

光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯预聚体光聚合性能的研究

孙芳¹ 李明磊¹ 熊军¹ 江盛玲² 杜洪光¹

¹ (北京化工大学理学院 北京 100029)

² (北京化工大学材料与科学学院 北京 100029)

摘要 采用实时红外法 (Real time infrared spectrum, RTIR) 详细研究了光引发剂及活性单体对光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯 (Polysiloxane urethane acrylate, PSUA) 体系的光聚合性能的影响。研究发现, 断裂型光引发剂的引发效率要高于夺氢型的光引发剂的引发效率, 其中 Irgacure 1700 引发体系的聚合速率最快。光引发剂最佳用量为 0.5%~1%。体系的双键转化率随单体官能度的增加而降低。含单体 HEA 和 IBOA 的感光体系的双键转化率最大, 基本完全聚合; 而含 TPGDA 和 HDDA 的体系的双键转化率大约在 90%~95%之间; 含 TMPTA 的体系的双键转化率只有 80%左右。含不同活性单体体系的双键转化速率的大小顺序为: TPGDA~HDDA>HEA>TMPTA>IBOA, 体系的双键转化率和双键转化速率都随着单体含量的增加而减小。

关键词 光聚合, 有机硅, 实时红外光谱

中图分类号 TQ5724.4, TQ630.1, TQ323

光固化有机聚硅氧烷不仅具有耐高低温、耐候、耐老化、电气绝缘、耐臭氧、憎水、生理惰性独特性能, 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^[1-7]。然而, 大多数光敏有机硅聚丙烯酸酯存在着与其他光固化树脂、丙烯酸酯类单体混溶性差的缺点, 极大地限制了光敏有机硅材料的应用及发展^[8]。因此, 通过在有机硅链段上接入聚氨酯链段、扩链剂及丙烯酸酯基团合成了一种具有良好混溶性和感光性能的光敏有机硅预聚体。该预聚体在涂料、油墨及粘合剂等领域有着广阔的应用前景。本工作利用实时红外法对所合成的光敏有机硅预聚体的光聚合动力学进行了详细研究, 探讨了光引发剂种类、用量及活性单体的种类、用量对体系光聚合速率及双键转化率的影响, 以期为其实际应用提供理论依据和参考。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料与仪器

丙烯酸-2-羟乙酯 (2-Hydroxyethyl acrylate (HEA)), 三乙二醇二丙烯酸酯 (Triethylene glycol diacrylate (TPGDA)), 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

(Trimethylol propane triacrylate (TMPTA)), 北京东方化工厂; 异冰片酯 (Isobornyl Acrylate (IBOA)), 沙多玛公司, 美国; 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (Darocur1173)), 安息香双甲醚 (a, a-dimethoxy-a-phenylacetophenone (Irgacure 651)), 1-羟基环己基苯基酮 (1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184)), 2,4,6-(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦 (Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO)); Irgacure 1700, 瑞士汽巴公司; 三乙醇胺 (Triethanolamine (TEOA)), 北京精细化工有限公司, 上述原料均为化学纯; 二苯甲酮 (Benzophenone (BP)), 分析纯, 北京双环试剂厂; 有机硅聚氨酯丙烯酸酯 (Polysiloxane urethane acrylate, PSUA), 自制, 其结构见图 1。

PSUA 预聚物的合成过程为: 将二异氰酸酯加入带有控温仪、搅拌器、加料漏斗、干燥管的四口烧瓶中, 在恒定温度下滴加烷基硅油, 保持 NCO:OH (摩尔比) = 2:1, 反应中不断监测 NCO 基团的浓度, 待到达理论值时, 加入合适计量的扩链剂, 反应至 NCO 基团浓度为 0。再加入合适计量的二异氰酸酯, 反应至 NCO 基团的浓度达到理论值, 升高温度, 加入 HEA, 监测 NCO 基团的浓度, 至反应完全。

国家自然科学基金 (50873011) 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, 获博士学位, 副教授, 主要从事光固化功能材料研究

