

紫外光固化超支化聚硅氧烷的合成及其光固化动力学研究*

张国彬 范晓东** 刘郁杨 孔 杰 王生杰

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 利用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅氧烷的受控水解反应即 A_2-B_3 单体对法来制备超支化聚硅氧烷,并对合成出的聚合物通过 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和多角度激光光散射技术(MALLS)进行了表征.结果表明,所得聚合物具有超支化结构且分子中含有大量活性官能团,从而可以实现紫外光引发固化.通过等温差示光量热实验(DPC)研究了聚合物结构、引发剂用量、光强度和聚合温度对聚合物光固化行为的影响规律,并得到了其中一种聚合物的光固化动力学参数,光固化反应总级数约为 3,表观活化能为 16.9 kJ/mol.

关键词 超支化聚硅氧烷,水解, A_2-B_3 单体对方法,光固化,动力学

有机硅聚合物由于具有优异的综合性能而在航天航空、电子电气、机械、化工等各个领域得到了广泛的应用.通过烷氧基硅烷水解制备的聚硅氧烷在陶瓷膜和纤维前驱体^[1,2]、陶瓷粘结剂^[3]、古建筑和文物保护涂层^[4]等方面也有着广泛的应用.对烷氧基硅烷的水解反应及其机理已有较多的研究^[5~8],水解时先发生硅氧键的断裂,经过生成硅羟基的中间步骤再缩合从而生成硅氧硅键,水在整个反应过程中是作为二官能度物质参与反应的,因此三或四官能度的烷氧基硅烷在受控条件下水解,即控制水用量使缩聚反应停止在凝胶点之前的水解反应就是 A_2-B_x ($x = 3, 4$) 单体对的超支化方法,可以用来制备超支化结构的聚硅氧烷.目前已有利用四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷等制备超支化硅基聚合物的报道^[9],这些研究实际都是利用 A_2-B_x 单体对法制备超支化聚合物,但所得聚合物大多不含活性官能团,难以进一步反应或对其进行改性.喷墨打印成型技术是 20 世纪 90 年代发展起来一种先进快速的无模成型技术,非常适宜于成型微型器件.其技术关键之一就是墨水要能够实现快速固化.而紫外光(UV)固化是一种反应快速、可室温实施、能量消耗低和无溶剂少污染的固化技术^[10],如果通过含有可光固化基团的硅氧烷水解来制备超支化聚硅氧烷,所得聚合物具有低粘度、携带活性官能团等特性同时可快速 UV 固化,从而可能在微型硅基

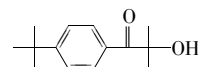
陶瓷构件和硅基聚合物涂层的喷墨打印成型方面具有重要的应用前景.

基于此,本文设计利用含可光固化基团的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅氧烷通过受控水解,即 A_2-B_3 单体对法合成出不同分子量的超支化聚硅氧烷,并通过 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MALLS 技术对聚合物的结构及分子量大小进行了表征.研究光固化材料的反应动力学对其实际应用和生产具有直接的指导作用,因此本文还利用等温 DPC 技术对聚合物的光固化动力学进行了研究,包括固化条件对光固化行为的影响规律和反应动力学参数的确定等.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅氧烷(A-174),美国 Witco 公司;HPLC 级四氢呋喃(THF),美国 Dikma 公司,HCl 稀溶液,0.007 mol/L,自制.2-羟基-2-甲基-1-[(4-叔丁基)苯基]-1-丙酮(商品名称,光引发剂 IHT-PI 185,91.78%),北京英力精化科技发展有限公司,其结构式为:



FT-IR 分析, KBr 压片法, WQF-310 型 FT-IR 光谱仪(北京第二光学仪器厂)测定; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 利用

* 2006-08-09 收稿, 2006-09-16 修稿 西北工业大学科技创新基金(基金号 M450211)和中国博士后科学基金(基金号 2005037243)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xfand@126.com

