

聚丁二烯丙烯酸酯液态光学透明胶的合成及其 UV 固化膜的性能

武素盼,王 峥,王 凯,鲁在君*

(山东大学化学与化工学院,特种功能聚集体材料教育部重点实验室,济南 250100)

摘要:针对丙烯酸酯大单体在合成过程中常带有颜色,以及由其制备的液态光学透明胶的 UV 固化膜易黄变的问题,本文报道了一条新的大单体合成路线:首先以端羟基聚丁二烯(HTPB)、苤钾、丙烯酸酐(AC)为原料,通过一锅法合成了一种无色透明的聚丁二烯丙烯酸酯大单体(PBAM);然后将 PBAM 与丙烯酸酯活性稀释单体、光引发剂混合,制备了液态光学透明胶;最后通过 UV 固化制备了一系列无色透明的薄膜。利用 GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR 等手段对 PBAM 进行了表征;进一步研究了液态光学透明胶 UV 固化膜的光学性能、耐黄变性能、耐低温性能等。结果表明:基于新路线合成的 PBAM 呈现无色透明,液态光学透明胶的 UV 固化膜展现出优良的光学性能和耐黄变性能,固化膜透光率高达 98%;经紫外线加速老化 264h 后,色差(ΔE) ≤ 1.5 ;此外,该固化膜还具有优良的耐低温性能,玻璃化转变温度为 -30°C 。

关键词:液态光学透明胶;端羟基聚丁二烯;聚丁二烯丙烯酸酯;耐黄变

UV 固化液态光学透明胶是一种在 UV 辐射下可固化交联,在室温下为液态的特种光学胶黏剂^[1~3]。它具有透光率高、折光指数与光学玻璃相近、可有效降低光线的散射能力、可提高显示图像的亮度和对比度等优点,广泛应用于智能手机、电脑、电视等触屏显示器领域^[4~8]。在诸多种类的液态光学透明胶中,丙烯酸酯类液态光学透明胶应用最为常见^[9],但是其关键组分丙烯酸酯大单体在合成过程中常常带有颜色,此类液态光学透明胶的 UV 固化膜容易发黄^[10, 11]。因此合成一种无色透明的丙烯酸酯大单体,以及制备 UV 固化后不易发黄的丙烯酸酯类液态光学透明胶成为目前研究的热点。

端羟基聚丁二烯(HTPB)是一种分子链两端含有羟基的液体橡胶,因其具有良好的透明性、耐黄变性能及耐低温性能等,是制备耐黄变丙烯酸酯类液态光学透明胶大单体的强有力候选者^[12~14]。目前,已有少数课题组报道了以 HTPB 为原料制备聚丁二烯丙烯酸酯大单体(PBAM)^[15~17]。Zhu 等^[18]以 HTPB 与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、丙烯酸羟乙酯(HEA)反应合成了聚丁二烯氨基甲酸酯丙烯酸酯。赵子千等^[19]以 HTPB 与顺丁烯二酸酐、环氧树脂 E-51 通过多步反应生成环氧聚丁二烯丙烯酸酯。Ryan 等^[20]以 HTPB 与甲基丙烯酸酐为原料,在有机胺催化下发生酯化反应合成聚丁二烯丙烯酸酯。在上述路线合成的 PBAM 中,常含有易变色的芳环结构、不耐紫外线辐射的氨基甲酸酯结构以及难于完全去除的有机胺类催化剂,很容易造成大单体及液态光学透明胶固化膜发黄^[21~24]。

为了解决上述问题,本文报道了一条新的合成路线:采用氧负离子与酐直接反应,从根本上去除了发色基团(芳环结构、氨基甲酸酯结构)和杂质(残留的有机胺类催化剂)引起的大单体发黄的缺点。具体的合成路线是:以 HTPB、苤钾、丙烯酸酐(AC)为原料,通过一锅法合成了一种无色透明的 PBAM;随后,这种大单体与活性稀释单体硬单体丙烯酸异冰片酯(BOA)、软单体乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯(EOEOEA)、交联单体 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、光引发剂(1173)混合均匀,制备了一系列无色透明的聚丁二烯丙烯酸酯液态光学透明胶,并进一步研究了 PBAM 与活性稀释单体的种类和比例对液态光学透明胶 UV 固化膜的光学性能、耐黄变性能、耐低温性能以及力学性能的影响。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.04.006

