

超支化烯丙基聚硅氮烷-巯基化合物体系紫外光固化研究^{*}

宋家乐 陈立新^{**} 王亚洲 王汝敏

(西北工业大学理学院应用化学系 教育部空间物理与化学重点实验室 西安 710072)

摘 要 采用等温差示光量热扫描技术(DPC)研究了超支化烯丙基聚硅氮烷-巯基化合物体系的紫外光固化. 对比了超支化聚合物-巯基化合物体系、二官能烯丙基硅氮烷-巯基化合物体系和超支化自聚体系的紫外光固化特性, 结果表明超支化-巯基化合物体系可在引发剂浓度低(0.1 wt%)、辐照强度低(5 mW/cm²)的情况下迅速发生光固化反应; 与超支化自聚反应相比固化速率高、双键转化率高; 而与低官能-巯基化合物体系相比, 由于超支化分子结构的独特性, 导致固化速率快, 双键转化率偏低. 对引发剂浓度、辐照强度和反应温度对固化行为的影响表明, 在引发剂浓度不超过 0.5 wt% 和辐照强度不大于 30.50 mW/cm² 时, 反应速率分别与引发剂浓度和辐照强度的 1/2 次方成线性关系. 运用带扩散因子的自催化固化动力学模型研究了不同温度下的固化行为, 计算出特定条件下的光固化动力学参数, 表观总反应级数约为 8.76, 表观活化能为 13.97 kJ/mol.

关键词 超支化聚硅氮烷, 巯基化合物, 烯丙基, 紫外光固化, 动力学

有机硅氮烷化合物由于具有丰富的活性化学键, 因此在陶瓷前驱体制备、耐热材料研发、辉光放电反应等方面具有越来越重要的应用^[1,2]. 通过聚硅氮烷热解制备的陶瓷膜和纤维材料已经在航空航天等方面得以应用^[3~5]. 光固化技术, 尤其是紫外光(UV)固化技术是一种反应快速、可在室温条件下实施、无溶剂或低溶剂少污染的‘绿色’成型技术^[6~8]. 采用超支化技术路线合成的带有(甲基)丙烯酸酯、烯丙基等^[9~11]多官能度活性基团且具有低黏度特点的超支化聚硅氮烷, 适宜于采用光固化成型. 但在实际应用中为了达到较为适宜的固化速率, 固化时往往需要较高的引发剂浓度(5 wt%)和较高的 UV 辐照强度(100 mW/cm²)^[12~14]. 由于引发剂对紫外光的吸收作用和高强度紫外光灯管价高发热量大等因素, 因此在制备厚度较大的制件时和辐照设备的选用方面产生了一定的制约. 针对这一问题, 本工作基于巯基-乙烯基光聚合反应(thiol-ene photopolymerization), 将多元巯基化合物引入超支化聚合物光固化体系中, 将原先的自由基链式自聚反应转变为活性更高的巯基-乙烯基光聚合反应^[15,16], 在室温、空气气氛、光引发剂用量非常少(0.1 wt%)和辐照强度很低(5 mW/cm² 左右)的相

对容易的固化条件下, 采用四元巯基化合物与超支化烯丙基硅氮烷快速制备了聚合物陶瓷前驱体, 在一定程度上解决了上述问题, 在制备陶瓷薄膜、陶瓷涂层、微/纳米机电系统陶瓷制件等方面具有潜在应用前景. 关于超支化聚合物的紫外光固化动力学研究已有报道^[12~14], 而基于巯基-乙烯基光聚合反应的巯基化合物/烯丙基超支化聚合物的紫外光固化动力学研究鲜见报道. 鉴于此, 本文采用等温差示光量热扫描技术(DPC)研究了超支化烯丙基硅氮烷与四元巯基化合物的紫外光固化行为, 揭示了引发剂浓度、辐照强度、反应温度等对固化行为的影响规律, 并对相关固化动力学参数进行了计算.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

二甲基氢氯硅烷(Me₂HSiCl), 工业品, 吉林市大田化工助剂研究所提供; 三甲基氯硅烷(Me₃SiCl), 工业品, 浙江新安化工有限公司; 二烯丙基胺, 工业品, 山东铭兴化工有限公司; 三乙胺, 分析纯, 天津博迪化工公司; 氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O), 分析纯, 国药集团化学试剂公司, 参照文献[17]方法由氯铂酸与四甲基二乙烯

^{*} 2008-07-08 收稿, 2008-09-01 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20574056)、武器装备预研基金(基金号 9140A12070106HK0338)和西北工业大学博士论文创新基金(基金号 CX200614)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: lixin@nwpu.edu.cn

