

文章编号: 1000-5862(2012)06-0565-04

# UV 固化液体聚异戊二烯橡胶改性物的合成

马金红, 孙亚飞

(北京林氏精化新材料有限公司, 北京 102615)

**摘要:** 用液体聚异戊二烯橡胶和马来酸酐的接枝物与丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯在碱性条件下酯化制备了改性物, 并探讨了反应温度、接枝物浓度、反应物配比、催化剂用量、反应时间对酯化反应改性的影响. 实验结果表明: 当反应温度为 90℃、接枝物浓度为 35%、接枝物与丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯的摩尔比为 1:40、催化剂质量分数为 2%、反应时间为 3 h 时, 可得到单酯化率为 81.52%的酯化物, 并对该液体聚异戊二烯橡胶改性物在紫外光照射下的固化性能进行了表征.

**关键词:** 液体聚异戊二烯橡胶; 紫外光固化; 接枝; 酯化

**中图分类号:** TQ 330

**文献标志码:** A

## 0 引言

紫外光(UV)固化技术自 1968 年问世以来, 因其固化速度快、能量利用率高、可低温固化、绿色环保等优势<sup>[1]</sup>, 得到了人们的普遍关注. 随着光固化技术的不断开发, 自 20 世纪 80 年代中后期开始, UV 固化粘合剂技术也得到迅速发展, 广泛应用于众多领域<sup>[2]</sup>. 近些年来在电子行业的应用更加普遍, 有望完全替代常规胶粘剂应用于光电元件<sup>[3]</sup>. 电子行业对电子产品用胶的性能需求主要体现在粘接强度、绝缘性、防潮性、柔韧性等方面<sup>[4]</sup>, 虽然传统的丙烯酸酯类 UV 固化胶在一定程度上能满足电子行业里的这些性能需求, 但是可 UV 固化的聚异戊二烯橡胶(IR)在这些方面的性能表现更加出色, 尤其是在对水分的阻隔性上极具优势, 能够对电子器件中的金属层起到很好的保护作用, 显著延长了电子产品的生命周期, 因此 UV 的 IR 成为电子行业 UV 固化胶粘剂的新选择.

本文通过引入丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯对液体聚异戊二烯橡胶进行改性, 改性后的液体橡胶不仅保留了聚异戊二烯原有的性能, 并且具备光化学反应活性, 可在 UV 条件下固化, 能用于 UV 固化胶行业, 极大地拓展了液体聚异戊二烯的应用领域.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和试剂

液体聚异戊二烯橡胶(IR563): 濮阳林氏化学新材料股份有限公司, 工业级; 马来酸酐(MAH)、引发剂、催化剂、对苯二酚, 天津市福晨化学试剂厂, 分析纯; 丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯(HEA)、1,6-己二醇双丙烯酸酯(HDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、丙酮, 市售, 工业级; 二甲苯, 北京化工厂, 分析纯; 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(HMPP), 天津久日化学股份有限公司, 分析纯.

### 1.2 聚合过程

**1.2.1 液体橡胶 IR563与MAH接枝物的制备** 将 IR563、马来酸酐、二甲苯按照一定质量比加入到装有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中, 加热并搅拌使液体橡胶完全溶解, 待温度升至 65~75℃时加入引发剂, 反应一定时间后用丙酮沉淀 3 次, 60℃真空干燥至恒重, 测得该接枝物的酸值为 12.56 mg (NaOH)/g.

**1.2.2 接枝物与HEA酯化物的制备** 将接枝物与二甲苯按一定质量比加入到装有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中, 加热并搅拌使液体橡胶完全溶解, 待温度升至指定温度时加入含有一定量阻聚剂的 HEA 和催化剂, 反应一定时间后用 400 目滤布过滤, 再用丙酮沉淀 3 次, 60℃真空干燥至恒重.