收稿:2019-06-13;修回:2020-02-22;

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2018MB022),山东省重点研发项目(2017GGX20141),济南市科技发展计划(201602102)资助;

* 通讯联系人:鲁在君,男,博士,教授,博士生导师,主要从事离子聚合及 3D 打印方面的研究。E-mail:z. lu@sdu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HTPB(LBH-3000,沙多玛化学有限公司,120℃真空干燥 2h);四氢呋喃(THF,国药集团化学试剂有限公司,重蒸);钾(科密欧化学试剂有限公司,AR);萘(上海麦克林生化科技有限公司,AR,升华);丙烯酸氯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,AR);活性稀释单体:丙烯酸异冰片酯(IBOA)、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯(EOEOEA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA),均购于上海光易化工有限公司,AR,减压蒸馏提纯;光引发剂 1173(巴斯夫有限公司,AR)。

核磁共振波谱仪(¹H-NMR,德国布鲁克公司,Bruker Avance-400,CDCl₃);傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,德国布鲁克公司,Bruker Tensor27,溴化钾压片);高效液相凝胶渗透色谱仪(GPC,美国沃特世公司,Waters 515,2414 示差检测器),以聚苯乙烯标准分子量样品为标样,THF 作流动相,流速为 1.000mL/min,柱温和检测器温度为 40℃,测量共聚物的数均分子量(M_n)、峰值分子量(M_p)和分子量分布(PDI);高压汞灯(亿伟 UV 固化设备有限公司,功率 2W,波长范围:350nm~450nm,主峰值:365nm);双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司,TU-1901);阿贝折射仪(上海仪电物理光学有限公司,WAY-2W,溴代萘);万能拉力机(深圳新三思集团,UTM5105,参照 GB/T 7124-2008 测试,玻璃基材粘结面积 15×10mm²,测试速度 5mm/min,测试样品数 5 个);紫外线加速耐候试验机(东莞市精域仪器设备有限公司,JK-UVR-1300);色差计(深圳三恩时科技有限公司,NR20XE);动态热机械分析仪(DMA,梅特勒-托利多国际贸易有限公司,DMA/SDTA861e,尺寸约为 5.0×5.0×1.0mm³的样品通过 1Hz 频率的剪切模式进行测试,将样品以 3℃/min 的速率从-100℃加热至 200℃)。

1.2 实验过程

1.2.1 PBAM 的合成 向干燥洁净的 100mL 三口瓶中加入 4.0g 钾(0.1mol)、12.8g 升华萘(0.1mol)、100mL 重蒸的 THF,在惰性气体保护下于室温反应 48h,反应完成后静置取上层萘钾的溶液,然后滴定其浓度并转移至密闭样品瓶中备用^[24]。向干燥洁净的 100mL 三口瓶中加入 10g HTPB(羟基含量 0.64mmol/g)、60mL 重蒸 THF,在氮气保护下搅拌至澄清透明,用注射器加入 6.6mmol 的上述制备的萘钾溶液,随后在室温下反应 1h,然后加入 0.58g 丙烯酸氯(6.4mmol),继续在室温下反应 0.5h。反应结束后过滤,并分别用无水乙醇和水各沉淀 3 次,50℃真空干燥即得 PBAM,产率为 93%。

1.2.2 液态光学透明胶的制备 按照表 1 中的配方,向 50mL 单口瓶中依次加入计算量的 PBAM、硬单体(IBOA)、软单体(EOEOEA)、交联单体(HDDA)、5%(wt)的光引发剂 1173,在 45℃搅拌 2h,真空脱泡后倒入棕色瓶中低温保存。

表 1 液态光学透明胶的配方设计
Table 1 Formulation design of liquid optical clear adhesive

实验编号	PBAM/活性稀释单体/%(wt)	IBOA/%(wt)	EOEOEA/%(wt)	HDDA/%(wt)
A1	50 : 50	10	35	5
A2		15	30	5
A3		20	25	5
B1	60 : 40	10	25	5
B2		15	20	5
B3		20	15	5
C1	70 : 30	10	15	5
C2		15	10	5
C3		20	5	5

(PBAM:聚丁二烯丙烯酸酯大单体;活性稀释单体包括 IBOA、EOEOEA、HDDA)

