

学校编码: 10384
学号: 20720121150057

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

低收缩双重固化紫外光胶黏剂的研究

Study on the low shrinkage rate UV adhesive
of dual curing mechanism

陆 嘉

指导教师姓名: 邹友思 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2015 年 4 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
2. 不保密，适用上述授权。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	I
ABSTRACT	II
第一章 绪论	1
1.1 紫外光固化胶黏剂简介	1
1.1.1 胶黏剂的固化方式.....	1
1.1.2 紫外光固化胶黏剂的特点.....	2
1.1.3 紫外光固化技术的发展.....	3
1.1.4 世界紫外光固化技术现状.....	4
1.1.5 国内紫外光固化现状.....	5
1.1.6 紫外光固化胶黏剂的应用.....	6
1.2 紫外光固化胶黏剂的成分	8
1.2.1 预聚物.....	8
1.2.2 活性稀释剂.....	11
1.2.2.1 单官能度活性稀释剂.....	12
1.2.2.2 双官能度活性稀释剂.....	13
1.2.2.3 多官能度活性稀释剂.....	13
1.2.3 光引发剂.....	14
1.2.4 添加剂.....	15
1.3 紫外光胶黏剂的固化.....	15
1.3.1 固化原理.....	15
1.3.2 固化收缩率.....	17
1.3.3 固化设备.....	18
1.3.4 固化工艺.....	18
1.4 课题的内容与目的	19
第二章 环氧聚丁二烯的合成与表征.....	21

2.1 前言	21
2.2 实验部分	21
2.2.1 实验试剂.....	21
2.2.2 实验仪器.....	22
2.2.3 环氧聚丁二烯的合成.....	22
2.2.4 环氧聚丁二烯的纯化.....	22
2.2.5 测试方法.....	22
2.3 结果与讨论	24
2.3.1 乙酸用量对环氧值的影响.....	24
2.3.2 过氧化氢用量对环氧值的影响.....	26
2.3.3 离子交换树脂用量对环氧值的影响.....	27
2.3.4 反应温度对环氧值的影响.....	28
2.3.5 红外光谱和核磁共振氢谱的表征.....	29
2.3.6 固化粘结测试.....	32
2.4 本章小节	32
第三章 环氧聚丁二烯丙烯酸酯的合成与表征	34
3.1 前言	34
3.2 实验部分	34
3.2.1 实验试剂.....	34
3.2.2 实验仪器.....	35
3.2.3 环氧聚丁二烯丙烯酸酯的合成.....	35
3.2.4 环氧聚丁二烯丙烯酸酯的纯化.....	35
3.2.5 紫外光固化实验.....	36
3.2.6 测试方法.....	36
3.3 结果与讨论	36
3.3.1 反应温度对于 EPBA 环氧值的影响.....	36
3.3.2 反应时间和催化剂种类对于 EPBA 环氧值的影响.....	38
3.3.3 丙烯酸质量分数对 EPBA 环氧值的影响.....	39
3.3.4 红外光谱和核磁共振氢谱的表征.....	40

3.4 本章小结	42
第四章 环氧聚丁二烯丙烯酸酯固化性能研究	44
4.1 前言	44
4.2 实验部分	44
4.2.1 实验试剂.....	44
4.2.2 胶黏剂的调配.....	45
4.2.3 测试方法.....	45
4.3 结果与讨论.....	46
4.3.1 固化收缩率的研究.....	46
4.3.1.1 活性稀释剂种类对固化收缩率的影响.....	46
4.3.1.2 EPBA 比例对固化收缩率的影响	48
4.3.1.3 EPBA 环氧值对固化收缩率的影响	48
4.3.1.4 两种活性稀释剂比例对固化收缩率的影响.....	49
4.3.2 粘结强度的研究.....	50
4.3.2.1 硅烷偶联剂对粘结强度的影响.....	51
4.3.2.2 活性稀释剂官能团数量对粘结强度的影响.....	53
4.3.2.3 几种预聚物对粘结强度的影响.....	54
4.4 本章小节	57
第五章 全文总结	59
参考文献	60
硕士期间发表的论文	65
致谢	66

