

α -烷胺基苯乙酮复合体系的UV固化研究

刘劲松 李妙贞 唐娟 何勇 王尔¹

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

摘要 α -烷胺基苯乙酮(α -AK)和一般安息香醚及苯乙酮光引发剂相比较,在近紫外区有较高的吸收系数,若将其与能吸收更长波段光的光引发剂复合使用,可以进一步提高它们的引发能力。实验结果表明,反应活性的增加取决于复合体系的组成,采用2,2-二甲基-2-N-吗啉基-对甲硫基苯乙酮和2-氯硫杂蒽酮,二乙基硫杂蒽酮或二异丙基硫杂蒽酮能获得显著的增加,而米啞酮的效果比硫杂蒽酮低。

关键词 α -烷胺基苯乙酮,复合光引发体系,UV固化

近年来出现的一些紫外光引发剂新品种中,具有烷胺基、烷氧基和烷硫基等增色基团的苯二酮类衍生物^[1],例如 α , α -二烷基- α -烷胺基苯乙酮(α -AK),因其在近紫外区有很强的吸收能力,引起人们很大兴趣,特别用于有色的光固化体系有着重要意义。然而这类光引发剂和其它苯乙酮类引发剂一样,其吸收偏向短波区(≤ 310 nm),不能与中、高压汞灯发射光源有效地匹配,因此寻找在波长300 nm左右具有高吸收能力,并和这类引发剂能相互匹配的光敏引发剂,进一步提高它们的引发效能将是很有实用意义的。本文选择了2,2-二甲基-2-N-吗啉基-对甲硫基苯乙酮作为复合体系的主组分,研究不同光敏引发剂对它的复配效果。

1 实验部分

1.1 药品

2,2-二甲基-2-N-吗啉基-对甲硫基苯乙酮(MMTA)和1-羟基环己基苯甲酮(HCPK)系Ciba-Geigy公司产品。2-氯硫杂蒽酮(CTX)、二乙基硫杂蒽酮(DETX)和二异丙基硫杂蒽酮(DITX)系GREAT LAKES精细化学公司产品。 α , α -二甲氧基- α -苯基-苯乙酮(DBK)系浙江缙云化工厂产品,经纯化后使用。二苯酮(BP)和米啞酮(MK)系北京化工厂产品,经纯化后使用。N-异丙基吗啉(IPM)按文献[2]合成。

1.2 光固化实验

将含有引发剂组分的感光树脂均匀地涂布于载片上,干燥后在曝光机(SYYA型)上曝光,用十二级标准灰梯尺做模板。一定时间后,经显影加工测定膜的梯级数,并按下式计算光固化灵敏度 H ^[3], $H=I_0 t \frac{1}{10^{D_i}}$,其中 I_0 为辐射光强(0.5 mW cm^{-2}), t 为曝光时间(s), D_i 光楔上第*i*级的光密度。

国家自然科学基金资助课题

¹ 通讯联系人

(C)1994-2033 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

收稿日期:初稿 1996-10-24, 修回 1997-01-14

Tab.1 Effect of different photoinitiation systems on photocuring of clear coatings

Photoinitiation systems	Cascade numbers	Photocuring sensitivity H/mJ cm ⁻²
MMTA	1	133.5
MMTA/CTX	7 ⁽¹⁾	5.6
MMTA/DETX	4 ⁽¹⁾	15.8
MMTA/DITX	3 ⁽¹⁾	22.3
MMTA/MK	2	94.6
MMTA/BP	1	133.5
CTX/IPM	9	8.4
CTX/HCPK	2.5	75.8
HCPK	2	94.6
DBK	4	47.4

⁽¹⁾irradiation time 100 s, concentration of photoinitiator: 3.6×10⁻² mol/L or 1.8/1.8×10⁻² mol/L

Tab.2 Effect of different photoinitiation systems on photocuring of pigmented coatings

Photoinitiation systems	Cascade numbers	Photocuring sensitivity H/mJ cm ⁻²
MMTA	3	67
MMTA/CTX	6	23.8
MMTA/DETX	5.5	38.7
MMTA/DITX	4	47.4
MMTA/MK	3.5	57.2
MMTA/BP	3	67
CTX/IPM	1	133.5
CTX/HCPK	1	133.5
HCPK	0.5	150
DBK	0.5	150

