

# 酰基磷氧化物光引发剂在 UV 光聚合法 合成高吸水树脂中的应用

阮维青 乔金梁 黄毓礼 牛爱洁

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘要** 介绍了 Irgacure 819、Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 三种新型的酰基磷氧化物光引发剂,用紫外-可见分光光度等方法探讨了其结构及光分解的机理。这三种高效的光引发剂可用于紫外光(UV)光聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酸铵高吸水树脂。对曝光时间和光引发剂含量对树脂的吸水性能的影响进行了综合比较。以 Irgacure 1700 为光引发剂,UV 光聚合法合成的高吸水性树脂,其吸水率最高可达 835mL/g,交联率达到 94.5%。

**关键词** 酰基磷光引发剂,紫外光聚合,高吸水性树脂,紫外-可见分光光度法

**中图分类号** TQ57

酰基磷氧化物是近年来国外开发出的新型光引发剂<sup>[1]</sup>,是一种高感光的引发剂。其受光照后发生分子内光解,羰基与磷酰基发生断键( $\alpha$ -解离),生成的磷酰自由基对不饱和单体具有极高的引发聚合活性。除感光度高外,其感光范围也很宽。高吸水性树脂(SAR),作为一种应用广泛的功能高分子材料,其传统的聚合方法为热聚合。北京化工大学于近年内开始探索用 UV 光辐照法直接合成丙烯酸-丙烯酸盐高吸水性树脂。采用 UV 光聚合法合成高吸水性树脂,具有工艺简单、反应时间短、可在常温下进行,以及无三废污染等特点。在 UV 光聚合反应中,反应单体必须使用光引发剂才能引发聚合。光引发剂是光活性分子,这些光活性分子吸收光能,并能有效地发生化学转变或能量转移,由此产生能引发单体聚合的初级自由基,随后发生链引发、链增长与链终止等过程。UV 光聚合法合成高吸水树脂是一种新型环保型的聚合方法<sup>[2]</sup>。本工作用三种酰基磷氧化物(Irgacure 819、Irgacure 1800 和 Irgacure 1700)作为光引发剂,用 UV 光聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酸铵高吸水性树脂,并对其引发机理和聚合体系中的含量等因素对高吸水树脂的吸水性能的影响,进行研究。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 试剂

丙烯酸,聚合级,北京东方化工厂产品;氨水,

分析纯,北京益利精细化学品有限公司产品;二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷(Irgacure 819)、25% 二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷+75% 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(Irgacure 1700)、25% 二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷+75% 1-羟基环己基苯甲酰(Irgacure 1800),Ciba-Geigy 公司产品;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,CP 级,北京化工厂产品。

### 1.2 设备

高压汞灯,700W,自行组装,光照强度: $I=1.1\text{mW}/\text{cm}^2$ ;UV-260 型紫外可见分光光度计(Shimadzu)。

### 1.3 聚合方法

用氨水将丙烯酸中和至一定中和度,加入光引发剂及交联剂,混合均匀,放在 UV 灯下辐照一定时间,取出后烘干、粉碎、收集。

### 1.4 相关性能测试

1.4.1 吸水率 采用自然过滤法测定<sup>[3]</sup>。即取一定量高吸水性树脂,放在筛网内置入大量的水中浸泡,待溶胀饱和,即吸水量不再增加时,提出筛网将剩余的水溶液滤去。吸水率用  $Q$  (mL/g) 表示。

1.4.2 交联率 称取一定量的吸水性树脂,放入大量水中,待溶胀饱和后,用筛网将剩余的水溶液滤去,取出交联物,烘干至恒重,计算交联率,其表

中国石化总公司延续项目(X291008)资助

第一作者:阮维青,男,1973年12月出生,2004年在北京化工大学获博士学位,材料学专业

收稿日期:初稿 2003-11-13,修回 2004-02-09

示法为:  $G\%$

$$G\% = (\text{恒重交联物质量} / \text{树脂质量}) \times 100\%$$

1.4.3 双键含量的测定 采用碘量法测定吸水性树脂中双键的含量<sup>[4]</sup>。称取一定量的吸水性树脂,放入大量水中,待溶胀饱和后,用筛网将剩余的水溶液滤出,用碘量法测定剩余的水溶液中双键含量。其数值以样品中所含丙烯酸质量分数  $AA\%$  表示。