Brker-500 MHz 核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司)测定. 聚合物重均分子量 (M_w) 测定, HPLC 级 THF 为溶剂, 通过 Dawn EOS 型多角度动态激光散射仪(Wyatt 公司)测定, 聚合物溶液的 dn/dc 值通过 Optilab rEX 型示差折光仪(Wyatt 公司)测定. 粘度测定, 使用 NDJ-79 型旋转粘度计(上海昌吉地质仪器有限公司生产)进行测试, 测试温度, 25℃. DPC(Differential Photo Calorimeter)测试, 使用美国 Waters-TA 公司的 DSC 仪与其 PCA 附件(Photo Calorimeter Accessory)联用, 组成 DPC 系统进行测试. 光源为高压汞灯, 使用宽带过滤器(320 ~ 500 nm)过滤光源波段和中等密度过滤器(1%

和 10%) 调整光强, 所记录光强度为光导设备末端的实测强度, 光导设备末端与样品之间距离为 20 mm(经过该距离的散射后, 样品处光强约为所记录光强的 10%^[11]).

1.2 聚合物的合成

称取一定量的 A-174, 在室温及磁力搅拌下逐滴加入一定量的 HCl 稀溶液, 滴加完毕 15 min 后升温至 50℃ 继续反应, 每隔 1 h 抽真空一次, 5 h 反应完毕, 旋转蒸除甲醇, 得透明粘稠的目标产物. 实验所用单体配比和对应聚合物测试结果见表 1.

Table 1 Viscosity and M_w of the polymers prepared with different monomers' ratios

	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
m (molar ratio of H ₂ O to A-174)	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Viscosity of the polymer	78	98	157	320	Soluble solid	Gel
M_w of the polymer	2300	3000	5900	10800	77500	—

1.3 聚合物紫外光固化动力学研究

本文利用 DPC 系统研究了不同聚合物光固化行为的差别, 并着重以粘度适中的 3 # 聚合物为对象, 研究了反应条件对其光固化行为的影响, 并对其光固化动力学进行了研究. 准确称取 1 g 聚合物, 加入一定量的光引发剂 IHT-PI 185, 避光搅拌均匀备用. 利用 DPC 系统在 N₂ 气氛、一定的紫外光强度和温度下进行紫外光固化, 记录其热流值. 为了平衡温度和充分置换炉体内的残余空气, 实验程序设定为先恒温 3 min, 然后打开快

门开始固化, 再在同一温度下恒温 10 min, 关闭快门.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成和结构表征

本实验中用酸作催化剂以加快水解反应的速度^[12]. 在稀盐酸作用下, A-174 水解生成聚硅氧烷的示意图见图 1.

烷氧基硅烷水解时, 随着烷氧基及 R 基团的增大, 水解速率急剧减小^[6]. A-174 中 R 基团 (γ -

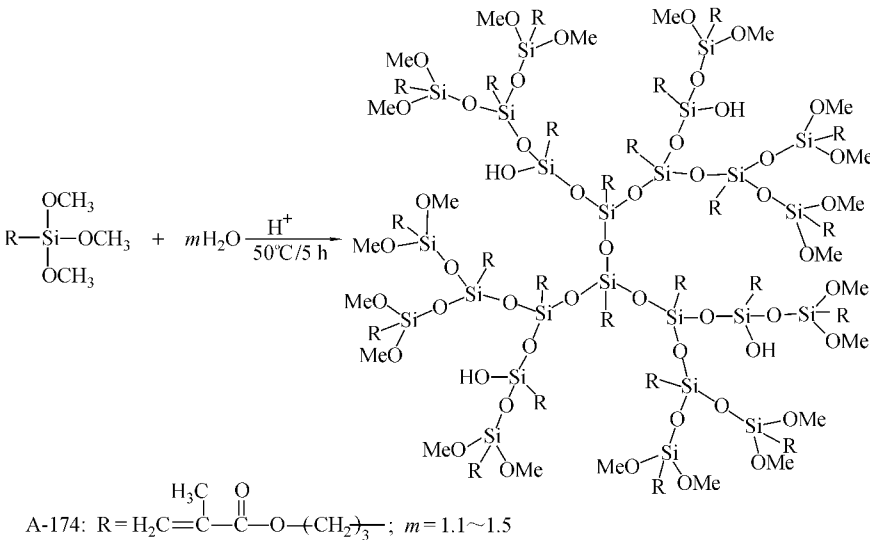


Fig. 1 Chemical route for synthesis of hyperbranched polysiloxane via A₂-B₃ approach

