

紫外光固化暗反应过程中 C=C 双键转化率的红外光谱研究

马国章^{1,2}, 吴建兵², 许并社^{1,3}

- 1 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024
- 2 山西省应用化学研究所, 山西 太原 030027
- 3 太原理工大学教育部新材料界面与工程重点实验室, 山西 太原 030024

摘要 利用红外光谱分析技术, 测定了紫外光固化体系中 C=C 双键在 1 648~1 589 cm⁻¹ 特征吸收峰面积, 以此研究紫外光辐照后暗反应过程中的 C=C 双键转化率。系统地考察了光引发剂、活性稀释剂和光敏树脂等对紫外光固化暗反应的影响。研究表明: 在 45 s 的紫外光辐照后, 体系中 40%~85% 的 C=C 双键转化是在暗反应过程中完成的, 暗反应在 1.75 h 以后趋于平缓, 但要达到 95% 的 C=C 双键转化率则需要 24 h 以上。体系中 C=C 双键的转化速率和最终转化率受光引发剂的种类和用量、氧阻效应以及活性稀释剂的官能度影响较大, 而光敏树脂的种类及其官能度只影响转化速率, 但对最终转化率影响不大。

关键词 C=C 双键转化率; 红外光谱分析; 紫外光固化; 暗反应

中图分类号: O657.6:O631.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)07-1780-05

引言

紫外光固化过程中, 体系中 C=C 双键的转化率决定了固化涂层的大部分性能^[1]。在实际应用时, 紫外光照射时间只有几十秒钟, 光引发剂分解引发部分 C=C 双键聚合而使表面硬化就达到目的, 而大量的 C=C 双键的转化是依靠紫外光辐射后的暗反应来完成。暗反应是一个较为漫长的过程, 体系组成不同, 完成暗反应所需时间不同。C=C 双键转化速率快, 固化涂层能快速达到使用要求。C=C 双键转化率高, 固化涂层硬度高、耐磨性能和耐候性能好、基材的附着性能优异^[2]。因此, 研究体系暗反应过程中 C=C 双键转化速率和/或转化率对于紫外光固化技术的开发和应用具有重要意义。

对紫外光固化过程中 C=C 双键转化率的研究在 20 世纪 60 年代就开始了。早期采用最简单的指干法判断体系液体向固体的转变, 后期根据固化涂层的硬度、比容及其在溶剂中的溶解性能分别用表面硬度法、膨胀计法及化学凝胶率法确定光固化反应的程度^[3]。随着现代分析技术的发展, 通过在丙烯酸酯链上接枝生色基团采用荧光散射法^[4-5]、根据 C=C 双键转化时放热反应采用差示扫描量热分析技术^[6-8]、根据 C=C 双键特征吸收峰用近红外技术和红外光

谱技术^[9-13]研究紫外光固化动力学。但到目前为止, 这些研究主要集中于紫外光辐照下体系固化过程中 C=C 双键转化的研究, 而对于紫外光照射后的暗反应的研究很少^[12, 13]。

红外光谱是研究自由基聚合反应的重要手段之一^[14, 15]。在紫外光固化体系中, C=C 双键在 1 648~1 589 cm⁻¹ 特征吸收峰不受其他吸收峰干扰, 利用这一原理, 用红外光谱分析方法测定紫外光辐照 45 s 后不同紫外光固化体系中 C=C 双键在 1 648~1 589 cm⁻¹ 的 CH 特征吸收峰面积的变化情况, 来分析暗反应过程中的 C=C 双键转化速率和转化率。该研究提供了一种监测和分析紫外光固化过程暗反应的方法, 可以为紫外光固化体系的制备、固化过程和固化机理等的研究提供一个有益的参考。

1 实验

1.1 实验材料

丙烯酸异冰片酯 (IBOA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 均为天津市天骄辐射固化材料有限公司提供; 环氧丙烯酸酯 EA: 按文献^[16]制备; 胺改性环氧丙烯酸酯 CF3102, 深圳科立孚实业有限公司; 聚氨酯丙烯酸酯 SU514, 上海高泰实业有限公司; 六官能度聚氨酯丙烯酸酯 UV7600B, 金兄弟实业(香港)

收稿日期: 2009-09-02, 修订日期: 2009-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(20671068), 山西省自然科学基金项目(200801016-1)和山西省回国留学人员重点科研项目(2007-4)资助

