

一种新型的光固化活性稀释剂——乙烯基醚

刘 岚 陈用烈

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

摘要 介绍了一种新型的光固化活性稀释剂——乙烯基醚的种类、合成、反应机理及在光固化中的应用。

关键词 乙烯基醚, 活性稀释剂, 光固化

1 引言

活性稀释剂为辐射固化涂料的重要组成部分, 用于调节粘度及涂层的最终性能。它至少含有一个能以自由基或其他机理与作为基体树脂的预聚物共聚的不饱和键或其他活性基团。活性稀释剂在辐射固化体系中十分重要, 除了它对粘度及施工流变性能的影响之外, 还有下列原因^[1]:

(1) 它与光引发剂一同决定体系的固化速度;

(2) 它把高分子量的预聚物分子连接在一起, 并依靠其官能度对加速固化有显著贡献, 双官能度活性稀释剂与多官能活性稀释剂一样, 易形成交联网络;

(3) 它能增进或改善固化后涂料的性能, 预聚物用量相同时, 使用不同的稀释剂具有不同的涂层性能及固化速度。

选择活性稀释剂时应考虑其粘度、溶解性、挥发性、闪点、气味、毒理性质、对紫外光(UV)或电子束(EB)的活性、官能度、均聚物的玻璃化温度(T_g)、聚合时的收缩率和表面张力等性质。

目前常用的活性稀释剂为丙烯酸酯类单体, 它们挥发性大、闪点低, 并且多为有刺激性气味的物质, 毒性大^[2], 因而使用中所带来的环境污染问题难于克服, 在一些国家其使用已受到限制, 促使人们寻找新的活性稀释剂。

乙烯基醚类单体近年来日益受到人们的重视, 它挥发性小、无异味, 用于 UV 或 EB 固化体系中反应速度快, 且粘度低, 可实现喷涂而提高

施工效率, 毒性低, 在电子材料、印刷、油墨、涂料等方面有广阔的应用前景^[3-12]。

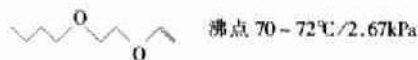
2 乙烯基醚单体

2.1 种类

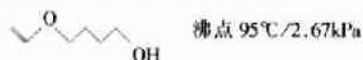
乙烯基醚类单体可分为单乙烯基醚和多乙烯基醚。而单乙烯基醚又由于非乙烯基部分取代基团不同而细分为烷基、羟基、胺基及杂原子基团类^[13]。

常见的单乙烯基醚有以下几种:

烷基类 乙二醇丁基乙烯基醚



羟基类 1,4-丁二醇乙烯基醚



胺基类 2-(二乙基胺)乙醇乙烯基醚



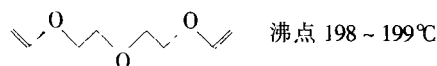
常见的多乙烯基醚如下:

乙二醇二乙烯基醚

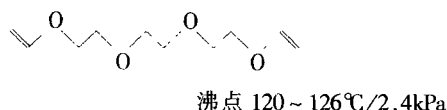


刘 岚 博士研究生, 出生于 1971 年 9 月。1992 年南京师范大学化学系本科毕业, 1995 年于广州中山大学化学系获理学硕士学位, 研究方向为含溴阻燃剂在 ABS 中的应用。同年考入中山大学高分子研究所攻读博士学位, 在陈用烈教授指导下进行高分子光化学研究, 主要研究方向为光引发交联反应及应用。

二乙二醇二乙烯基醚



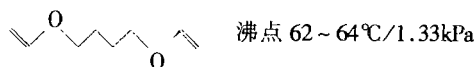
三乙二醇二乙烯基醚(DVE-3)



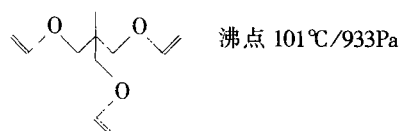
1,4-二羟甲基环己烷二乙烯基醚(CHVE)