1.2.3 UV 固化膜的制备 将上述制备的液态光学透明胶倒入自制 $40 \times 40 \text{ mm}^2$ 正方形模具中,在高压汞灯下进行紫外光固化。辐射距离 30cm,固化时间 2 min,制得一系列无色透明的 UV 固化薄膜。

2 结果与讨论

2.1 PBAM 的合成与表征

图 1 是 PBAM 的合成路线。阴离子型 HTPB 中的羟基在无水无氧条件下与萘钾反应生成醇钾,由于醇钾具有高的反应活性,可以在不使用有机胺类催化剂的条件下,与丙烯酰氯直接进行酯化反应,通过一锅法得到了 PBAM。

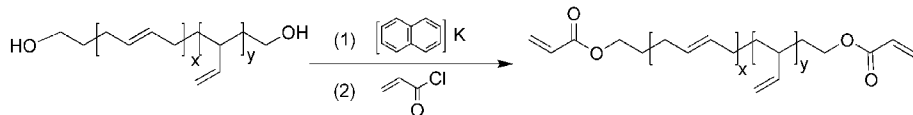


图 1 PBAM 的合成路线

Figure 1 Synthetic route of PBAM

图 2 是 HTPB(a)和 PBAM(b)的 GPC 谱图。二者均为窄分布的尖峰,分子量分布皆为 1.08,这是由于采用阴离子聚合方法合成聚丁二烯主链的结果。另外,聚丁二烯丙烯酸酯大单体的峰尖稍向左移动,HTPB 和 PBAM 的数均分子量分别为 3500 与 3700,说明分子量稍有增加,丙烯酸酯双键成功引入到聚合物端基。

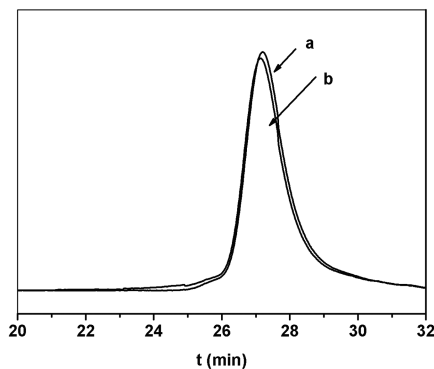


图 2 HTPB (a) 和 PBAM (b) 的 GPC 曲线

Figure 2 GPC curves of HTPB (a) and PBAM (b)

图 3 是 HTPB (a) 和 PBAM (b) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图中可以看出,HTPB 中与羟基相连的亚甲基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)上的质子信号峰在 $3.66 \sim 3.72 \text{ ppm}$ 处几乎完全消失,在 $4.1 \sim 4.25 \text{ ppm}$ 处出现了对应于 PBAM 中与酯基相连的亚甲基($\text{COO}-\text{CH}_2-$)上的质子信号峰。此外,在 5.8 ppm 、 6.1 ppm 、 6.4 ppm 出现的共振信号分别对应于 PBAM 中与端基双键($\text{CH}_2=\text{CH}-$)相连的质子。

图 4 是 HTPB (a) 和 PBAM (b) 的 FTIR 谱图。由图可见, 3312 cm^{-1} 处归属于 HTPB 的端羟基(CH_2-OH)的吸收峰几乎完全消失。此外,在 819 cm^{-1} 、 1731 cm^{-1} 和 1194 cm^{-1} 处分别出现了归属于 PBAM 末端双键($\text{C}=\text{C}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)和醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的新吸收峰。

图 5 是 PBAM 的吸光度曲线。PBAM 在 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 可见光区几乎没有吸收,说明合成的 PBAM 的透明性非常优异,这是因为基于新路线合成的 PBAM 没有发色基团和残留催化剂的结果。以上信息均表明已成功合成了无色透明的 PBAM。

