

环氧有机硅阳离子光聚合引发体系的增感研究

孙芳 柳冀 黄毓礼

(北京化工大学 北京 100029)

摘要 研究了裂解型和夺氢型自由基光引发剂种类及用量对脂环族环氧官能化聚有机硅氧烷预聚物(CEPS)阳离子光聚合中二芳基碘𑁂盐 SR-1012 引发体系增感作用的影响。结果表明, 自由基光引发剂对 SR-1012 有很好的增感作用, 增感后的体系感度可达 112.2 mJ/cm^2 。自由基光引发剂与 SR-1012 的最佳配比为不超过 1:2(重量比)。

关键词 阳离子聚合, 光固化, 增感, 有机硅

中图分类号 TQ57

光敏性有机硅由于兼有有机硅的耐温、耐候、低表面张力、低表面能、电绝缘等独特性能^[1]和光固化材料的固化时间短、耗能低、效率高、无污染等优点, 而受到人们的青睐, 并在电子、印刷、电缆、医学等领域得到广泛地应用。目前, 研究比较多的是固化速率快的自由基光聚合型光敏有机硅, 但自由基光聚合存在体积收缩大、氧阻聚等缺点, 而阳离子光固化体系具有不怕氧、厚膜固化好、体积收缩小、附着力强、耐磨、硬度高等优点, 近年来发展迅速。但由于阳离子光固化体系存在光固化速率慢的缺点, 而使其应用受到限制。对阳离子光引发剂进行增感是提高阳离子光固化体系感度, 拓宽其应用领域的关键。本工作针对本研究室所研制的环氧有机硅 CEPS 预聚体的阳离子光聚合光引发体系的增感进行了研究, 以期得到高感有机硅阳离子光固化体系。

1 材料和方法

3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯(ERL-4221), 工业级, 天津合成材料工业研究所; 二芳基碘𑁂盐(SR-1012), 美国 Sartomer 公司; Irgacure 184, Irgacure 819, Irgacure 907, Darocur 1173, 分析纯, Ciba-Geigy 有限公司; Irgacure 651, 分析纯, 北京化工大学; 二苯甲酮(Darocur BP), 分析纯, 上海试剂一厂; 脂环族环氧官能化聚有机硅氧烷预聚物(CEPS), 自制。

700W 高压汞灯, 光强 $I = 1.1 \text{ mW/cm}^2$; 采用凝胶率法测感光体系的感光性能^[2]。

2 结果和讨论

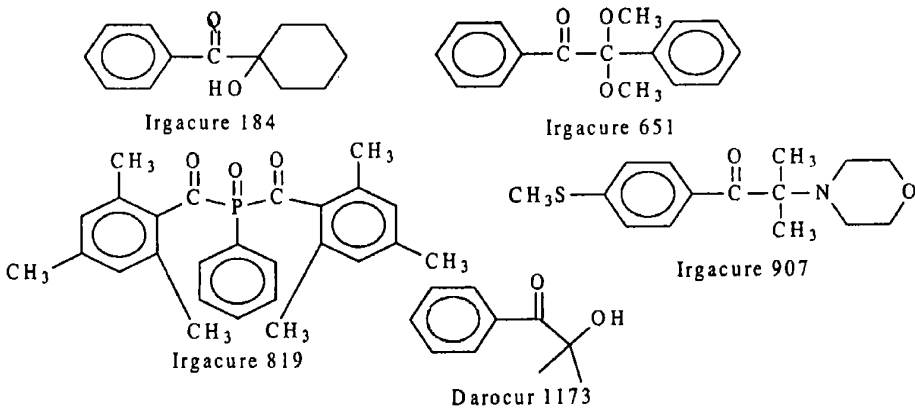
2.1 裂解型自由基光引发剂的增感

以 CEPS 作为预聚物, 脂环族环氧化合物 ERL-4221 作为活性稀释剂, 二芳基碘𑁂盐 SR-1012 作为光引发剂, 选择不同的裂解型自由基光引发剂作为增感剂, 研究了不同裂解型自由基光引发剂对碘𑁂盐增感效果及对该感光体系的感光性能的影响。所选择的自由基光引发剂的结构如下