### 1.3 酯化率的测定

称取2 g样品和50 g二甲苯,加热使样品溶解,然后加入0.05 mol/L的氢氧化钠-乙醇标准溶液,90 ℃下回流1 h,冷却后加入酚酞指示剂,用0.05 mol/L的盐酸-异丙醇标准溶液反滴至终点.酯化反应的程度可以通过产物的酸值来衡量,酸值是指中和1 g样品所需氢氧化钠的毫克数,酸值越低,酯化反应越完全.酸值可按照公式  $A = (V_1C_1 - V_2C_2) \times 40 / m$  计算,其中  $A$  为样品的酸值,单位为mg(NaOH)/g;  $V_1$  为滴定时消耗的氢氧化钠-乙醇标准溶液的体积,单位为mL;  $V_2$  为滴定时消耗的盐酸-异丙醇标准溶液的体积,单位为mL;  $C_1$  为氢氧化钠-乙醇标准溶液的浓度,单位为mol/L;  $C_2$  为盐酸-异丙醇标准溶液的浓度,单位为mol/L;  $m$  为样品的质量,单位为g.

根据测定的酸值可以计算反应的酯化率,计算公式为酯化率  $=[(A_{\text{接枝物}} - A_{\text{酯化物)}) \times 2 / A_{\text{接枝物}}] \times 100\%$ .

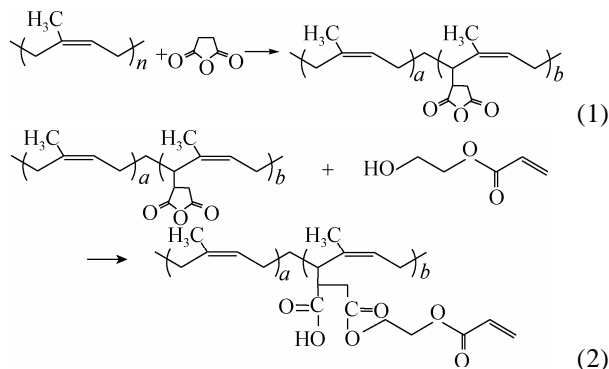
### 1.4 光固化胶的配制

准确称取一定质量的液体聚异戊二烯改性物、HDDA和TMPTA,混合均匀后加入HMPP,得到光固化胶.将制备好的光固化胶均匀的涂在载玻片上,在波长365 nm紫外光照射下进行固化.

## 2 实验原理

### 2.1 液体聚异戊二烯橡胶改性物的合成

聚异戊二烯分子中的 $\alpha$ -H与马来酸酐发生加成反应,生成聚异戊二烯与马来酸酐的接枝物<sup>[5]</sup>,接枝物中的—COOH再与丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯中的—OH发生单酯化反应,生成酯化产物,从而实现对液体聚异戊二烯橡胶的改性,具体反应如Scheme 1所示.



### 2.2 光引发剂的作用

光固化胶是由低聚体、活性稀释剂、光引发剂和助剂组成.光引发剂(photoinitiator, PI)是光固化体系中实现固化的决定性因素,可分为自由基型和

阳离子型.在紫外光辐照下,液体光固化胶中的光引发剂受激发,从基态跃迁到活泼的激发态,引发聚合反应,最终形成体型结构,使材料固化.

本文使用的是裂解型自由基光引发剂:2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(Darocur 1173),在受到UV辐照时,产生苯甲酰自由基和 $\alpha$ -羟基异丙基自由基<sup>[6]</sup>,引发链式反应,使体系完成从线型到体型的转变,从而达到固化的目的.

## 3 结果与讨论

### 3.1 酯化反应影响因素

3.1.1 反应温度对酯化反应的影响 在一定范围内(80~100 ℃),温度升高,反应速度加快.在反应温度为90 ℃时,反应比较温和;当反应温度再升高时,容易引起液体橡胶的交联.本文选择90 ℃为最佳反应温度.

3.1.2 接枝物质量分数对酯化反应的影响 由于接枝物的粘度相对较大,需要用适当的溶剂溶解并配成一定的浓度才能使物料相互接触并参与反应.当接枝物质量分数过低时,物料接触不充分,反应十分缓慢;当接枝物质量分数过高时,容易发生胶化现象.实验证明,当接枝物质量分数为35%时,物料接触充分,反应条件温和.