2.2 UV 固化膜的光学性能

采用新路线合成的 PBAM 与稀释单体和光引发剂混合均匀,制得了无色透明的液态光学透明胶。

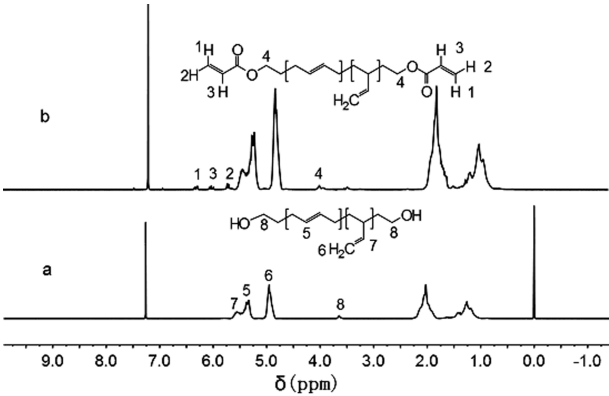


图 3 HTPB (a) 和 PBAM (b) 的¹H-NMR 谱图
Figure 3 ¹H-NMR spectra of HTPB (a) and PBAM (b)

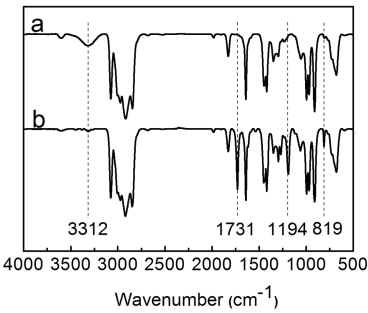


图 4 HTPB (a) 和 PBAM (b) 的 FTIR 谱图
Figure 4 FTIR spectra of HTPB (a) and PBAM (b)

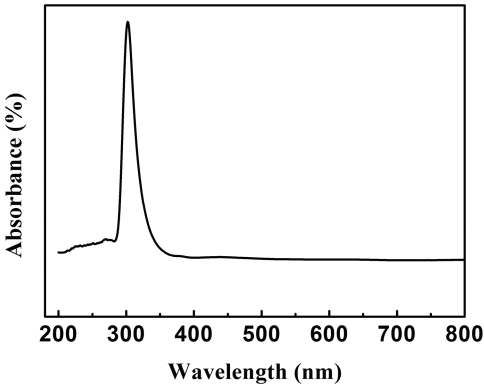


图 5 PBAM 的吸光度曲线
Figure 5 Absorbance curve of PBAM

为了研究液态光学透明胶的性能,进一步在 UV 辐照下将液态光学透明胶固化成膜。

图 6 是 UV 固化膜的折光指数曲线。固化膜的折光指数与液态光学透明胶配方中各组分的折光指数以及质量分数有关。随着 PBAM 所占比例的增加,UV 固化膜的折光指数逐渐增大。PBAM、IBOA、EOEOEA 的折光指数分别为 1.550、1.473、1.453,PBAM 的折光指数远高于各稀释单体,所以液态光学透明胶中 PBAM 所占比例越高,UV 固化膜的折光指数也就越高。因此可以根据单体的组成调节固化膜的折光指数,使之接近玻璃的折光指数 1.50,以消除界面散射,提高图像显示效果。

图 7 是 UV 固化膜的透光率曲线。不同单体配比的固化膜在波长为 400~800nm 的可见光区的透

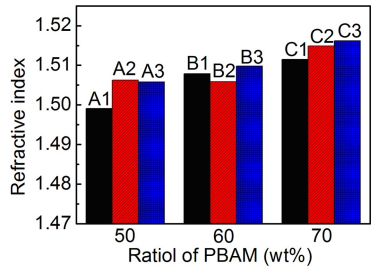


图 6 UV 固化膜的折光指数曲线

Figure 6 Refractive index curves of UV-cured films

光率均大于 95%，显示透光率较高。此外，随着 PBAM 比例的增加，UV 固化膜的透光率逐渐增大。当 PBAM 所占比例为 70% 时，UV 固化膜的透光率最高，可达 98% 以上。

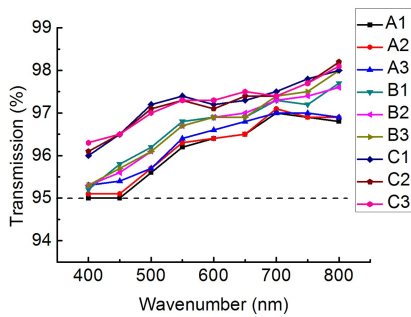


图 7 UV 固化膜的透光率曲线

Figure 7 Transmission curves of UV-cured films

2.3 UV 固化膜的耐黄变性能

为了进一步研究液态光学透明胶 UV 固化膜的耐黄变性能，将上述制备的 UV 固化膜置于紫外线加速耐候试验机中进行测试，测试温度为 50℃。

表 2 是 UV 固化膜紫外线加速老化后的色差表。经紫外线加速老化 264h 后，不同单体配比 UV 固化膜的色差(ΔE) ≤ 1.5 。参照 GB/T 1766~1995 标准中色差与变色等级表，属于无变色等级，说明不同单体配比的 UV 固化膜均具有较好的耐紫外线黄变性能。

