

研究简报

光引发体系对有机硅光固化材料感光性能的影响

孙芳*, 贺建芸 黄毓礼

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要:裂解型光引发剂中以 IR1700 的引发效果最好, 其感度值为 $10.6 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 二苯甲酮(BP)和三乙醇胺(TEOA)组成的夺氢光引发体系的最高感度为 $26.8 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, BP 和 TEOA 的最佳质量比为 1:2。混合光引发体系的引发效果最好, 其最佳组成为 IR651:TEOA:IR1700=1:1:1(质量比), 感度最高可达 $7.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。光引发剂最佳含量为 4%(wt)~6%(wt)。

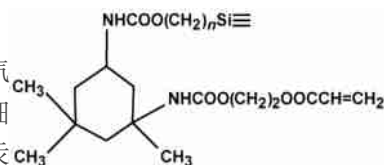
关键词:UV 固化; 有机硅; 光引发剂

光固化有机硅由于不仅具有有机硅的耐温、耐候、电绝缘性能、低表面张力和低表面能的优良性能, 而且还具有可以室温固化、固化速率快、无污染等紫外光固化材料的优异特性, 所以光固化有机硅材料备受人们关注, 并有着广泛应用领域^[1~5]。国外, 尤其是美国和日本这方面研究得比较多, 也推出了很多产品, 但国内的研究尚处于起步阶段, 许多产品都依赖于进口, 例如光纤电缆一次被覆涂料, 这就极大地限制了光敏有机硅材料在我国的应用^[6,7], 所以目前急需这方面的产品开发和理论研究。基于此, 作者合成了一种含有聚氨酯链段和丙烯酸酯基团的光敏有机硅, 希望能在涂料、粘合剂领域得到应用。本文详细研究了自由基光引发体系对所合成的有机硅聚氨酯丙烯酸酯光固化体系感光性能的影响, 以期为其应用提供理论依据和参考, 并选择出了一个引发效率高, 与体系相容性好的优良光引发体系。

1 实验

1.1 试剂及仪器

有机硅聚氨酯丙烯酸酯(ISAE), 自制; IR651, IR1700, IR184, CP, 瑞士汽巴公司; 二苯甲酮(BP), 上海试剂一厂; 三乙醇胺(TEOA), CP, 北京益利精细化学品厂; 丙烯酸羟乙酯(HEA), 化学纯, 北京东方化工厂。1000W 高压汞灯, 实验室自组装。



ISAE 结构式

1.2 感光体系的配制

分别称取一定量的活性稀释单体、预聚物和光引发剂, 先将光引发剂与活性稀释单体混合, 搅拌至光引发剂全部溶解, 再将溶解有光引发剂的活性稀释单体与预聚物混合, 搅拌至混合均匀, 放于棕色瓶中, 低温避光保存待用。

1.3 感光性能测定^[8]

采用凝胶率法测定体系感光性能, 由感光特性曲线计算感度: 在感光特性曲线上找到相对于固化 50% 处的曝光时间, 乘以光照强度可以得到感度。

$$S = I \times t$$

S 为感度($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$), I 为照度($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), t 为曝光时间(s)。所测试的感光体系的组成: ISAE:HEA=6:4(质量比); 光引发剂: 占单体总重 6%; 测试条件: 照度: $2.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; 受光面积: $2 \times 3 \text{ cm}^2$; 膜厚: $40 \mu\text{m}$ 。

基金项目: 国家自然科学基金; 29776002;

作者简介: 孙芳 (1969-), 女, 博士, 主要从事光固化功能材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: sunfang60@yeah.net.

2 结果与讨论

2.1 光引发剂用量对感光性能影响

图 1 为光引发剂 IR651 的用量对预聚体有机硅聚氨酯丙烯酸酯 (ISAE)、活性单体丙烯酸羟乙酯 (HEA)、光引发剂 IR651 组成的光固化体系的固化速率的影响。体系中 ISAE 与 HEA 二者质量比为 4:6, 曝光时间为 10s。从图 1 结果中可以看出当 IR651 在体系中含量为 6% 以下时, 体系凝胶量随着 IR651 含量的增加而增加, 固化速率随之加快。随着光引发剂含量的增加, 光照后产生的初级自由基数目增多, 故反应速率加快, 形成凝胶量增多。当引发剂含量较大时 (>8%), 凝胶量不再提高。其原因是引发剂自由基间会发生偶合, 形成稳定的化合物而失去引发聚合的活性 (见方程式 (1) - (2))。因此光引发剂含量在 4%~6% 比较适宜, 能够得到较高的引发效率。

