

2-烷基蒽醌引发环氧丙烯酸酯 光固化行为的研究

聂俊 梁驻军¹ 李妙贞 王尔镒

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

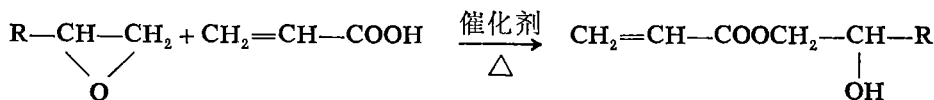
摘要 研究了在没有其它活化剂存在条件下,采用2-烷基蒽醌直接引发环氧丙烯酸酯体系的光交联反应。应用光谱方法和重量法测定了反应体系在光固化过程中双键含量、光交联密度、凝胶转化率和固化膜硬度的变化情况。实验结果表明,2-烷基蒽醌直接引发环氧丙烯酸酯类的光固化反应,具有很好的引发效率,可以和安息香双甲醚与硫杂蒽酮等光引发剂相比拟,并具有价格便宜、光固化可在空气条件下操作等优点,另外对反应体系的引发剂浓度、组分配比的影响以及对不同类型环氧丙烯酸酯反应体系的引发效果均进行了讨论。

关键词 2-烷基蒽醌, 环氧丙烯酸酯类, UV 光固化

随着科学技术的迅速发展和环境保护对溶剂公害日益严厉的限制,光固化高分子材料越来越多地应用于各工业领域。近年来,UV光固化高分子材料在国际市场上的销量更以每年15%左右的速度递增^[1]。为适应市场发展的需要,开发高效、快速、价廉的光引发固化高分子体系已成为当前迫切的课题。为提高有色涂层光固化速度,出现了一些在近紫外区有较高吸收能力的新光引发剂。如酰膦氧化物(Acylphosphine oxides)和带增色基团的苯乙酮衍生物类新品种^[2,3],但因其价格较贵,使用受到一定限制。因此合理使用现有商品光引发剂,并进一步提高它们的功能作用仍是一个很重要的研究方面。蒽醌及其衍生物具有与二苯甲酮类似的作用和性能。它在近紫外波长有较强的吸收,且价格低廉易得,因此对它的光固化研究很有意义。

1 实验方法

各种环氧丙烯酸酯预聚体由相应的环氧树脂和丙烯酸合成



缩写

母体树脂(R)

丙烯酸酯官能团数

PAEA 酚醛环氧丙烯酸酯(phenol aldehyde epoxy acrylate) 3~4

BAEA 双酚A环氧丙烯酸酯(bisphenol A epoxy acrylate) 2

GEA 甘油环氧丙烯酸酯(glycerin epoxy acrylate) 2~3

季戊四醇丙烯酸酯((PETA)和三羟甲基丙烷丙烯酸酯(TMPTA)系天津化学试剂研究所产品。

国家自然科学基金资助项目

收稿日期:初稿1995-09-28,修改稿1995-12-26

¹北京化工大学1995年毕业生

2-甲基蒽醌和 2-乙基蒽醌均系北京化工厂产品。

光源采用 1 kW 高压汞灯, 照射光强 9 mW/cm²。

固化膜硬度由 QBY 型摆杆式漆膜硬度计测定, 凝胶转化率由重量法测定, 双键含量用 perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定, 荧光光谱用日立 MPF-4 型荧光光谱仪测定。

2 结果和讨论

蒽醌(AQ)具有较高的光化学活性, 在光的作用下, 激发产生单线态(¹AQ), 经系间窜跃生成三线态(³AQ), 与氢给体(RH)作用可发生抽氢反应, 产生半醌自由基(AQH·)和供氢体产生的自由基(R·)^[4], 半醌自由基没有引发活性, 起着链终止作用, 但它是有效的氧清除剂, 供氢体自由基具有较高的反应活性, 起引发单体聚合的作用。因此, 在蒽醌引发体系中供氢体的选用很重要, 常用的供氢体有醇、醚、胺和硫醇等化合物, 但小分子的供氢体常常带来气味, 影响流变性能和保存性, 以及存在挥发损耗等问题