CONTENT

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Review	1
1.1 Introduction to UV curable adhesive.....	1
1.1.1 Method of curing of adhesive	1
1.1.2 Characteristics of UV curing adhesive.....	2
1.1.3 Development of UV curing technology	3
1.1.4 The present situation of UV curing technology of the world.....	4
1.1.5 The present situation of UV curing technology in China	5
1.1.6 Application of UV curable adhesive	6
1.2 Composition of UV curable adhesive.....	8
1.2.1 Prepolymer	9
1.2.2 Active diluent.....	11
1.2.2.1 Mono-functional active diluent	12
1.2.2.2 Dual-functional active diluent.....	13
1.2.2.3 Multi-functional active diluent.....	14
1.2.3 Photoinitiator.....	15
1.2.4 Additive agent	16
1.3 Curing of UV curable adhesive.....	16
1.3.1 Mechanism of curing	16
1.3.2 Curing shrinkage rate.....	18
1.3.3 Curing equipment.....	19
1.3.4 Curing process.....	19
1.4 Objection of this dissertation.....	20
Chapter II Synthesis and characterization of epoxy polyb-	

utadiene	22
2.1 Preface	22
2.2 Experimental part	22
2.2.1 Raw materials.....	22
2.2.2 Experimental equipment	23
2.2.3 Synthesis of epoxy polybutadiene.....	23
2.2.4 Purification of epoxy polybutadiene	23
2.2.5 Test method	23
2.3 Results and discussion	25
2.3.1 Effect of acetic acid on the epoxy value	25
2.3.2 Effect of hydrogen peroxide on the epoxy value	27
2.3.3 Effect of ion exchange resin on the epoxy value	29
2.3.4 Effect of reaction temperature on the epoxy value	30
2.3.5 Characterization of FI-IR and NMR.....	31
2.3.6 Curing test.....	33
2.4 Summary	34
Chapter III Synthesis and characterization of epoxy polybutadiene acrylate	35
3.1 Preface	35
3.2 Experimental part	35
3.2.1 Raw materials.....	35
3.2.2 Experimental equipment	36
3.2.3 Synthesis of epoxy polybutadiene acrylate.....	36
3.2.4 Purification of epoxy polybutadiene acrylate.....	36
3.2.5 UV curing experiment.....	37
3.2.6 Test method	37
3.3 Results and discussion	37
3.3.1 Effect of reaction temperature on the epoxy value	37
3.3.2 Effect of reaction time and catalyst on the epoxy value	39

3.3.4 Effect of acrylic acid on the epoxy value..... 40

3.3.5 Characterization of FI-IR and NMR 41

3.4 Summary..... 43

Chapter IV Research on curing properties of epoxy polybut-adiene acrylate 45

4.1 Preface..... 45

4.2 Experimental part..... 45

4.2.1 Raw materials..... 45

4.2.2 Preparation of adhesive..... 46

4.2.3 Test method 46

4.3 Results and discussion..... 47

4.3.1 Research on curing shrinkage rate 47

4.3.1.1 Effect of active dilute on curing shrinkage rate 47

4.3.1.2 Effect of EPBA proportion on curing shrinkage rate 49

4.3.1.3 Effect of epoxy value of EPBA on curing shrinkage rate 49

4.3.1.4 Effect of ratio of two tpye active diluent on curing shrinkage rate.... 50

4.3.2 Research on bond strength 51

4.3.2.1 Effect of silane coupling agent on bond strength..... 52

4.3.2.2 Effect of functional group of active dilute on bond strength 54

4.3.2.3 Effect of some prepolymer on bond strength..... 55

4.4 Summary..... 58

Chapter V Conclusion 60

Reference 60

Published papers during postgrudate..... 65

Acknowledgements 66

摘要

紫外光固化胶黏剂是一种新兴的胶黏剂产品,因其具有高效、环保、经济等特点,被广泛应用于多种工业领域。但目前国内对紫外光固化胶黏剂研究较少,所研制的紫外光固化胶黏剂主要为自由基固化型,固化收缩率大多在5%以上,而用于触摸屏、大屏幕彩电、智能手机屏幕等行业的紫外光胶黏剂要求固化收缩率 $\leq 3\%$ 。本文研究内容旨在利用双重固化机理降低紫外光固化胶黏剂的固化收缩率,制备固化收缩率小于3%的紫外光固化胶黏剂。