3.1.3 反应物配比对酯化反应的影响 当接枝物质量分数为35%、反应温度为90 ℃、反应时间为3 h、催化剂用量为接枝物质量的2%、阻聚剂用量为0.5%(以HEA质量计,下同)时,考察了接枝物与HEA的摩尔比对酯化反应的影响,实验结果见表1.

表1 反应物配比对酯化反应的影响

$n(\text{接枝物}) : n(\text{HEA})$	酸值/(mg (NaOH) · g <sup>-1</sup> )	酯化率/%
1 : 10	11.27	20.54
1 : 20	10.38	34.71
1 : 30	8.46	65.28
1 : 40	7.44	81.52
1 : 45	7.31	83.60

由表1可以看出,当接枝物与HEA的摩尔比相对较低时,反应不完全,产物的酸值下降十分缓慢,酯化率较低.随着反应物摩尔比的升高,酸值的下降速度加快,酯化率迅速上升.当反应物摩尔比为1 : 40时,酯化率达到81.52%;再增加反应物摩尔比时,产物酯化率的上升并不明显,反而由于阻聚剂的增加,会使产物颜色明显加深.因此,选择 $n(\text{接枝物}) : n(\text{HEA})$ 为1 : 40时最佳.

3.1.4 催化剂用量对酯化反应的影响 当接枝物质量分数为35%、反应温度为90 ℃、反应时间为3 h、 $n(\text{接枝物}):n(\text{HEA})$ 为1:40、阻聚剂用量为接枝物质量的0.5%时,考察了催化剂用量对酯化反应的影响,实验结果见表2.

表 2 催化剂用量对酯化反应的影响

$w(\text{催化剂})/\%$	酸值/ $(\text{mg}(\text{NaOH})\cdot\text{g}^{-1})$	酯化率/%
1.0	9.51	48.57
1.5	8.58	63.38
2.0	7.44	81.52
3.0	7.24	84.71

由表2可以看出,当催化剂用量从1.0%增加到2.0%时,酯化反应速率明显加快;当催化剂用量增大到3.0%时,产物酸值下降并不明显.同时,由于催化剂与体系不溶,用量过多时会增加后处理工序,因此,催化剂用量的最佳值为接枝物质量的2.0%.

3.1.5 反应时间对酯化反应的影响 当接枝物质量分数为35%、反应温度为90 ℃、 $n(\text{接枝物}):n(\text{HEA})$ 为1:40、催化剂用量为接枝物质量的2.0%、阻聚剂用量为0.5%时,考察了反应时间对酯化反应的影响,实验结果见表3.

表 3 反应时间对酯化反应的影响

反应时间/h	酸值/ $(\text{mg}(\text{NaOH})\cdot\text{g}^{-1})$	酯化率/%
1	8.52	64.33
2	8.13	70.54
3	7.44	81.52
4	7.31	83.60

由表3可以看出,随着反应时间的延长,产物的酸值也随之下.当反应时间达到3 h时,产物的酯化率也已达到81.52%;若再延长反应时间,产物的酯化率上升并不明显,同时还会增加生产成本,也可能引发其他副反应.因此,酯化反应的最佳时间为3 h.

3.2 光固化胶性能测定

将液体聚异戊二烯改性物与双官能团活性稀释剂HDDA、三官能团活性稀释剂TMPTA、光引发剂HMPP按照表4的配方配制成光固化胶,并采用紫外灯对胶体进行固化.

表 4 光固化胶的配方

组分	质量比/%
液体聚异戊二烯改性物	50
HDDA	32
TMPTA	15
HMPP	3

光固化胶的固化过程可以通过热量变化来表征.图1为光固化胶在固化过程中DSC谱图,其中曲线1

为胶体的热量变化曲线,曲线2为曲线1的积分曲线.由曲线1可以看出,体系经过2.00 min的平衡后,开始接受UV光照射并放出热量,2.09 min时放热量最大.由曲线2可以看出,胶体在5.53 min时固化了95%.

