

不同气相二氧化硅对 UV 胶黏度稳定性的影响研究

许逊福

(韦尔通科技股份有限公司, 福建 厦门 361100)

摘要: 用聚氨酯丙烯酸酯预聚物、丙烯酸酯单体、光引发剂和气相二氧化硅按一定比例共混制备出紫外光固化胶黏剂, 着重研究了不同气相二氧化硅填料的加入对黏度的影响, 以及在中性和酸性条件下的长期黏度稳定性。研究发现: 在中性条件下赢创 AEROSIL VP NK2000 表现出较好的稳定性, 在酸性条件下赢创 AEROSIL R805 表现出较好的稳定性。此外, 还发现三辊研磨比高速分散更有利于黏度的稳定。

关键词: 紫外光固化胶黏剂; 气相二氧化硅; 黏度稳定性

中图分类号: TQ633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)11-0007-03

Study on the Effect of Different Fumed Silica Fillers on the Viscosity Stability of UV Adhesive

XU Xun-fu

(Weldtone Technology Co., Ltd., Xiamen 361100, Fujian, China)

Abstract: UV curable adhesive was prepared by PUA, acrylate monomer, photoinitiator and fumed silica fillers in a certain proportion. The effects of different fumed silica fillers on viscosity and long-term viscosity stability in neutral and acid conditions were emphatically studied. The study found that Evonik AEROSIL VP NK2000 showed good stability under neutral conditions, and Evonik AEROSIL R805 showed good stability under acid conditions. In addition, it was found that three roller grinding was more conducive to viscosity stability than high-speed dispersion.

Key words: UV curable adhesive; fumed silica fillers; viscosity stability

0 引言

气相二氧化硅是硅的卤化物在氢氧火焰中高温水解生成的纳米级白色粉末, 它是一种无定形二氧化硅产品^[1-2], 由于其优异的增黏提触和透明性, 在胶黏剂中应用广泛。气相二氧化硅分为亲水性气相二氧化硅和疏水性气相二氧化硅。气相二氧化硅合成出来时是亲水性的, 疏水性气相二氧化硅是对亲水性气相二氧化硅表面的硅羟基进行改性, 把有机基团以化学键连接到疏水气相二氧化硅表面, 使其羟基数量减少, 表面极性降低, 与其他有机物的相容性得到提高^[3-4]。常见的有机基团处理剂包括二甲基二氯硅烷、六甲基二氯

硅烷、聚二甲基硅氧烷以及其他特殊有机功能型硅烷。经过处理的气相二氧化硅表面能会发生明显的下降, 由亲水性的 72 mN/m² 降低至疏水性的 30 mN/m², 因此能在低表面能的有机胶黏剂中稳定存在^[5]。疏水性气相二氧化硅在紫外光固化胶中拥有更广泛的应用, 其价格也比亲水性的更高。

紫外光固化胶是一种在紫外灯下可以快速固化的胶黏剂, 其通常由丙烯酸酯预聚体、丙烯酸酯单体、紫外光引发剂及气相二氧化硅组成^[6-8]。紫外光固化胶以其高固化速度、少污染、节能等环保特性成为一种环境友好的绿色节能技术^[9-10]。紫外光固化胶具有粘接力可调、韧性可调、硬度可调、秒级固化的特点, 但颜色会影响其固化程度, 颜色越深固化效果越差。可用于紫外光固化胶中的增稠剂通常有氢化蓖麻油、气相二氧化硅、有机膨润土、聚乙烯醇、金属皂及聚酰胺蜡^[11-12]。由于

收稿日期: 2024-01-19

作者简介: 许逊福(1988—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事胶黏剂的开发与应用工作。E-mail: 782853081@qq.com。

对透明性和增稠效果的要求,最常使用气相二氧化硅增加其黏度及触变性,以满足施工工艺的需求。为了增加紫外光固化胶对金属的粘接力,通常还会在体系中加入少量磷酸酯促进剂,体系呈酸性增加了对金属的腐蚀以提高粘接力。研究发现,当加入大量的气相二氧化硅用于增加胶黏剂的黏度时,其黏度会随着时间的延长而下降,一个月内其黏度下降幅度可达30%,这对生产和使用是不可接受的。因此本文主要探索不同的气相二氧化硅在紫外光固化胶黏剂中对黏度稳定性的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

丙烯酸酯预聚体(美国沙多玛公司 CN9001NS),丙烯酸酯单体(美国沙多玛公司 SR506NS),紫外光引发剂(荷兰 IGM 公司 184),气相二氧化硅(德国瓦克公司 H18,德国赢创公司 AEROSIL VP NK2000、AEROSIL R805、AEROSIL R202、Aerosil 200,美国卡博特公司 TS-720,宜昌汇富公司 HB-139),磷酸酯促进剂(美国先进化学公司 Harcryl 1228)。

1.2 试验仪器

ESD630 高速分散机,上海现代环境工程技术有限公司;ME4002102 电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;ZYTR-50 三辊研磨机,深圳市中毅科技有限公司;DV1 平板旋转黏度计,美国博勒飞公司。