本文利用端羟基聚丁二烯、过氧化氢和乙酸为原料,成功制备了兼具不饱和双键和环氧基的环氧聚丁二烯。探讨了乙酸、过氧化氢、阳离子交换树脂以及反应温度对产物环氧值的影响。较为理想的反应条件为:乙酸 13%,过氧化氢 50%, 732 阳离子交换树脂 40% (以上均为质量分数),反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。但发现由于环氧聚丁二烯分子结构中的双键极性低,反应活性差,由其配制的胶黏剂固化效果不佳。

对环氧聚丁二烯进一步改性,引入活性双键。以环氧聚丁二烯和丙烯酸为原料,制备了具有活性双键和环氧基的环氧聚丁二烯丙烯酸酯。探讨了反应温度与时间、催化剂种类、丙烯酸质量分数对产物环氧值的影响。较为理想的反应条件为:丙烯酸 5%~20%,三苯基膦 1%,阻聚剂 5% (以上均为质量分数),温度为 78 $^{\circ}\text{C}$ 。

将环氧聚丁二烯丙烯酸酯配制为胶黏剂,探讨了活性稀释剂种类、预聚物比例、预聚物环氧值和两种活性稀释剂比例对固化收缩率的影响,以及添加剂、稀释剂官能团数和其他预聚物对粘结强度的影响。发现硅烷偶联剂 560 对胶黏剂粘结强度的提升显著。加入 1%~3%的三官能度活性稀释剂,可改善胶层强度。往原预聚物中加入 3%~5%的聚氨酯丙烯酸酯,能提高胶黏剂的粘结强度。预聚物环氧值为 3.43%,质量分数为 60%,自由基活性稀释剂与阳离子活性稀释剂的比例约为 1:2.5 时,胶黏剂固化收缩率可达 2.59%。该类研究之前未见报道。

关键词: 紫外光固化胶黏剂; 双重固化; 固化收缩率

ABSTRACT

UV curable adhesive is a newly emerging adhesive product, widely applied in lots of industrial fields, for its efficient, environmental friendly, and economical characteristics. But up to now, study has been done on it rarely in China, most UV curing adhesive is free-radical curing, having a curing shrinkage above 5%. UV-curable adhesive for the touch screen, big screen TV or smart phone screen requires a curing shrinkage below 3%. This paper is aiming at reducing the curing shrinkage by dual-curing mechanism, and preparing UV-curable adhesive whose curing shrinkage lower than 3%.

In this paper, epoxy polybutadiene which has unsaturated double bond as well as epoxy group was successfully prepared from hydroxyl terminated polybutadiene, hydrogen peroxide and acetic acid. The influence of acetic acid, hydrogen peroxide, cation exchange resin and reaction temperature on the epoxy value of prepolymer was studied. An ideal reaction condition was found: acetic acid 13%, hydrogen peroxide 50%, 732 cation exchange resin 40% (the above were the mass fraction), the reaction temperature was 50°C. But because of low polarity double bond, epoxy polybutadiene had low reaction activity, and performed poorly in UV-curing.

A further modification on epoxy polybutadiene was made by grafting active double bond. An epoxy polybutadiene acrylate which has active double bond and epoxy group was successfully prepared from epoxy polybutadiene and acrylic acid. The influence of reaction temperature and time, catalyst type and acrylic acid on the epoxy value was studied. An ideal reaction condition was found: acrylic acid 5%~20%, triphenylphosphine 1%, inhibitor 5% (the above were the mass fraction), the reaction temperature was 78°C.

A UV-curing adhesive was formulated by epoxy polybutadiene acrylate. The influence of active diluent type, ratio of prepolymer to active diluent, epoxy value and ratio of two type active diluents on the curing shrinkage of adhesive has been

studied. Influence of additives, diluent and other prepolymer on the adhesive bond strength has been researched. It was found that, silane coupling agent 560 had obvious promotion on the adhesive bond strength. Adding 1%~3% tri-functional reactive diluent or 3%~5% polyurethane acrylate could improve the adhesive strength. When the prepolymer whose epoxy value was 3.43% had a mass fraction of 60%, and the ratio of free radical reactive diluent to cationic reactive diluent was about 1:2.5, the adhesive curing shrinkage rate came to 2.59%. This research has not been reported before.