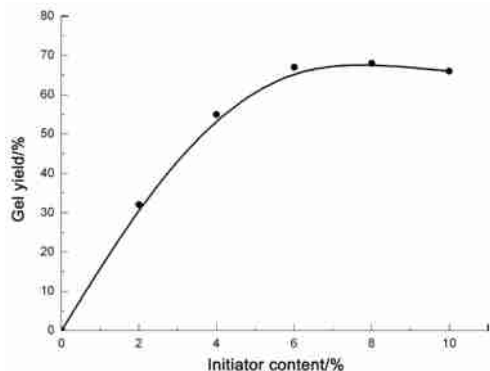


图 1 引发剂用量与凝胶量的关系

Figure 1 The relation between content of initiator and gel yield

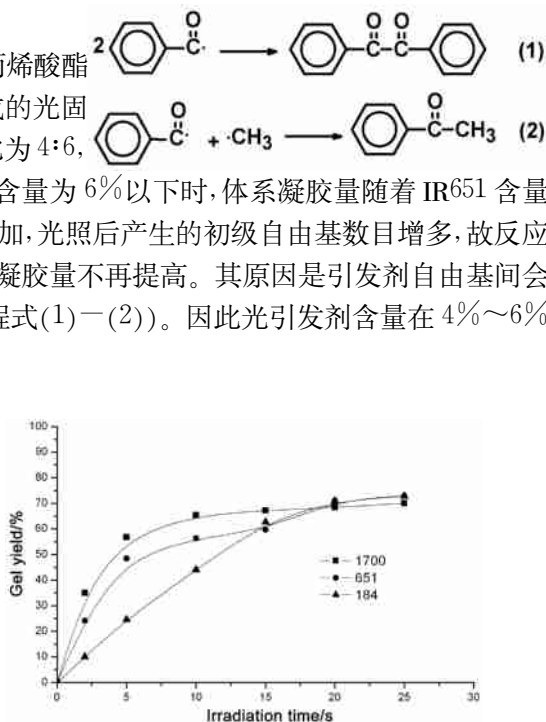
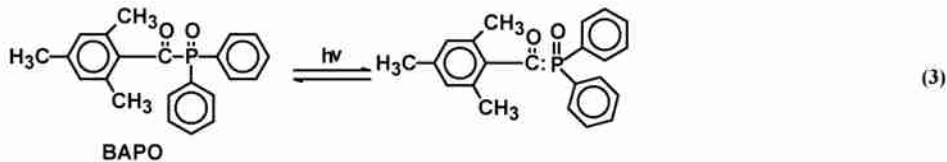


图 2 裂解型光引发剂对 ISAE 感光体系感光性能的影响

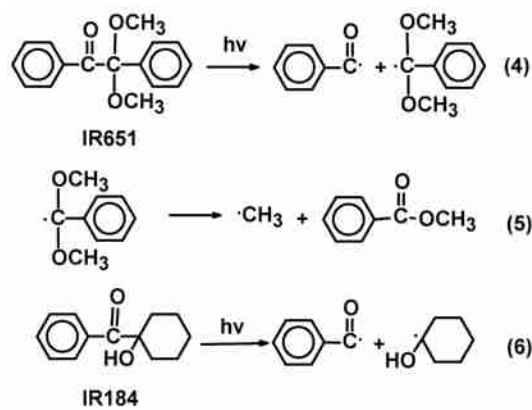
Figure 2 The effect of cleavage type initiators on photosensitive property of ISAE system

2.1 裂解型光引发剂对感光性能的影响

分别选择裂解型光引发剂 IR651、IR1700、IR184, 考察它们对 ISAE 与 HEA 组成的感光体系感光性能的影响。从图 2 和表 1 中可以发现, 对于 ISAE 体系 IR1700 的引发效率最高。这是由于光引发剂 IR1700 是酰基磷类氧化物 (BAPO) 和苯乙酮类光引发剂 IR1173 组成的混合型光引发剂。酰基磷类化合物 BAPO 在大于 300nm 的汞灯照射下, 要经过一个羰基-磷酰基键的 α -解离 (见方程式 (3))^[9]:



该解离过程的最大特点是 BAPO 不仅在 325nm 处有强吸收峰, 而且可发生在可见光区, 生色团芳酰基-磷酰基可吸收部分可见光。一般高压汞灯在 366nm 和 312nm 处有很高的强度, IR1700 在这两处都有强吸收, 充分的利用了光源, 提高了光化学反应速率。另外, IR1700 的量子产率很高, 引发聚合的诱导期短, 同时, 芳酰基-磷酰基生色基团在反应中被断裂破坏, 保证了入射光能更深层地进入涂层底层, 有利于深层光固化。IR184 光分解的产物是带芳环的自由基和带脂环的自由基, 体积较大 (见方程式 6), 而 IR651 光分解的最终产物是甲基自由基, 体积小, 活性大 (见方程式 4 和 5), 所以 IR651 的体系感度比 IR184 的体系高。IR651 光引发剂虽然引发效果比较好, 但其由于容易形成苯醌结构而导致固化膜泛黄。