作者简介: 马国章, 1963 年生, 山西省应用化学研究所教授, e-mail: maguo Zhang@hotmail.com

有限公司; 聚酯丙烯酸酯 CN2262, 沙多玛公司。1-羟基-环己基苯基甲酮(商品名 184)、2,4,6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(商品名 TPO), 瑞士汽巴精华提供; 二苯甲酮(商品名 BP)、三乙醇胺(TEOA): 市售分析纯, 使用前未经纯化; 溴化钾, 光谱纯, 在 80 °C 真空干燥后使用。

1.2 实验仪器

Nicolet360 型红外光谱仪, 美国 Thermo 公司; 紫外固化仪, 250 W 高压汞灯, 欧司朗佛山照明有限公司, 装置自制。

1.3 体系制备及实验方法

按照表 1 比例分别配制不同的紫外光固化体系。

Table 1 Different UV curing system

No	UV curing resin/ Wt%				Reactive diluent/ Wt%			Initiator and co-initiator/ Wt%				
	EA	SU514	UV7600B	CN2262	CF3102	IBO A	TPGD A	TMPT A	184	TPO	BP	TEOA
1	35	-	-	-	-	40	20	5	3	-	-	-
2	35	-	-	-	-	40	20	5	-	3	-	-
3	35	-	-	-	-	40	20	5	-	-	3	-
4	35	-	-	-	-	40	20	5	-	-	3	3
5	35	-	-	-	-	40	20	5	1	-	-	-
6	35	-	-	-	-	40	20	5	5	-	-	-
7	35	-	-	-	-	65	-	-	3	-	-	-
8	35	-	-	-	-	-	65	-	3	-	-	-
9	35	-	-	-	-	-	-	65	3	-	-	-
10	-	35	-	-	-	40	20	5	3	-	-	-
11	-	-	35	-	-	40	20	5	3	-	-	-
12	-	-	-	35	-	40	20	5	3	-	-	-
13	-	-	-	-	35	40	20	5	3	-	-	-

将配制好的体系均匀地涂布在溴化钾压片上, 保持所有涂层厚度基本一致。用红外光谱仪测定样品在 1 648~ 1 589 cm^{-1} 吸收峰的积分面积, 记为 A_0 。然后将其置于 250 W 高压汞灯下辐照 45 s, 压片和灯距保持在 10 cm。前 3 h 每 15 min 测试一次, 其后每 3 h 时测试一次至 24 h 停止。期间, 制样保存于避光的干燥器内。对光辐照后体系的红外光谱的相同波段进行积分面积测定, 积分面积记为 A , 按照公式: $C\% = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$, 计算 C=C 双键转化率 $C\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 光引发剂种类的影响

按表 1 中 1~ 4 配置不同光引发剂的紫外光固化体系, 考察不同光引发剂对紫外光固化暗反应的影响。

图 1 为不同种类光引发剂对 C=C 双键转化率的影响关系曲线。从图 1 可以看出, 紫外光辐照 45 s, 体系中 C=C 双键转化率只能达到 15%~ 60%, 而 40%~ 85% 的 C=C 双键转化是在紫外光辐照后的暗反应过程中完成的。在暗反应过程中, 双键转化速率在 1.75 h 内快, 然后趋于缓慢。使用 184 光引发剂能使体系在紫外光辐照后 1.75 h 快速达到 94% 的 C=C 双键转化率, 使用 TPO 需要 6 h 的暗反应才能达到 94% 的 C=C 双键转化率, 而 BP 在 24 h 暗反应后, 双键转化率也只能达到 87%。

光引发剂的不同, 暗反应过程中 C=C 双键转化速率和最终转化率不同。虽然 184 和 TPO 在 45 s 内的紫外光辐照下, C=C 双键转化率相近, 但撤除辐照后暗反应速率和程度不同, 说明了 2 种引发剂裂解生成的自由基寿命和活性差异很大。184 裂解生成苯甲酰基和 1-羟基环己基 2 种自由

基, 引发效率高, 而 TPO 则裂解为 2,4,6-三甲基苯甲酰基和二苯基膦酰基自由基, 2 种自由基虽然也有很高的引发效率, 且 2,4,6-三甲基苯甲酰基有较长的寿命, 但二苯基膦酰基自由基与固化环境中的氧分子结合较快, 寿命较短, 在暗反应中, C=C 双键转化速率和最终转化率都比 184 低。BP 引发剂裂解后生成苯甲酰基和苯基 2 种自由基, 虽然也有较高的引发活性, 但其在氧气环境中, 苯基自由基的稳定性差, C=C 双键转化速率和最终转化率最低。