(式中, RH 代表供氢体, M 代表单体)。

在实验工作中, 选用了自身具有供氢体作用的环氧丙烯酸酯类预聚体, 因为在这类预聚体的结构中, 具有羟基和醚键, α-氢均为活泼氢, 容易和三线态 AQ 作用, 生成高分子链自由基, 这样就十分有利于发生交联反应, 提高光固化效果。

蒽醌类化合物中, 1-取代蒽醌一般没有光化学活性, 因为 1-取代基容易和邻位的羰基生成内氢键, 通过氢转移异构反应, 发生分子内激发态自淬灭行为, 激发态寿命很短。2-取代蒽醌却不然, 它具有较高的光化学活性, 它们的三线态寿命较长, 容易和供氢体作用, 发生抽氢反应, 产生自由基产物, 因此 2-取代蒽醌常用作光引发剂, 它们的吸收峰位于 360 nm 左右, 具有很强的吸收能力(~5 × 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹)。发生光反应后, 由于氢醌结构因素, 在接近 400 nm 处产生新吸收峰, 光谱明显红移, 引起体系带色, 所以蒽醌不宜用于浅色光固化涂层。

2.1 UV 光固化过程

为了研究 2-烷基蒽醌引发环氧丙烯酸酯体系的光固化行为, 分别采用红外光谱、荧光光谱、凝胶重量分析和硬度测量等方法测定了固化过程中体系结构和性能的变化。

当采用酚醛环氧丙烯酸酯预聚体(PAEA)和季戊四醇丙烯酸酯交联剂(PETA), 以及 2-乙基蒽醌(2-EtAQ)为光引发剂组成光固化体系, 从它们的红外光谱上, 可以清楚地看到, 位于 810 cm⁻¹ 的丙烯酸酯双键峰, 随光照时间不断下降, 若采用 1715 cm⁻¹ 的羰基峰为内标进行校正, 那么跟踪 810 cm⁻¹ 的变化可以得到双键转化率和光照时间的关系, 实验结果如图 1 所示。可以看到在 UV 光作用下, 迅速发生光交联反应。在前阶段, 双键转化率很快到达 30% 以上, 随后交联

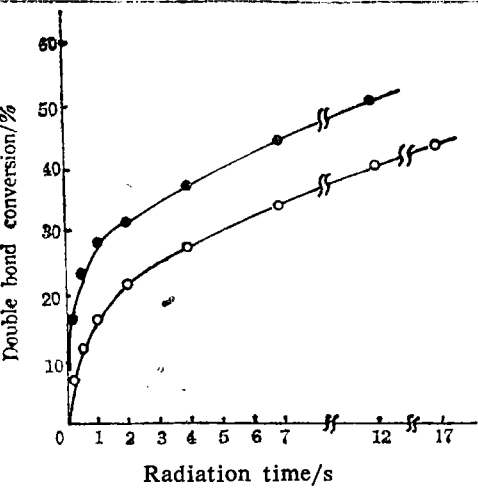


Fig 1. Double bond conversion vs radiation time
2-EtAQ 3 % wt
PAEA/PETA, 85/15(○) 50/50(●)

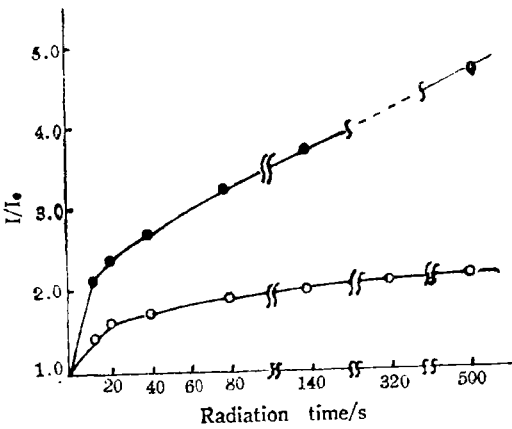


Fig 2. The relationship between I/I_0 and radiation time
2-EtAQ 3%
PAEA/PETA, 85/15(○) 50/50(●)

