

含磷、氮活性单体的电子束辐射固化

肖 滨 李顺敖⁽¹⁾ 周有义⁽¹⁾ 周 永⁽¹⁾ 赵鹏骥

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 成都 610003)

¹(四川大学原子核科学技术研究所教育部辐射物理及技术开放实验室 成都 610064)

摘要 用含磷、氮活性单体实现了空气中电子束辐射固化。研究了不同含磷、氮化合物的抗氧抑制效果及磷、氮化合物的浓度和辐射剂量等因素对电子束固化的影响。获得了磷、氮化合物的最佳使用浓度及辐照剂量对电子束固化的影响规律,提出了磷、氮化合物的抗氧抑制机理。

关键词 活性单体,辐射固化,抗氧抑制

在辐射固化过程中,氧抑制聚合的主要原因是因为氧对固化过程中产生的自由基有极强的反应活性,氧与自由基结合形成极稳定的过氧自由基,从而导致体系中自由基浓度下降,使固化反应速度大大降低。目前,国内外许多科研工作者正在从事辐照过程中氧抑制效应的研究。特别是在研究具有抗氧抑制性化合物、解决氧抑制问题上做了大量工作。据报道,含叔胺基团的化合物^[1,2]、含硫羰基的磷酸酯或硫代磷酸酯^[3,4]、受阻酚或受阻胺^[5,7]、二苯基异苯并呋喃^[8]、三苯基磷^[9]、含脲基乙酸内酰胺的丙烯酸齐聚物^[10]等都有很好的抗氧抑制效果。然而,有抗氧抑制效果并不等于能实现空气中 EB 辐射固化。因为问题的关键在于能否在辐照过程中排除氧抑制的干扰,保证自由基聚合顺利进行。事实上前面所提到的化合物都不足以达到此目的。80 年代,国外已见空气中 EB 固化的报道,如:采用天然蜡的聚氨酯丙烯酸酯体系能实现空气中 EB 固化^[11];也有报道说:采用季戊四醇四巯基丙烯酸酯实现了空气中 EB 固化^[12]。但众所周知,迄今国内外电子束辐射固化产业仍然沿用覆膜法和惰性气体保护法来解决辐射过程中氧抑制。因此,实现空中 EB 固化,仍是国内外一个正在探索中的问题。

基于前人的工作,提出了采用含叔胺基团的亚磷酸丙烯酸酯来实现空气中 EB 固化(文献调研表明,这方面工作目前尚未见报道)。这一体系显著的优点是:成本低,原料充足,无刺激性气味。我们曾先后报道了叔胺、亚磷酸化合物在 EB 固化中的抗氧抑制效果^[13,14]。最近新合成了亚磷酸型丙烯酸氨基甲酸酯、叔胺型亚磷酸丙烯酸酯两种具有更好抗氧抑制效果的单体。利用这些单体,成功地实现了空气中 EB 固化。

1 实验材料和方法

1.1 单体及齐聚物

齐聚物:CN124 Diphenol A epoxy diacrylate (American Sartomer Company)。单体:SR351 Trimethylolpropane triacrylate (American Sartomer Company);SR256 polyether acrylate (American Sartomer Company);HDDA 1,6-己二醇二丙烯酸酯(台湾德兼公司样品)。

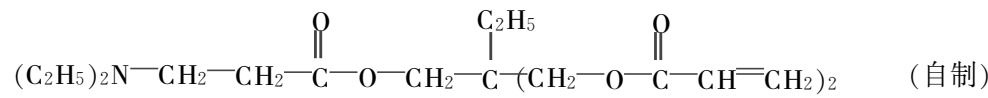
教育部辐射物理及技术开放实验课题、核科学基金资助项

收稿日期:初稿 1998-09-03, 修回 1999-03-12

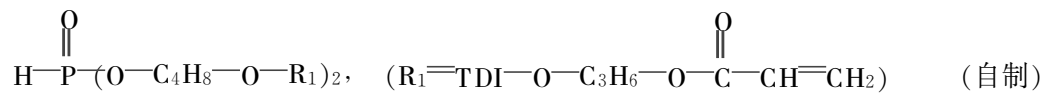
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.2 抗氧抑制活性单体