表 2 UV 固化膜紫外线加速老化后的色差表

Table 2 The color change of UV-cured films after UV accelerated aging

	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
$\Delta E(264h)$	1.13	1.17	1.20	1.25	1.30	1.27	1.36	1.39	1.40

2.4 UV 固化膜的耐低温性能

图 8 是 UV 固化膜的耐低温性能曲线。由模量 G'' 曲线所确定的 UV 固化膜的玻璃化转变温度为 -30°C ，说明制备的 UV 固化膜具有优良的耐低温性能，这是因为聚丁二烯液体橡胶大单体具有很低玻璃化转变温度的缘故。这种液态光学透明胶有利于在较寒冷的环境中使用。

2.5 UV 固化膜的粘结性能

图 9 是 UV 固化膜的粘结强度曲线。固化膜的粘结强度随着 PBAM 含量的增加而逐渐减小，这是因为聚丁二烯链为非极性结构，其含量增加会引起粘结力下降。另外，当 PBAM 含量一定时，随着硬单体 IBOA 含量的增加，剪切强度呈逐渐增加的趋势。因此，通过调整大单体与稀释单体的比例，可以调

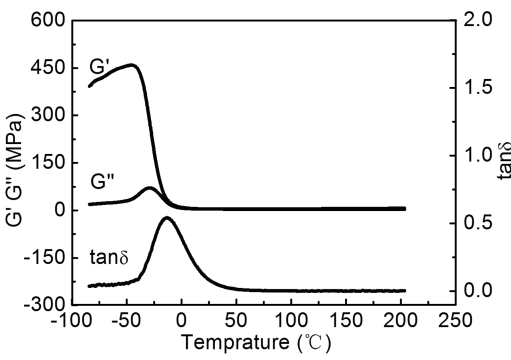


图 8 UV 固化膜的耐低温性能曲线
Figure 8 DMA curves of UV-cured film

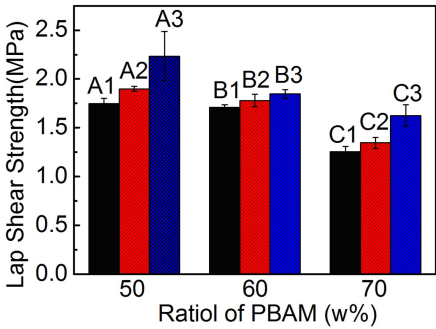


图 9 UV 固化膜的粘结强度曲线
Figure 9 Lap shear strength curves of UV-cured films

控固化膜的粘结性能^[25]。

3 结论

以阴离子型 HTPB、萘钾、丙烯酰氯为原料,通过一锅法成功合成了一种无色透明的 PBAM。可以根据单体的组成调节固化膜的折光指数,使之接近玻璃的折光指数 1.50,以消除界面散射,提高图像显示效果。当 PBAM 所占比例为 70%时,UV 固化膜的透光率最高,可达 98%以上,具有优异的光学透明性。紫外线加速老化 264h 后,UV 固化膜的色差(ΔE) ≤ 1.5 ,具备较好的耐黄变性能;此外,该固化膜的玻璃化转变温度为-30℃,具有较好的耐低温性能。通过调整大单体与稀释单体的比例,可以调控固化膜的粘结性能。

参考文献:

[1] 罗晔,叶琦哲,费斌,王莹,郭嘉. 化学与粘合,2009, 31(6): 14~17.
[2] Christian D. Handb Adhes Surf Prep, 2011: 221~243.
[3] Chen Y CZhang H M, Zhu L Q, He T, Li W P, Liu H C. Rare Metals, 2011, 30(1 Supplement): 567~571.
[4] Priyadarshi A, Shimin L, Mhaisalkar S G, Rajoo R, Wong E H, Kripesh V, Namdas E B. J Appl Polym Sci, 2005, 98(3): 950~956.
[5] 赵迎波,何利军,李守平,史伟同. 粘接, 2015, 36(1): 53~55.
[6] Do H S, Park Y J, Kim H J. J Adhes Sci Technol, 2006, 20(13): 1529~1545.
[7] Bai S, Wang Y F, Huang M, Leng C L, Jia Y, Jin C M. Chin J Liq Cryst Disp, 2010, 25(4): 572~575.