反应速度逐步减缓，这是因为随着体系进一步交联，分子活动性越来越受到固化介质的影响，减少了反应基团相互碰撞的几率，造成反应速度下降。

另外，采用 N,N-二甲氨基苄叉丙二腈(DMABM)为荧光探针分子，用荧光光谱法研究 2-EtAQ 引发 PAEA/PETA 的光固化过程，DMABM 的荧光峰位于 480 nm，发射光强(I)和分子内旋转自由度相关，I 随介质粘度增大而上升^[6]。实验结果如图 2 所示。在 PAEA/PETA 的比例为 50/50 的情况下， I/I_0 和光照时间的关系曲线与图 1 双键转化率曲线有良好的一致性，反映了随着光交联反应的进行，体系的交联密度不断增高的变化过程。而在 PAEA/PETA 为 85/15 的情况下，双键转化率和荧光强度的变化并不相符，这是因为当交联剂(PETA)含量太低时，不足以形成较高的交联密度，使得固化体系仍保持较大的分子活动性，因此出现双键不断消耗，而荧光强度并未增强的现象。

PAEA/PETA/2-EtAQ 体系光固化过程中凝胶转化率和固化膜硬度的变化结果列于表 1。可以看到，在同样的条件下，随着 UV 光作用，凝胶转化率和硬度的增高要比双键转化率增长快得多，这是由于固化体系少量的交联，就足以产生大量的不溶性凝胶产物和较高的固化膜硬度，例如双键转化率为 16.4%时，凝胶转化率达到 77.2%，硬度达到 160。

Tab 1. The gelation fraction and hardness of the photocrosslinking film

Radiation time/s	20	40	60	120
Gel fraction/%	59.0	71.5	77.2	81.7
Hardness/s	135	155	160	165

2-EtAQ: 3% PAEA/PETA = 85/15

2.2 浓度和配比的影响

图 3 表示了在不同光照条件下(半分钟)，固化膜硬度和引发剂蒽醌用量的关系。可以看出，在 2-EtAQ 含量较低时，硬度随光引发剂浓度显著地增加，但浓度超过 3 %后，硬度增加就很缓慢，同时引起固化膜的颜色加深，所以 AQ 含量控制在 3 %~ 4 %左右为宜。

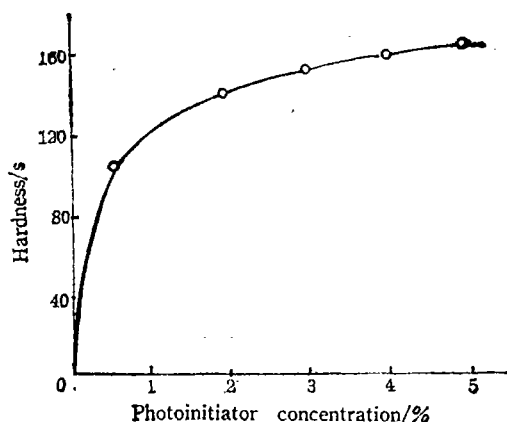


Fig 3. Effect of photoinitiator concentration on hardness of film
PAEA/PETA = 85/15