国家自然科学基金(29776002)和校博士基金资助

第一作者: 孙芳, 女, 1969年12月出生, 2001年毕业于北京化工大学, 获应用化学专业博士学位, 现为北京化工大学教师, 从事光敏有机硅功能高分子材料的研究

收稿日期: 初稿 2002-02-05, 修回 2002-03-25



从表 1 和图 1 中的实验结果看,除 Irgacure 907 外的其它种类的自由基光引发剂均起到了有效的增感作用。所有的上述自由基光引发剂都具有 $\text{ArC}=\text{O}$ 的结构,具有 Norrish I 类自由基光引发剂的结构特征。

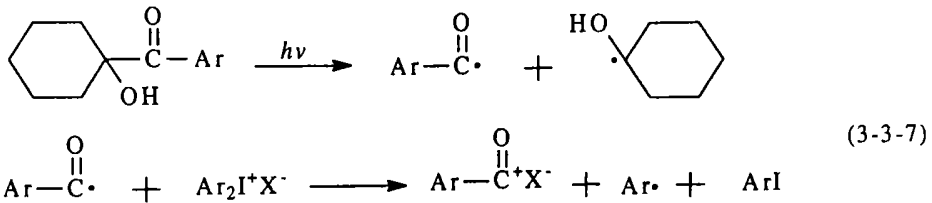
Tab.1 Effects of different photoinitiators on sensitization of SR-1012

Sensitive agents	365nm ϵ	Absorption wavelength /nm		Exposure time (gel yield 50%), min	Sensitivity mJ/cm^2
None	None	None		9.8	646.8
Irgacure 651	3.613×10^2	330-340		2.5	165
Irgacure 184	8.864×10^1	240-250	325-330	4.3	281.2
Irgacure 819	2.309×10^3	360-365	405	4	264
Irgacure 907	4.665×10^2	320-325		21	1386
Darocur 1173	7.388×10^1	265-280	320-335	3.5	231

($3 \times$ initiator + $1 \times$ sensitizing agent): (CEPS:ERL-4221=2:1)=5:95 (wt);

45°C; film thickness: 0.1mm

Decker 等^[3]曾对自由基和阳离子的混合光引发剂体系进行了研究,认为对于含有 $\text{ArC}=\text{O}$ 结构的自由基光引发剂,与阳离子光引发剂发生下列电子转移反应(以 Irgacure 184 为例)



其促进机理为 Irgacure 184 经分解产生自由基,自由基通过电子转移与~~阳离子~~盐发生作用,诱导 C-I 键断裂,在此过程中形成的 $\text{ArC}=\text{O}^+$ 作为阳离子活性种继续引发阳离子聚合。可见活性中心已由二芳基碘~~盐~~的 $\text{Br}\Phi\text{nsted}$ 酸成为了 Lewis 酸,使其引发效果有很大提高,从而感度从 $646.8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 下降到 $165 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

但是,含有叔胺结构的 Irgacure 907 增感效果不好,这与其主吸收的峰位有一定的关系。Irgacure 907 的主吸收峰距在高压汞灯的主发射波长 365nm 距离最远,吸收不是很强。而且,叔胺结构中的 N 原子具有孤对电子,容易与质子或 Lewis 酸发生亲核反应,从而使体系中的活性中心失活,感光速率下降。

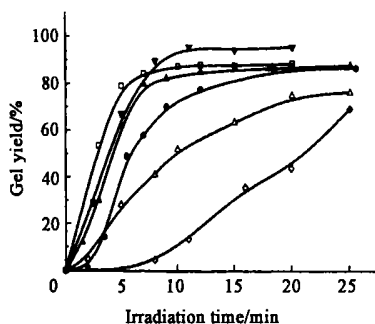


Fig. 1 Cationic photopolymerization of CEPS and ERL-4221 initiated by SR-1021 and fragmental photoinitiators as sensitizers