$$AA\% = [(V_0 - V) \times C \times M / 2] \div m \times 100\%$$

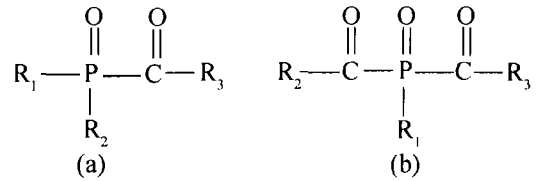
$V_0$ : 空白试样消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积;  $V$ : 试样消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积;  $C$ :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液浓度 (1.000 mol/L);  $M$ : 丙烯酸分子量;  $m$ : 试样质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酰基磷氧化物光引发剂的引发机理

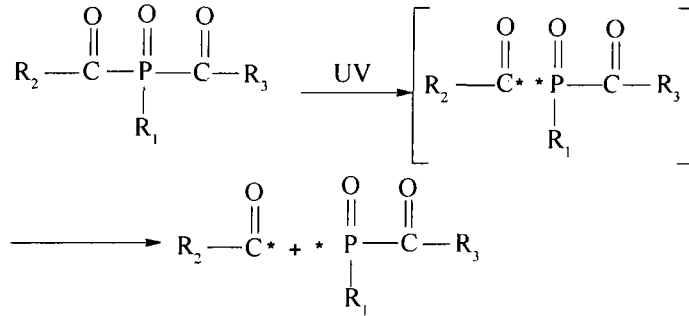
酰基磷氧化物光引发剂的基本结构为以下两

种: (a) 和 (b)



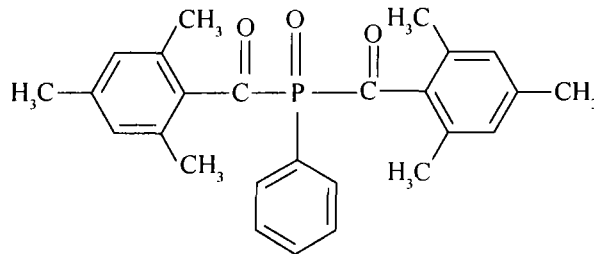
用高压汞灯辐照,在 300—450nm 波长范围,酰基磷氧化物引发剂会发生羰基与磷酰基键的  $\alpha$ -解离,产生以苯酰基和以磷为中心的自由基 ( $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ : 苯基或烷基)<sup>[5]</sup>。以 (b) 为例,其受辐照后的引发机理如下:

它生成的磷酰自由基的分子结构是一种棱锥结构,这就使其不成对电子更容易接近聚合反应的单体,所以它对不饱和单体,例如:丙烯酸或丙烯酸盐,具有很高引发聚合的活性。

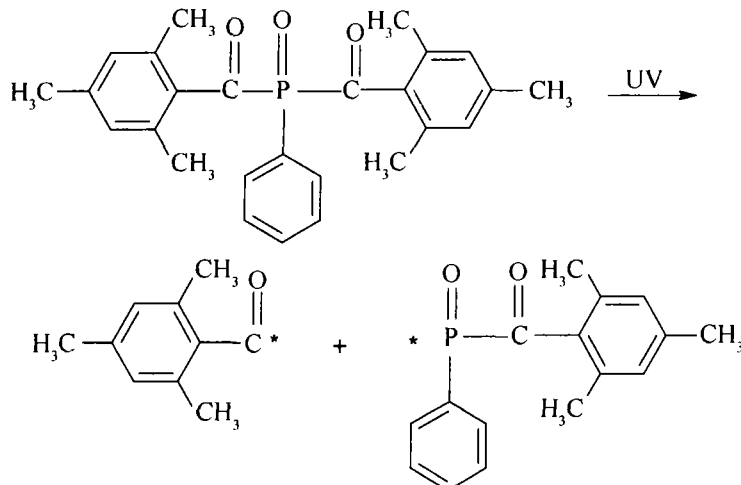


#### 2.1.1 Irgacure 819

分子式:

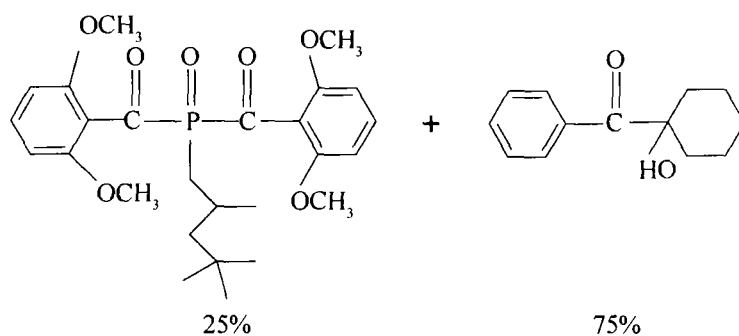


光分解产生自由基的过程:

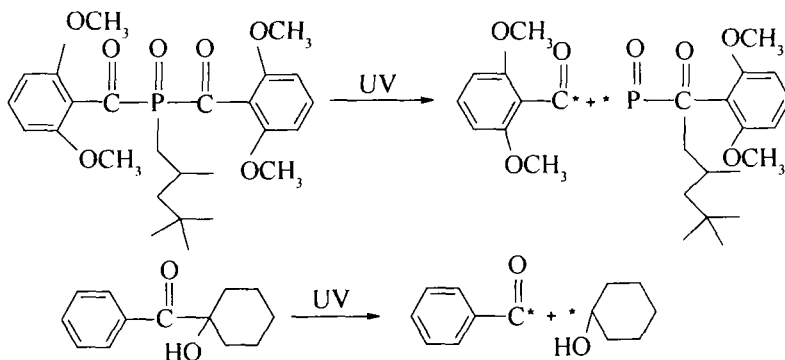


## 2.1.2 Irgacure 1800

分子式:

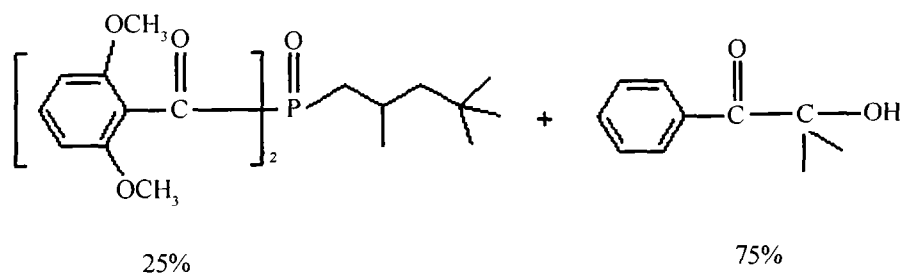


光分解产生自由基的过程:

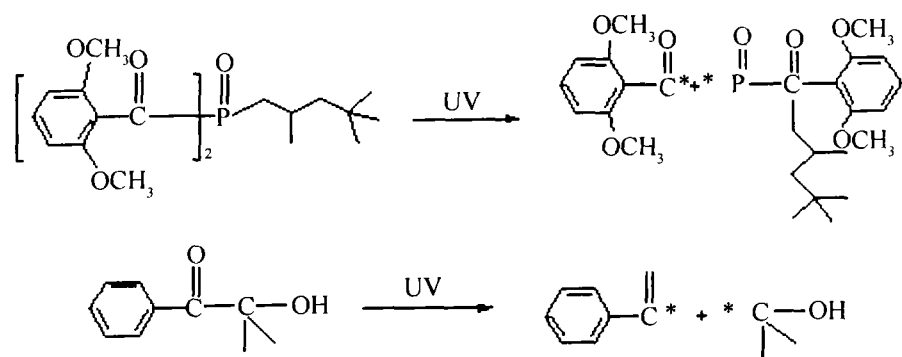


## 2.1.3 Irgacure 1700

分子式:



光分解产生自由基的过程:



## 2.2 紫外-可见分光光度法分析

用高压汞灯作为曝光的光源, 其发射波长范围

为 320—400nm, 在 365nm 处最强。以无水乙醇为溶剂, 将 Irgacure 819、Irgacure 1700 和 Irgacure 1800 三种光引发剂配制成  $1 \times 10^{-3}$ g/mL 的溶液, 在不同的