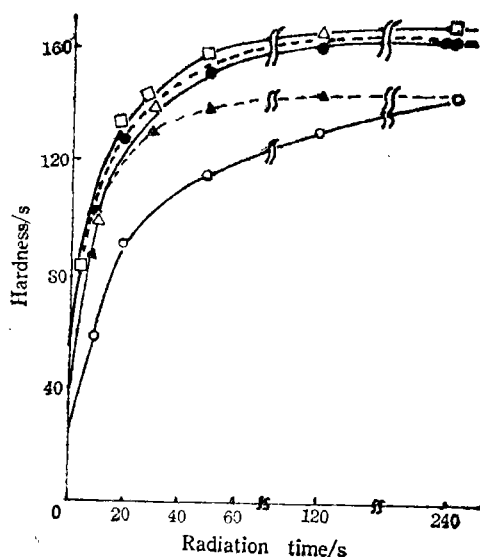


Fig 4. Effect of molar ratio on hardness of film PAEA/PETA;
95/5($\circ$) 90/10($\blacktriangle$)
85/15($\bullet$) 60/40($\triangle$)
50/50($\square$)
2-EtAQ, 3%wt

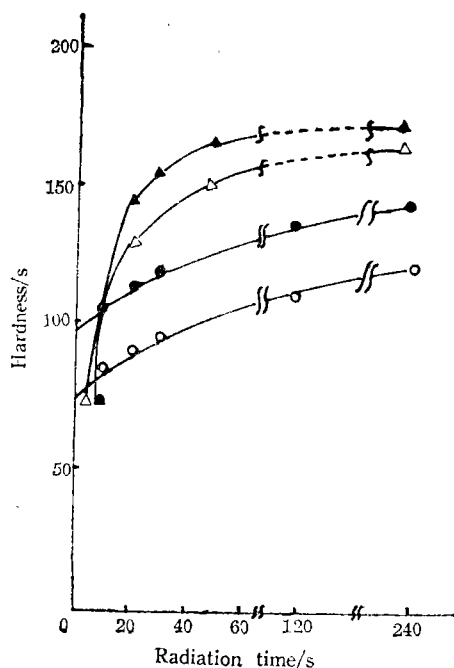


Fig 5. Film hardness of difference systems
GEA/PETA($\bullet$) GEA/PTMTA($\circ$)
BAEA/PETA($\blacktriangle$) PAEA/PETA($\triangle$)

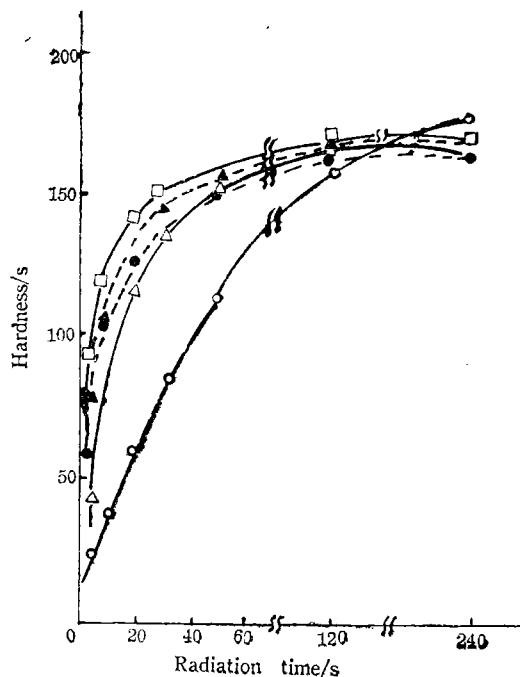


Fig 6. Effect of different photoinitiator on hardness of film
($\triangle$)2-MeAQ ($\bullet$)2-EtAQ
($\blacktriangle$)DBK ($\square$)TXC
($\circ$)D-1116 photoinitiator
concentration 3% PAEA/PETA = 85/15

在光固化体系中, 预聚体(PAEA)和交联剂(PETA)的配比, 不仅影响固化膜的力学性能, 而且也影响光固化速度, 图4表示了不同配比条件下, 固化膜硬度和光照时间的关系, 可以看到在交联剂含量较高时, 光固化速度很快, 并且迅速达到很大的硬度值。而交联剂含量在15%以下时, 固化膜的硬度值较低, 表明固化体系的交联密度不足。若交联剂浓度5%, 光固化速度明显减缓。但需指出, 交联剂含量过高时, 也会引起固化膜的力学性质如抗冲击强度等的下降。

