

苯甲酮类光引发剂引发活性的研究

居学成 马瑞德

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 利用 N 121 型紫外光固化测试仪,研究了数种不同结构苯甲酮类光引发剂的引发活性以及三乙醇胺的增感效应、荧光黄的敏化效应等。结果表明:它们的引发活性都很高;三乙醇胺不仅对抽氢型光引发剂有增感作用,而且对光裂解型也有一定的增感作用;对含胺增感剂的引发体系,荧光黄的敏化作用较弱,反之,则较明显。

关键词 引发活性,三乙醇胺,光活化作用,荧光黄,敏化效应

光引发剂是紫外光(UV)固化体系中不可缺少的重要组分。传统光引发剂被划分成光裂解型和抽氢型两种类型光引发剂,它们分别按不同机理引发固化反应,且其引发活性各不相同。因此,研究它们的引发活性很有必要。本文利用 N 121 型 UV 固化测试仪,以聚醚型丙烯酸聚氨酯(PUA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)和丙烯酸羟丙酯(HPA)等组成的树脂体系为研究对象,研究了二苯甲酮(BP)、2,4,6-三甲基二苯甲酮和对甲基二苯甲酮的混合物(ESACURE TZT)、 α -羟基异丙基苯甲酮(HIPK)、HIPK 的大分子衍生物和它的混合物(KIP-100 F)等的引发活性,此外还研究了三乙醇胺(TEA)以及荧光黄染料的敏化效应等。

1 实 验

1.1 原料

聚醚型丙烯酸聚氨酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、 α -羟基异丙基苯甲酮等均为自制品。ESACURE TZT、KIP-100 F 等为进口产品。二苯甲酮,金坛市第二化工厂提供。三乙醇胺、荧光黄为上海试剂一厂生产。丙烯酸羟丙酯,北京东方化工厂生产。

1.2 设备

N 121 型 UV 固化测试仪,设备参数:转速 2 cm/min,探头压力 4,测试延迟长度 1 cm,曝光长度 14 cm,光源由输出波长分别以 254 nm 和 355 nm 为主的两根中压汞灯组成,光照强度 10 mW/cm²,灵敏度 25,测试环境为大气。测试原理参见文献^[1]。

1.3 操作步骤

将预先配制的被测组分用 4* (36 μ m) 不锈钢螺纹涂棒均匀刮涂在宽 2 cm、长 20 cm 的白色铜板纸上,并将其固定在宽 5 cm、长 40 cm 的玻璃载板上,然后一起送进测试仪的进样端,测试仪将在上述设备参数下自动测试光固化体系的固化轨迹,并同步记录体系的固化轨迹曲线。

2 结 果 与 讨 论

2.1 不同结构光引发剂的引发活性

收稿日期:初稿 1995-09-04,修回 1995-11-01

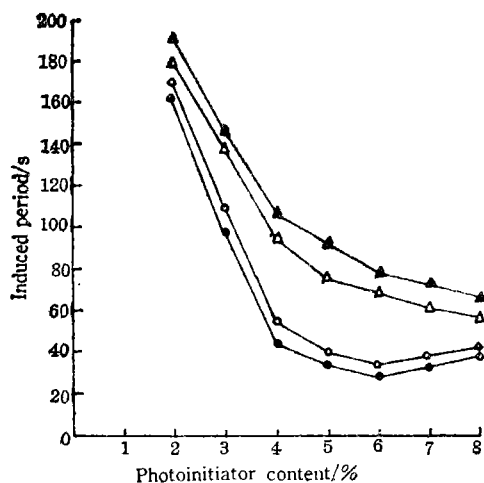


Fig 1. Induced period of benzoyl photoinitiators
Resins formulation: PUA 42%, TMPTA 40%, TPGDA 15%, HPA 3%
(●) BP/TEA (○) TZT/TEA
(△) KIP-100 F (▲) HIPK

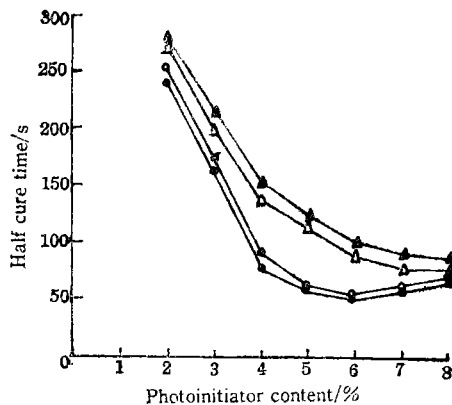
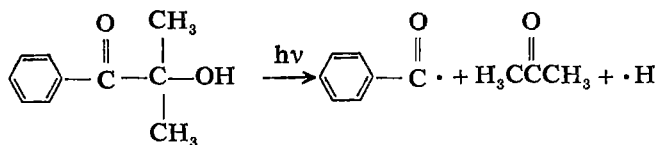
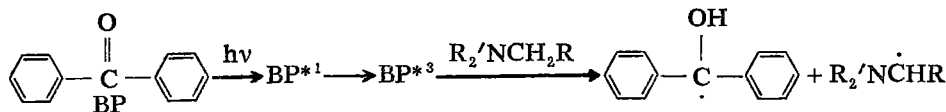