的活泼氢外,聚合物中各类质子与各个化学位移一一对应。如果以双键上其中一种质子吸收峰积分为 1.00,则另一种质子积分为 1.01,3 种亚甲基上质子的吸收峰积分分别为 2.04,2.09 和 1.98,符合理论比值;此外,甲氧基质子吸收峰积分为 2.1,从而可以通过¹H-NMR 定量分析结合水用量的数值可计算得到双键含量,例如 3 # 水解产物的双键含量为 5.26×10^{-3} mol/g。聚合物的红外光谱、¹H-NMR 谱和分子量及粘度测试表明,通过 A-174 的受控水解,部分烷氧基转变为硅氧基,从而生成可溶的超支化聚合物,且聚合物中含有大量的活性双键,从而可以在紫外光的作用下实现光固化。遗憾的是,由于聚合物中各种 Si 所处的化学环境比较复杂,其²⁹Si-NMR 谱比较杂乱,因此无法通过²⁹Si-NMR 谱来计算聚合物的支化度。

2.2 聚合物的紫外光固化动力学研究

为了通过 DPC 数据确定光固化速率和双键

转化率,首先需要确定双键 100% 转化时的聚合热 H_{∞} 。甲基丙烯酸酯基中双键的 100% 聚合热为 $54.8 \text{ kJ/mol}^{[13]}$,结合¹H-NMR 定量分析所得双键含量就可以计算出聚合物的 100% 聚合热 H_{∞} ,例如 3 # 聚合物的 $H_{\infty} = 288.6 \text{ J/g}$ 。得到 H_{∞} 后,就可以通过 DPC 曲线上的热流值 (dH/dt) 来确定某时刻的双键转化率 (C) 和聚合速率 (R)。 $C = H/H_{\infty}$, 双键转化率,代表固化程度,其中 H 为某时刻 DPC 曲线下的积分值; $R = dC/dt = (dH/dt)/H_{\infty}$, 聚合速率,以热流值除以聚合热得到,单位为 s^{-1} 。

2.2.1 聚合物结构对光固化速率和转化率的影响

实验中,对液态的 1 # ~ 4 # 聚合物,分别在光引发剂用量为 4 wt%、光强为 41.6 mW/cm^2 、 25°C 和 N_2 气氛条件下进行等温 DPC 实验。

图 5 是 4 种聚合物在上述聚合条件下光固化速率和双键转化率的对比情况。

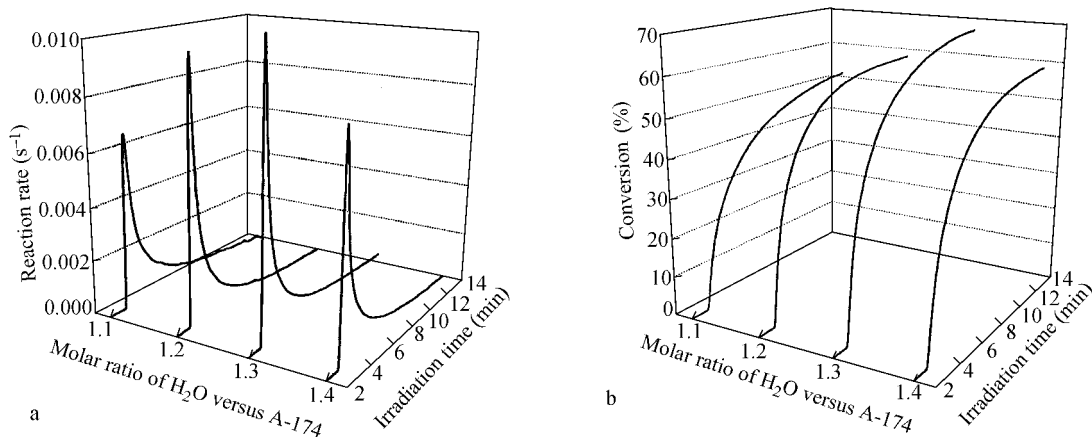


Fig. 5 Influence of polymer's structure on polymerization rate (a) and conversion (b)

从图 5 可以看出,随着水用量的增加即聚合物分子量和粘度的不断增大,光固化速度和双键最终转化率均呈现先增加后减小的趋势,在水与 A-174 的摩尔比为 1.3:1 (即 3 # 聚合物) 时具有最大的聚合速率和双键转化率。实验结果还表明,在其它光强和温度条件下,也存在类似的规律。

