

丙烯酸酯单体的邻氯代六芳基双咪唑复合光引发 聚合动力学研究

朱晓丹¹ 王克敏¹ 钱晓春³ 聂俊² 马贵平²

¹ (常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

² (北京化工大学常州先进材料研究院 常州 213164)

³ (常州强力电子新材料有限公司 常州 213011)

摘要 利用紫外光谱对 2,2'-二邻氯苯基-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑 (BCIM) 光引发剂开展研究。以 BCIM 为光引发剂、4,4'-二(N,N'-二甲基-氨基)苯甲酮 (EMK) 为光增感剂, N-苯基甘氨酸 (NPG) 为供氢体, 通过实时红外光谱 (RT-IR) 研究丙烯酸酯单体在复合光引发体系中的光聚合动力学。结果表明: 引发剂浓度越大, 聚合速率越快, 双键转化率越高; 复合光引发体系中, 当质量比 $m_{\text{BCIM}}: m_{\text{EMK}}: m_{\text{NPG}}=10: 5: 5$ 时, 引发效率最高 (96.7%); 双官能度单体引发效率较三官能度的好, 双键转化率可达 90% 以上; 聚合速率随光照强度的增强而变快。

关键词 光聚合, 邻氯代六芳基双咪唑, 动力学, 实时红外

中图分类号 O64, TQ577

光固化 (又称光聚合) 是一种绿色合成技术, 在紫外光或可见光的作用下, 液态低聚物 (包括单体) 经光引发剂引发聚合成为固态产物的技术^[1]。光固化技术问世于 20 世纪 60 年代, 以其固化成型速度快、固化温度低、污染小等优点而备受关注, 它在涂料、粘合剂、光致抗蚀剂、齿科修复、油墨、药物释放等诸多领域有着广泛的应用^[2-7]。2004 年 5 月召开的北美辐射固化国际会议上, 其被归纳为具有“5E”特点: 高效 (Efficient)、适应性广 (Enabling)、经济 (Economical)、节能 (Energy saving) 和环境友好 (Environmental friendly), 因此光聚合技术越来越受人们的青睐^[8,9]。

光引发剂是光聚合体系中重要的一部分, 可分为自由基型光引发剂和阳离子型光引发剂。六芳基双咪唑 (HABI) 是一类自由基型光引发剂, 主要用于光刻胶成像、微刻技术、微电子工业以及规模集成电路制造等领域, 其分子中连接两个咪唑基的 C-N 键吸收光后发生断裂, 生成两个三芳基咪唑自由基, 该自由基具有氧化性, 可以夺取其他化合物的氢^[10], 两个三芳基咪唑自由基同时作用, 可使光引发效率进一步提高。由于邻氯代六芳基双咪唑 (2, 2'-二邻氯苯基-4, 4', 5, 5'-四苯基-1, 2'-二咪唑,

BCIM) 成本较低, 与光敏剂配合使用效果较好, 所以大都应用于干膜体系和液态光致抗蚀剂中, 对紫外光和可见光不敏感, 需要加入胺类增感剂或含活泼氢的供氢体, 通过能量转移、电子转移产生可引发聚合反应的自由基, 以提高 BCIM 的光响应范围及光固化速度^[11]。对于 BCIM 引发其他类单体在干膜体系和液态光致抗蚀剂中的应用已有报道, 本文通过紫外光谱 (UV) 确定 BCIM 及其复合光引发体系的紫外吸收, 并采用实时红外 (RT-IR) 技术研究了 BCIM / EMK (4, 4'-二(N, N'-二甲基-氨基)苯甲酮) / NPG (N-苯基甘氨酸) 组成的复合光引发体系引发丙烯酸酯类单体的光聚合动力学, 考察了引发剂浓度、复合光引发体系中各试剂的配比、单体浓度以及光强对聚合动力学的影响。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、丙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (POTMPTA), 美国沙多玛公司产品; 二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸

第一作者: 朱晓丹, 女, 1987 年 12 月出生, 2010 年 7 月毕业于常州大学, 目前硕士研究生在读, 常州大学材料科学与工程学院, 材料学专业

通讯作者: 马贵平, Email: magp@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 初稿 2012-01-10, 修回 2012-03-15

酯 (TMPTA) 为天津天骄化工有限公司产品; EMK、NPG 和 BCIM 为常州强力电子新材料有限公司产品。

1.2 测试与表征

以乙腈为溶剂, 利用日立 UV3010 紫外分光光度计测定 BCIM、EMK、NPG 及其混合液的紫外光谱; Honle UV 光强计 (德国 Honle 公司); Rolence-100UV 高强度紫外光点光源, 功率 100 W, 波长范围 300–500 nm (启定实业股份有限公司)。

1.3 实时红外法对 BCIM 复合光引发体系的聚合动力学研究

将一定比例的 BCIM、EMK 和 NPG 所构成的复合光引发体系溶在适量单体中, 形成具有一定浓度的均匀溶液, 将聚合体系注入橡胶片模具中夹紧, 置于实时红外光谱仪 (Nicolet 5700, 美国 Nicolet 公司) 的样品台上, 紫外光定向照射样品, 同时对其进行红外扫描, 记录近红外区丙烯酸酯双键特征吸收峰为 $6100\text{--}6250\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰面积变化^[8,12,13]。

2 结果与讨论

2.1 BCIM 及其体系中各组份的紫外光谱

图 1 为以乙腈为溶剂, 配置浓度为 10^{-5} mol/L 的溶液, 测 BCIM、EMK、NPG 以及质量比为 $m(\text{BCIM}):m(\text{EMK}):m(\text{NPG})=10:5:5$ 混合液的紫外光谱。从图中可知, 咪唑类引发剂 BCIM 的最大紫外吸收在 275 nm 左右, 增感剂 EMK 的最大吸收在 365 nm, 供氢体 NPG 的最大吸收在 250 nm, BCIM/EMK/NPG 混合液分别在 365 nm 和 245 nm 处有吸收峰, 增感剂 EMK 的加入扩大了复合光引发体系的紫外吸收范围。

2.2 复合光引发体系引发聚合反应的动力学研究

2.2.1 复合光引发体系中各因素的配比对聚合动力学的影响 图 2 是复合光引发体系 (BCIM/EMK/NPG) 引发单体 HDDA 聚合的双键转化率, 其中 BCIM/EMK/NPG 的质量比分别为 10:

5: 5、10: 10: 5、10: 2: 5、10: 5: 2、10: 5: 9, 光强为 50 mW/cm^2 , 复合光引发体系的质量浓度为 2%。

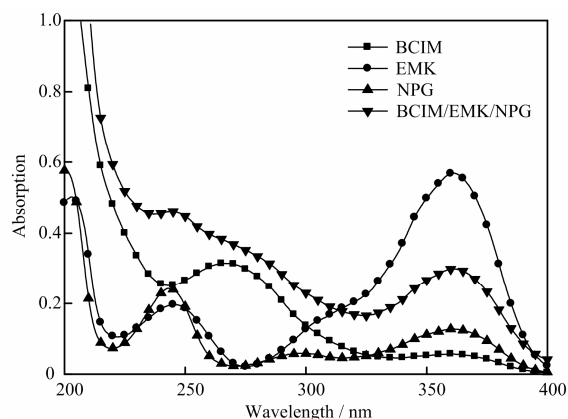


Fig.1 UV spectra of BCIM

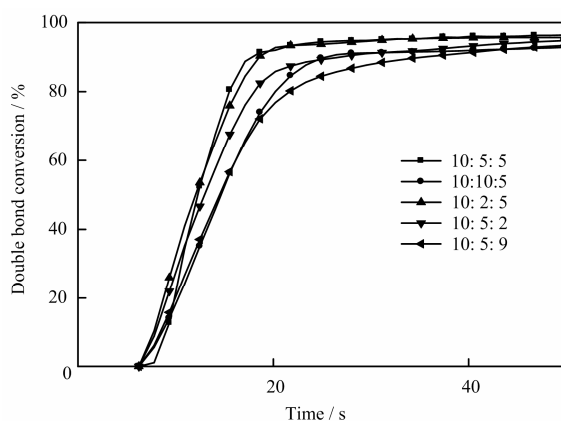
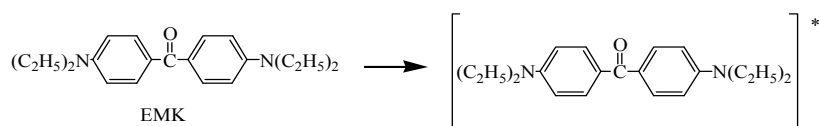
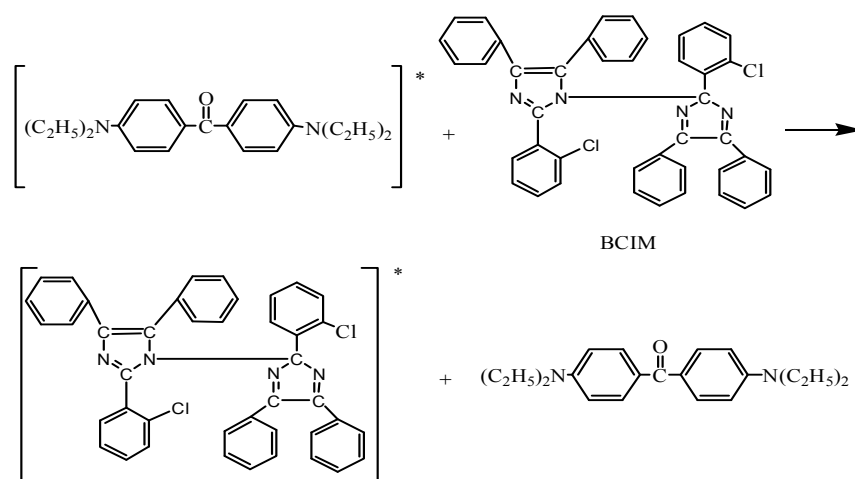


Fig.2 Effect of different mass ratio of BCIM/EMK/NPG on conversion of double bond [BCIM]=2%, Monomer: HDDA, $I=50\text{ mW/cm}^2$

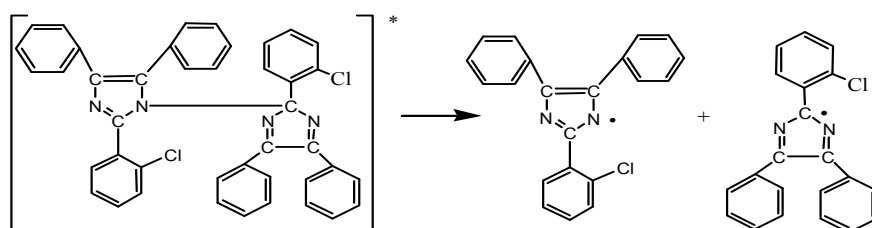
在紫外光照射下, 增感剂 EMK 首先从低能级的基态跃迁到高能级的激发三线态, 然后将能量转移给处于基态的六芳基双咪唑, 使其生成激发三线态, 此时 C–N 键断裂, 生成两个三芳基咪唑自由基, 然而三芳基咪唑自由基体积较大, 位阻效应阻碍了其活性, 较难直接引发聚合反应, 但易于夺取供氢体 NPG 上的活泼氢, 产生新的自由基能够较好地引发光聚合反应, 其引发机理如下方程式所示^[11]。