1,4-丁二醇二乙烯基醚

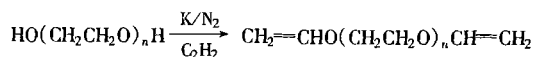
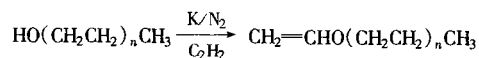


三羟甲基丙烷三乙烯基醚



2.2 合成方法

乙烯基醚类单体的合成,无论是多乙烯基醚还是单乙烯基醚,都可在碱性条件下将乙炔和醇类于一定的压力下反应而得^[14]:



3 乙烯基醚类单体的聚合

3.1 乙烯基醚类单体双键性质

乙烯基醚类单体中双键由于受到邻位氧原子的影响,为富电子双键,能形成稳定的碳正离子,因此易发生阳离子聚合。Crivello 在这方面所作的研究较多^[15]。这一类单体在一定条件下也能发生自由基聚合,如与缺电子双键形成电荷转移复合物,从而引发自由基聚合。另外选用适当的自由基光引发剂,也可实现自由基聚合。

3.2 乙烯基醚类单体的阳离子聚合

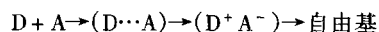
研究表明,乙烯基醚类单体特别适于由铈盐或辐射引发的阳离子聚合反应,不论是光引发还是热引发,在涂料中都有其重要的应用价值。热引发要比光引发慢一些,但可应用于形

状不规则的物件。此处只讨论光引发。

常见的阳离子引发剂硫鎓盐及碘鎓盐在光波长 > 300nm 时没有吸收,因此不能用于 UV 引发。加入自由基引发剂是克服此困难的途径之一^[16]。用自由基源引发阳离子聚合的概念早在 20 年前已由 Ledwith 提出^[17],过程包括:(1)产生给电子体——自由基;(2)电荷从自由基转移到氧化剂上(如碘鎓盐上),产生阳离子引发中心,此处不再赘述。

3.3 自由基聚合

由于乙烯基醚含有富电子双键,可以与马来酸及富马酸不饱和聚酯发生自由基交替共聚。乙烯基醚为富电子体,而马来酸为缺电子体,在受激发的情况下可形成电荷转移复合物(CTC)而引发自由基反应:



它也可以发生自由基均聚,但速度较慢^[12],应选择合适的引发体系以提高反应速度。

4 乙烯基醚在涂料中的应用

4.1 乙烯基醚类单体用作活性稀释剂的优点

乙烯基醚类单体含富电子双键,易形成稳定的碳正离子,因而易发生阳离子聚合,聚合速度快,转化率高。乙烯基醚粘度小,为高效稀释剂。最引人瞩目的是它的低毒性。许多常用的丙烯酸酯类单体为众所周知的致癌物质,而乙烯基醚毒性低,并且对皮肤无刺激性。此类单体挥发性小,无刺激性气体,施工中的污染少。使用不同的乙烯基醚涂层性能不同,例如二缩乙二醇二乙烯基醚(RAPICURE DVE-3)及 1,4-二羟基环己烷二乙烯基醚(RAPICURE CHVE)为典型的活性稀释剂,使用 DEV-3 涂膜弹性好,而使用 CHVE 则涂膜强度高但质脆,合理地混合使用两种稀释剂可得到性能较理想的涂膜。

阳离子引发与自由基引发相比,不形成过氧化物,因此不易发黄,酯基交换倾向小,因而具有使用价值。阳离子聚合在涂料中应用较少的的原因是,只有少数几种低聚物可供采用,其中环氧化合物为常见的体系。尽管环氧化合物具

有较好的涂膜性能,但与丙烯酸酯类体系相比,固化速度慢,其应用也受到限制。而乙烯基醚类反应速度快,并且现已合成了几种低聚物可用于涂料中,它在涂料中的应用有待开发。阳离子聚合的一个缺点是受水的抑制,应在干燥的环境下使用。选用合适的自由基引发剂,乙烯基醚类单体也能通过自由基引发聚合,因此其应用较为广泛。