Fig 2. Half cure time of benzoyl photoinitiators
(●) BP/TEA (○) TZT/TEA
(△) KIP-100 F (▲) HIPK

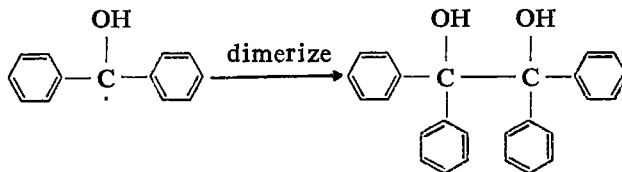
由图 1 和 2 可见, HIPK 和 KIP-100 F 的引发活性低于有胺增感的 ESACURE TZT 和 BP (TEA 与光引发剂用量比为 1:1); 另外, 随着光引发剂含量的变化, BP 和 ESACURE TZT 的引发诱导期和半固化期变化都出现了最低点。HIPK 和 KIP-100 F 是光裂解型引发剂, 它们依靠自身结构产生自由基:



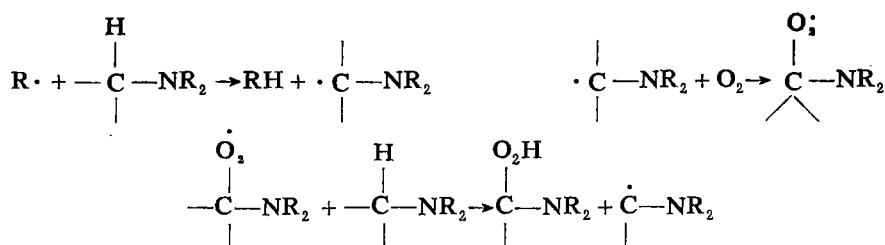
裂解产生的氢自由基, 体积很小, 引发活性很高; 苯甲酰自由基也具有一定的引发活性, 但较易发生二聚、抽氢等其他反应^[2]。由于 KIP-100 F 裂解产生的苯甲酰自由基与大分子链相连, 不易移动, 相对而言不易发生二聚等终止反应, 因此 KIP-100 F 的引发活性较 HIPK 稍高。BP 和 ESACURE TZT 是抽氢型引发剂, 靠抽氢产生自由基:



产生的二苯甲醇自由基易发生二聚反应^[2]:



TEA 被抽氢后产生的 α -胺烷基自由基具有很高的引发活性, 另外, 胺烷基自由基还能与氧反应, 形成的过氧自由基抽取另一分子 TEA 上的氢后又产生新的胺烷基自由基:



这样可有效地抑制氧效应,并提高了引发效率。当 BP/TEA(或 ESACURE Tzt/TEA)的含量较高时,抽氢后体系中的自由基浓度一下子很高,来不及引发反应的自由基将立即参与链终止,致使它的引发活性又反而降低。

2.2 TEA 的增感效应

Tab 1. The photo-chemical reactivity of TEA/benzoyl photoinitiator synergistic systems

Photoinitiator	Induced period/s	Half cure time/s
BP	34.5	55.5
ESACURE Tzt	39.0	63.0
KIP-100 F	28.5	40.5
HIPK	29.0	42.0

Using 5% photoinitiator and TEA in resins respectively

由表 1 可见:同样在 TEA 增感下,KIP-100 F 和 HIPK 的引发活性明显高于 BP 和 ESACURE Tzt。TEA 对 BP 和 ESACURE Tzt 的供氢和增感作用在 2.1 中已讨论,而对 KIP-100 F 和 HIPK 的增感机理可这样认为:KIP-100 F 和 HIPK 光解产生的苯甲酰自由基在引发固化、二聚的同时,抽取了 TEA 上的氢生成苯甲醛和一分子胺烷基自由基:



TEA benzaldehyde

胺烷基自由基不仅具有很强的引发能力,还能有效地抑制氧效应,致使 KIP-100 F 和 HIPK 的引发活性明显提高。

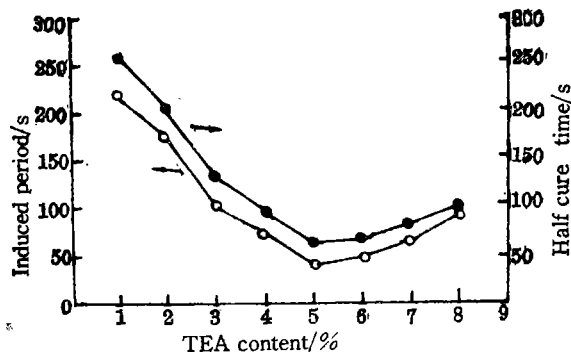


Fig 3. The photoactivation of TEA upon ESACURE Tzt Using 5% w/w ESACURE Tzt in resins