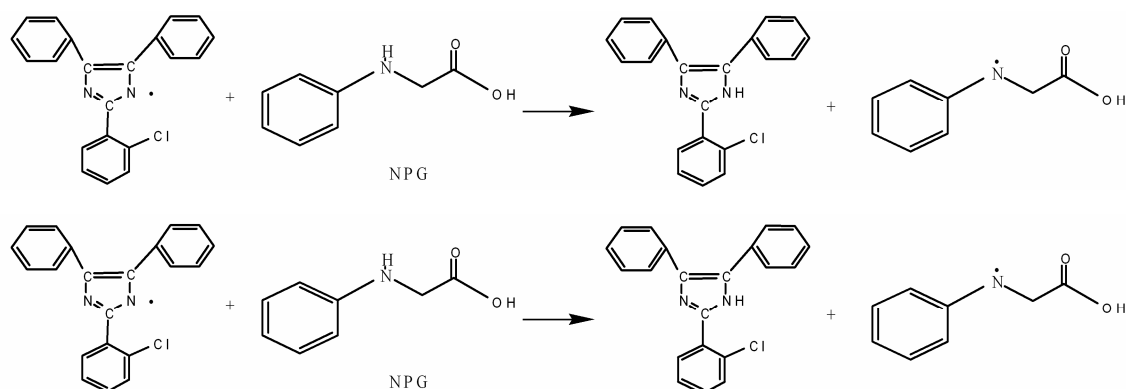
第二步



第三步



第四步



若使反应效率达到最佳状态, 1 mol 的光引发剂 BCIM 完全反应, 理论上需要 1 mol 的增感剂 EMK 和 2 mol 的 NPG。从图 2 可以看出, 复合光引发体系中 BCIM、EMK、NPG 的质量比为 10: 5: 5 (物质的量比为 1: 1: 2) 时, 聚合速率最快, 双键转化率最高, 达 96.7%。增感剂 EMK 过量或不足与供氢体 NPG 过量或不足都会影响聚合体系的转化率和反应速率, 当 BCIM、EMK、NPG 的质量比为 10: 2: 5 (物质的量比为 1: 0.4: 2) 和 10: 5: 2 (物质的量比为 1: 1: 0.9) 时, 聚合速率变慢, 最终双键转化率都有所降低, 分别为 96.2% 和 95.7%。由

于增感剂 EMK 不足, 不能够使光引发剂全部处于激发三线态, 影响聚合速率和双键转化率。同样, 供氢体 NPG 不足, 多余的三芳基咪唑自由基不能夺取活泼氢, 产生能够引发光聚合反应的活性自由基减少, 聚合速率变慢。EMK 或 NPG 过量, BCIM、EMK、NPG 的质量比为 10: 10: 5 (物质的量比为 1: 2: 2) 和 10: 5: 9 (物质的量为 1: 1: 4) 时, 聚合速率仍然变慢, 最终双键转化率分别为 94.3% 和 94.6%。增感剂 EMK 过量, 紫外光照射下, 处于激发三线态的 EMK 增多, 偶合终止几率增大, 从而产生猝灭使其回复到基态; 同理, 供氢体 NPG 过量,

单位时间内产生的活性自由基增大,碰撞几率增加,能够引发聚合反应的自由基反而减少,使得最终双键转化率减小。

2.2.2 引发剂浓度对聚合动力学的影响 图3为不同浓度复合光引发体系引发单体 HDDA 聚合动力学,其中光强为 50 mW/cm^2 ,复合引发体系组成是 $m_{(\text{BCIM})}: m_{(\text{EMK})}: m_{(\text{NPG})}=10: 5: 5$ 。从图中可知,光引发体系浓度越大,其最终转化率越大。引发体系浓度为 0.4% 时,最终双键转化率最低,只有 89%,随着浓度增加,聚合速率增加,最终转化率也随之增大,当引发体系的浓度提高到 2.4% 时,最终转化率增加到 97.5%。随着引发体系浓度增加,单位时间内产生的自由基数量增加,使聚合诱导期缩短,聚合速率变快,转化率变大。