对于不同分子量的聚合物,通过其¹H-NMR 谱定量分析可知,随着聚合物分子量的增大,双键含量逐渐增大,但是分子量的增大同时引起聚合物粘度的增大。双键含量和聚合物粘度对光固化速度的影响规律是相反的,因此二者的共同作用形成了聚合速度随着水用量的增加先增加后减小的现象。通过自由体积效应可以解释双键最终转化率随着水用量的增加先增加后减小的变化规律。

从以上分析可知,粘度适中的 3 # 聚合物在

一定的反应条件下具有最大的固化速度,因此本文以 3 # 聚合物为研究对象,研究了不同反应条件对其固化行为的影响规律。

2.2.2 引发剂浓度对光固化速率和双键转化率的影响

首先在光强度为 41.6 mW/cm^2 、 25°C 和 N_2 气氛下研究了光引发剂浓度对 3 # 聚合物固化行为的影响,分别在聚合物中添加 1 wt% ~ 6 wt% 的光引发剂进行等温 DPC 实验。

图 6 是光引发剂浓度对 3 # 聚合物光固化速率和双键转化率的影响情况。

从图 6 可以看出,引发剂浓度增加,聚合速率和最终转化率随之增加,当引发剂浓度超过 4% 时,再增加其用量,聚合速率和双键最终转化率反而均稍有下降。

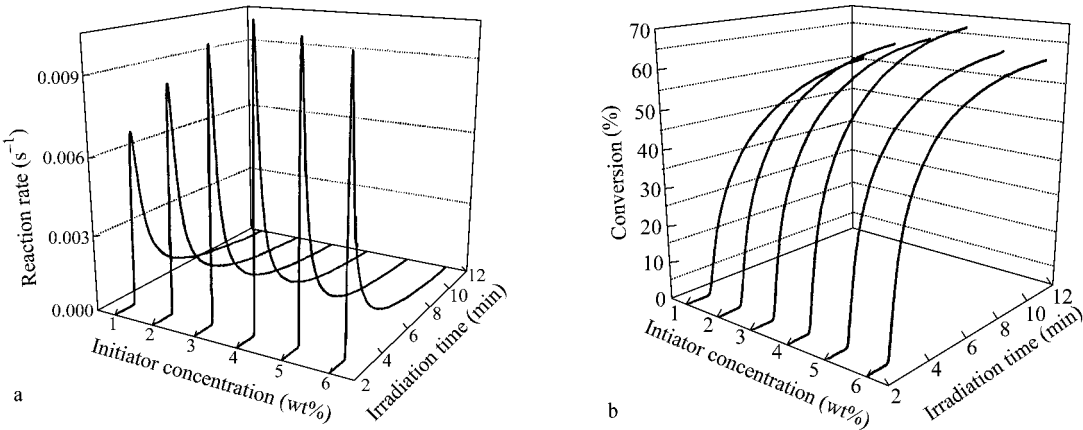


Fig. 6 Influence of the photoinitiator concentration on polymerization rate (a) and conversion (b)

在引发阶段,假定链引发速率大于引发剂的分解速率,在这种稳态假设下可以推导出引发阶段聚合速率 R_i 的表达式,见式(1)^[14,15] :

$$R_i = - d[M]/dt = (k_p/k_t^{1/2}) [M] (\Phi \epsilon I_0 [A]_0)^{1/2} \tag{1}$$

其中 k_p 和 k_t 分别是链增长和链终止反应的速率常数, $[M]$ 是双键的摩尔浓度, Φ 是量子产率(即引发效率), ϵ 是光引发剂的摩尔消光系数, I_0 是入射光强度, $[A]_0$ 是光引发剂浓度.

由式(1)可知,在量子产率为常数的情况下,聚合速率应随引发剂浓度的增大而提高且 R_i 与 $[A]_0^{1/2}$ 具有线性关系. 图 7 是实测 R_i 与 $[A]_0^{1/2}$ 的关系曲线,在浓度低于 4 wt% 时, R_i 与 $[A]_0^{1/2}$ 呈现明显的线性关系,但是浓度再高时就偏离这种线性关系. Lecamp^[14]、Jiang^[16] 和 Kou^[17] 等都观察到了类似的现象.