收稿日期: 初稿 2008-11-24, 修回 2008-12-25

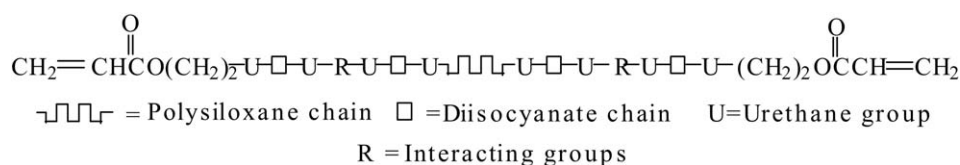


Fig.1 Structure of polysiloxane urethane acrylate

傅立叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) Nicolet5700, 美国 Nicolet 公司; 紫外点光源, 加拿大 EFOX lite; UV 光强度计, 北京师范大学光电仪器厂。

1.2 光固化样品的配制

将预聚体 PSUA 与丙烯酸酯单体和光引发剂以一定的质量比进行混合, 搅拌均匀后, 避光保存待用。

1.3 实时红外动力学

RTIR 具有灵敏度高、分辨率好、测量方便、重现性好等优点, 被广泛用于 (甲基) 丙烯酸酯类化合物光聚合反应的研究。(甲基) 丙烯酸酯在近红外谱图中双键的特征吸收峰在 6164 cm^{-1} 左右。随着光聚合反应的进行, 碳碳双键反应变成碳碳单键后, $=\text{C-H}$ 特征吸收峰的强度随聚合时间的增加而变弱。故利用 $=\text{C-H}$ 峰面积的变化可以直观地反映聚合进行程度^[9,10]。双键转化率可由以下公式计算^[11]:

$$\text{DC}(\%) = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

式中, DC 是 (甲基) 丙烯酸酯双键在任意时刻的转化率; A_0 是光照前的 $=\text{C-H}$ 峰面积; A 是光照后任意时刻的 $=\text{C-H}$ 峰面积。

本文中所有样品均滴入厚度为 $(0.8 \pm 0.1)\text{ mm}$ 、

直径为 $(8 \pm 0.5)\text{ mm}$ 的特制模具中, 上下用载玻片夹紧, 放在样品台中。所有样品在紫外光照射下聚合, 紫外光的波长为 365 nm , 光强为 10 mW/cm^2 , 每个光谱扫描 1 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 每个样品重复测量 3 次。

2 结果与讨论

2.1 不同光引发剂对 PSUA 体系的光聚合性能的影响

光引发剂是 UV 光固化材料的重要组成部分, 它决定着体系光聚合速率的快慢。本文分别考察了断裂型光引发剂 Darocur1173、Irgacure184、Irgacure1700、Irgacure651、TPO 及夺氢型光引发剂 BP 和 BP/TEOA 对 PSUA 光固化体系的光聚合性能的影响。

如图 2(a)所示, 光引发剂 TPO、1700 和 651 的光诱导期很短, 几乎是在 UV 光照射的同时, 光引发剂就引发体系聚合; 而 1173 和 184 则稍迟于前三者, 在 UV 光照射约 3 s 后引发聚合反应; 光引发剂 BP/TEOA 的光诱导期最长, 在 UV 光照约 7 s 后才引发体系交联。图 2(b)所示不同体系最大双键转化速率大小顺序为: $1700 > \text{TPO} > 651 > 184 > 1173 > \text{BP/TEOA} > \text{BP}$, 而达到最大双键转化速率所需时间顺序则为: $1700 < \text{TPO} < 651 < 184 < 1173 < \text{BP/TEOA} \approx \text{BP}$ 。

