

异海松酸 UV 固化反应条件研究

卢言菊¹ 张磊¹ 赵振东^{1,2} 陈玉湘^{1,2} 毕良武^{1,2} 古研^{1,2}

¹ (中国林业科学研究院 林产化学工业研究所 生物质化学利用国家工程实验室 国家林业局
林产化学工程重点开放性实验室 江苏省生物质能源与材料重点实验室 南京 210042)

² (中国林业科学研究院 林业新技术研究所 北京 100091)

摘要 研究了异海松酸为单体进行紫外光固化反应的影响因素,采用红外光谱法对双键转化率进行了表征和分析。采用凝胶色谱分析(GPC)、差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)等手段对固化膜的性能进行了表征。结果表明:固化过程中双键转化率随光照时间的增加而增加,随引发剂添加量增加先上升后下降;相对固化速率随引发剂用量、光照强度的增加及光照距离的减小而增加。

关键词 异海松酸, UV 光固化, 双键转化率, 性能

中图分类号 TQ351.471, TQ630.43

异海松酸是松香树脂酸中海松酸型树脂酸的一种重要成分,广泛存在于松属植物的树脂中,以湿地松松脂中的含量最为丰富^[1,2],我国 20 世纪 70 年代大面积推广引进了湿地松,这一资源到 20 世纪 90 年代中后期已经成熟,鉴于这一资源的日渐丰富,加大对异海松酸的开发利用对于我国松香深加工的发展有着十分深远的积极意义^[3]。异海松酸由于环外结构存在一个活泼的乙烯基双键,适合于自由基聚合反应。因此,探索异海松酸的紫外光固化反应,可望为光固化材料的开发和利用提供一种新型可再生资源,减少对石油资源的依赖。

光固化技术(UV)是通过一定波长的紫外光照射,使液态的树脂高速聚合而成固态的一种光加工工艺,光固化反应本质上是光引发的聚合、交联反应。它是一种节能、清洁环保的先进的材料表面处理技术,相对于传统光固化技术来说,最为显著的特点就是光固化时间快、成本低。UV 固化涂料是目前发展最为迅速的产业化产品,广泛应用于装饰、电子通讯和汽车工业领域,是 1968 年由德国 Bayer 公司首次开发的一种环保型节能涂料,与传统自然干燥或热固化涂料相比,具有节能、无污染、成膜速度快、涂膜质量高和适合连续化大生产的特点,被誉为环境友好型涂料,受到国内外涂料行业的广泛关注和高度重视,成为十分有潜力的 21 世纪绿色涂料产品之一^[4,5]。

本研究考察了不同条件对异海松酸环外双键转化率及相对固化速率的影响,应用红外光谱技术对双键转化率进行了表征。采用凝胶色谱分析(GPC)、差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)等手段对固化产物的性能进行了表征,为异海松酸应用于光固化材料提供了理论基础。

1 实验材料和方法

1.1 原料和试剂

异海松酸(GC 纯度 94.5%,实验室自制);2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(引发剂 6512);2-羟基-4-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(引发剂 2959);2-羟基-2-甲基苯丙酮(引发剂 1173);四氢呋喃。

1.2 仪器和测试条件

INTELLI-RAY 600 Shuttered UV Floodlight(金属卤化物弧光灯,辐射通量为 315—400 nm):深圳市慧烁机电有限公司;MAGNA-IR 550 傅里叶变换红外光谱仪:美国 Nicolet 公司;湿膜制备器:上海现代环境工程有限公司;Waters1515 凝胶色谱仪:美国 Waters 公司;Diamond DSC 差示扫描量热仪:美国 Perkin-Elmer 公司;马口铁板:上海现代环境工程有限公司;凝胶渗透色谱:美国 Waters 公司。