□. SR1021;651=3:1, ○. SR1021;184=3:1,
▲. SR1021;819=3:1, ▼. SR1021;1173=3:1,
◇. SR1021;907=3:1, △. SR1021

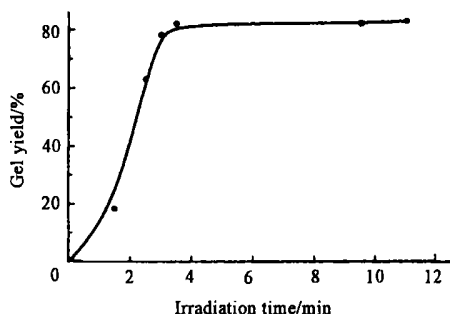
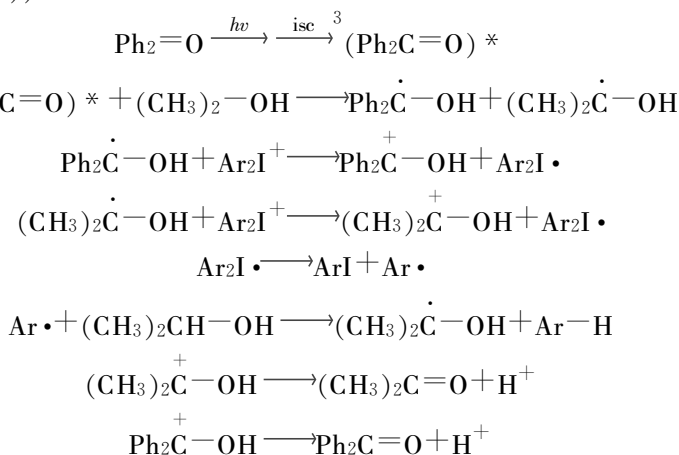


Fig. 2 Cationic photopolymerization of CEPS and ERL-4221 initiated by SR-1012 and BP as a sensitizer

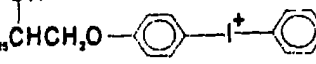
2.2 夺氢型自由基光引发剂对 SR-1012 的增感

Darocur BP 是典型的夺氢型自由基光引发剂,对 CEPS/ERL-4221 感光体系加入 2% 的 BP,观察对二芳基碘鎓盐 SR-1012 的增感作用。从图 2 中可见 BP 的加入,使体系的感光速率有明显的提高,感度值下降到 158.4 mJ/cm^2 ,说明 BP 对 SR-1012 有很好的增感作用。BP 在 340nm 处有吸收峰。我们认为,BP 的增感历程是由 BP 的夺氢自由基光引发和自由基与二芳基碘鎓盐 SR-1012 之间进行电子转移两步进行的。BP 在 348nm 处有吸收峰,结构中的羰基(n, π)三重态很容易与含有活泼氢的化合物形成激基复合物(CTC),提取一个氢原子后,形成自由基,形成的自由基与二芳基碘鎓盐发生电荷转移,进行增感。其过程如下(活泼氢化合物为异丙醇(IPA))^[4,5]



自由基与二芳基碘鎓盐进行电荷转移形成二苯甲醇阳离子、异丙醇阳离子和芳碘自由基,上述两种阳离子进而形成 Brønsted 酸,继续引发阳离子光聚合。反应中二苯甲醇阳离子进而生二苯甲酮,继续重复上述反应。按上述过程可知其量子效率超过 1。

该研究体系中虽然不存在异丙醇,但使用的阳离子光引发剂 SR-1012 结构中具备仲羟

基 ($C_{17}H_{24}CH(OH)CH_2O-$ ) ,它可以进行类似机理的反应,因此 BP 的加入使体系中仍可发生上述增感反应,使光敏体系具有很高的感度。

2.3 增感剂用量的影响

在研究裂解型自由基光引发剂对二芳基碘盐增感作用时发现,自由基光引发剂的浓度对增感效果有显著的影响,图 3 是不同浓度 Irgacure 184 增感 SR-1012 的感光特性曲线。可以发现,浓度比由开始时的 Irgacure 184: SR-1012 = 1: 3 增加到 1:2 时,感度值由 281.2 mJ/cm^2 下降到 112.2 mJ/cm^2 ,引发速率明显提高。而比例从 1:2 增加到 1:1 时,感度值没有显著变化,并且后期凝胶率还有下降的趋势。