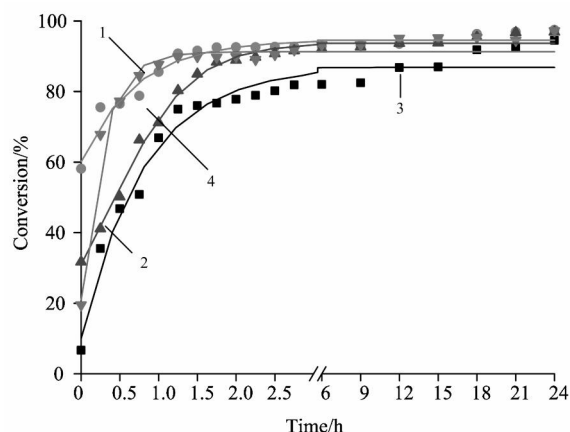


Fig 1 Influences of photoinitiators on C=C double bonds conversion

1: 3% 184; 2: 3% TPO; 3: 3% BP; 4: 3% BP+ 3% TEOA

固化环境中氧分子的阻聚作用在光固化暗反应中表现十分明显。将三乙醇胺和 BP 共同使用, 体系中 C=C 双键转化速率和转化率都有大幅度提高。其原因就是由于三乙醇胺的加入, 使氧对体系中暗反应的自由基猝灭作用受到抑制,

体系中苯甲酰基和苯基自由基稳定, 提高了 $C=C$ 双键转化速率和最终转化率。

2.2 光引发剂用量的影响

光引发剂的用量对光固化暗反应的影响很大。图 2 给出了不同用量的 184 光引发剂对 $C=C$ 双键转化率的影响关系曲线。从图中可以看出, 引发剂用量对 $C=C$ 双键转化速率的影响顺序依次是 $3\% > 5\% > 1\%$ 。说明了光引发剂用量太少, $C=C$ 双键转化速率慢, 最终转化率低, 但引发剂用量大, 只能使 $C=C$ 双键转化速率加快, 但对最终转化率改变不是很大。而过量的引发剂不能提高反而降低了 $C=C$ 双键转化速率和转化率。

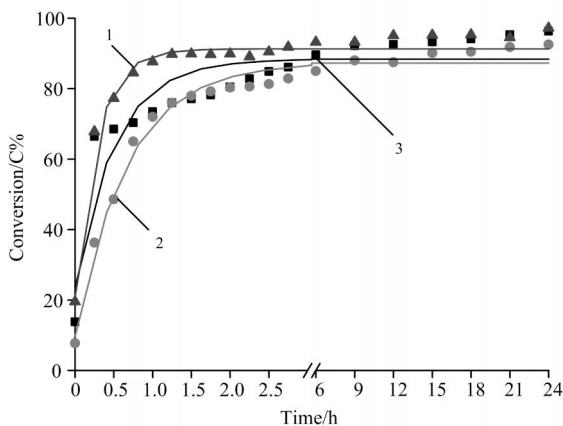


Fig 2 Influences of photoinitiator concentration on $C=C$ double bonds conversion

1: 3% 184; 5: 1% 184; 6: 5% 184

在紫外光固化体系中, 引发剂在紫外光辐照下, 自由基是均匀形成的。光引发剂用量为 1% 时, 形成的自由基浓度小, $C=C$ 转化速率和最终转化率低。当光引发剂的用量增加到 3% 时, 体系中自由基的浓度提高, $C=C$ 双键转化速率加快, 最终转化率提高。但当引发剂用量增加到 5% 时, 在 45 s 的紫外光辐照条件下, 由于光引发剂对紫外光的吸收, 使其穿透能力减弱, 底层光引发剂分解速率降低, 不能达到提高整个体系自由基浓度的目的, $C=C$ 双键转化率没有提高, 特别是当撤除紫外光辐射后, 表面形成具有高的自由基浓度, 耦合概率加快, 导致了体系中 $C=C$ 双键转化速率下降。