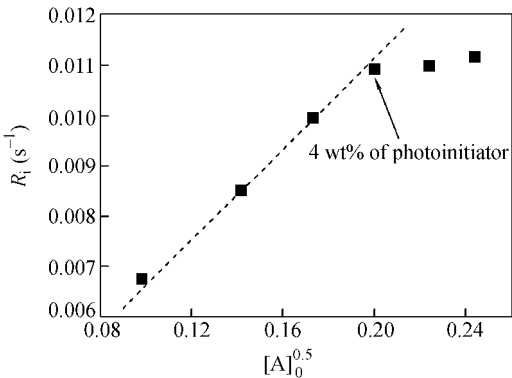


Fig. 7 Polymerization rate ($C = 5\%$) versus $[A]_0^{1/2}$

这种现象的出现是因为随着光引发剂浓度的增加量子产率 Φ 降低所致. 因为量子产率不仅与光引发剂的分解效率有关,也与初始自由基 A^* 的竞争反应有关. A^* 可以引发双键发生链增

长反应,其速率正比于 $[A^*][M]$,也可以与链自由基 M^* 或自身偶合终止,其速率分别正比于 $[A^*][M^*]$ 和 $[A^*]^2$,因此随着引发剂浓度增大, $[A^*]$ 也增大,初始自由基偶合终止的量也相应非线性地增加,量子产率 Φ 随之降低. 引发剂浓度增加对提高聚合速率的正效应与量子产率降低导致的负效应的共同作用,导致在引发剂浓度为 4 wt% 时出现最大的固化速率.

随着光引发剂用量增加,最终转化率的变化规律与聚合速率类似,其原因可以用自由体积效应来解释^[14]. 光固化反应的聚合速率均较大,反应中体系的体积收缩速率远小于聚合速率,体积收缩来不及达到平衡,因此造成了大量暂时性的额外自由体积,这些自由体积提高了双键和活性种的活动能力,从而提高了体系的最终转化率. 这就是自由体积效应^[14,18],聚合速率越大,自由体积效应越明显,对转化率的提高作用也越显著,因此最终转化率随引发剂用量增加呈现与聚合速率类似的规律.

2.2.3 光强度对光固化速率和双键转化率的影响 用含有 4 wt% 光引发剂的 3 # 聚合物,在 4.7,9.7,19.4,41.6,55.6 mW/cm² 5 个不同的光强度和 25℃ 及 N₂ 气氛下进行等温 DPC 实验,以研究不同入射光强度对聚合反应速率和双键转化率的影响.

图 8 是光强度对 3 # 聚合物光固化速率和双键转化率的影响情况.

从图 8 可以看出,随着光强的增加,聚合速率和双键最终转化率都增大. 因为光聚合反应对光强非常敏感,光强直接影响到自由基的生成速率,从而影响聚合速率. 图 9 为转化率为 5% 时聚合

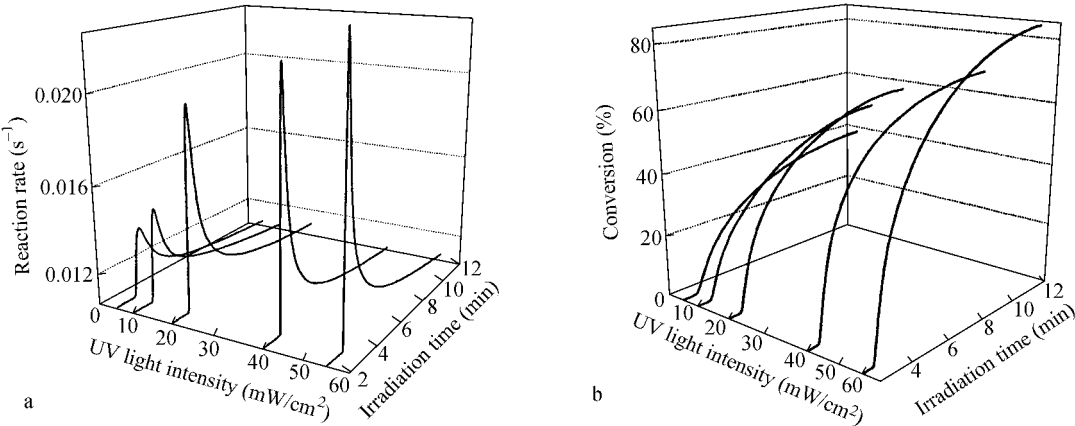


Fig. 8 Influence of UV-light intensity on polymerization rate (a) and conversion (b)