- [8] Philipp H. 世界产品与技术, 2008, 4: 22~24.
- [9] 蔡鑫, 彭育, 胡萍. 胶体与聚合物, 2012, 30(3): 141~144.
- [10] 陈康, 李亚儒. 山东化工, 2018, 47(13): 46~49.
- [11] Ping T, Zhou Y, He Y, Tang Y H, Yang J L, Akram M Y, Nie J. Prog Org Coat, 2016, 97: 74~81.
- [12] Tyagi A K, Choudhary V, Varma I K. Eur Polym J, 1994, 30(8): 919~924.
- [13] Chen J, Pascault J P, Taha M. J. Polym Sci Polym Chem, 1996, 34(14): 2889~2907.
- [14] 宋平. 精细与专用化学品, 2013, 21(11): 55~56.
- [15] 邓剑如, 章默涵, 张习龙. 固体火箭技术, 2013, 36(6): 791~794.
- [16] 李凌霄, 黄馨仪, 阚成友. 粘接, 2017, 38(9): 27~33.
- [17] 金养智. 影像技术, 2009, 21(5): 8~14.
- [18] Xia W J, Zhu N Q, Hou R J, Zhong W G, Chen M Q. Coatings, 2017, 7(8): 117/1~117/12.
- [19] 赵子千, 姚伯龙, 陈明清. 上海涂料, 2007, 3: 34~37, 18.
- [20] Ryan W P, Thomps R E. US 3652520, 1972.
- [21] 田丛, 李永杰, 姜伟. 信息记录材料, 2016, 17(4): 159~162.
- [22] Ping T, Zhou Y, He Y, Tang Y H, Yang J L, Akram M Y, Nie J. Prog Org Coat, 2016, 97: 74~81.
- [23] Sun F, Zhang L, Jiang S L, Du H G, Nie J. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B, 2009, 267(21/22): 3590~3593.
- [24] Singh R P, Namrata S T, Bhadraiah S V. Polym Degrad Stab, 2001, 73(3): 443~446.
- [25] Andrady A L, Hamid H, Torikai A. Photochem Photobiol Sci, 2011, 10(2): 292.

Synthesis of Liquid Optical Clear Adhesive Based on Polybutadiene Acrylate Macromonomer and Properties of UV-cured Films Thereof

WU Su-pan, WANG Zheng, WANG Kai, LU Zai-jun*

(Key Laboratory for Special Functional Aggregated Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: To solve the problems that the acrylate macromonomer is often colored during synthetic process and the UV-cured film of liquid optical clear adhesive prepared therefrom is easy to turn yellow, a new synthetic route is reported in this paper. A colorless and transparent polybutadiene acrylate macromonomer (PBAM) is synthesized in one-pot using hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), potassium naphthalene, and acryloyl chloride (AC) as raw materials. Subsequently, liquid optical clear adhesive was prepared through blending PBAM, reactive diluent monomer, and photoinitiator. Finally, a series of colorless and transparent films were prepared through UV-curing process. The structure of PBAM was characterized by GPC, $^1\text{H-NMR}$, and FTIR. The optical properties, yellowing resistance, low temperature resistance of UV-cured films were further studied. The results showed that a colorless and transparent PBAM was successfully synthesized by the new route. The UV-cured films of liquid optical clear adhesive exhibited excellent optical properties and yellowing resistance property. The transmittance of cured films was as high as 98%. After 264 hours of accelerated aging exposure to ultraviolet radiation, the color difference (ΔE) was below 1.5. In addition, the cured film also presented good low temperature resistance, and its glass transition temperature was as low as -30°C .

Key words: Liquid optical clear adhesive; Hydroxyl terminated polybutadiene; Polybutadiene acrylate; Yellowing resistance