Concentration of photoinitiator: 6.0 ×10⁻² mol/L or 3.0/3.0×10⁻² mol/L

然而，对于色漆体系情况就迥然不同。色漆体系的成膜物由酚醛环氧丙烯酸酯和 TMP-TA (5:1) 组成，添加 1%酞菁绿颜料，采用不同复合体系引发光交联反应的结果如表 2 所示。由于颜料的强烈阻光，对光固化起着严重的阻碍作用，一些普通的光引发剂的光固化效果较差，在曝光 300s 的条件下，梯级数仅 0.5~1 级，灵敏度很低，比单独 MMTA 低 2~3 倍，这是由于 MMTA 有比它们高出 2~3 个数量级的吸收能力，可以有效地和颜料产生竞争吸收，因此它对色漆体系特别有效。另外，还可以看到，MMTA/TX 复合体系的光固化效果又要比单一 MMTA 体系高出一倍左右，MK 复合体系的效果则略有提高，BP 几乎无效。

综上，可以看到 α-烷胺基苯乙酮类光引发剂，由于其 α-胺基取代，使其最低激发态具有 ππ* 特性，因而具有很强的吸光能力，同时又具有很强的 α-裂解反应速度，生成有引发活性的自由基，十分适用于色漆固化体系。当加入吸收峰位于长波区的光敏引发剂时，特别是 TX 类引发剂将有助于克服长波区吸收能力弱的缺陷，对提高光固化速度和对光能的利用都十分有利。

参 考 文 献

1 Meier K, Rembold M, Rutsch W, Sitek F. In: Radiation Curing of Polymer (Randell D R ed), London: Royal Society of Chemistry, 1987

2 霍宁 E C 主编. 南京大学化学系有机化学教研室译. 有机合成, 北京: 科学出版社, 1981

3 永松元太郎, 乾英夫. 感光性高分子, 科学出版社, 1984

4 Rutzch W, Bermer G, Kirchmayr R *et al.* In: Organic Coating-Science and Technology, Pratiyy G D, PatsisA V, eds, New York: Marcel Dekker Inc, 1986, 8: 175

5 Leopold D, Fischer H. J Chem Soc Perkin Trans, 1992, 2: 513

(下转第 252 页 Continued to p252)

3 Rrancis A· Cucinotta, Robert Kats et al· Radiat Res, 1991, 127 (2): 130
4 Maezawa H, Mori T, Yatagai F· RIKEN Accel Prog, 1995, 28: 116
5 Schafer M, Facius R, Bucker H· GSI Scientific Report, 1985: 233
6 大星章一, 官野晴夫· 人癌细胞培养, 第 1 版, 北京: 科学出版社, 1979
7 何泽涌主编· 组织学与胚胎学, 第 2 版, 北京: 人民卫生出版社, 1983

COMPARISON OF RADIATION EFFECTS IN HUMAN
HEPATOMA CELL LINE SMMC-7721 IRRADIATED BY $^{30}\text{MeV/u}$
 $^{40}\text{Ar}^{15+}$ AND ^{60}Co γ -RAY

Wang Jufang Zhou Guangming Li Wenjian Chen Weiqiang Wei Zengquan
(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000*)

Gao Qingxiang Yang Hanmin
(*Department of Biology, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

ABSTRACT Radiation effects of cultured human hepatoma cell line SMMC-7721 irradiated by heavy ion $^{30}\text{MeV/u}$ $^{40}\text{Ar}^{15+}$ and ^{60}Co γ -ray are compared in this study· Process of the cell death after ir-radiation is studied by observing the alive cells and the fixed cells· The results show that both heavy ion and γ -ray can cause serious damage to the cells, and affect the cell survival fraction· Meanwhile, the killing effect on cells by heavy ion is stronger than that by γ -ray· At the 48th hour after treatment, the relative biological effectiveness of heavy ion is 1.5 based on cell survival of 50%·

KEYWORDS Heavy ion, γ -ray, Human hepatoma cell line, Survival fraction, Relative biological effectiveness

(上接第 248 页 Continued from p248)

STUDY OF UV CURING USING
 α -ALKYLAMINOACETOPHENONE COMBINATION SYSTEM

Liu Jinsong Li Miaozen Tang Juan He Yong Wang Erjian
(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

ABSTRACT α -alkylaminoacetophenones (α -AK) have higher absorption coefficients in the near UV region than the usual benzoin ether and acetophenone type photoinitiators· Their initiating ability can be further improved by the addition of other initiators with longer wavelength absorption than the α -AK· The experimental results show that the reactivity enhancement depends on the combination components· An important increase can be obtained by coupling α -AK with CTX, DETX or ITX, whereas the addition of MK is less effective than TX, and BP has not significant synergetic effects on the photocuring· It should be noted that these combination systems are more suitable for the curing of pigmented formulations than clear coatings compared with other usually used commercial photoinitiators·

KEYWORDS α -alkylaminoacetophenones, Combination system, UV curing