1.3 制备工艺

将紫外光引发剂加入丙烯酸酯单体和磷酸酯促进剂中,高速分散 20 min,直至紫外光引发剂完全溶解;再加入丙烯酸酯预聚体,高速分散至混合均匀无结块;最后加入不同品牌同比例的气相二氧化硅高速分散 30 min,脱泡保存在黑色罐子中;中性条件下紫外光固化胶不添加磷酸酯促进剂,酸性条件下紫外光固化胶添加 2%的磷酸酯促进剂。

1.4 黏度检测

采用博勒飞平板黏度计,52# 转子,在 25 °C 下恒温 30 min 后测试其 10 r/min 下 2 min 的读数,即其黏度。之后将黑色罐子保存在室温下,每隔一段时间取出一部分测试其黏度,跟踪黏度随时间的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 中性条件下不同品牌气相二氧化硅稳定性研究

分别对添加不同品牌气相二氧化硅的紫外光固化胶在中性条件下第 1 天、7 天、15 天、1 月、2 月、3 月、4 月、5 月、6 月、9 月、12 月测试其 10 r/min 下的黏度,跟踪其黏度随时间的变化,结果如图 1 所示,其中 WA-1 添加卡博特 TS-720;WA-2 添加赢创 AEROSIL R202;WA-3 添加赢创 AEROSIL R805;

WA-4 添加赢创 AEROSIL VP NK2000;WA-5 添加瓦克 H18;WA-6 添加宜昌汇富 HB-139;WA-7 添加赢创 Aerosil 200。

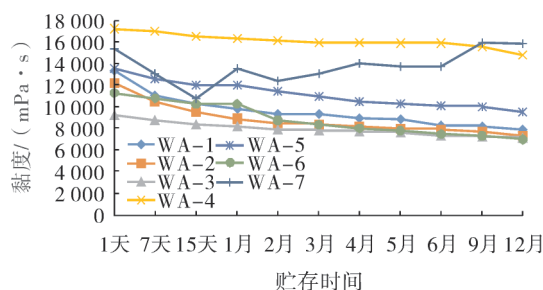


图 1 中性条件下添加不同品牌气相二氧化硅的紫外光固化胶黏度随时间变化

从图 1 可以看出,在中性条件下赢创 AEROSIL VP NK2000 表现出较好的稳定性,经过 12 个月其黏度下降比例只有 14.16%。其次,在同样的添加比例下,赢创 AEROSIL VP NK2000 表现出了最好的增稠效果,其初始黏度最高,比赢创 AEROSIL R805 高出 86%。赢创 AEROSIL R805 的黏度稳定性效果次之,但其增黏效果最差,初始黏度最低,对于增黏要求较高的体系不适用。卡博特 TS-720、赢创 AEROSIL R202 和汇富 HB-139 增黏效果相当,黏度稳定差,12 个月黏度下降约 40%。观察以上 7 种气相二氧化硅的黏度稳定性曲线可以发现,在中性条件下前面 2 个月黏度下降较快,而后 10 个月的黏度下降幅度明显处于平缓,说明整个体系经过 2 个月基本已经达到稳定状态。值得注意的是,亲水性气相二氧化硅赢创 Aerosil 200 从整体上看其 12 个月黏度几乎没下降,但在前半个月黏度快速下降,下降幅度远超其他气相二氧化硅,之后再缓慢地上升,可能是亲水性气相二氧化硅在油性体系中相容性不佳导致。这种无规律的现象不适合在生产中使用。

2.2 酸性条件下不同品牌气相二氧化硅稳定性研究

分别对添加不同品牌气相二氧化硅的紫外光固化胶在酸性条件下第 1 天、7 天、15 天、1 月、2 月、3 月、4 月、5 月、6 月、9 月、12 月测试其 10 r/min 下的黏度,跟踪其黏度随时间的变化,结果如图 2 所示,其中 WB-1 添加卡博特 TS-720 和先进化学 Harcryl 1228;WB-2 添加赢创 AEROSIL R202 和先进化学 Harcryl 1228;WB-3 添加赢创 AEROSIL R805 和先进化学 Harcryl 1228;WB-4 添加赢创 AEROSIL VP NK2000 和先进化学 Harcryl 1228;WB-5 添加瓦克 H18 和先进化学 Harcryl 1228;WB-6 添加宜昌汇富 HB-139 和先进化学 Harcryl 1228;WB-7 添加赢创 Aerosil 200 和先进化