4.2 应用方式

4.2.1 阳离子聚合体系 环氧树脂是最常见的用于阳离子体系的预聚物,它对金属有很强的粘附性,但它的固化速度慢。使用乙烯基醚作稀释剂则可得到固化速度高而粘附性能好的涂层,表 1 为一典型示例^[19]。

表 1 乙烯基醚作为环氧光固化稀释剂的效果

	DEV-3	CHVE	环氧树脂
粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	29.5	33.0	1200.0
固化速度(空气)/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	213	213	< 12
(N_2)/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	213	213	< 12
后固化	需要	需要	需要
对钢的粘附性/%	100	100	100

由表 1 可看出,使用乙烯基醚作稀释剂后,体系粘度明显降低而固化速度大大提高。

DEV-3 在惰性气氛中经紫外线辐射其转化率可达近 100%,而相同条件下,环氧单体的转化率只有 50% 左右^[20]。

4.2.2 阳离子聚合和自由基聚合混合体系 乙烯基醚单体可与丙烯酸酯类预聚体^[12,19]一起形成混合体系用于紫外线或电子束固化,这一体系揉和了乙烯基醚与丙烯酸酯类预聚体的特点——良好的性质、种类繁多的丙烯酸酯类预聚体、安全、固化速率高、无空气抑制,这一体系的性能达到或超过了使用丙烯酸酯类稀释剂的体系,如表 2 所示。

4.2.3 自由基聚合体系

(1) 乙烯基醚稀释剂/马来酸或富马酸不饱和聚酯 不饱和聚酯价格低廉,是 60 年代末最

表 2 乙烯基醚和丙烯酸酯活性稀释剂(HDDA)对

某种丙烯酸酯预聚体光固化的效果比较

	DVE-3	CHVE/DVE-3 (50/50)	HDDA ^①
体系粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	120	160	220
固化速度			
(空气)/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	213	213	213
(N_2)/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	213	213	213
对聚酯粘附性/%	100	100	100
对铝和钢粘附性/%	0	0	0

① 己二醇双丙烯酸酯。

早商品化的光固化涂料的主要成分。不饱和聚酯固化的一个主要问题是固化速度慢,另外不饱和聚酯在应用中粘度过大,因而通常使用苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体作为活性稀释剂,然而这两种单体的挥发性和刺激性都太大,施工中易带来污染问题。若改用乙烯基醚则可提高固化速度,降低毒性,同时可提高涂膜的柔韧性^[21]。用于不饱和聚酯的乙烯基醚,一般为含有两个或两个以上乙烯基的多乙烯基醚,其中也加入少量单乙烯基醚,以提高柔韧性及稀释性。

含乙烯基醚的光引发型不饱和聚酯涂料的组成为:(a)不饱和聚酯聚合物、预聚物或两者的混合物;(b)乙烯基醚和乙烯基吡咯烷酮(1:1);(c)光引发剂。体系的粘度应小于 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$,光引发剂为自由基引发剂,富马酸型不饱和聚酯要比马来酸型的与乙烯基醚的相容性好,但马来酸酐价格相对便宜一些,因而配方中仍选用马来酸型。

与传统的饱和聚酯型涂料相比,这一类涂料的粘度小、毒性低、固化速度快、涂膜柔韧性较好、抗溶剂性能好,有广阔的发展前景。

(2) 乙烯基醚/丙烯酸酯树脂 乙烯基醚作为稀释剂以纯自由基型光引发剂引发聚合时,乙烯基醚自由基聚合活性低,且需选用合适的光引发剂以提高引发效率。虽然固化速率与丙烯酸酯类单体相比有所降低,但涂膜的综合性能却有所提高,如表 3 所示^[12]。