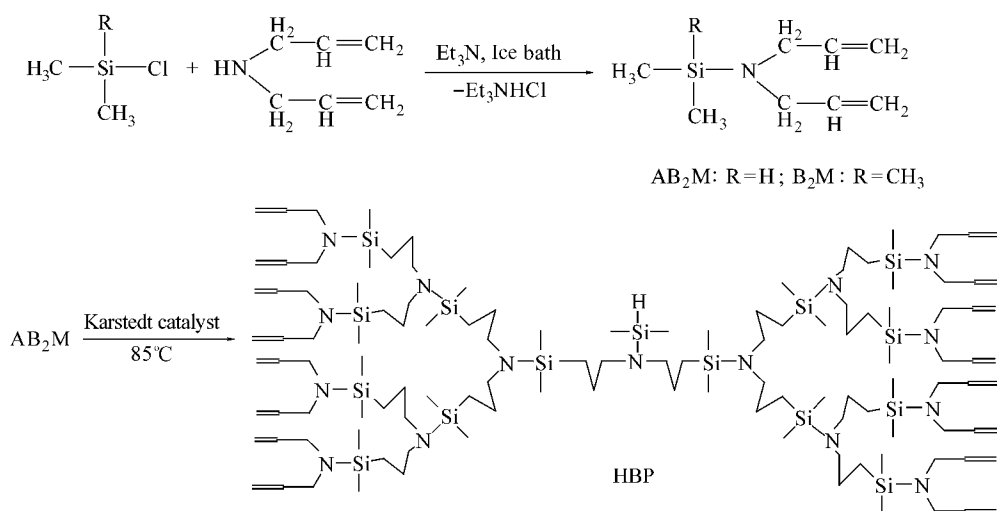
基二硅氧烷配制成 Karstedt 催化剂；四元硫基化合物 Tetrathiol——季戊四醇四(3-硫基丙酸酯)，自制，制备及表征见参考文献[18]；光引发剂安息香二甲醚(DMPA)，分析纯，美国 Acros Organics 试剂公司；其它溶剂均为国产分析纯。

红外光谱采用北京第二光学仪器厂 WQF-310 型 FTIR 光谱仪测定，KBr 窗片涂膜； $^1\text{H-NMR}$ 利用瑞士 Bruker 公司 Avance-500 MHz 核磁共振仪， CDCl_3 为溶剂，以四甲基硅烷为内标；聚合物分子量(M_w)及其分布(M_w/M_n)使用美国 Wyatt 公司的凝胶渗透色谱-Dawn EOS 型多角度激光光散射联用仪(GPC-MALLS)测定，HPLC 级 THF 为溶剂。德国 VarioEL-III 型元素分析仪，美国安捷伦公司 GC6890-MS5973 气相色谱-质谱联用仪。等

温示差量热(DPC Differential Photo Calorimeter)采用美国 TA 公司 2910 型 DSC 仪与 PCA 附件(Photo Calorimeter Accessory)联用，组成 DPC 系统。光源为高压汞灯，使用宽带过滤器(320 ~ 500 nm)过滤光源波段，使用中等密度过滤器(1% 和 10%)调整光强，记录光导设备末端的实测光强度。

1.2 超支化烯丙基聚硅氮烷的合成

超支化烯丙基聚硅氮烷的合成方法参见文献[11]。首先通过氯硅烷与二烯丙基胺发生胺解反应制备 AB_2M 型超支化单体 AB_2M 和二官能单体 B_2M 。超支化烯丙基聚硅氮烷 HBP 是通过 AB_2M 在 Karstedt 催化剂存在下发生硅氢加成反应生成，其合成路线见示意图 1。



Scheme 1 Synthetic routes and chemical structures of AB_2M , B_2M and HBP

AB_2M ，产率 40.3%， $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 0.15 ~ 0.28 ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$, 6H), 3.35 ~ 3.44 ($=\text{N}-\text{CH}_2-$, 4H), 4.5 ~ 4.7 ($\equiv\text{Si}-\text{H}$, 1H), 5.08 ~ 5.30 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 4H), 5.65 ~ 5.85 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 2H); IR (KBr, ν): 2100 ($\equiv\text{Si}-\text{H}$), 1405, 1596, 3050 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}=\text{CH}_2$), 1260 ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$). $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NSi}$ 元素分析(%) 计算值: N 9.03, C 61.94, H 10.97; 实测值: N 9.30, C 61.88, H 10.95。