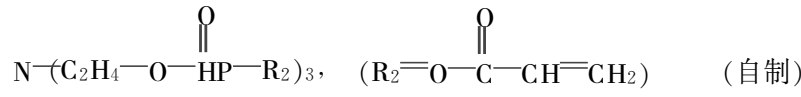
Michael 产物^[1,2]编号:A



亚磷酸型丙烯酸氨基甲酸酯编号:B



叔胺型亚磷酸丙烯酸酯编号:C



1.3 空气中电子束固化配方

空气中电子束固化配方如表 1 所示。

Tab.1 Coating formula by EB cure in air/%

Formula No	A	B	C	CN124	SR256	HDDA	SR351
1	0	0	3	67	0	0	30
2	0	0	5	65	0	0	30
3	0	0	10	60	0	0	30
4	0	0	15	55	0	0	30
5	0	0	20	50	0	0	30
6	0	0	25	45	0	0	30
7	0	0	30	40	0	0	30
8	10	3	10	57	0	0	20
9	10	5	10	55	0	0	20
10	10	10	10	50	0	0	20
11	10	15	10	45	0	0	20
12	10	20	10	40	0	0	20
13	10	25	10	35	0	0	20
14	10	30	10	30	0	0	20
15	10	0	0	60	0	0	30
16	0	10	0	60	0	0	30
17	0	0	0	60	10	0	30
18	0	0	0	60	0	10	30

1.4 辐照源

采用国产 600keV 多功能电子辐照加速器,电子加速能量 350keV。

剂量及束流分别采用 70kGy(束流:910μA)、60kGy(束流:780μA)、40kGy(束流:520μA)、20kGy(束流:260μA)、10kGy(束流:130μA)。所有配方的辐照都在空气中进行。

1.5 凝胶含量测定

采用索氏抽提器,以二甲苯为溶剂抽提 36h,真空干燥至恒重后计算凝胶分数。

2 结果与讨论

2.1 化合物的表征

化合物 B 和 C 是采用本研究组的构思和技术方案合成的抗氧抑制活性单体。其红外谱如图 1 和图 2。从图 1 中看出, 1724cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)、 1539cm^{-1} (CNH)、 1253cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$)、 1604cm^{-1} 都是仲酰胺的特征峰,表明 B 分子中确有仲酰胺结构存在。 1050cm^{-1} 、 983cm^{-1} IR 峰是 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1200cm^{-1} 是 $\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。 2432 是 $\text{P}-\text{H}$ 的特征峰。以上事实说明 B 化合物的合成是成功的。

在图 2 中, 1038cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$)、 1184cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$)、 2337cm^{-1} ($\text{P}-\text{H}$) IR 峰同样表明了 C 分子中的亚磷酸酯结构的存在。而 1073cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}-\text{C}$)、 1236cm^{-1} 、 1360cm^{-1} 、 1448cm^{-1} IR 峰都是叔胺结构的特征振动峰。因此,图 2 表明 C 化合物的合成是成功的。