表 3 环氧丙烯酸酯的涂膜性能

树脂/单体	粘度/Pa·s	固化速度/m·min ⁻¹	光洁度,60°	铅笔硬度	耐水性	抗试剂,MEK
83%/10% DVE-3	10.8	> 150	93.7	5B	极佳	140
73%/20% DVE-3	2.0	80	97.9	2B	极佳	> 500
83%/10% 丙烯酸酯	42.6	> 150	90.4	< 6B	极佳	40
73%/20% 丙烯酸酯	8.0	113	93.1	< 6B	极佳	94

使用乙烯基醚后,体系无异味,综合性能得到了提高,主要原因是乙烯基醚的转化率高。且由于乙烯基醚的粘度低,可在更大范围内对体系的粘度进行调节。但 DVE-3 浓度越大,反应速度越慢,其最高加入量不应超过 20%。

5 结论

(1)乙烯基醚类单体可发生阳离子聚合及自由基聚合。

(2)乙烯基醚类单体可作为活性稀释剂用于环氧树脂、丙烯酸酯类树脂、不饱和聚酯等体系。

(3)乙烯基醚类单体粘度低,毒性低,是一种安全高效的活性稀释剂。合理选用不同结构的乙烯基醚及不同的乙烯基醚组合,可获得良好性能的涂层。

6 参考文献

- 1 Olding P K T. Chemistry & Technology of UV & EB Formulating for Coating. Vol 2. London: Inks & Paints, 1991
- 2 温玉麟. 药物与化学物质毒性数据. 天津: 天津科技出版社, 1989
- 3 Jaeger U, Bech E. DE, 4109649. 1992
- 4 Vara F J, Dougherty J A, Wilkins G J. WO, 9215620. 1992

- 5 Liu K C, Vara F J, Dougherty J A. US, 5106885. 1992
- 6 Boettcher A, Schnald W, et al. EP, 441232. 1991
- 7 Lapin S C. Radcure'86 Conf Proc. 10th, 1986, 15: 15 ~ 16
- 8 Dougherty J A, Vara F J, Anderson I R. Radcure'86 Conf Proc. 10th, 1986, 15: 1 ~ 13
- 9 Dougherty J A, Vara F J, Radcure'87 Conf Proc. Munich, Germany; 1987
- 10 Dougherty J A, Vara F J. Radcure'88 North America Conf Proc. New Orleans, Louisiana, USA; 1988. 395
- 11 Dougherty J A, Vara F J. Radcure'90 North America Conf. Chicago; 1990. 417
- 12 Yap L. Asia - Pacific Coating Show Conf Proc. Singapore; 1995. 222
- 13 Bloch D R. Mod Paint Coating, 1994, 8: 44
- 14 Wiley J. Polym Sci, Letter Ed, 1982, 20: 473
- 15 Crivello J V, Conlon D A. J Polym Sci, Chem Ed, 1983, 21: 1785
- 16 Sundell P, Jonsson S, Hult A. J Polym Sci, Chem Ed, 1991, 29: 1525
- 17 Ledwith A. Polymer, 1978, 19: 1217
- 18 Sundell P E, Jonsson S E, Hult A. Polym Mater Sci Eng, 1989, 60: 453
- 19 Burlant W J, Plotkin J S, Vara F J. Rad Tech Asia'91 Conf Proc. 1991. 340
- 20 Sauerbrum S R, Ambrudter D C, Shiekell P D. Rad Tech'90 Conf Proc. Voll. Chicago; 1990. 303
- 21 Vara F J, Dougherty J A. WO, 9214764. 1992

Vinyl Ether —— A New Type of Reactive Diluents for Photocuring

Liu Lan, Chen Yonglie

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Summary The application of vinyl ether as a new type of reactive diluent for photocuring is reviewed in this article. Different kinds of vinyl ethers, their synthesis as well as applicability in coatings are described.

Key words Vinyl ethers, Reactive diluent, Photocuring