国家林业局林业公益性行业科研专项经费(201104031)、国家自然科学基金(30972319)资助

第一作者:卢言菊,女,1982年2月出生,2009年于中国林业科学研究院获硕士学位,现为中国林业科学研究院博士研究生,助理研究员,研究方向为萜类化学加工与利用

通讯作者:赵振东, Email: zdzhao@189.cn

收稿日期:初稿 2012-04-09, 修回 2012-05-15

1.3 实验步骤

称取一定量的异海松酸和光引发剂, 加入四氢呋喃为稀释剂搅拌均匀配成溶液。将配制好的溶液用 100 μm 规格的湿膜制备器在马口铁板上制成均匀的液膜, 并在 UV 光固化仪里固化成膜, 等固化完后用四氢呋喃溶解马口铁板上固化后的涂料做红外表征, 测定其双键转化率。

1.4 测试与表征

1.4.1 相对固化速率(表干时间的倒数) 用指触法测定表干时间^[6]。在正常光照条件下, 自涂料开始曝光至其表面不粘手这个过程所用的时间, 为涂料的表面干燥时间。相对固化速率即表干时间的倒数, 常用来表示涂料反应速度的快慢。

1.4.2 凝胶渗透色谱分析(GPC) GPC 测定产物相对分子质量, 色谱条件: Waters Styragel 凝胶柱 (300 mm $\times$ 7.8 mm), HR1 和 HR2 两根色谱柱串联, 流动相为四氢呋喃高效液相色谱溶液, 体积流量 1.0 mL/min, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$, 进样 25 μL , 采用聚苯乙烯 PS ($M_w=580-19600$ g/mol) 作为标样来计算聚合物的相对分子质量及其分布, 检测器为 Waters 2414 Refractive Index Detector。于 UV 光固化仪里进行固化, UV 固化条件为: 使用高度调节块调节光照距离为 13.5 cm、UV 光强度 100 %、光照时间 200 s。固化完后用四氢呋喃溶解, 做 GPC 测试。

1.4.3 差示扫描量热分析(DSC) 用差示扫描量热仪测定紫外光固化样品的玻璃化转变温度(T_g)。样品量 5 mg 左右, 扫描范围 $-50^{\circ}\text{C}-180^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛为高纯氮, 流速为 20 mL/min。

1.4.4 热重分析(TG) 用综合热分析仪进行热重分析, 称取一定量的样品, 在 $0^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C}$ 程序升温, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛为高纯氮, 流速为 20 mL/min。

2 结果和讨论

红外光谱技术作为一种研究紫外光固化涂料的手段有其独特的优点, 利用红外光谱技术监测 1635 cm^{-1} 处 C=C 键的伸缩振动吸收峰强度的变化, 通过测定紫外光照射前后 C=O 峰和 C=C 峰的红外特征吸收峰的面积, 以两者的比值来定量地判断固化程度(即双键转化率)。

$$\text{双键转化率} = \frac{A_1/A_{10} - A_2/A_{20}}{A_1/A_{10}} \times 100\% = (1 - \frac{A_{20}}{A_2} \times \frac{A_1}{A_{10}}) \times 100\%$$

式中, A_{10} 为辐照前 C=O 的峰面积; A_{20} 为辐照后 C=O 的峰面积; A_1 为辐照前 C=C 的峰面积; A_2

为辐照后 C=C 的峰面积。

由图 1 (b) 可以看出, 固化后, 原来位于图 1 (a) 中 1635 cm^{-1} (箭头所指) 处的 C=C 吸收峰基本消失, 证明固化反应是打开双键的聚合反应, 而且涂膜也基本固化完全。

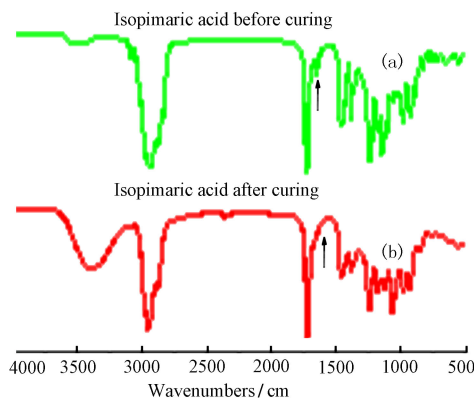


Fig.1 FT-IR spectra of iso-pimaric acid before (a) and after curing (b)