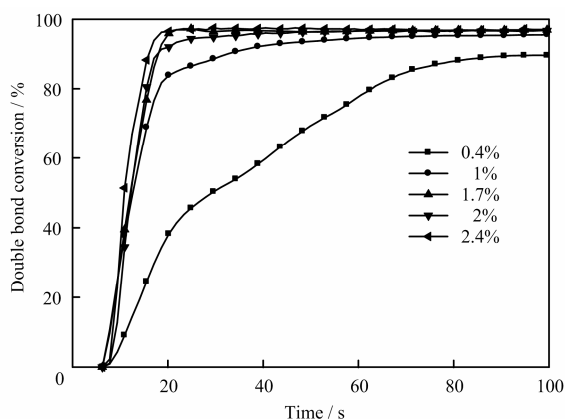


Fig.3 Effect of BCIM compound photo-initiator system concentration on double bond conversion $m_{(\text{BCIM})}: m_{(\text{EMK})}: m_{(\text{NPG})}=10: 5: 5$, Monomer: HDDA, $I=50 \text{ mW/cm}^2$

2.2.3 不同单体对聚合动力学的影响 光聚合体系中,同一复合引发体系引发不同的单体,其引发效率不同。图4分别是3种双官能团单体 HDDA、DPGDA、TPGDA 和2种三官能团单体 TMPTA、POTMPTA,引发体系质量浓度为 2%,光强为 50 mW/cm^2 下的聚合反应。由图可知 HDDA、DPGDA、TPGDA 的最终双键转化率在 90% 以上,而三官能度的单体中只有 POTMPTA 可达到 90% 以上,MPPTA 的最终转化率不到 80%。通过比较发现,双官能度的单体最终转化率比三官能度的高,这是由于官能度越高,光聚合过程中,单体同一分子链中的一个双键发生反应成为单键后,易形成三维凝胶结构,限制其它双键的移动,从而阻碍聚合反应的进一步进行^[15,16]。POTMPTA 可达到的最终转化率比较高,是因为它粘度较低,交联密度小,双键的移动较自由。

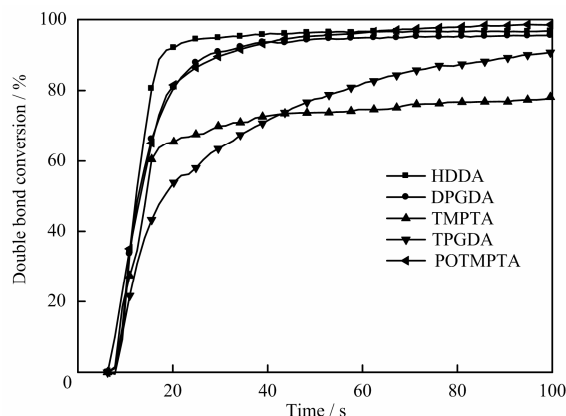


Fig.4 Double bond conversion curve of different monomers initiated by BCIM mix photo-initiating system $[\text{BCIM}]=2\%$, $m_{(\text{BCIM})}: m_{(\text{EMK})}: m_{(\text{NPG})}=10: 5: 5$, $I=50 \text{ mW/cm}^2$

2.2.4 不同光强对聚合动力学的影响 图5为不同光照强度对 BCIM、EMK、NPG 的质量比为 10: 5: 5 的复合光引发体系(复合光引发体系浓度为 2%)引发单体 HDDA 光聚合动力学的影响。由图5可知,随光强增加,双键转化率随之增大,聚合速率也随之增大,其达到的双键最终转化率相近,为 96%~97%。光照强度增强时,反应体系中单位面积上接收的光子数增加,自由基浓度随之增加,且自由基能够消耗掉体系中的氧,降低氧的阻聚效应,利于聚合反应的进行。