HBP, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 0.05 ~ 0.20 ($\equiv\text{Si}=\text{CH}_2$), 0.62 ~ 0.74 ($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}=\text{CH}_2$), 1.75 ~ 1.88 ($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}=\text{CH}_2$), 2.69 ~ 2.80 ($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}=\text{CH}_2$), 0.78 ~ 0.91 ($\equiv\text{Si}-\text{CH}-$

$\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}_2$), 0.93 ~ 1.02 ($\equiv\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.19 ~ 3.35 ($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.58 ~ 5.99 ($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.98 ~ 5.22 ($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); IR (KBr, ν): 2100 ($\equiv\text{Si}-\text{H}$, very weak), 1412, 1644, 3080 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1060 ($\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{CH}_2$), 1255 ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$). $M_w = 4250$, $M_w/M_n = 2.46$ 。与单体 AB_2M 相比，聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中基本无 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 吸收峰出现，说明硅氢加成反应进行得较为完全；但多出了 δ 0.62 ~ 0.74, δ 1.75 ~ 1.88, δ 2.69 ~ 2.80, δ 0.78 ~ 0.91 和 δ 0.93 ~ 1.02 5 组峰，这 5 组峰与 α 位和 β 位两种硅氢加成方式所产生的 5 种新氢的化学位移正好一一对应。以 δ 5.58 ~ 5.99 处烯丙基

双键上的质子吸收峰积分面积为 1.00, 则 δ 4.98 ~ 5.22 处烯丙基双键上的质子吸收峰积分面积为 2.01, δ 3.19 ~ 3.35 处与烯丙基双键相连的亚甲基上质子的吸收峰积分面积为 2.04, δ 0.62 ~ 0.74, δ 1.75 ~ 1.88 和 δ 2.69 ~ 2.80 3 处由 β 位硅氢加成产生的亚甲基上质子的吸收峰积分面积分别为 0.39, 0.41 和 0.42, δ 0.78 ~ 0.91 和 δ 0.93 ~ 1.02 两处由 α 位硅氢加成所产生的质子的吸收峰积分面积为 0.56 和 1.64, 质子比符合理论比值, 说明产物分子结构与设计思路吻合, 同时也说明聚合反应主要是以 α 位硅氢加成为主。

B_2M , ^1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ): 0.15 ~ 0.28 ($\equiv Si-CH_3$, 9H), 3.31 ~ 3.42 ($\equiv N-CH_2-$, 4H), 5.05 ~ 5.25 ($-CH=CH_2$, 4H), 5.60 ~ 5.80 ($-CH=CH_2$, 2H); IR (KBr, ν): 1402, 1593, 3055 ($CH_2=CH-Si\equiv$), 1254 ($\equiv Si-CH_3$). $C_9H_{10}NSi$ 元素分析 (%) 计算值: N 8.28, C 63.90, H 11.24; 实测值: N 8.35, C 62.10, H 11.25.

1.3 光固化树脂的配制及紫外光固化行为表征

在暗室内按质量比 1.3:1 准确称量 HBP 和 Tetarhiol, 加入一定量的光引发剂 DMPA, 搅拌均匀备用。在铝坩埚凹槽内放入光固化树脂约 2 mg, 使其流淌均匀, 放入已温度平衡的炉体内, 恒温 2 min 后打开紫外光快门, 恒温照射 10 min 后关闭快门。为了消除由于参比盘与样品之间比热差异引起的基线漂移, 用同一个样品在同样条件下经过 2 次曝光, 将第一次 DPC 数据减去第二次 DPC 数据所得曲线作为光固化曲线, 固化至某时刻时放出的反应热可通过 TA Universal Analysis 软件对 DPC 曲线进行积分得出。

2 结果与讨论

2.1 HBP 自聚、HBP-thiol 化合物及 B_2M -thiol 化合物体系固化行为

前已述及在烯丙基化合物中添加含有巯基官能团的化合物可将 $C=C$ 链式自聚反应转变为 $C=C$ 与巯基的光聚合反应。由于超支化聚合物自身特有的拓扑结构, 因此小分子低官能度单体与超支化聚合物同巯基化合物组成的共聚光固化体系的固化行为存在差异。本文首先对 HBP 自聚反应 (DMPA 1.0 wt%)、HBP-thiol 化合物体系 (DMPA 0.1 wt%) 和小分子低官能度单体 B_2M -

thiol 化合物体系 (DMPA 0.1 wt%) 的光聚合反应采用等温 DPC 进行了对比实验 (25 $^{\circ}C$, 30.50 mW/cm ^{2} , 空气气氛), 光固化的放热情况见图 1。同时采用 *in situ* FTIR 测定上述 3 组光固化体系固化后双键转化率 (以 $Si-CH_3$ 作为内标) 分别为, HBP 自聚体系 38.4%, HBP-thiol 化合物体系 62.6%, B_2M -thiol 化合物体系 83.5%。