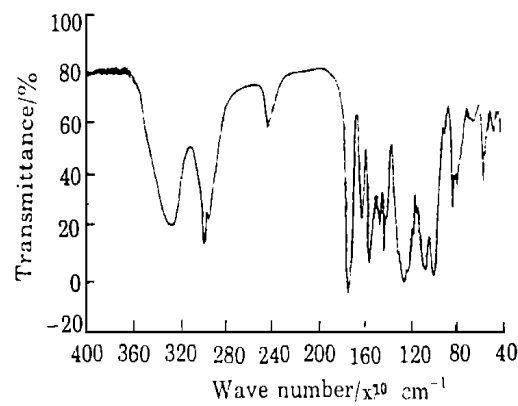


Fig.1 IR Spectrum of compound B

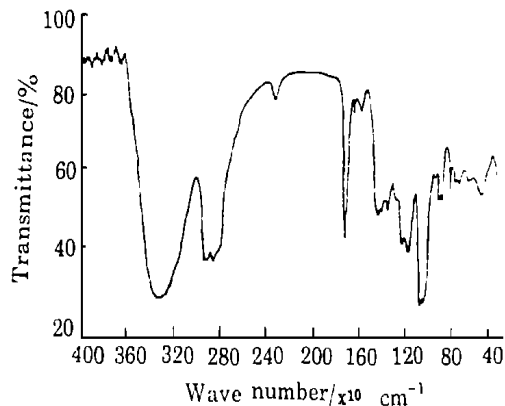


Fig.2 IR Spectrum of compound C

2.2 抗氧抑制效果的比较

将配方 3、15、16、17、18 号分别涂在玻片上(厚度基本相等),并同时放入电子加速器上,在完全相同的条件下进行辐照。辐照后,用脱酯棉检查涂层表面,发现 17、18 号配方涂层样品上有残留液体。15、16 号配方涂层样品上粘有少许脱酯棉,手感微发粘,3 号配方涂层样品上无脱酯棉,手感不发粘。凝胶分数测试结果如表 2。

Tab.2 Comparison of resisting oxygen result for compound A, B and C

Formula No	A/%	B/%	C/%	SR256/%	HDDA/%	Gel fraction
3	0	0	10	0	0	0.961
15	10	0	0	0	0	0.852
16	0	10	0	0	0	0.903
17	0	0	0	10	0	0.752
18	0	0	0	0	10	0.761

Every formula contains CN124 60%, SR351 30% and dose is 60kGy in Tab.2

上述结果表明:未加抗氧单体的 17、18 号配方,由于受空气中氧抑制,表面层未固化,所以表面有少许残留液体,涂层内部由于受溶解氧作用,固化不完全,因此其凝胶分数最低。15、16 号配方由于分别加了 A、B 抗氧单体,有效地消除了辐照过程中氧抑制作用^[1,2]。固化效果较好。凝胶分数较 17、18 号配方高 0.1 以上。这说明 A、B 都有显著的抗氧抑制效果。比较凝

胶分数,B 较 A 抗氧抑制效果更好,但它们都未能完全消除表面氧抑制作用,因而涂层表面有轻微的手感发粘的感觉。3 号配方是加了 C 抗氧单体的配方,固化后无手感发粘现象,凝胶分数最高,说明 C 化合物能有效消除辐照过程中氧抑制作用,保证固化反应顺利进行,达到空气中辐射固化的目的。所以 C 是这 3 种抗氧单体中,抗氧抑制效果最好的单体。

2.3 抗氧抑制单体的浓度对固化效果的影响

表 3 中,1~7 号配方,仅 C 单体浓度发生了变化,其它组分不变。8~14 号配方仅 B 单体浓度不同,其它组份相同。图 3 表明,C 单体浓度增大到 10%,凝胶分数值最大,固化效果最好,C 单体浓度继续增加,凝胶分数降低,固化效果下降。结论是 C 作为抗氧单体,单独在配方中使用时,其浓度在 10%固化效果最好。图 4 表明,B 单体浓度增至 5%时,凝胶分数值最大,固化效果最好,继续增加,凝胶分数降低,固化效果下降。因此,在实验浓度范围内,B 单体的最佳使用浓度是 5%。图 3、图 4 都表明,抗氧单体浓度达到最佳浓度后,继续增加,其凝胶分数降低。这说明抗氧单体的固化速度比普通单体慢,其原因可能有两个,其一,可能是双键含量比普通单体低,其二,可能是氮、磷原子影响了单体分子结构,从而其固化速度降低。

Tab.3 The effect of resisting oxygen monomer concentration in radiation
curing/ $D=60\text{kGy}$

Formula No	Concentration C monomer/%	Gel fraction	Formula No	Concentration B monomer/%	Gel fraction
1	3	0.815	8	3	0.963
2	5	0.951	9	5	0.970
3	10	0.961	10	10	0.955
4	15	0.934	11	15	0.942
5	20	0.903	12	20	0.936
6	25	0.883	13	25	0.933
7	30	0.879	14	30	0.928