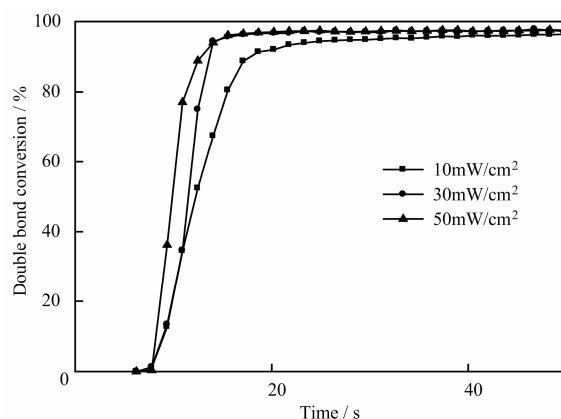


Fig.5 Effect of different light intensity on double bond conversion $[\text{BCIM}]=2\%$, $m_{(\text{BCIM})}: m_{(\text{EMK})}: m_{(\text{NPG})}=10: 5: 5$, Monomer = HDDA

3 结论

BCIM 是一种六芳基双咪唑类的光引发剂,其最大吸收波长较短,BCIM/EMK/NPG 复合后能使紫外吸收峰向长波移动。BCIM 复合光引发体系能有效引发丙烯酸酯类单体聚合,当 BCIM、EMK、NPG 的质量比为 10: 5: 5 时,引发聚合的效率最高。复合光引发体系浓度、单体官能团的个数以及光强

的强弱都对光聚合动力学有影响。复合光引发体系浓度为2.4%时,最终双键转化率最高。光照强度越强,聚合速率越大。

致谢 感谢常州科技局国际合作项目(CZ20110007)和常州市微电子工业化学材料研发与制备公共技术平台(CZ2010003)对本项目的资助。

参考文献

- 1 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003: 130-140
CHEN Yonglie, ZENG Zhaohua, YANG Jianwen. Radiant-curable Materials and Applications. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 130-140
- 2 高霞, 聂俊. 实时红外法检测双酚 A 环氧树脂紫外光聚合动力学. 信息记录材料, 2006, 7(5): 4-7
GAO Xia, NIE Jun. Monitoring UV curing kinetics of bisphenol a epoxy resin with real-time fourier transform infrared spectroscopy. Information recording material, 2006, 7(5): 4-7
- 3 Nie J, Linden L A, Rabek J F, *et al.* A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethylene glycol dimethacrylate initiated by camphor quinone N, N-dimethyltoluidine for dental purposes. Acta Polymer, 1998, 49: 145-161
- 4 刘莲英, 杨万泰. UV 光引发的丙烯酸胺反相乳液聚合. 高分子学报, 2004(4): 545-550
LIU Lianying, YANG Wantai. Inverse emulsion polymerization of acrylamide initiated by UV radiation. Acta Poly Sin, 2004(4): 545-550
- 5 张玲, 曾兆华, 陈用烈. 紫外光固化耐磨涂料的进展. 功能高分子学报, 2000, 13(1): 119-123
ZHANG Ling, ZENG Zhaohua, CHEN Yonglie. Progress in UV curable abrasion resistant coatings. J Func Polym, 2000, 13(1): 119-123
- 6 Nie J, Linden L A, Rabek J F, *et al.* Photocuring kinetic studies of new dental restorative resins based on poly(ethylene glycol) diacrylate and tris[22(acryloyloxy)ethyl] isocyanurated. Die Angewandte Makromoluekulare Chemine, 1998, 257: 47-52
- 7 白新德, 查萍, 尹应武. 紫外光固化涂料的研究现状. 清华大学学报: 自然科学版. 2001, 41(10): 545-550
BAI Xinde, ZHA Ping, YIN Yingwu. Research status of UV curable coatings. J Tsinghua Univ, 2001, 41(10): 545-550
- 8 张海清, 肖浦, 戴明之, 等. 可聚合型光引发剂 4-丙烯酰氧基二苯甲酮的光聚合性能研究. 影像科学与光化学, 2008, 1(26): 32-38
ZHANG Haiqing, XIAO Pu, DAI Mingzhi, *et al.* Photopolymerization of 4-acryloylbenzophenone. Imaging Science and Photochemical, 2008, 1(26): 32-38
- 9 路健, 宋国强, 王克敏, 等. 2-(4-甲氧基苯基)-4, 6-双(三氯甲基)-S-三嗪光引发剂的合成及其光聚合动力学性能研究. 影像科学与光化学, 2011, 29(2): 99-107
LU Jian, SONG Guoqiang, WANG Kemin, *et al.* Synthesis and photopolymerization kinetics of 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis (trichloromethyl)-S-triazine photoinitiator. Imaging Science and Photochemical, 2011, 29(2): 99-107
- 10 王宝湖, 曹万荣, 申屠宝卿. 新型六芳基双咪唑光引发剂的合成和应用. 信息记录材料, 2010, 11(5): 19-23
WANG Baohu, CAO Wanrong, SHENTU Baoqing. Synthesis and application of novel hexaarylbiimidazole photoinitiator. Information Recording Material, 2010, 11(5): 19-23
- 11 胡建琪, 应明友, 钱晓春, 等. 六芳基双咪唑复合光引发剂体系的研究及其在液体光致抗蚀剂中的应用. 信息记录材料, 2008, 9(4): 46-51
HU Jianqi, YING Mingyou, QIAN Xiaochun, *et al.* Study application on hexaarylbiimidazole compound photoinitiator for photoresist of PCB. Information Recording Material, 2008, 9(4): 46-51
- 12 Gu H, Snively D L. Vibrational overtone activated photo-cross-linking of ethylene glycol dimethacrylate using benzoyl peroxide and 2, 2'-(azobis)isobutyronitrile as initiators. Macromolecules. 2003, 36(9): 3160-3165
- 13 Stansbury J W, Dickens S H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. Dent Mater. 2001, 17: 71-79
- 14 李长多, 张学俊. 1, 3-二烷基咪唑类离子液体的合成研究. 化工中间体, 2008(11): 62-66
LI Changduo, ZHANG Xuejun. The synthesis research of 1,3-disalkylimidazolium ionic liquids. Chemical Intermediate, 2008(11): 62-66
- 15 Jin R G, Hua Y Q. Polymer Physics. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 103-112
- 16 姜苹, 王克敏, 聂俊, 等. 2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基-1-苯乙烯基)-s-三嗪光引发剂的合成与聚合动力学研究. 影像科学与光化学, 2011, 29(2): 222-231
JIANG Ping, WANG Kemin, NIE Jun, *et al.* Synthesis and Photopolymerization Kinetics of 2,4-Bis (trichloro-