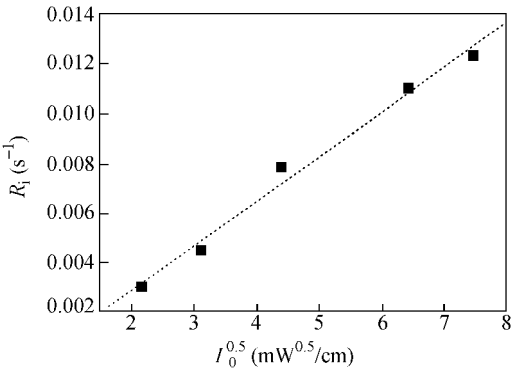


Fig. 9 Polymerization rate ($C = 5\%$) versus $I_0^{1/2}$

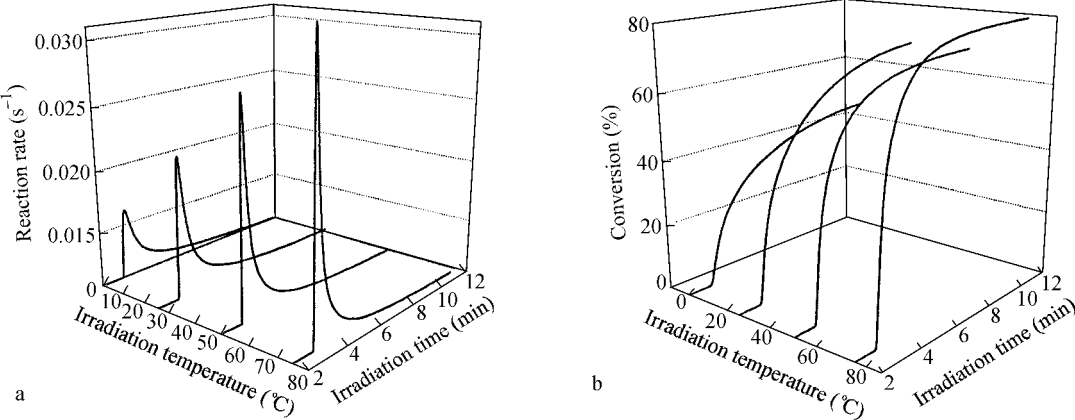


Fig. 10 Influence of temperature on polymerization rate (a) and conversion (b)

从图 10 可知,升高温度可以同时提高固化速率和双键最终转化率. 温度主要是通过影响速率常数 k 进而影响反应速率的,见式(2).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{2}$$

其中 A 为频率因子, s^{-1} ; E_a 为反应表观活化能, kJ/mol ; T 为反应温度, K ; R 为气体常数, $R = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

速率与 $I_0^{1/2}$ 的关系曲线,从中可以明显看出聚合速率与 $I_0^{1/2}$ 成线性关系,这与式(1)相符合. 类似地,通过自由体积效应也可以解释双键最终转化率随光强增加而提高的现象.

2.2.4 温度对光固化速率和转化率的影响

实验中,选用含有 4 wt% 光引发剂的 3 # 聚合物作为测试样,在 $41.6 mW/cm^2$ 的光强和 $0^\circ C$ 、 $25^\circ C$ 、 $50^\circ C$ 和 $75^\circ C$ 4 个不同温度和 N_2 气氛下分别进行等温 DPC 实验.

图 10 是温度对 3 # 聚合物光固化速率和双键转化率的影响情况.

但相对热固化反应,温度对其光固化速率的影响并不显著,温度升高 $75^\circ C$,最大反应速率仅增大一倍. 相对热固化反应,光固化反应的活化能一般均较低(对 3 # 聚合物而言,其表观活化能仅 $16.9 kJ/mol$,见 2.2.5 部分),升高相同的温度,光固化反应的速率常数增加要小得多,即其温度系数小. 因此对于光固化反应,温度对反应速率

的影响不显著。

最终转化率随温度升高而提高,主要是因为
在相同的转化率下温度高则体系粘度小,从而有
利于活性自由基和双键的运动,在玻璃化温度达
到反应温度之前,体系发生进一步聚合的能力高,
因此最终转化率随温度升高而增加。