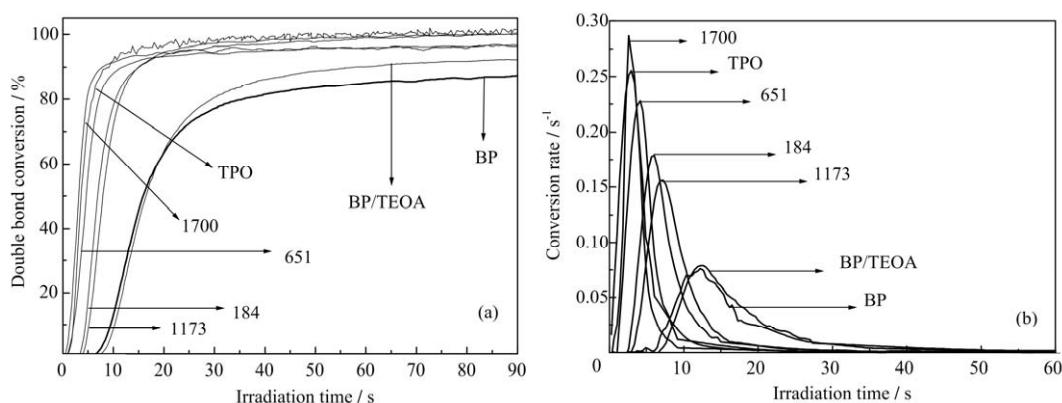


Fig.2 Effect of different photoinitiator on photopolymerization of PSUA

(a) Double bond conversion versus irradiation time, (b) Conversion rate versus irradiation time Composition of system: $m(\text{PSUA}) : m(\text{monomer}) = 70:30$ (mass ratio) $m(\text{photoinitiator}) : m(\text{PSUA} + \text{monomer}) = 0.5:100$ (mass ratio)

不同结构断裂型光引发剂的引发效率也存在着差异。所用的高压汞灯产生的线光谱中, 主发射波长在 365 nm, 光引发剂的吸收光谱与高压汞灯发射的光谱的匹配程度也大大影响了光引发剂的引发效率。由各种光引发剂的吸收光谱图可知, TPO、1700 和 651 在 365 nm 处都有较强的吸收, 而 1173 和 184

则稍逊^[12]。1700 是酰基磷类氧化物 (BAPO) 和苯乙酮类光引发剂 1173 组成复配型光引发剂, BAPO 分解后能产生四个自由基 (见图 3), 具有较高的引发效率, 且 BAPO 可吸收部分可见光^[13], 充分的利用了光源, 故 1700 引发的体系聚合速率最快。

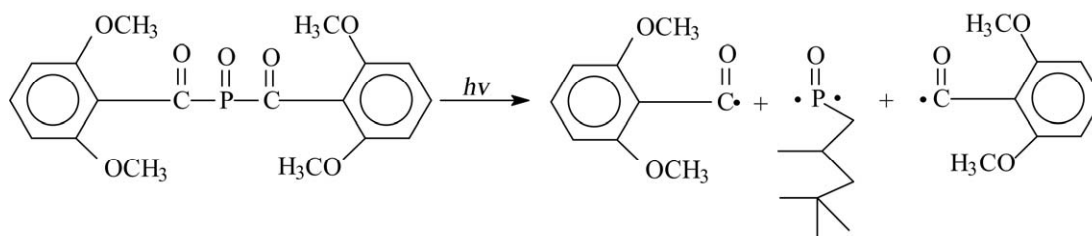


Fig.3 Structure and splitting of BAPO

2.2 光引发剂用量对 PSUA 系的光聚合性能的影响

光引发剂用量对光固化体系的光聚合反应有很大的影响。本文选定 1173 作为光引发剂, 考察了其含量对体系的光聚合性能的影响, 见图 4。

从图 4(a)中可以看出, 随着光引发剂的含量增加, 光诱导期变短, 双键转化率随之提高。从图 4(b)中可以发现, 随着光引发剂的含量的增加, 体系的最大双键转化速率不断地增大, 到达最大双键转化速率的时间也相应缩短。当光引发剂浓度增加时,

UV 光照射后单位体积内产生的活性自由基数量增多, 所以光诱导期变短, 双键转化率得以提高, 趋近于 100%, 最大双键转化速率也随之变大。光引发剂含量从 0.1% 增至 0.5%, 最大双键转化速率有较大程度的提升, 但进一步增加光引发剂用量, 最大双键转化速率提升并不显著。而较高的光引发剂含量, 会使处于感光体系表层的光引发剂吸收大量的 UV 光能, 能透过表层进入深层的 UV 光能随之减少, 导致深层固化不完全。故在无氧情况下, 本感光体系光引发剂用量在 0.5%~1% 为宜。