2.1 不同条件对双键转化率的影响

2.1.1 不同引发剂添加量对双键转化率的影响 分别以 1173、2959、6512 作为光固化反应的引发剂, 添加量为异海松酸质量的 1%—10%, 用 100 μm 规格的湿膜制备器涂于马口铁板上, 用四氢呋喃溶解马口铁板上固化后的涂料做红外表征。其不同引发剂及其添加量与双键转化率的关系如图 2 所示。

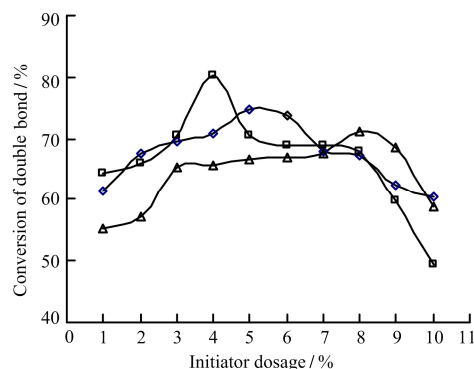


Fig.2 Effects of different initiator dosages on the conversion of double bond

◇ Initiator 1173; □ Initiator 2959; △ Initiator 6512

通过图 2 中 3 种引发剂的比较可以看出, 不同光引发剂紫外光固化体系双键随引发剂含量的变化规律相似, 先上升到某一最高点后开始下降。这是由于随着双键反应成膜, 内部的双键被屏蔽, 反应困难, 甚至难以反应, 表现在双键转化率达不到 100%。所用 3 种引发剂在双键转化率最高点引发活性大小顺序依次为: 引发剂 2959 > 引发剂 6512 > 引发剂 1173。引发剂 2959 添加量为 4% 时经紫外光照射后, 定量计算的双键转化率为 80.0%。

2.1.2 不同光照强度对双键转化率的影响 以 2959 为光固化引发剂, 其添加量为异海松酸质量的 4%, 光固化条件为: 使用高度调节块调节光照距离为 13.5 cm、改变 UV 光照强度为 50%—100%, 紫外光照射 200 s。固化完后光照强度与双键转化率的关系如图 3(a)所示。

从图 3(a)中可以看出, 固化产物的双键转化率随光照强度的增加而增大, 当光照强度为 100%时双键转化率最大, 实验中选择光照强度为 100%。

2.1.3 不同光照时间对双键转化率的影响 以 2959 为光固化引发剂, 其添加量为异海松酸质量的 4%, 光固化条件为: 使用高度调节块调节光照距离为 13.5 cm、UV 光强度 100%。固化时间从 200 s 延长至 450 s, 固化完后其光照时间与双键转化率的关系如图 3(b)所示。

从图 3(b)中可以看出, 随着光照时间从 200 s 延长至 450 s, 固化产物的双键转化率从 79.1%升高到 93.2%, 并且固化产物的双键转化率随光照时间的增加先增大后趋于平缓, 说明光照时间越长, 固化得越完全。

2.1.4 不同光照距离对双键转化率的影响 以 2959 为光固化引发剂, 其添加量为异海松酸质量的 4%, 光固化条件为: UV 强度 100%, 紫外光照射 200 s。使用高度调节块调节光照距离, 固化完后其光照距离与双键转化率的关系见图 3(c)所示。

从图 3(c)中可以看出, 固化产物的双键转化率随光照距离的变大而变小, 说明光照距离越近, 光照强度越大, 固化程度越好。但是, 光照距离太近存在试样发热的问题, 对涂膜不利, 故合适的光照距离为 13.5 cm。