2.2.5 固化反应动力学参数的确定 利用不
同温度下的等温 DPC 数据可以确定 3 # 聚合物光
固化反应动力学方程中的动力学参数。

图 11 为引发剂浓度为 4 wt%、光强为 41.6
mW/cm² 时不同温度下 3 # 聚合物光固化反应速
率与双键转化率的关系曲线。从中可以看到,当反

应进行到一定程度(双键转化率为 6% ~ 13%)
时,反应速率出现最大值,表现出明显的自动加速
现象,这与典型的自催化固化反应类似,因此可以
用自催化反应的动力学模型来研究其动力学,见
式(3)^[19~22]。

$$R = dC/dt = kC^m(1 - C)^n$$

(3)

其中 m 和 n 为动力学指数, k 为速率常数。

为了精确地计算式(3)中的动力学参数,将
DPC 数据按照最小二乘原理直接与式(3)进行拟
合(具体操作使用数学软件 Matalab 7.1 进行),求
出不同温度下各参数的值列于表 2。

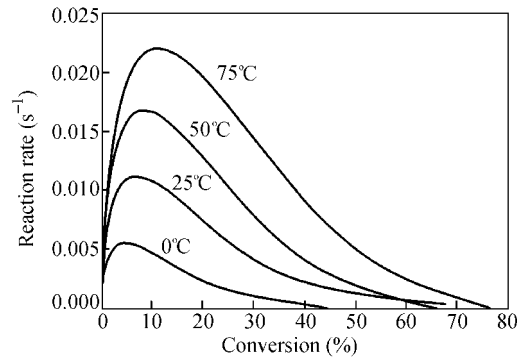


Fig. 11 Curves of polymerization rate versus conversion in different temperatures

Table 2 Kinetic parameters of the polysiloxane synthesized using IHT-PI 185 as photoinitiator

Temperature (°C)	k (s ⁻¹)	m	n	$m + n$	Average of $m + n$
0	2.93×10^{-2}	0.42	2.94	3.36	2.92
25	5.57×10^{-2}	0.46	2.48	2.94	
50	9.55×10^{-2}	0.51	2.26	2.77	
75	1.19×10^{-1}	0.55	2.05	2.60	

将表 2 中各参数代入式(3)中所得的动力学
方程曲线与实验曲线在整个固化反应范围内都吻
合得较好,见图 12。

光固化反应的表现活化能可以根据速率常数
与温度的依赖关系式(2)求出。将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图
可得一直线,由直线的斜率可以计算出表现活化
能 $E_a = 16.9$ kJ/mol,由截距可计算出频率因子 A
 $= 51.4$ s⁻¹。

综上所述,利用 A-174 的受控水解可合成出
不同分子量的超支化聚硅氧烷,证实了三烷氧基

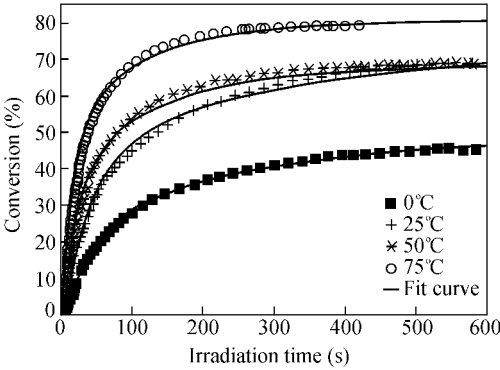


Fig. 12 Curves of conversion versus time from kinetic equations and experimental

硅烷的受控水解可以作为 A₂-B₃ 单体对法进行超
支化大分子的合成。由于聚合物中含有大量活性
官能团,因此可以实现紫外光固化。

DPC 研究表明,随着聚合物分子量的增加,聚
合物的聚合速度和双键最终转化率均呈现先增加
后减小的趋势。随着引发剂用量增加,聚合速率和
最终转化率先增加后减小,在光引发剂浓度为
4%时,聚合速率和最终转化率出现最大值。随着
光强度的增加,聚合速率和最终转化率都呈现增
大的趋势,且聚合速率与光强的 1/2 次方成线性
关系。升高温度可以提高聚合速率和最终转化率,
但温度对聚合速率的影响并不显著。