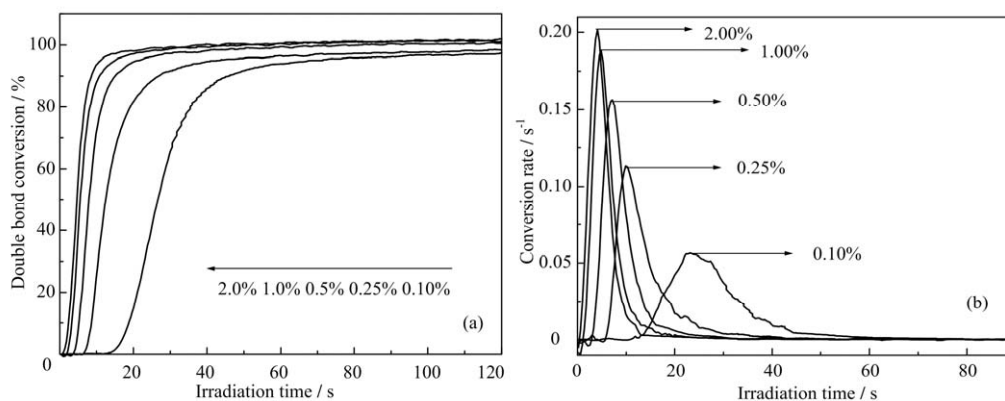


Fig.4 Effect of photoinitiator concentration on photopolymerization of the UV-curable system

(a) Double bond conversion versus irradiation time, (b) Conversion rate versus irradiation time Composition of system: *m* (PSUA): *m* (TPGDA)=70:30 (mass ratio) photoinitiator:1173

2.3 不同活性单体对 PSUA 体系的光聚合性能的影响

活性单体是感光体系中的基本组成部分, 起着调节体系的黏度, 控制交联密度, 改善固化膜的物理机械性能和表面性能的重要作用。同时也影响体系的光聚合速率。本文选用 HEA、IBOA、TPGDA、HDDA 和 TMPTA 丙烯酸酯类光活性单体分别与有

机硅聚氨酯丙烯酸酯 PSUA、光引发剂 1173 组成感光体系, 考察不同活性单体对体系光聚合性能的影响。

从图 5(a) 中可以看出, 在曝光 1 min 后, 含活性单体 HEA 和 IBOA 的感光体系的双键转化率最大, 几乎完全聚合; 而含 TPGDA 和 HDDA 的体系的双键转化率则稍低一些, 在 90%~95% 之间, 其中 TPGDA 体系的双键转化率略高于 HDDA; 含

TMPTA 的体系的双键转化率最低, 只有 80 % 左右。这是因为 TMPTA 是本身黏度较大三官能度单体, 聚合反应又是黏度增加的反应, 使得分子和自由基的运动受阻, 包裹在聚合物交连网络里的双键无法进行反应, 导致体系双键转化率降低。HEA 和 IBOA 是单官能度低黏度的活性单体, 相比于双官能度和多官能度活性单体其聚合形成的交联成网络的黏度较小, 所以在同样质量比下, 其体系的双键转化率较高。

体系的双键转化速率如图 5(b) 所示, 体系的最

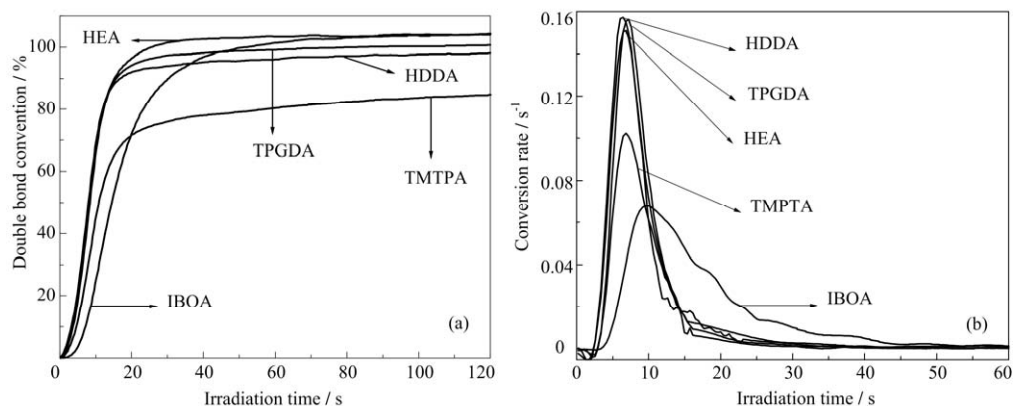


Fig.5 Effect of monomers on photopolymerization kinetics of the oligomer PSUA

(a) Double bond conversion versus irradiation time, (b) Conversion rate versus irradiation time Composition of system: m (PSUA): m (monomer)=70:30 (mass ratio) m (photoinitiator1173): m (PSUA+monomer)=0.5:100 (mass ratio)