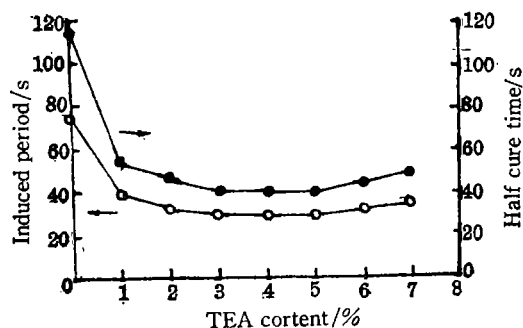


Fig 4. The photoactivation of TEA upon KIP-100 F Using 5% w/w KIP-100 F in resins

由图3可见: 随着TEA含量的提高, ESACURE Tzt的引发诱导期和半固化期先显著缩短, 当含量超过5%后, 它们却缓慢延长。由此可见, TEA作增感剂使用时, 用量不宜过高。

图4反映的是TEA的含量对光裂解型引发剂KIP-100F引发活性的影响。随着体系中TEA的加入, 引发诱导期和半固化期明显缩短; 而当含量进一步提高时, 它们的变化却很小。

2.3 荧光黄的敏化效应

由图5和6可见: 荧光黄对ESACURE Tzt/TEA体系的敏化作用很小, 而对KIP-100F的却很明显。若在体系中加入荧光黄(它的最大吸收波长在450 nm左右), 可使感光范围从紫外光区扩展到可见光区, 它吸收能量后, 与光引发剂分子之间发生电子或能量的转移, 从而提高了光引发效率^[3]。荧光黄在不同的辐照环境中, 将表现不同的光化学行为^[4], 由此而导致图5和图6中反映的实验结果不一致。

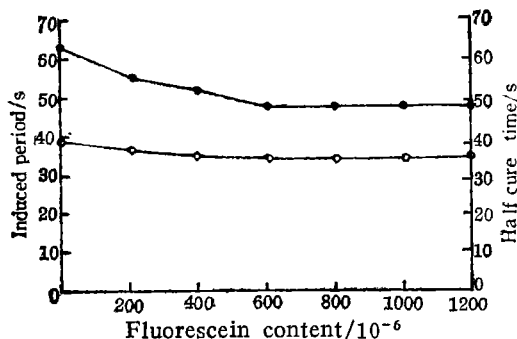


Fig 5. The photosensitization of fluorescein upon ESACURE Tzt/TEA systems Using 5% w/w ESACURE Tzt and TEA in resins respectively

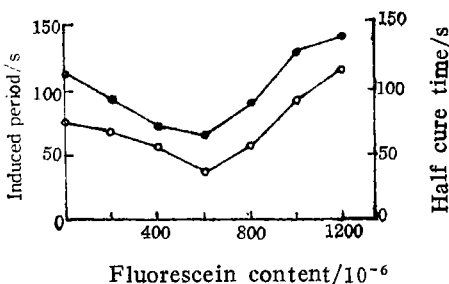


Fig 6. The photosensitization of fluorescein upon KIP-100F in resins Using 5% w/w KIP-100F in resins

参 考 文 献

- 1 Ju Xuecheng et al. Paint & Coatings Industry, 1995, 2: 36
- 2 Vesley G F. J. Radiat. Curing, 1986 (January): 4
- 3 Fouassier J P et al. J. Photochem. Photobiol. A: chem., 1990, 60: 47
- 4 Nagabhushanam T, Santappa M. J. Polym. Sci. Part A-1; 1972, 10: 1511

STUDY ON THE PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF BENZOYL PHOTOINITIATORS

Ju Xuecheng Ma Zueteh

(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT In this paper, the photochemical properties of some benzoyl Photoinitiators, e.g. HIPK, KIP-100F, BP and ESACURE Tzt were studied using the N 121 UV curing tester. The photoactivation of triethanol amine (TEA) and the sensitization of fluorescein were also studied. It was shown that their photo-chemical reactivity is higher, the photoactivation of TEA upon them is greater, the sensitization of fluorescein upon KIP-100F is larger than upon ESACURE Tzt/TEA systems.

KEYWORDS Photoinitiating-reactivity, Triethanol amine, Photoactivation, Fluorescein, Sensitization