学 Herculyl 1228。

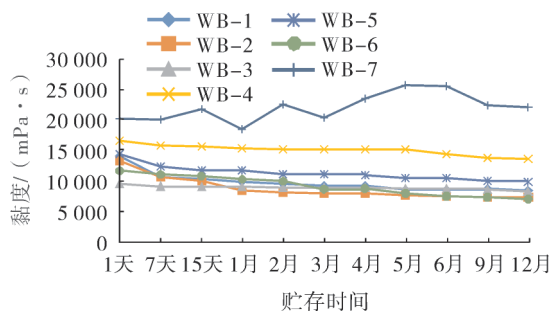


图2 酸性条件下添加不同品牌气相二氧化硅的紫外光固化胶黏度随时间变化

从图2可以看出,在酸性条件下赢创 AEROSIL R805 表现出较好的稳定性,经过12个月其黏度下降比例只有12.4%,但其增黏幅度与中性条件下一致,效果最差。赢创 AEROSIL VP NK2000 的黏度稳定性效果次之,12个月黏度下降比例只有17.9%。其次,在同样的添加比例下,赢创 AEROSIL VP NK2000 表现出了最好的增稠效果,与中性条件下效果一致,其初始黏度最高。卡博特 TS-720、赢创 AEROSIL R202 和汇富 HB-139 在酸性条件下表现与中性条件下差不多,12个月黏度下降了40%左右。通过观察以上7种气相二氧化硅的黏度稳定性曲线可以发现,在酸性条件下前面7天黏度下降得较快,而后11个月的黏度下降幅度明显处于平缓,说明整个体系经过7天基本已经达到稳定状态。在酸性条件下,达到稳定状态的时间大大缩短。亲水性气相二氧化硅赢创 Aerosil 200 其12个月黏度几乎没下降,呈现不规则的上下波动,但波动幅度较中性条件下小很多,可能是由于酸性条件下加强了亲水性气相二氧化硅的氢键作用,稳定了气相二氧化硅,相容性较中性条件下有所改善。

2.3 不同分散工艺下气相二氧化硅稳定性研究

添加卡博特 TS-720 的配方在高速分散下分散30 min 和三辊研磨1遍、2遍、3遍、4遍。在第1天、7天、15天、1月、2月、3月、4月、5月、6月、9月、12月测试其10 r/min 下的黏度,跟踪其黏度随时间的变化,结果如图3所示,其中WD-1在1200 r/min 条件下高速分散30 min;WD-2三辊研磨1遍;WD-3三辊研磨2遍;WD-4三辊研磨3遍;WD-5三辊研磨4遍。

从图3可以看出,高速分散之后的起始黏度最高,而随着三辊研磨次数的增加,气相二氧化硅的润湿更好,起始黏度下降。高速分散下12个月黏度下降比例为38.49%,经过1次三辊研磨黏度下降比例为35.73%,经过了4次三辊研磨黏度下降比例为29.37%,由此可以看出经过三辊研磨之后,气相二氧化硅的润

湿变好,黏度的稳定性得到提升。值得注意的是,经过三辊研磨的紫外光固化胶,在1个月的时候黏度突然变高,之后再缓慢地下降,这在高速分散工艺中是没有发现,可能是由于气相二氧化硅经过三辊研磨分散过度,再聚集的一种表现。

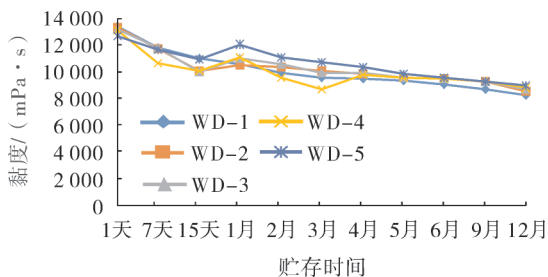


图3 不同工艺条件下添加卡博特 TS-720 的紫外光固化胶黏度随时间变化

3 结语

通过研究不同品牌气相二氧化硅对紫外光固化胶黏度稳定性的影响,发现在中性条件下赢创 AEROSIL VP NK2000 表现出较好的稳定性且增黏效果好,在酸性条件下赢创 AEROSIL R805 表现出较好的稳定性但增黏效果差,而亲水性气相二氧化硅赢创 Aerosil 200 则呈现出无规则的波动性。另外三辊研磨比高速分散对气相二氧化硅的分散更好,更有利于紫外光固化胶的稳定。

参考文献:

- [1] 彭杰,周庆涛,单韧,等.亲水型气相二氧化硅对环氧固化剂流变性能的改性研究[J].胶体与聚合物,2021,39(2):57-60.
- [2] 龚露露,姜磊,王文平,等.气相二氧化硅对UV胶稳态流变行为的影响[J].中国胶黏剂,2021,30(7):18-22.
- [3] 郭瑞毅,涂春潮,任玉柱,等.气相二氧化硅用量与减振制品振动性能关系[J].新技术新工艺,2022(4):66-70.
- [4] 雷曼云,高群,欧阳春发,等.疏水二氧化硅粉体对高温硫化硅橡胶性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2020,36(7):46-53.
- [5] 白云,段先健,王大海,等.化学反应-顶空气相色谱法测定气相二氧化硅表面硅羟基[J].色谱,2020,39(7):715-720.
- [6] 金养智.光固化材料性能及应用手册[M].2版.北京:化学工业出版社,2020.
- [7] 李言,廉青松,张博,等. UV 固化无溶剂型耐高温丙烯酸酯压敏胶的研制及性能研究[J].中国胶黏剂,2020,29(1):9-26.
- [8] 潘威豪,刘仁,罗静.紫外光固化聚苯(下转第24页)