2.4 活性单体用量对 PSUA 体系的光聚合性能的影响

UV 固化体系中, 活性单体的含量也影响着感光体系的感光性能。一般而言, 活性单体的用量过大会导致体系的黏度低, 固化率低; 活性单体的用量过小则会导致体系的黏度高, 固化速率低, 影响其使用。因此, 确定活性单体的用量对 UV 光固化材料有着非常重要的意义。

从图 6(a) 中可以发现, 随着活性单体含量的增

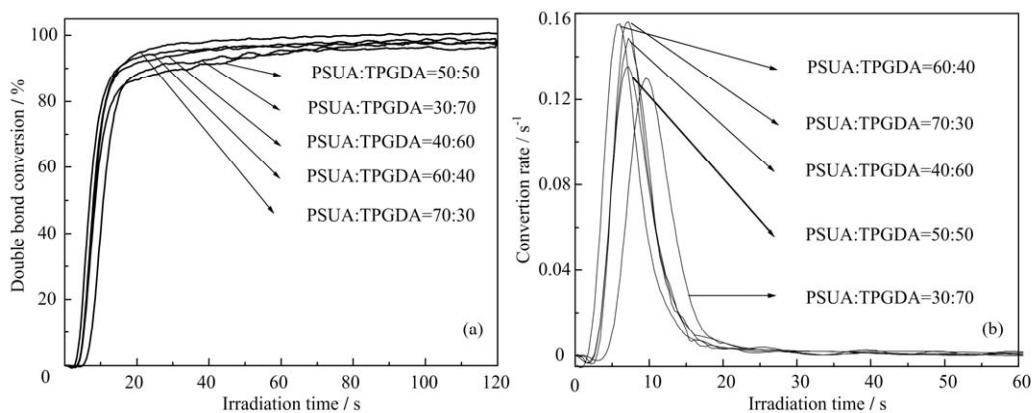


Fig.6 Effect of the concentration of TPGDA on photopolymerization kinetics of the oligomer PSUA

(a) Double bond conversion versus irradiation time, (b) Conversion rate versus irradiation time Composition of system: m (photoinitiator1173): m (PSUA+monomer)=0.5:100 (mass ratio) The ratio of PSUA to TPGDA was mass ratio

大双键转化速率大小顺序为: TPGDA \approx HDDA>HEA>TMPTA>IBOA。含 IBOA 的感光体系双键转化速率最小, 其原因在于 IBOA 的双键密度小及空间位阻很大。含 TMPTA 的感光体系的双键密度较大, 但其本身黏度高, 且发生聚合反应时黏度迅速增加, 大大限制其分子运动, 导致分子碰撞几率变小, 所以其双键转化速率并不高。含 TPGDA 或 HDDA 的感光体系双键密度高, 黏度小, 分子柔顺性好, 所以聚合快, 最大双键转化速率高。

加, 感光体系的双键转化率有所下降。活性单体含量的增加, 导致体系的双键密度增加, 随着聚合反应的进行, 体系黏度不断增大, 因此处于交联网络中未反应的双键量相对增多, 所以体系的双键转化率下降。图 6(b) 中显示, 随着体系活性单体的增加, 最大双键转化速率呈下降趋势。图 6 (b) 中的曲线反应的是单位物质的量的双键转化速率变化, 在相同引发剂用量下, 随着活性单体的增加, 双键含量增加, 分配到单位双键量的活性自由基的数量会随之下降, 所以最大双键转化率呈下降趋势。