2.3 夺氢型光引发剂对感光性能的影响

对于 ISAE 体系,从图 3、图 4 及表 2 中可以看到,单独用二苯甲酮作引发剂时,其引发效率很低,而加入含有 α-H 的三乙醇胺(TEOA)后,引发效率大大增加。BP 和 TEOA 之间通过发生夺氢反应而产生了能够引发光聚合反应小分子自由基(见方程式(7-9))。对单体具有较高的引发活性。另外,从实验结果发现,TEOA 的加入量有一个最佳值, BP 和 TEOA 的最佳配比是 1:2。

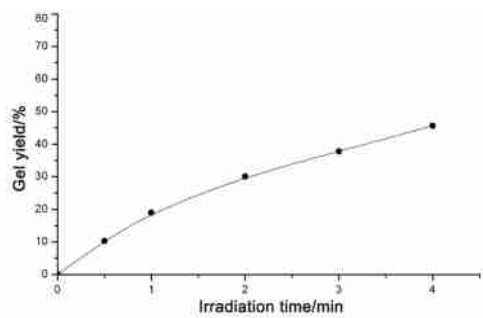
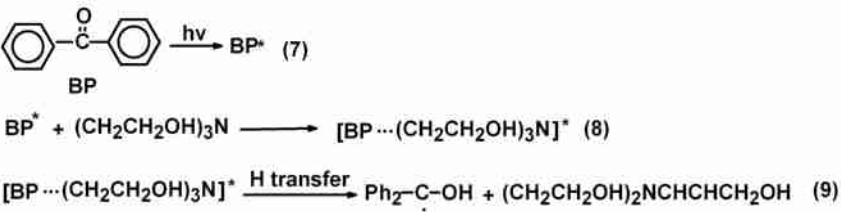


图 3 二苯甲酮作光引发剂的 ISAE 体系的感光特性曲线

Figure The photosensitive characteristic curve of ISAE system containing BP as initiator

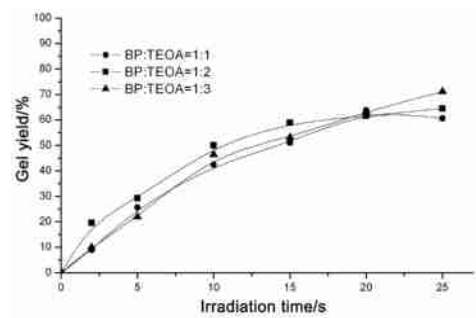


图 4 不同夺氢型光引发剂对 ISAE 感光体系感光性能的影响

Figure 4 The effect of different abstracting type initiators on photosensitive property of ISAE systems

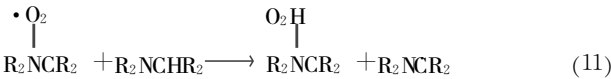
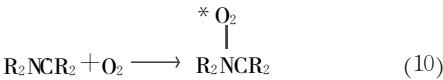
表 2 夺氢型光引发剂与 ISAE 组成的感光体系的感度
Table 2 The sensitivity of ISAE systems containing abstracting hydrogen type initiators

引发剂组成(wt)	BP	BP:TEOA=1:1	BP:TEOA=1:2	BP:TEOA=1:3
感度(mJ·cm ⁻²)	>600	35.2	26.8	31.8

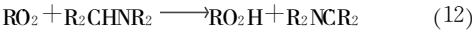
2.4 裂解型和夺氢混合引发剂对感光性能的影响

从图 5 结果表明, IR651 和 TEOA 以适当比例配合使用比单独使用 IR651 作光引发剂时的引发效率高

其原因是叔胺 TEOA 的加入可以大大降低 IR651 光引发聚合过程中的氧阻聚作用。叔胺可以大量消耗氧,并得到有效游离基^[10],其过程见方程式(10)和(11):



$\text{R}_2\text{NCR}_2^{\cdot}$ 为有效的游离基。叔胺还可以与体系内无效的过氧化物游离基反应生成有效的游离基:



同样,TEOA 的加入量也有一个最佳值。值实验结果表明 IR651:TEOA=1:2 体系的感度最高,感度值为 $9.7 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