所谓光敏剂(增感剂)是指对光化学反应速度起积极作用的化合物,在这种意义上讲,可以把光敏剂认为是光催化剂。光敏剂在吸收光辐射后激发到带有不成对电子的状态(即三重态),它可以由另一个分子接受或给另一个分子一个电子,这个分子于是就有一个不成对电子,在随后的反应步骤中起活性物质的作用。这个机理是众所周知的电子转移机理,而增感剂则被还原或氧化。因此,光敏剂只有与光引发剂在合适配比时,才能起到明显的增感作用,Irgacure 184 加入过多,由于其在 325-330nm 和 240-250nm 处有较大的摩尔消光系数,会削弱透射光强,从而影响到 Irgacure 184 的增感以及 SR-1012 的正常光引发过程。因此,Irgacure 184 与 SR-1012 的配比以不超过 1:1 为宜。

Tab.2 The effect of different content of irgacure 184 on sensitization of SR-1012

Photoinitiator systems	Irgacure 184:SR-1012		
	=1:3	=1:2	=1:1
Exposure time (gel yield 50%), min	4.3	1.7	1.7
Sensitivity, mJ/cm^2	281.2	112.2	112.2

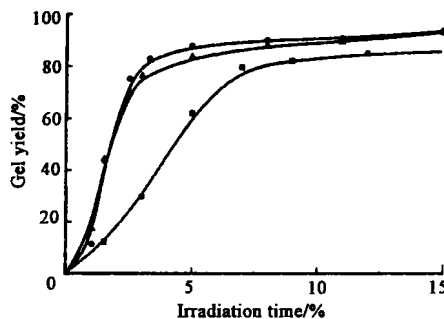


Fig.3 Cationic photopolymerization of CEPS and ERL-4221 initiated by SR-1012 and irgacure 184 as a sensitizer

■. SR-1012:Irgacure 184=3:1, ○. SR-1012:Irgacure 184=2:1, ▲. SR-1012:Irgacure 184=1:1

3 结论

自由基型光引发剂对本文所研究的 CEPS 阳离子光聚合中二芳基碘盐 SR-1012 引发体系具有明显的增感作用,所增感的体系最高感度可达 112.2 mJ/cm^2 。自由基型光引发剂的种类及用量对增感效果有很大影响;含有叔胺结构自由基光引发剂增感效果不好;增感剂与 SR-1012 的重量比以不超过 1:2(wt)为宜。

参 考 文 献

- 1 吴森纪. 有机硅及其应用, 北京: 科学技术出版社, 1990, 14—18
WU S J. Silicone and Its Applications [M]. Beijing: Science and Technology Press, 1990, 14—18
- 2 永松元太郎. 感光性高分子, 北京: 科学技术出版社, 1984, 52—53
Nagamatsu Gentaro. Photosensitive Polymer[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1984, 52—53
- 3 Decker C, Decker D. Recent developments in radiation curing chemistry. Conference Proceedings, Radtech North America, 1994 Orlando, Florida, 1994, 602—606
- 4 曹维孝, 洪啸吟, 程康英等, 非银盐感光材料[M], 北京: 化学工业出版社, 1994, 60—61
CAO W X, HONG X Y, CHENG K Y *et al.* Non-silvering Photosensitive Materials [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1994, 60—61
- 5 Allen N S, Schnabel W. Photochemistry and photophysics in polymers [M], New York: Elsevier science publisher, 1984, 19—20

**STUDY ON THE PHOTSENSITIZATION OF FREE RADICAL
PHOTOINITIATORS ON CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION OF
EPOXY POLYSILOXANE**

SUN Fang LIU Ji HUANG Yuli

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT The influences of different free radical photoinitiators and their contents on the photosensitivity of cycloaliphatic epoxy polysiloxane (CEPS) photopolymerization systems initiated by diaryliodonium salts SR⁻¹⁰¹² were investigated. The results shown that free radical photoinitiators could significantly amplify the photosensitivity of CEPS initiated by SR⁻¹⁰¹². The value of optimized photosensitivity dropped to 121mJ/cm² using Irgacure 184 as a sensitizer. It was also found that the suitable ratio of free radical photoinitiator and SR⁻¹⁰¹² is not more than 1:2 (wt).

KEYWORDS Cationic polymerization, UV-curing, Sensitization, Polysiloxane
CLC TQ57