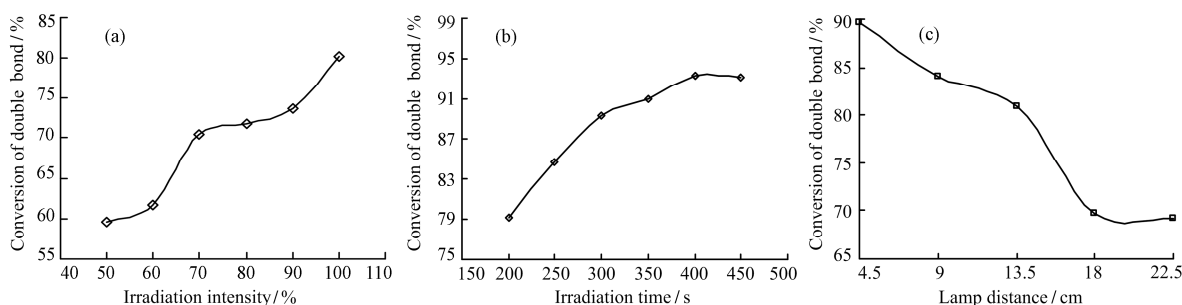


Fig.3 Effects of different conditions on the conversion of double bond

2.2 不同条件对相对固化速率的影响

2.2.1 不同引发剂添加量的影响 引发剂 1173、引发剂 2959、引发剂 6512 添加量为异海松酸质量的 1%—10%, 其 UV 固化条件为: 使用高度调节块调节光照距离为 13.5 cm、UV 强度 100%。其相对固化速率 (表干时间的倒数) 随引发剂添加量变化的关系如图 4 所示。

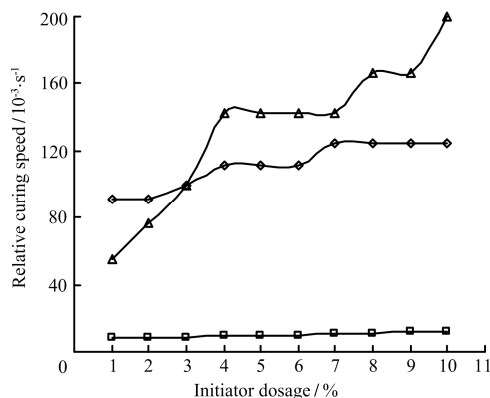


Fig.4 Effects of different initiator dosages on relative curing speed

◇ Initiator 1173; △ Initiator 2959; □ Initiator 6512

从图 4 中可以看出, 引发剂 1173、引发剂 2959、引发剂 6512 的相对固化速率均随引发剂添加量的增加而变大。3 种引发剂相比较引发剂 6512 的相对固化速率最小, 当引发剂添加量不高于 3%时, 引发剂 2959 的相对固化速率低于引发剂 1173, 当引发剂添加量高于 3%时, 引发剂 2959 的相对固化速率明显高于引发剂 1173。综合图 2 考虑, 选择 4% 添加量的引发剂 2959 作为下一步反应的光固化引发剂。

2.2.2 不同光照强度的影响 以 2959 为光固化引发剂, 其添加量为异海松酸质量的 4%, 光固化条件为: 使用高度调节块调节光照距离为 13.5 cm, 调节 UV 强度为 50%—100%, 测定其相对固化速率随光照强度变化的关系如图 5(a)所示。

从图 5(a)中可以看出, 相对固化速率随光照强度的增大而增大。

2.2.3 光照距离的影响 以 2959 为光固化引发剂, 其添加量为异海松酸质量的 4%, 光固化条件为: 使用高度调节块调节光照距离, UV 强度为 100%, 测定其相对固化速率随光照距离变化的关系见图