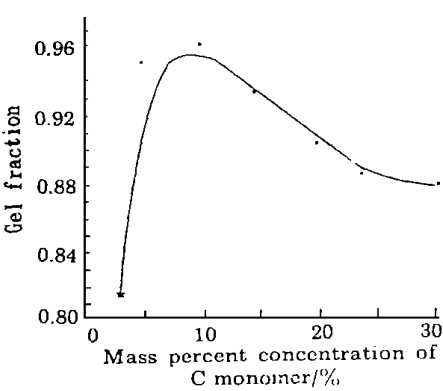


Fig.3 The effect of C monomer concentration

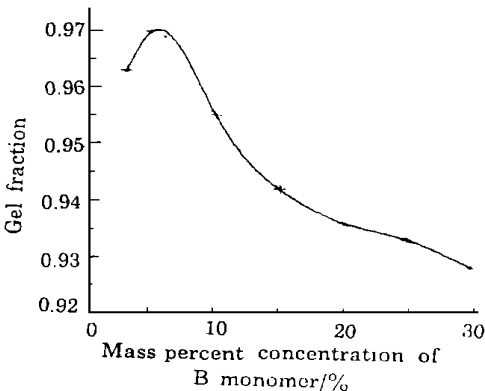


Fig.4 The effect of B monomer concentration

2.4 剂量对固化效果的影响

表 4、表 5 及图 5、图 6 表明,随剂量增加,凝胶分数增加,固化效果更好。图 6 中,在 10~20kGy,凝胶分数增加最快,说明该剂量范围内,固化最快。比较配方 7 和配方 11 可以看出,配方 7 中只含 C 抗氧单体,而配方 11 则同时含有 A、B、C 3 种抗氧单体(其它组份与配方 7 相

同)。再比较图 5 和图 6,可以发现,剂量每增加 10kGy,对应的凝胶分数总是配方 11 比配方 7 高,特别是在 10~20kGy 内,配方 11 比配方 7 的凝胶分数增加得更快,这说明在同样条件下,配方 11 比配方 7 的固化速度快。其原因,我们认为是几种抗氧单体混合使用,产生了协同效应,达到了最佳抗氧抑制效果^[13]。

Tab.4 The effect of radiation dose	
Gel fraction	Dose/kGy
0.808	10
0.830	20
0.855	40
0.879	60
0.911	70

Formula No 7 is used in the experiment

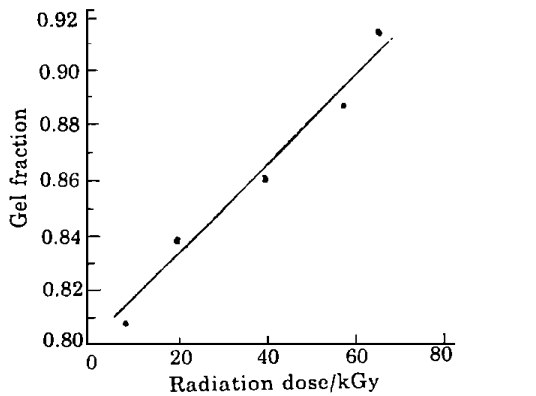


Fig.5 The effect of radiation dose in formula No.7

2.5 含磷单体抗氧抑制机理初探

比较图 7 和图 8,发现固化后 2430cm⁻¹ P-H 键伸缩振动峰消失, 1635cm⁻¹ C=C 伸缩振动峰及 809cm⁻¹ (C=C-H)碳氢键的面外弯曲振动峰消失。前者表明辐照过程中 P-H 键参与了反应,后者表明固化很完全。