曝光时间(0、10、30、60s)下得到紫外吸收光谱,如图1—3所示。

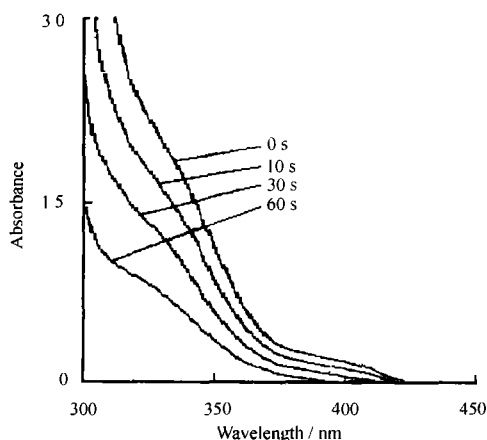


Fig.1 UV spectrum of Irgacure 819

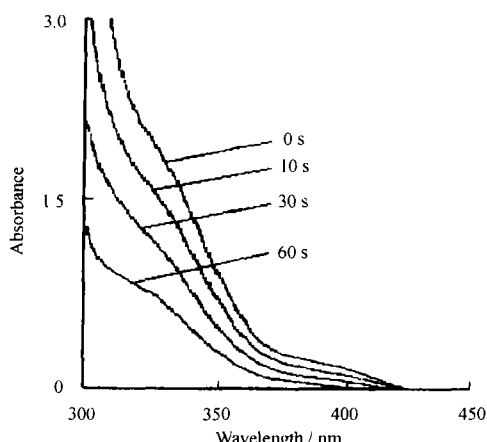


Fig.2 UV spectrum of Irgacure 1700

从 Irgacure 819、Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 的紫外吸收光谱中可见,它们在 360—420nm 间有明显的吸收峰,随着曝光时间的增加,三种光引发剂的吸收曲线明显下降。这说明它们对 UV 光敏感,

越长时间的曝光,则引发剂光解反应越充分,所以吸收曲线下降。以上情况说明,这三种光引发剂都是 UV 光聚合优良的光引发剂,且与我们选用的 UV 光发射装置-高压汞灯发射光的波长是匹配的。

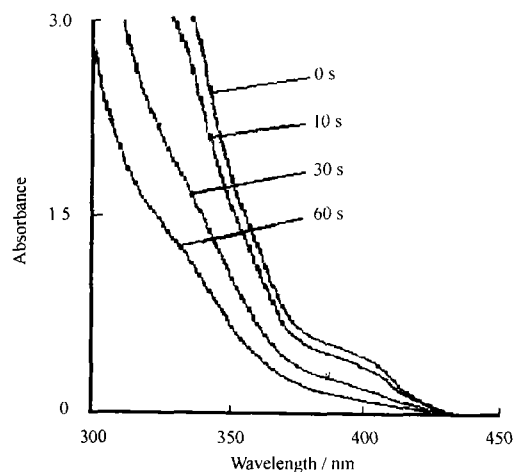


Fig.3 UV spectrum of Irgacure 1800

### 3 酰基磷氧化物光引发剂在合成高吸水性树脂中的应用

#### 3.1 三种光引发剂比较

UV 光聚合法合成高吸水性树脂,对比于传统的热聚合方法具有工艺简单、反应时间短、易操作、可在常温下进行以及无三废污染等优点<sup>[3,6-9]</sup>。在不同的曝光时间下,用 Irgacure 819、Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 作光引发剂合成聚丙烯酸-丙烯酸铵高吸水性树脂并对其吸水性能进行对比研究,如表 1 所示。

Table 1 Effects of exposure time and different photoinitiators on the properties of SAR

| Photoinitiators | Irgacure 819      |                      |      | Irgacure 1700 |                      |      | Irgacure 1800 |                      |      |
|-----------------|-------------------|----------------------|------|---------------|----------------------|------|---------------|----------------------|------|
|                 | Exposing time/min | Q/mL g <sup>-1</sup> | G%   | AA%           | Q/mL g <sup>-1</sup> | G%   | AA%           | Q/mL g <sup>-1</sup> | G%   |
| 1               | 85                | 25                   | 2.55 | 230           | 42.8                 | 3.32 | 185           | 40.7                 | 5.75 |
| 5               | 105               | 46                   | 1.43 | 760           | 89.5                 | 0.88 | 741           | 90.6                 | 0.92 |
| 10              | 235               | 58                   | 0.95 | 820           | 93.2                 | 0.45 | 810           | 95.3                 | 0.58 |
| 20              | 765               | 83                   | 0.57 | 835           | 94.5                 | 0.36 | 773           | 96.2                 | 0.39 |
| 30              | 715               | 81                   | 0.50 | 818           | 94.2                 | 0.19 | 760           | 94.2                 | 0.37 |