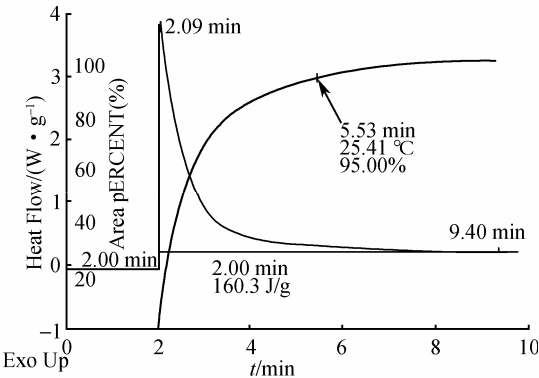


图 1 液体聚异戊二烯改性物的光固化 DSC 谱图

为了进一步表征该液体聚异戊二烯改性物的固化性能,本文按照表4的配方,将液体聚异戊二烯改性物替换为市场上已经工业化的可紫外光固化的橡胶型低聚体并进行光固化,得到的DSC谱图如图2所示.由图2可以看出,该样品在2.13 min时放热量最大,在6.93 min时固化了95%.

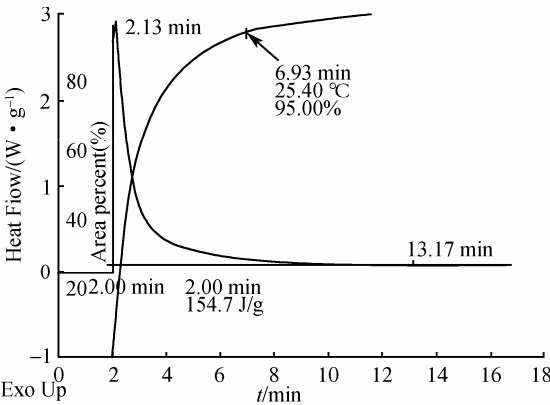


图 2 橡胶型低聚体的光固化 DSC 谱图

通过比较图1和图2可以看出,本文合成的液体聚异戊二烯改性物在紫外光的照射下可以固化,具备光固化性能,并且固化时间比市场上的同类产品更短.

4 结论

(1) 采用液体聚异戊二烯橡胶-马来酸酐的接枝物与丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯进行酯化,在反应温度为90 ℃、接枝物质量分数为35%、 $n(\text{接枝物}):n(\text{HEA})$ 为1:40、催化剂用量为接枝物质量的2.0%、反应时间为3 h的条件下,可得到单酯化率为81.52%的酯化物.

(2) 采用液体聚异戊二烯橡胶改性物制备的光

固化胶具备光固化性能, 并达到同类产品的水平.

## 5 参考文献

- [1] 姚梅, 王汝敏, 董萌. 紫外光固化体系的研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(6): 33-36.
- [2] 徐国财. 紫外光固化粘合剂的发展 [J]. 化学与粘合, 1999, 1: 34-36.
- [3] 句红兵, 杨俊宏, 赵承波. 胶粘剂在光电元件加工中的应用及发展趋势 [J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(10): 54-57.
- [4] 柳原荣. 电子制品组装用胶粘剂及其应用 [J]. 粘接, 2002, 23 (4).
- [5] 杨鸣波, 唐志玉. 中国材料工程大典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 5-6.
- [6] 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 114-115.

# The Synthesis of UV Curing Liquid Polyisoprene

MA Jin-hong, Sun Ya-fei

(Beijing Linshi Fine Chemical & New Material Co., Ltd, Beijing 102615, China)

**Abstract:** Synthesized the modifier in alkaline condition through acrylic- $\beta$ -hydroxyethyl and the graft copolymer which was synthesized by liquid polyisoprene and maleic anhydride, and discussed the influence of reaction temperature, concentration of graft copolymer, ratio of reactants, content of catalyst and reaction time on esterification. The results showed that the condition of esterification rate at 81.52% was that reaction temperature of 90 °C, concentration of graft copolymer was 35%, the molar ratio of graft copolymer to acrylic- $\beta$ -hydroxyethyl was 1 : 40, content of catalyst was 2.0% and reaction time for 3 h , and characterized the curing performance of liquid polyisoprene modifier in ultraviolet irradiation.

**Key words:** liquid polyisoprene; UV curing; grafting; esterification

(责任编辑: 刘显亮)