5(b)所示。

从图 5(b)中可以看出相对固化速率随光照距离

的增大呈直线下降的趋势,说明光照距离越近相对固化速率越快。

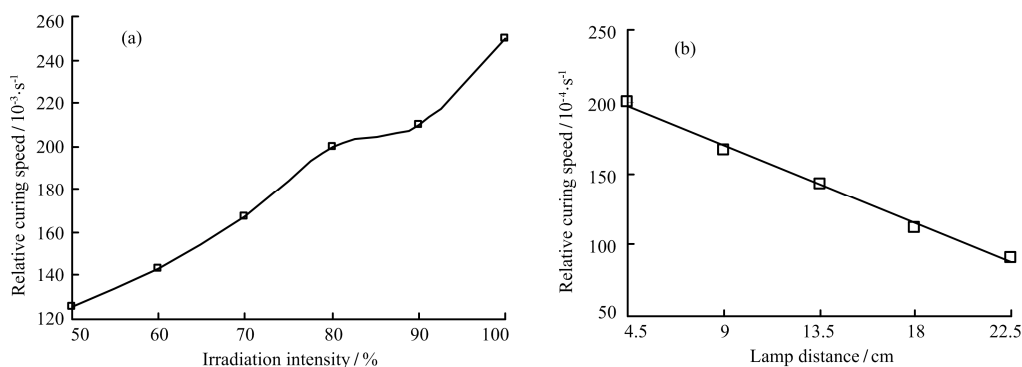


Fig.5 Effects of different conditions on relative curing speed

2.3 产物表征

2.3.1 固化产物的 GPC 分析 由图 6 可知,异海松酸发生了光聚合反应,但是聚合度较低,而且分散度较大,这可能与这类型分子的巨大骨架结构有关。目前达到的重均相对分子质量和数均相对分子质量均不高,约 600—1 000 左右,即平均聚合度为 2—4 左右。典型的异海松酸的紫外光固化产物的数均相对分子质量 M_n 和重均相对分子质量 M_w 分别为 813 道尔顿和 930 道尔顿。由于异海松酸在成膜、增粘和提高光亮度等方面有其显著特性,即便是较低的聚合度,其在光固化型涂料、油墨、胶黏剂和复合材料等领域仍有可能得到广泛应用。

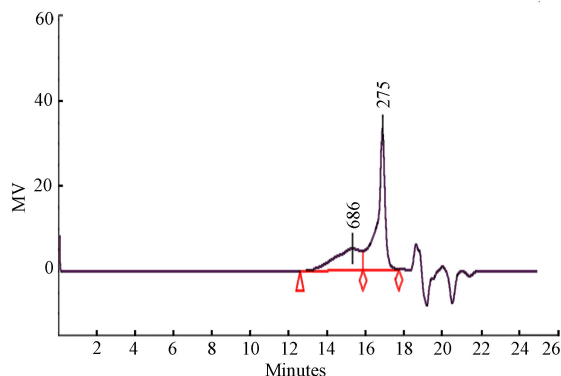


Fig.6 GPC spectrum of iso-pimaric acid

2.3.2 固化产物的 DSC 分析 将异海松酸光固化产物用四氢呋喃从试板上溶解并收集,进行差示扫描量热分析(DSC),以探明光聚合产物的热学性能,分析结果见图 7。

从图 7 中可以看出,产物固化时明显在 40.90—61.92℃出现量热变化,符合玻璃化温度在相变化中产生热量变化这一定义。因此,该产物玻璃化温度 T_g 为 50.72℃。

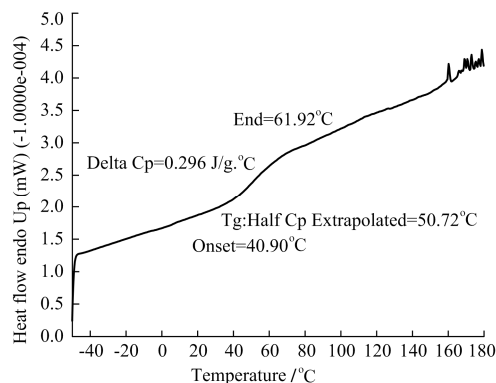


Fig.7 DSC curve of iso-pimaric acid

2.3.3 固化产物的 TG 分析 将异海松酸光固化产物用四氢呋喃从试板上溶解并收集,进行热重分析(DSC),结果见图 8。

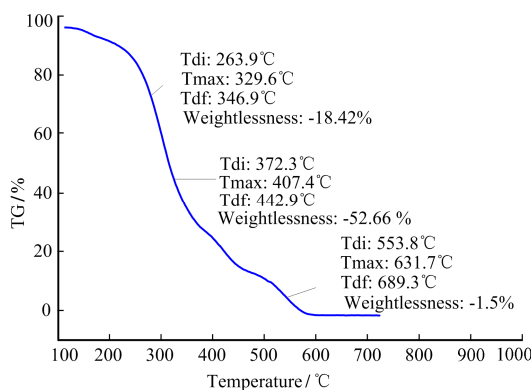


Fig.8 TG curve of iso-pimaric acid

从图 8 中可以看出,其 TG 分析结果表明,在起始点 263.9℃、拐点 329.6℃、终止点 346.9℃之间发生了明显的热失重变化。质量变化为-18.42%,其脱羧反应为主要的热失重反应之一,在 372.3℃后开始明显增加,407.4℃时达到极值。当温度达到 800℃,最终残留质量达到 0%。说明异海松酸的 UV 光固化产物有较好的热稳定性。