Note: Degree of neutralization: 72%; Monomer content: 75%; Photoinitiator: 0.1%(weight); Crosslinking agent: 0.005%(weight) N,N'-methylene bisacrylamide

从表 1 可见: Irgacure 819 活性最高,曝光仅 1min 体系基本聚合完全且单体含量仅 2.55%。Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 的引发活性也很高,

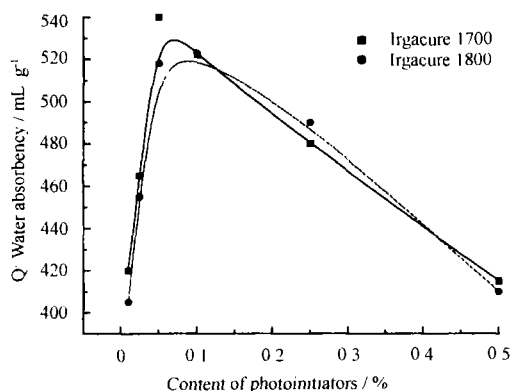
聚合速度很快, Irgacure 1700 活性大于 Irgacure 1800。Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 与 Irgacure 819 不同之处为: 反应前期,由于 Irgacure 819 活性太

高, 聚合产物主要是小分子量的线性聚合物, 交联率很低, 在 20min 曝光下才能得到有 83% 交联率的吸水性聚合物。而 Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 在曝光 5min 时就可生成 90% 交联的聚合物。以 Irgacure 1700 和 Irgacure 1800 为光引发剂得到的高吸水树脂产品的吸水性能均优于 Irgacure 819, 其中以 Irgacure 1700 为光引发剂, 最高吸水率可达 835 mL/g, 交联率达到 94.5%。

可能因为, 从 Irgacure 1700 和 Irgacure 1800 的光分解过程中可见, 它们的体系中除含有酰基磷氧化物可以提高光聚合活性外, 还含有大量的酮类光引发剂, 它们协同作用的结果, 使光聚合体系既能提高光聚合反应速度, 又可以使光聚合反应进行完全, 得到高交联型分子结构, 未反应的单体含量较低, 使树脂具有高吸水能力。

### 3.2 Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 含量对吸水性能的影响

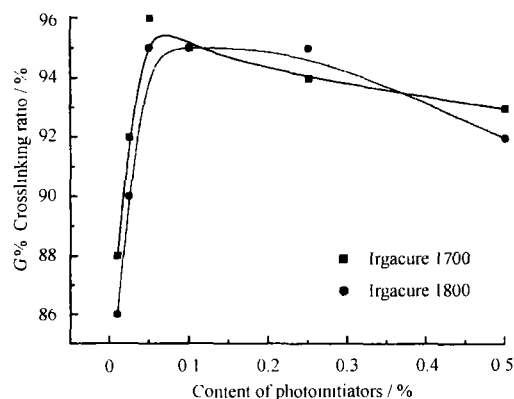
Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 系两种高性能的 UV 光引发剂, 用它们引发光聚合合成丙烯酸-丙烯酸铵高吸水性树脂, 其在光反应体系中的含量变化对高吸水性树脂的吸水性能有很大的影响。从图 4 中可见: Irgacure 1700 与 Irgacure 1800 结构相近, 因而聚合产物的吸水性能也大致相同, 在含量为 0.05%—0.1% 的范围内, 高吸水性树脂的吸水率最大。从图 5 可见: 两种光引发剂都有相同的特点:



**Fig.4** Effects of photoinitiators content on water absorbency of the super absorbent resin  
Note: Exposing time: 10mins; Degree of neutralization: 72%; Monomer content: 60%; Crosslinking agent: 0.01% (weight) N,N'-methylene bisacrylamide

随着光引发剂含量的增加, 产物的吸水率上升, 在达到某一高点后又有所下降。这是因为, 随着光引发剂含量的增加, 反应体系中的活性点增加, 反应速度加快, 在达到约 0.05%—0.1% 时为最佳。但当光引发剂的含量增加到一定程度以后, 使体系中活