methyl)-6-(4-methoxy-1-styryl)-s-triazine. Imaging Sci-

ence and Photochemical, 2011, **29**(2): 222-231

Photo-polymerization kinetics of acrylate monomer initiated by bis [2-(ochlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole] compound photo-initiator system

ZHU Xiaodan¹ WANG Kemin¹ QIAN Xiaochun³ NIE Jun² MA Guiping²¹(Institute of Material Science and Engineering of ChangZhou University, Changzhou 213164, China)²(Changzhou Institute of Advanced Materials, Changzhou 213164, China)³(ChangZhou Tronly New Electronic Materials Co. Ltd., Changzhou 213011, China)

ABSTRACT Photo-polymerization kinetics of acrylate monomer initiated by bis [2-(ochlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole] compound photo-initiator system were investigated by real-time infrared (RT-IR), while NMR and UV was used for characterization, respectively. In synthetic system BCIM was used as photo-initiator, N, N-bis(diethylamino) benzophenone (EMK) was used as photo-sensitizer and N-phenylglycine (NPG) was used as hydrogen donor. The kinetics was determined by real-time infrared (RT-IR). The results showed that the polymerization rate and the double bond conversion increased with the initiator concentration while the mass ratio $m_{(BCIM)}: m_{(EMK)}: m_{(NPG)}$ was 10: 5: 5. The optimum initiate efficiency of 96.7% and the polymerization rate of above 90% with diacrylate monomer were better than that with triacrylate monomer. It was also found that the polymerization rate could increase with light intensity.

KEYWORDS Photo-polymerization, Bis [2-(ochlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole], Kinetics, RT-IR

CLC O64, TQ577