2.3 活性稀释剂的影响

体系中 $C=C$ 双键的量主要取决于活性稀释剂的用量和活性稀释剂的官能度。从图 3 中可以看出: 在其他条件不变的情况下, 用 IBOA (单官能度) 为稀释剂配制的光固化体系有最快的 $C=C$ 双键转化速率, 依次是 TPGDA (二官能度) 和 TMPTA (三官能度)。采用 IBOA 和 TPGDA 为活性稀释剂时, 体系中 $C=C$ 双键最终转化率都可达到 95%, 而采用 TMPTA 只能达到 88%。其原因是单官能活性稀释剂在固化过程中虽然聚合, 但不会产生交联而形成体型聚合物, 不能阻碍后续未固化的分子的移动, 体系中 $C=C$ 双键仍然能够聚合。而活性稀释剂官能度提高后, 随着分子间的聚合, 交联速度和交联程度都比较大, 导致未聚合的 $C=C$ 双

键被“禁锢”在前期形成的凝胶体系中, 限制了其继续运动和聚合, 使体系中 $C=C$ 双键转化速率慢, 最终转化率低。将 3 种活性稀释剂共同用于光固化体系分析结果也充分说明了这一点。3 种活性稀释剂共同使用后, 体系中 $C=C$ 双键转化速率居于 3 种活性稀释剂平均水平, 但最终转化率和单独采用 TMPTA 相当, 说明了在暗反应进行过程中要保证剩余的双键有一个比较“宽松”的环境使其继续完成后固化过程。

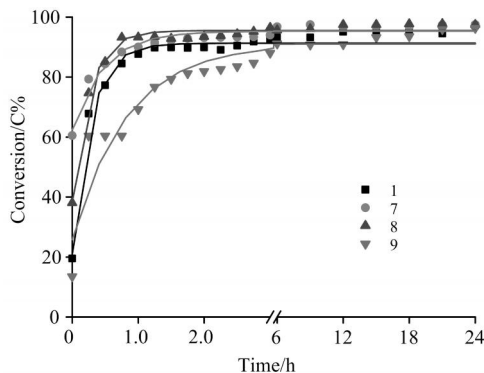


Fig 3 Influences of the active diluents on $C=C$ double bonds conversion

1: 40% IBOA+ 20% TPGDA+ 5% TMPTA;
7: 65% IBOA+ 0% TPGDA+ 0% TMPTA;
8: 0% IBOA+ 65% TPGDA+ 0% TMPTA;
9: 0% IBOA+ 0% TPGDA+ 65% TMPTA

2.4 光敏树脂的影响

光敏树脂种类对暗反应也有较大的影响。在其他条件不变的情况下, 选择用量相同的 5 种常用光敏树脂作为考察对象, 按表 1 配制光固化体系。光敏树脂对 $C=C$ 双键转化率的影响见图 4, 从图 4 中可以看出: 体系 $C=C$ 双键转化速率依次是六官能度聚氨酯丙烯酸酯 UV7600B > 胺改性环氧丙烯酸酯 CF3102 ≈ 环氧丙烯酸酯 > 聚氨酯丙烯酸酯 SU514 > 聚酯丙烯酸酯 CN2262。

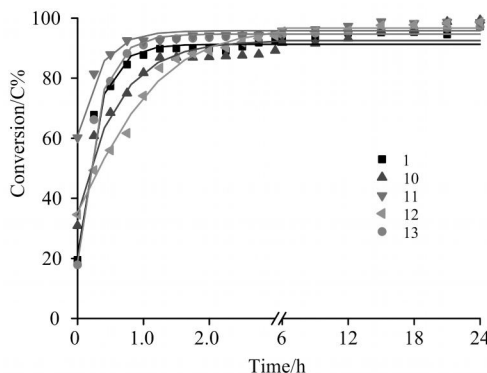


Fig 4 Influences of the UV curing resins on $C=C$ double bonds conversion

1: EA; 10: SU514; 11: UV7600B; 12: CN2262; 13: CF3102

和活性稀释剂相反, 光敏树脂的官能度越高, $C=C$ 双键转化速率越快。其原因是光敏树脂比活性稀释剂分子链长, 不存在 $C=C$ 双键被“禁锢”在前期形成的凝胶体系中的

现象。而相同官能度的光敏树脂则是环氧丙烯酸酯类 C=C 双键转化速率最快, 聚氨酯丙烯酸酯次之, 聚酯丙烯酸酯又次之。C=C 双键从环氧丙烯酸酯和胺改性环氧丙烯酸酯的比较来看, 光敏树脂的改性影响 C=C 双键转化速率和最终转化率。

3 结 论

通过 FTIR 技术, 研究了紫外光固化暗反应过程中 C=C 双键转化速率和转化率的影响因素, 得出结论如下。

(1) 紫外光固化体系中, 40%~85% 的 C=C 双键转化率是在紫外光辐射后的暗反应过程中完成的。暗反应时间在 1.75 h 以后趋于平缓, 24 h 以上 C=C 双键转化率可达 95%。