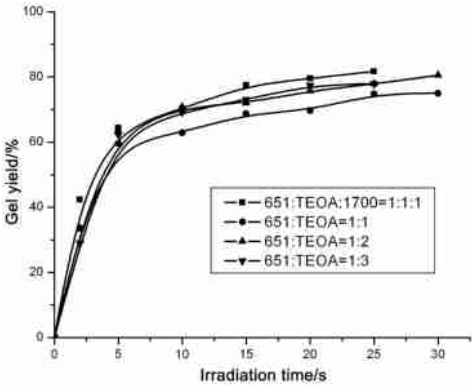


图 5 混合型引发剂对 ISAE 体系感光性能的影响

Figure 5 The effect of mixed initiator on photosensitive property of ISAE systems

表 3 混合型光引发剂与 ISAE 组成的感光体系的感度
Table 3 The sensitivity of ISAE systems containing mixed initiators

引发剂组成(wt)	IR651	IR651:TEOA=1:1	IR651:TEOA=1:2	IR651:TEOA=1:3	IR651:TEOA:IR1700=1:1:1
感度($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	17.0	10.4	9.7	10.3	7.9

IR651、TEOA、IR1700 混合使用时,ISAE 体系的感度为 $7.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$,高引发效率的光引发剂 IR1700 和可降低氧阻聚作用的叔胺的加入都使体系的感度得以提高,IR1700、IR651、TEOA 三者的协同作用提高了引发效率。三者混合使用,与单独使用 IR651 的体系相比较,降低了 IR651 在体系含量,减轻了光固化膜的泛黄性。与 IR651+TEOA 体系相比,减少了 TEOA 在体系中的用量,从而降低了 TEOA 对固化膜耐水性、透光率等性能的影响。研究表明,组成为 IR651:TEOA:IR1700=1:1:1(wt)混合光引发体系,不仅具有高感度,而且与体系相容性好,是一个优秀的光引发体系。

3 结论

- (1)随着光引发剂含量的增加,体系的光固化速率会增加,但当增加到某一值时,体系的固化速率却不再提高,光引发剂占体系总重的 4%~6%(质量比)比较适宜,能够得到较高的引发效率;
- (2)裂解型光引发剂中,含磷的光引发剂 IR1700 引发效率最高,感度值为 $10.6 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$;
- (3)夺氢型光引发体系的感度远低于裂解型光引发体系的感度,其感度值为 $26.8 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$,BP 与 TEOA 最佳配比为 1:2(质量比);
- (4)裂解型和夺氢型组成的混合型光引发体系的引发效果最好,其最佳组成为 IR651:TEOA:IR1700=1:1:1(质量比),感度最高可达 $7.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] Akovali G, Rzaev Z M O, Mamedov D G. Eur. Polym. J. 1996, 32(3): 375~383.
- [2] Kim W G, Ahn H K, Lee H W, Kim S H, et al. Optical Materials, 2002, (21): 343~347.
- [3] Bauer F, Gläsel H J, Decker U, et al. Prog Org Coat, 2003, (47): 147~153.
- [4] Youssef B, Lecamp L, Garin S, et al. New synthesis of photocurable silanes and polysiloxanes bearing heterocyclic or olefinic functions, Nuclear Instrum Meth B, 1991 (51): 313~317.
- [5] Kim H K, Ju H T, Hong J W. Eur Polym J, 2003, (39): 2235~2241.
- [6] 杨延安. 光纤与电缆及其应用技术, 2003, (4): 21~23.
- [7] 白晨艳, 马家举, 江枫. 热固化树脂, 2003, 18(5): 18~21.
- [8] 永松元太郎. 感光性高分子. 北京: 科学技术出版社, 1984: 58.
- [9] 谭智勇, 谢川. 信息记录材料, 2000, 4: 36~38.
- [10] 曹维孝, 洪啸吟, 程康英, 等. 非银盐感光材料. 北京: 化学工业出版社, 1994: 53~55.

Effect of Photoinitiator Systems on Photosensitive Property of UV-curing Silicone Material

SUN Fang, HE Jian-yun, HUANG Yu-li

(Science College, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The efficiency of photoinitiator IR¹⁷⁰⁰ in cleavage type initiators was best and value of sensitivity of the system containing IR¹⁷⁰⁰ was $10.6 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. The value of sensitivity of the system containing abstracting hydrogen type initiator composed of benzophenone (BP) and triethanol amine (TEOA) could be up to $26.8 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. It is shown that the optimum weight ratio of BP and TEOA was 1:2. The mixed photoinitiator systems composed of cleavage type initiator and abstracting hydrogen type initiator showed higher sensitivity than other initiators, which were composed of IR⁶⁵¹, TEOA and IR¹⁷⁰⁰, and value of sensitivity could be up to $7.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. It is was found that optimum weight ratio of IR⁶⁵¹, TEOA and IR¹⁷⁰⁰ was 1:1:1. The optimum content of photoinitiator in the photosensitive system was $4\%(\text{wt}) \sim 6\%(\text{wt})$.

Key words: UV-curing; Silicone; Photoinitiator