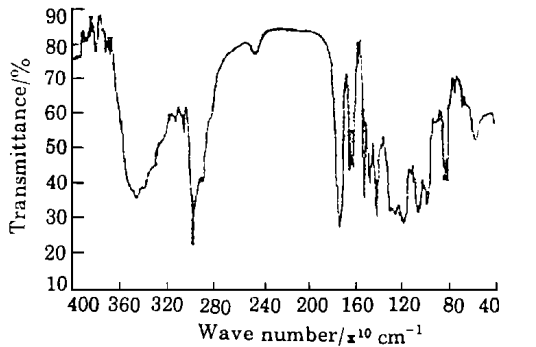


Fig.7 IR Spectrum of formula No.3 before EB radiation

Tab.5 The effect of radiation dose	
Gel fraction	Dose/kGy
0.815	10
0.905	20
0.923	40
0.942	60
0.952	70

Formula No 11 is used in the experiment

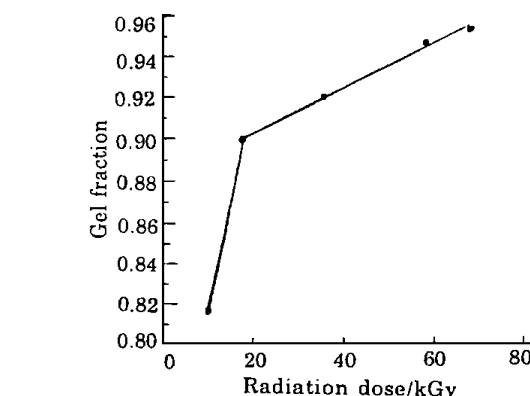


Fig.6 The effect of radiation dose in formula No.11

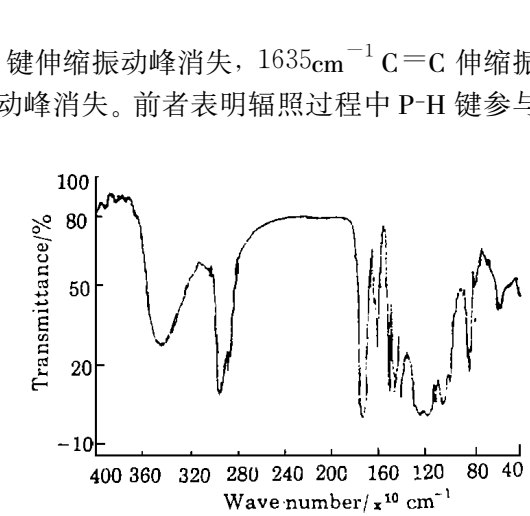
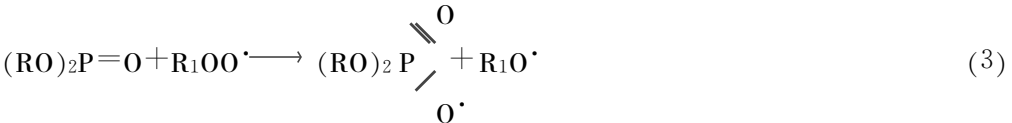
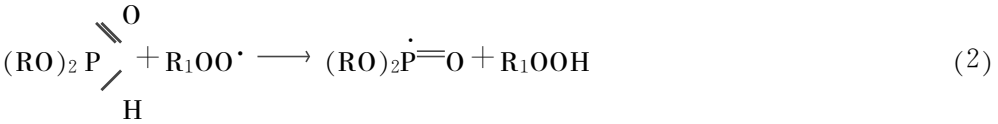
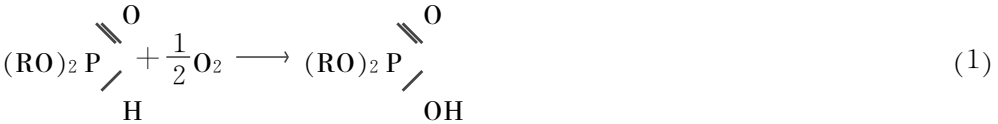


Fig.8 IR Spectrum of formula No.3 after EB radiation

基于上面事实,亚磷酸型单体的抗氧抑制机理可粗略地表示如下:



(1)式说明亚磷酸型单体在辐照过程中消耗了溶解氧和表面氧。(2)式和(3)式说明亚磷酸型单体在辐照过程中消耗了过氧自由基,生成了新的活性自由基。

2.6 最佳配方的质量考查

综合分析实验结果,认为配方 9 是最佳配方。将该配方制样(辐照剂量 60kGy)进行质量考查,涂层的主要质量指标均满足使用要求。其中硬度在 0.65 以上(摆杆硬度)。因此,本文认为磷、氮化合物体系作为实现空气中 EB 固化是很有希望应用于工业生产的体系。

3 结 论

(1)首次采用亚磷酸型活性单体实现了空气中 EB 固化。(2)得出了抗氧抑制单体的最佳使用浓度。(3)不同抗氧抑制单体混合使用能够产生协同效应,达到了最佳抗氧抑制效果。(4)随剂量增加,凝胶分数增大,固化效果更好。(5)初步提出了亚磷酸型活性单体的抗氧抑制机理。

参 考 文 献

1 Joseph E Gaske, Mount Prospect, U S Patent 3, 914, 165, 21 Oct 1975, Appl No 431,441,07 Jan.1974
2 Joseph E Gaske, Mount Prospect, U S Patent 3, 844, 916, 29 Oct 1974, Appl No. 290,068,18 Sept 1972
3 Malaika S A L, Coker M, Scott G *et al.* J Appl Sci, 1993, **50**,1823~1831
4 Malaika S A L, Coker M, Scott G *et al.* J Appl Polym Sci, 1992, **44**,1297~1305
5 Robert B, Walter, Julian F. J Polym Sci Macromol Rev, 1980, **15**,29~53
6 Malaika S A L, Ibrahim A Q, Rao M J. J Appl Polym Sci, 1992, **44**,1287~1295
7 Berner, Godwin, Eur Pat Appl E P 114, 784, 01 Aug 1984, CH Appl 83/319, 20 Jan 1983
8 Decker C, Faure J, Fizet M. Photographic Sci Eng, 1979, **23P**(3),137~0143
9 Dorota Gresita. Dannela Mardae Polym Preprint, 1994, **35**(1),446~452
10 Wendling Larry A, Covington John B. P C T Int Appl 8100,012, 08 Jan 1981, US Appl 51,888,25 Jun 1979
11 Roemer Manfred, Woletz Peter, Krueger Klaus. Ger offen D E 3, 339,485, 15 May 1985, Appl, 31 Oct 1983

- 12 DeMarteau W, Giets P, Loutz J M. Radiat Curnng, 1984, **11**(1);12~16
13 HUANG Wei, XIAO Bin, ZHAO Pengji. Radiat Phys Chem, 1998, **52**(6);265~269
14 XIAO Bin, JIANG Bo. Rad Tech Asia '95, 1995, 107~109

ELECTRON BEAM RADIATION CURING OF ACTIVE MONOMER CONTAINING PHOSPHORUS AND NITROGEN

XIAO Bin LI Sunao⁽¹⁾ ZHOU Youyi⁽¹⁾ ZHOU Yong⁽¹⁾ ZHAO Pengji

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics Chengdu 610003*)

⁽¹⁾(*Institute of Nuclear Physics and Technology, Open Laboratory for Radiation Physics and Technology
of Education Ministry, Sichuan University, Chengdu 610064*)

ABSTRACT The electron beam radiation curing was carried out in the air by using phosphorus and nitrogen active monomer, which was firstly synthesized in our laboratory. Some factors of influencing curing were studied, such as the resistance of oxygen inhibition effect of phosphours and nitrogen compound, and the effects of various concentration of active monomer and different doses in radiation curing. The optimum concentration of phosphorus and nitrogen active monomer and influencing regularity of radiation dose in EB curing were obtained. At the Same time, resisting oxygen inhibition mechanism of compound containing phosphorus in EB curing was gave. By examining the quality of coating layer, a possibility which phosphorus and nitrogen compounds were applied to industry of EB curing in the air was put forward.

KEYWORDS Active monomer, Radiation curing, Resistance of oxygen inhibition

This project was supported by the Nuclear Science Foundation and Open Laboratory for Radiation Physiscs and Technology of Education Ministry