(2) 光引发剂的种类、用量和氧阻效应影响着紫外光固化暗反应过程中的 C=C 双键转化速率和最终转化率。过量的引发剂只能降低 C=C 双键转化速率和最终转化率。

(3) 丙烯酸酯活性稀释剂官能度的大小对紫外光固化暗反应的影响很大。采用单官能度活性稀释剂配制的光固化体系暗反应中 C=C 双键转化速率最快, 最终转化率最高, 其次是二官能度的活性稀释剂, 三官能度的活性稀释剂 C=C 双键转化速率慢, 最终转化率最低。

(4) 光敏树脂的官能度越大, C=C 双键转化速率越快。在常用的光敏树脂中, 环氧丙烯酸酯类暗反应速率最大, 聚氨酯丙烯酸酯次之, 聚酯丙烯酸酯又次之, 对光敏树脂的改性不影响暗反应过程中 C=C 双键的转化速率和最终转化率。

参 考 文 献

- [1] Hirose Masakazu, Zhou Jianhui, Kadowaki Fumiyouki. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 153: 481.
- [2] Corrales T, Catalina F, Peinado C, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 159: 103.
- [3] CHEN Yonglie, ZENG Zhaohua, YANG Jiarwen(陈用烈, 曾兆华, 杨建文). *Radiation Curing Material and Application(辐射固化材料及其应用)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 38.
- [4] Peinado Carmen, Allen N S, Salvador Enrique F, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77: 523.
- [5] Jager W F, Nekers D C. *Polymer Preprints*, 1995, 36(2): 89.
- [6] ZHANG Guobin, FAN Xiaodong, LIU Yuyang(张国彬, 范晓东, 刘郁杨). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, 7: 644.
- [7] Bentivoglio Ruiz C S, Machado L D B, Volponi J E, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 75(2): 507.
- [8] XIONG Huarfu, ZHENG Hongjuan, LU Shaifeng, et al(熊华富, 郑红娟, 陆山凤, 等). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2005, 21(2): 267.
- [9] Scherzer T, Tauber A, Mehnert R. *Vibrational Spectroscopy*, 2002, 29: 125.
- [10] Stanbury J W, Dickens S H. *Dental Material*, 2001, 17: 71.
- [11] Wu K C, Halloran J W. *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 71.
- [12] Scherzer Tom, Müller Sabine, Mehnert Reiner, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005, 236: 123.
- [13] LÜ Bo, NIE Jun(吕波, 聂俊). *Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学)*, 2005, 23(5): 321.
- [14] CHEN Jingmin, HUA Fengjun, QIU Jiang, et al(陈靖民, 华峰君, 邱江, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(1): 47.
- [15] Trujillo M, Newman S M, Stansbury J W. *Dental Materials*, 2004, 20(20): 766.
- [16] LIU Chengmei, CAO You, GAN Zhiwei, et al(刘承美, 曹悠, 甘志伟, 等). *Chemical Propellants and Polymeric Materials(化学推进剂和高分子材料)*, 2003, 1(3): 3.

Study on the Conversion of Acrylic C=C Double Bonds during Dark Reaction after UV Curing Using Infrared Spectroscopy

MA Guozhang^{1, 2}, WU Jiabin², XU Bingshen^{1, 3}

1. College of Materials Science and Engineering of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2. Shanxi Institute of Applied Chemistry, Taiyuan 030027, China

3. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract Infrared spectroscopy was used to determine 1648-1589 cm^{-1} characteristic absorption peak area so as to study the conversion of acrylic C=C double bonds after UV curing. The effects of photoinitiators, active diluents and UV curing resins on the conversion of C=C double bonds were also investigated. The results showed that 40%-85% of C=C double bonds were converted during dark reaction after 45 s UV curing. Dark reaction will be changed gently after 1.75 h, but 95% conversion of C=C double bonds needed more than 24 h. The rates of polymerization and conversion were affected by photoinitiators, the concentration of photoinitiator, oxygen inhibition, and C=C functional groups of active diluents. The rate of polymerization was affected by the C=C functional groups and types of UV curing resins, but conversion was not.

Keywords Conversion of acrylic C=C double bonds; FTIR analysis; UV curing; Dark reaction

(Received Sep. 2, 2009; accepted Dec. 3, 2009)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 2000 个印刷字符, 300 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。