性点过多, 这样就容易产生小分子量的线性聚合物, 使树脂的平均分子量降低, 交联程度不够, 吸水性能降低。



**Fig.5** Effects of photoinitiators content on crosslinking ratio of the super absorbent resin  
Note: Exposing time: 10mins; degree of neutralization: 72%; Monomer content: 60%; Crosslinking agent: 0.01% (weight) N,N'-methylene bisacrylamide

## 4 结论

(1) Irgacure 819、Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 这三种酰基磷氧化物是新型高效的 UV 光引发剂, 具有感光范围宽和引发活性高等特点。

(2) Irgacure 819、Irgacure 1800 和 Irgacure 1700 作为光引发剂, 可用于 UV 光聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酸铵高吸水性树脂。

(3) Irgacure 1700 和 Irgacure 1800 在合成聚丙烯酸-丙烯酸铵高吸水性树脂中, 具有比 Irgacure 819 更高的光引发效率。

(4) 以 Irgacure 1700 为光引发剂, UV 光聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酸铵高吸水性树脂, 其最高吸水率达到 835 mL/g, 交联率可达 94.5%。

## 参考文献

- 谭智勇, 谢川. 信息记录材料, 2000, 1(4): 35-38  
TAN Zhiyong, Xie Chuan. Inf Rec Mater, 2000, 1 (4): 35-38
- 阮维青, 乔金梁, 黄毓礼等. UV 光聚合法合成高吸水性树脂. 2002' 全国光催化学术会议, 北京: 中国科学院化学研究所, 2002. 165-166  
RUAN Weiqing, Qiao Jinliang, Huang Yuli *et al.* 2002' National Conference on Photocatalysis, Beijing: Institute of Chemistry Chinese Academy of Science, 2002. 165-166
- 阮维青, 乔金梁, 黄毓礼等. 聚丙烯酸-聚丙烯酸盐高吸水性树脂的光聚合法合成及性能. 石油化工技术进

- 展, 西安: 陕西人民教育出版社, 2002. 165-169  
RUAN Weiqing, Qiao Jinliang, Huang Yuli, *et al.* Shiyou Huagong Jishu Jinzhan, Xi'an: Shanxi Renming Jiaoyu Chubanshe, 2002. 165-169
- 4 中华人民共和国化学工业部. 水处理剂聚丙烯酸. 中华人民共和国国家标准. GB10533—89  
GB10533-89
- 5 Jockusch Steffen. *J Am Chem Soc*, 1997, **119** (47): 11495-11501
- 6 Aoki S, Yamasaki H. Process for preparation of spontaneously-crosslinked alkali metal acrylate polymers. USP 4093776. 1998-06-06
- 7 林润雄, 黄毓礼, 牛爱洁. 高分子材料科学与工程, 1999, **15**(4): 117-119  
LIN Runxiong, Huang Yuli, Niu Aijie. *Polym Mater Sci Eng*, 1999, **15** (4): 117-119
- 8 林润雄, 黄毓礼, 牛爱杰. 北京化工大学学报, 1998, **25**(1): 35-38  
LIN Runxiong, Huang Yuli, Niu Aijie. *J Beijing Univ Chem Technol*, 1998, **25** (1): 35-38
- 9 邹新禧. 超强吸水剂, 北京: 1991. 203-206  
ZOU Xinxi Chao Qiang Xi Shui Ji. Beijing: 1991, 203-206

### Application of acylphosphine oxide photoinitiator in the synthesis of super absorbent resin by UV photopolymerization

RUAN Weiqing QIAO Jinliang HUANG Yuli NIU Aijie

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**ABSTRACT** In this paper, three typical acylphosphine oxide photoinitiators (Irgacure 819, Irgacure 1800 and Irgacure 1700) were introduced, and their structure and photolysis mechanism were studied by ultraviolet-visible spectrophotometry. These photoinitiators were used in the synthesis of super absorbent resin (SAR) by UV photopolymerization. The effects of exposure time and content of these photoinitiators on water absorbent properties of SAR were studied. Use Irgacure 1700 as photoinitiator, the water absorbency of the SAR prepared by UV photopolymerization of acrylic acid and ammonium acrylate reaches 835mL/g, and the crosslinking ratio reaches 94.5%.

**KEYWORDS** Acylphosphine oxide photoinitiator, UV photopolymerization, Super absorbent resin, ultraviolet-visible spectrophotometry

**CLC** TQ57