体体系紫外光固化胶的粘接强度高于脂肪族聚氨酯丙烯酸酯预聚体体系的粘接强度。

(3) 增塑剂可以降低紫外光固化胶的玻璃化转变温度,降低胶粘剂的本身内应力,增加胶粘剂的柔

韧性。所制紫外光固化胶的玻璃化转变温度 T_g 为 88.02 。

(4) 所研制的紫外光胶粘剂的固化膜有很好的透光率,在 600 ~ 800 nm 的范围内,其透光率都达到了 97 % 以上,可以用于透光率要求很高的领域。

参 考 文 献

- [1] Ishii K, Yokoshima M. Adhesive composition and process for adhesion: JP, 11-043660[P]. 1999-02-16.
- [2] Tom K, Jim C, Marga A, *et al.* UV curable PSAs augment exiting adhesive technologies [J]. *Adhesivesage*, 1998(7): 29 - 36.
- [3] Iyoshi S. Ultraviolet-curing adhesive composition: JP, 2001-011424[P]. 2001-01-16.
- [4] 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.
- [5] 唐薰,潘山存,陈洪. UV 固化胶粘剂的研究进展[J]. *信息记录材料*, 2003, 4(2): 34.
- [6] 李桂芝,周重光,李保陆,等. 光固化聚氨酯甲基丙烯酸酯胶/环氧丙烯酸酯胶共混体系的结构与性能[J]. *化学与粘合*, 2001(3): 97 - 99.
- [7] 杨世芳,代化,管荣. 玻璃胶粘剂的研究进展与展望[J]. *粘接*, 2004, 25(6): 24 - 27.
- [8] 王致禄,陈道义. 高聚物粘合剂[M]. 上海:上海科学技术出版社,1988: 306 - 316.
- [9] 刘鹏,赵勇刚,王远勇,等. UV 光固化胶粘剂研究及应用[J]. *粘接*, 2003, 24(6): 56 - 59.

Property of UV-curing adhesive for plastic-glass

SUN Fang¹ HUANG Yue-dong² XIONG Jun¹

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China)

Abstract: The effect of active monomers, oligomers and couple agent on shear strength and volume shrinkage of UV-curing adhesive was investigated. It is shown that polar monomer A and couple agent KH-570 can improve shear strength of UV-curing adhesive. Shear strength of UV-curing adhesive containing aromatic polyurethane acrylate oligomer was higher than aliphatic polyurethane acrylate oligomer. The more functional groups of active monomer is high, the more volume shrinkage of UV-curing adhesive is large. Shear strength of prepared UV-curing adhesive is 5.98 MPa, volume shrinkage is 3.67%, transparency at visible light range was 97%, glass-transition temperature was 88.02.

Key words: UV curing; adhesive; polyurethane acrylate