Key words: UV curable adhesive; dual-curing mechanism; curing shrinkage

第一章 绪论

1.1 紫外光固化胶黏剂简介

1.1.1 胶黏剂的固化方式

能将两个或者两个以上的固体材料的表面，通过化学力或者物理力（如共价键、氢键、范德华力）等界面作用连接起来的物质统称为胶黏剂，也称作粘合剂或者粘结剂。胶黏剂涂覆在基材表面后，需要一定的固化过程才能实现基材的粘结。

胶黏剂的固化方式常分为：常温干燥、热熔冷却、化学反应和辐射固化四类，见图 1.1。

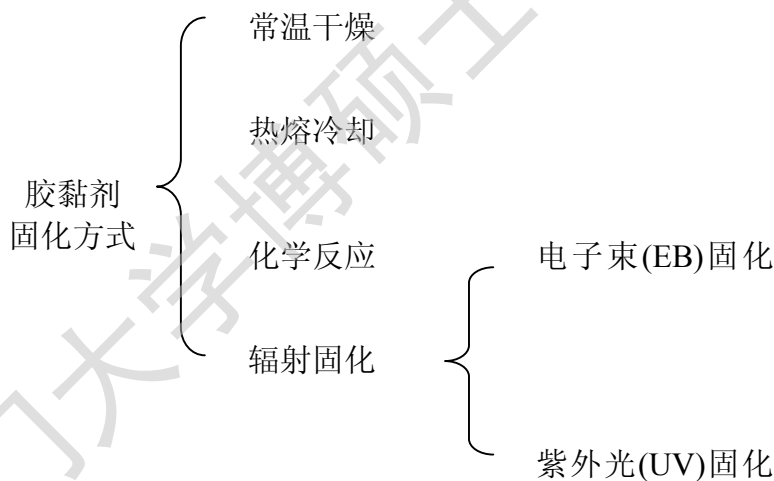


图 1.1 胶黏剂固化方式的分类

常温干燥型胶黏剂的胶层是通过溶剂、水等分散介质的蒸发而形成，例如天然乳胶体系、氯丁胶溶液体系、聚丙烯酸酯乳液体系等；热熔冷却型胶黏剂主要是由热塑性聚合物（如 SBS 等）配合增粘树脂（如松香等）以及增塑剂、抗氧化剂等组分，在高温下熔融配制成。热熔胶加热熔融成为流动性的液体，并浸润物体表面，待其冷却后即可固化成为胶层，达到粘结目的^[1]；化学反应型胶黏剂通过本胶和固化剂的混合以及反应，使胶液形成交联网络体系，如 AB 胶、

环氧树脂等；辐射固化型胶黏剂又可归为电子束(EB)以及紫外光(UV)固化两类。电子束固化是指利用具有一定能量的聚集在一起并沿着统一方向运动的电子流，使体系随机产生自由基，从而引发聚合、交联，使液态材料变为固态材料的方式^[2]。紫外光固化是指光引发剂吸收紫外光后，特定官能团产生自由基，引发不饱和双键、环氧基或者乙烯基醚等官能团聚合、交联^[3]，从而实现固化粘结的方式。

1.1.2 紫外光固化胶黏剂的特点

紫外光固化技术是 1960 年左右诞生的一种固化处理技术，被称赞为具有高效性、适用性、节能性、环保性、经济性的绿色工业技术。

(一) 高效性

紫外光固化胶黏剂最突出的特征是固化速率极快^[4]，固化时间通常在几秒至几十秒不等。现阶段最快的紫外光光固化产品可于 0.05 秒至 0.1 秒内完全固化，是众多固化技术中最迅速的固化方式之一。该技术已投入众多工业领域，例如 UV 胶触屏流水线可将触屏生产速率提升至每分钟 20 个以上，这就使得大规模自动化流水线生产成为可能。而常温干燥型或者热熔型产品的固化过程要耗费几小时甚至几天时间，同时需要很大的生产车间用以堆放、干燥产品。与之相比，紫外光固化技术既提高了生产速率，也节省生产空间。

(二) 适用性

通常热敏性介质不适宜使用热熔型固化胶黏剂进行粘接，这就限制了胶黏剂的应用范围。而紫外光固化条件较为温和，一般在常温常压下即可固化，适用于多种基材，例如光驱、光盘、工艺玻璃、医疗器材、光学器件以及精密电子元件等^[5-7]。