采用自催化固化反应动力学模型,通过对不
同温度下的等温 DPC 数据进行拟合,得到了 3 #
聚合物光固化反应的动力学参数,其反应总级数
约为 3,表现活化能为 16.9 kJ/mol。

REFERENCES

- 1 Lee L H, Chen W C, Liu W C. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40: 1560 ~ 1571
- 2 Dworak D P, Soucek M D. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207: 1220 ~ 1232
- 3 Mark J E. Polymer Engineering & Science, 2004, 36: 2905 ~ 2920
- 4 Nie Wangyan (聂王焰), Zhou Yifeng (周艺峰). Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2005, 38 (8): 16 ~ 18
- 5 Rankin S E, Macosko C W, McCormick A V. AIChE Journal, 2004, 44: 1141 ~ 1156
- 6 Hook R J. J Non-Cryst Solids, 1996, 195: 1 ~ 15
- 7 Tsai M F, Lee Y D, Chen K N. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 468 ~ 477
- 8 Sakka S, Tanaka Y, Kokubo T. J Non-Cryst Solids, 1986, 82 (1): 24 ~ 30
- 9 Prabakar S, Assink R A, Raman N K, Myers S A, Brinker C J. J Non-Cryst Solids, 1996, 202: 53 ~ 60
- 10 Kou Huiguang (寇会光), Shi Wenfang (施文芳). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (5): 554 ~ 557
- 11 Fisher J P, Dean D, Mikos A G. Biomaterials, 2002, 23: 4333 ~ 4343
- 12 Du Zuodong (杜作栋), Bei Xiaolai (贝小来), Zhou Chongguang (周重光). Organosilicon Chemistry (有机硅化学). Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1990. 195 ~ 198
- 13 Anseth K S, Bowman C N, Pepas N A. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1994, 32: 139 ~ 147
- 14 Lecamp L, Youssef B, Bunel C. Polymer, 1997, 38: 6089 ~ 6096
- 15 Jiang X S, Xu H J, Yin J. Polymer, 2004, 45: 133 ~ 140
- 16 Wang H Y, Shi Y T, Wei J, Jiang X S, Yin J. J Appl Polym Sci, 2006, 101: 2347 ~ 2354
- 17 Kou H G, Asif A, Shi W F. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 1500 ~ 1504
- 18 Wen M, Scriven L E, McCormick A V. Macromolecules, 2002, 35: 112 ~ 120
- 19 Kim W G, Lee J Y. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1942 ~ 1952
- 20 Lecamp L, Youssef B, Bunel C, Lebaudy P. Polymer, 1999, 40: 1403 ~ 1409
- 21 Lecamp L, Youssef B, Bunel C, Lebaudy P. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1999, 151: 285 ~ 289
- 22 Cho J D, Hong J W. Eur Polym J, 2005, 41: 367 ~ 374

SYNTHESES OF UV-CURABLE HYPERBRANCHED POLYSILOXANES AND STUDIES ON THEIR PHOTO-CURING BEHAVIOR

ZHANG Guobin, FAN Xiaodong, LIU Yuyang, KONG Jie, WANG Shengjie

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract UV-curable hyperbranched polysiloxanes were synthesized *via* hydrolysis of γ -methacryloxypropyltrimethyloxysilane (A-174) by controlling the amount of water. Macromolecular structures of the polymers obtained were characterized and confirmed by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ spectra and multi-angle laser light scattering technology (MALLS). The results indicated that the hyperbranched polysiloxanes carrying a large amount of functional vinyl groups could be cured under UV-irradiation. Their photo-initiated curing kinetics were studied by isothermal differential photo calorimeter (DPC) test. It was found that both the polymerization rate and the ultimate conversion first increased and then decreased with the increase in the molecular weight of the polymer and the photoinitiator concentration. The increase in UV-light intensity can lead to increase of both the polymerization rate and the ultimate conversion, and particularly, the polymerization rate is proportional to the square root of light intensity. Although elevated temperature can indeed improve the polymerization rate and the ultimate conversion, the effect of temperature on polymerization rate is not prominent. The total exponent of the photo-polymerization of the polymer 3# is about 3, and the apparent activation energy is 16.9 kJ/mol, calculated from an autocatalytic model.

Key words Hyperbranched polysiloxane, $\text{A}_2\text{-B}_3$ approach, Hydrolysis, UV-curing, Kinetics