3 结论

(1) 对海松酸型树脂酸异海松酸直接紫外光固化反应进行了研究, 比较了 3 种不同光引发剂的引发活性, 确认引发剂 2959 是适合于异海松酸光固化反应的引发剂, 其添加量为异海松酸质量的 4%。

(2) 采用红外光谱确定海松酸在紫外光固化反应中双键的转化率, 考察了不同条件对固化产物双键转化率及相对固化速率的影响, 结果表明, 固化过程中双键转化率随光照时间的增加而增加, 随引发剂添加量增加先上升后下降; 相对固化速率随引发剂用量、光照强度的增加及光照距离的减小而增加。

(3) 对异海松酸紫外光固化产物进行了 DSC、TG、GPC 分析。DSC 结果表明, 2959 作引发剂时树脂酸烯丙酯固化产物具有较明显的玻璃化转变温度; TG 结果表明, 异海松酸光固化产物热失重初始温度大于 260℃, 具有较好的热稳定性; GPC 分析结果表明, 异海松酸固化产物的数均相对分子质量 M_n 和重均相对分子质量 M_w 分别为 813 和 930 道尔顿。由于异海松酸在成膜、增粘和提高光亮度等方面有其显著特性, 即便是较低的聚合度, 其在光固化型涂料、油墨、胶黏剂和复合材料等领域仍有可能得到广泛应用。该结果表明, 异海松酸紫外光固化产物已经具备了作为松香树脂酸衍生的聚合物树脂进行开发利用的潜力。

参考文献

- 张秀娟, 韩海荣, 王军邦. 亚热带人工针叶林光能利用效率的差异[J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(12): 12-14
- ZHANG Xiujuan, HAN Hairong, WANG Junbang. Difference in light use efficiency of subtropical coniferous plantation [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2010, 38(12): 12-14
- 李兴迪, 陈玉湘, 赵振东, 等. 异海松酸分离制备的新方法[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(5): 21-25
- LI Xingdi, CHEN Yuxiang, ZHAO Zhendong, et al. New process for isolation and preparation of isopimaric acid [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2008, 28(5): 21-25
- Wilson A E, Moore E R, Mohn W W. Isolation and characterization of isopimaric acid-degrading bacteria from a sequencing batch reactor [J]. American Society for Microbiology, 1996, 62(9): 3146-3151
- Jung T, Valet A. Scratch resistance and weatherfastness of UV-curable clearcoats [J]. Macromol Symp, 2002, 187(1): 531-542
- 许杰, 李宝芳, 罗英武, 等. 新型 UV 固化粉末涂料的研制[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(5): 712-715
- XU Jie, LI Baofang, LUO Yingwu, et al. Synthesis and study of novel UV-curable powder coatings [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19(5): 712-715
- GB 1728-79 (88)《漆膜、腻子膜干燥时间测定方法》
- GB 1728-79 (88) Methods of test for drying time of coatingsof paints and putties

1 张秀娟, 韩海荣, 王军邦. 亚热带人工针叶林光能利用

Study on the UV curing reaction of iso-pimaric acid

LU Yanju¹ ZHANG Lei¹ ZHAO Zhendong^{1,2} CHEN Yuxiang^{1,2} BI Liangwu^{1,2} GU Yan^{1,2}

¹ (Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China)

² (Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

ABSTRACT The factors of the UV curing reaction were investigated using isopimaric acid as monomer. Conversion rate of double bond was characterized and detected by FT-IR analysis. And the obtained UV-cured coating was characterized by gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TG), respectively. The results showed that the conversion of double bonds increased at primary stage and then decreased with the increment of the dosage of initiators meanwhile increased with the increment of irradiation time. Relative cured speed increased with the dosage of initiator, irradiation intensity, and the decreasing lamp distance.

KEYWORDS Iso-pimaric acid, UV curing, Conversion rate of double bonds, Performance

CLC TQ351.471, TQ630.43