3 结论

通过研究不同断裂型和夺氢型光引发剂对有机硅聚氨酯丙烯酸酯预聚物感光体系引发效率的影响,发现在所研究的感光体系中,断裂型光引发剂的引发效率要高于夺氢型的光引发剂的引发效率,其由大到小的顺序为: 1700>TPO>651>184>1173>BP/TEOA>BP。光引发剂 1173 加入量在 0.5%~1% 为宜。

不同活性单体体系的双键转化率随单体的官能度的增加而降低。含单体 HEA 和 IBOA 的感光体系的双键转化率最大,几乎完全聚合;含 TPGDA 和 HDDA 的体系的双键转化率在 90%~95% 之间;而含 TMPTA 的体系的双键转化率最低,只有 80% 左右。不同活性单体体系的双键转化率的顺序为: TPGDA≈HDDA>HEA>TMPTA>IBOA, 体系的双键转化率和双键转化速率都随着单体用量的增加而减小,通过调节活性单体的种类和用量可调节体系的光聚合速率。

参考文献

- Güneri Akovali, Zakir Mörzaev, Mamedov D G. Eur Polym, 1996, **32**(3): 375-383
- Kim W G, Ahn H K, Lee H W, *et al.* Optical Materials, 2003, **21**(1-3): 343-347
- Frank Bauer, Hans-Jürgen Gläsel, Ulrich Decker, *et al.* Progress in Organic Coatings, 2003, **47**(2): 147-153
- Youssef B, Lecamp L, Garin S, *et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1999, **1**(51): 313-317
- Kim H K, Ju H T, Hong J W. European Polymer Journal, 2003, **39**(11): 2235-2241
- 孙芳, 朱国强, 杜洪光. 辐射研究与辐射工艺学报, 2007, **25**(1): 43-46
SUN Fang, ZHU Guoqiang, DU Hongguang. J Radiat Res Radiat Progress, 2007, **25**(1): 43-46
- 孙芳, 贺建芸, 史金, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2008, **26**(3): 141-145
SUN Fang, HE Jianyun, SHI Jin, *et al.* J Radiat Res Radiat Progress, 2008, **26**(3): 141-145
- Sun F, Jiang S L. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007, **254**(1): 125-130
- Seherzer T, Decker U. Vibrational Spectroscopy, 1999, **19**(2): 385-398
- Kerbouch P, Lebaudy P, Lecamp L, *et al.* Thermchimica Acta, 2004, **410**(1): 73-78
- Stansbury J W, Dickens S H. Dent. Mater, 2001, **17**(1): 71-79
- 孙芳. 光敏性有机硅的合成、光固化反应及其性能研究, [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2001. 47-50
SUN Fang. Study on synthesis, UV-curing reaction and its property of photosensitive silicone [D], Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2001.
- 聂俊, 肖明. 光聚合技术与应用. 北京: 化学工业出版社, 2008. 55-57
NIE Jun, XIAO Ming. Technology and application of photopolymerization. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. 55-57

Study on photopolymerization property of photosensitive polysiloxane urethane acrylate oligomer

SUN Fang¹ LI Minglei¹ XIONG Jun¹ JIANG Shengling² DU Hongguang¹

¹(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

²(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The influence of photoinitiators and monomers on photopolymerization property of photosensitive polysiloxane urethane acrylate oligomer (PSUA) was investigated by real time Infrared spectroscopy (RTIR). The results show that initiating efficiency of cleavage photoinitiators is higher than that of abstraction-hydrogen photoini-

tiators and polymerization rate of the PSUA system using Irgacure 1700 as photoinitiator is the highest. The optimum concentration of photoinitiator 1173 has been determined to be 0.5 %~1 %. Double bond conversion of PSUA system decreases with increment of functionality of added monomer. Double bond conversion of PSUA system containing HEA or IBOA is higher than that containing TPGDA or HDDA (90 %~95 %) and former are polymerized almost completely meanwhile the one containing TMPTA only reaches nearly 80 %. Polymerization rate of the PSUA systems containing different monomers increases in the following order: TPGDA≈HDDA>HEA>TMPTA>IBOA. Both of double bond conversion and polymerization rate of PSUA system decrease with increment of monomer concentration.

KEYWORDS Photopolymerization, Silicone, Real time infrared spectrum (RTIR)

CLC TQ5724.4, TQ630.1, TQ323