2.3 不同组分的影响

除PAEA树脂外, 试验了双酚A环氧丙烯酸酯(BAEA)和甘油环氧丙烯酸酯(GEA)二种预聚体及三羟甲基丙烷丙烯酸酯(TMPTA)交联剂对比实验, 结果见图5。在相同条件下, 采用PETA为交联剂时, 由PAEA或BAEA组成的光交联体系均具有较高的光固化速度和固化膜硬度, 这与他们的主键含有芳环结构有关, 而GEA体系光固化速度较慢, 且硬度较低, 当采用TMPTA替代PETA时, 光固化速度有所下降, 且膜硬度也降低。这说明PETA的光交联反应活性显著地高于TMPTA。

2.4 不同引发剂的比较

为评价蒽醌直接引发环氧丙烯酸酯类的光固化效果, 采用多种目前常用的引发剂作对比, 如安息香双甲醚(DBK), 2-氧硫杂蒽醌(TXC)和2,2-甲基-2-羟基-对异丙基苯乙酮(D-1116)等, 实验结果见图6。可以看到, 在没有添加其它活化剂的条件下, 用2-烷基蒽醌直接引发环氧丙烯酸酯类光固化有很好的效果, 在很短的光照时间内, 固化膜硬度就达到最高值, 它的引发效率可与安息香双甲醚和硫杂蒽醌相比较, 而比苯乙酮类引发剂效率高。

由于2-取代蒽醌有较高的光化学活性, 在光作用下, 它可直接和环氧丙烯酸酯发生抽氢反应, 产生高分子链自由基, 引起交联反应, 因此2-烷基蒽醌可以在没有其它活化剂的条件下, 直接高效地引发环氧丙烯酸酯类固化体系的光交联反应。实验结果表明, 它的引发效果可以和安息香双甲醚和硫杂蒽醌相比拟, 并且具有价格低和光固化作业能在空气条件下进行等优点。应该指出, 使用2-烷基蒽醌直接引发环氧丙烯酸酯类光固化的效果, 和引发剂浓度, 反应体系的化学配比以及可聚合组分的结构都密切相关。

参 考 文 献

- 1 施文芳. 辐射固化应用与发展, 1991
- 2 Jacobi M, Henne A. J. Radiat. Curing, 1983, 10: 16
- 3 Miserv L, Desobry V, Dielliker K, Husler R. Proc. Conf. On Radtech, Florence, 1989, 359
- 4 Allen N S, Mckeller J F. Photochemistry of Dyed and Pigmental Polymer, Applied Science, London, 1980
- 5 Allen N S, Parsons J. J. Photochem. Photobio. Chem. Ed., 1992, 68: 213
- 6 常志英, 李妙贞, 聂俊, 宋怀海, 王尔鑑. 应用化学, 1990, 7(2): 86

PHOTOCURING BEHAVIOUS OF EPOXY ACRYLATES INDUCED BY 2-ALKYL ANTHRAQUINONES

Nie Jun Ling Zhujun Li Miaozen Wang Erjian

(*Institute of Photographic Chemistry Academia Sinica, Beijing 100101*)

ABSTRACT The photochemical crosslinking of epoxy acrylates directly initiated by 2-alkyl anthraquinones (AQ) in the absence of activators was studied in this paper. The changes of double bond content, photocrosslinking density, gel conversion and hardness of cured film in the photocuring process were monitored by photospectrometry and gravimetry. The experimental results show that the 2-alkyl AQ exhibits a high initiation efficiency which is comparable with dimethoxy-2-phenyl acetophenone and thioxanthone photoinitiators. Moreover AQ is very cheap and its photocuring can be operated in the air condition. The effects of initiator concentration, proportion of components and initiation efficiencies for different kinds of epoxy acrylates were also discussed

KEYWORDS 2-alkyl anthraquinones, Epoxy acrylate, UV photocrosslinking