(三) 节能性

热熔型固化技术需要对粘结基质进行加热，还需蒸发去除溶剂或者水分，同时热量也会向周围空间耗散，因此需要耗费大量能量。而紫外光固化技术通常是在常温条件下固化，仅需提供足以激发光引发剂产生跃迁的能量，因此其能量消耗仅为热熔型固化的十分之一左右。

(四) 环保性

紫外光固化产品基本不含或者只含有极少量挥发性溶剂，采用高沸点的活性稀释剂，固化时活性稀释剂参与交联聚合，并成为固化体系内的一部分。因此该产品可避免或减少空气的污染，同时也降低了对人体的毒副作用以及发生火灾的风险。

(五) 经济性

紫外光固化产品的设备较为简单，通常由 UV 光源、反射装置、冷却系统、辅助控制系统以及运输系统构成，可高度集成化，占地面积较小，设备价格较低，能大幅度降低生产的设备成本以及空间成本。加之其具有生产效率高、能耗低的优点，可实现低投资、高产出的生产模式。

由于其不含低成本的溶剂和填料，因此生产成本相对较高；对于透明性较差的基质，由于紫外光难以穿透，固化深度也受到限制；自由基型紫外光胶黏剂收缩率较大，不适用于精密光学器件的粘结。

1.1.3 紫外光固化技术的发展

德国 Bayer 公司于 20 世纪 60 年代率先研发了紫外光木器涂料^[8]，成功将光固化技术应用于工业生产，开启了光固化研究的新篇章。

为促进光固化行业内的合作与交流，各大洲相继成立了对应的行业协会，例如 1974 年北美洲成立北美辐射固化协会，1983 年欧洲成立欧洲辐射固化协会。

中国于 1970 年左右开始投入紫外光固化的研究，当时天津、北京和上海率先展开了紫外光木器漆和紫外光印刷油墨的开发。但由于供应商的缺乏^[9]，研究人员无法购买到原材料或者半成品，需要自行合成与调配。同时，紫外光固化设备也处于研发阶段，没有形成配套的产业链，无法规模化工业生产。1978 年，我国施行改革开放战略，众多企业引入木材加工、印刷电路以及纸张上光生产流水线，需要使用大量的紫外固化油墨和涂料，大力推动了国内高校、研究所和企业对紫外固化产品的研究进程。1990 年后，我国成功实现紫外光木器漆、紫外光纸张上光油、紫外光印刷油墨等产品的工业化生产。与此同时，紫外光固化所需的活性稀释剂、光引发剂和低聚物也投入大规模生产。

1.1.4 世界紫外光固化技术现状

现阶段，在世界各国，辐射固化发展势头良好，紫外光固化产品市场份额达到九成以上。

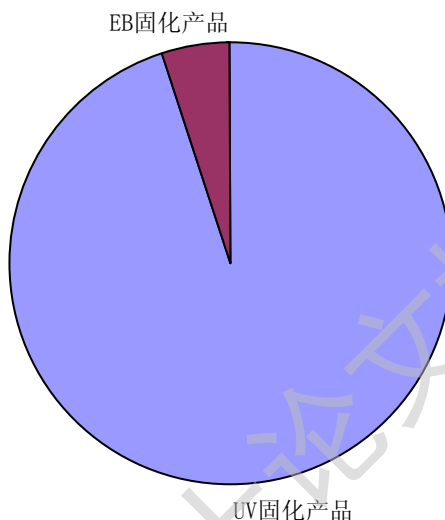


图 1.2 辐射固化市场份额比例图

参与 EB/UV 固化产品生产的企业多达数十家，其中较为知名的企业包括 Bayer 公司，DOW 公司等。产品生产总量突破 20 万吨，并且每年以一定的速率继续增长^[10]。

表 1.1 日本、欧洲、北美紫外光固化产品产量* 单位：t

产品	日本	欧洲	北美
胶黏剂	1900	2900	4400
涂料	18100	64000	63200
油墨	10400	12400	24700
光抗蚀剂	22700	3600	
其他	90	1100	
总和	53190	84000	92300

*日本、欧洲、北美数据统计年份分别为 2006 年、2002 年、2007 年

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.