从图 1 可以看出, 在辐照强度为 30.50 mW/cm ^{2} , 1.0 wt% DMPA, 25 $^{\circ}C$ 情况下, HBP 自聚反应进行的较慢, 如需提高反应速率必须大幅提高光引发剂的浓度或/和增大辐照强度。而向 HBP 和 B_2M 中引入巯基化合物后, 即使在光引发剂用量非常少的情况下仍可快速发生反应。根据超支化聚合物 HBP 的数均分子量 M_n , 可以计算出每个分子中平均约含有 11 个双键, 这些活性基团分布于聚合物分子的表面, 当受到辐照后与巯基官能团迅速发生反应形成交联结构, 进而导致凝胶化, 未反应的官能团包裹在凝胶中, 反应速率快速衰减, 从而在 DPC 曲线上表现出放热峰尖锐且达到最大放热值的时间早等特点。 B_2M 为二官能单体, 反应初期的凝胶化现象没有 HBP-thiol 化合物体系严重, 因此达到最大放热值的时间较 HBP-thiol 化合物体系推后, 这样使得反应进行的较为完全, 双键最终转化率最高。由此可见, 在超支化烯丙基硅氮烷聚合物中添加巯基化合物后, 与原先超支化烯丙基硅氮烷的自聚反应的固化行为不同, 也与小分子低官能度单体 B_2M -thiol 化合物体系固化行为有所不同。

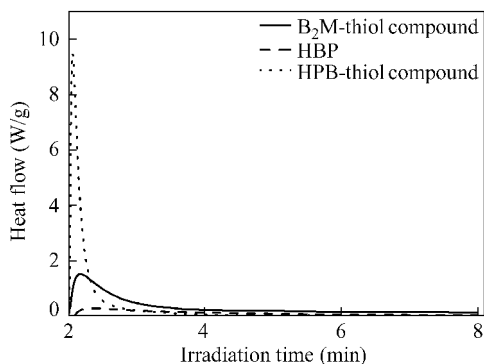


Fig. 1 DPC curves of HBP, HBP-thiol compound and B_2M -thiol compound

2.2 聚合热 H_{∞} 的确定

通过 DPC 可以方便地得到体系在光固化时的聚合热, 但由于反应时烯丙基双键的转化率并

不高,所以需先确定双键 100% 转化时的聚合热 H_{∞} , 才能计算光固化速率、双键转化率等重要信息。在辐照强度为 4.70 mW/cm^2 、光引发剂浓度为 $0.1 \text{ wt}\%$ 、 25°C 、空气气氛的情况下,采用 DPC 测定 HBP-thiol 化合物体系固化的聚合热 H , 并采用 *in situ* FTIR 测定固化前后双键的转化率(以 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 作为内标),借助相关软件进行分析可以计算出在上述条件下的聚合热为 103.7 J/g , 最终双键转化率为 54.0% 。因此可以推算出,当双键转化率为 100% 时的聚合热 H_{∞} 为 192.0 J/g 。将这个值作为该固化体系的理论聚合热,通过 DPC 测试得到的数据,可计算出某时刻的双键转化率 $[C = (H/H_{\infty}) \times 100\%]$ 和固化速率 R :

$$R = \frac{dc}{dt} = \frac{d(H/H_{\infty})}{dt} = \frac{dH/dt}{H_{\infty}} \quad (1)$$

2.3 光引发剂浓度对 HBP-thiol 化合物体系光固化行为的影响

在辐照强度为 4.70 mW/cm^2 , 25°C 的空气气氛中,研究了光引发剂浓度对固化行为的影响。在光固化体系中分别添加质量分数为 $0.02 \text{ wt}\% \sim 0.50 \text{ wt}\%$ 的光引发剂 DMPA, 结果见图 2。从图可以看出,最大反应速率随引发剂用量的增大而增大;当引发剂质量分数小于 $0.50 \text{ wt}\%$ 时,最终双键转化率随引发剂用量的增加而增加;当引发剂质量分数大于 $0.50 \text{ wt}\%$ 时,最终的双键转化率略有下降。

$$R_p = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \times \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(k_p[C=C])^2} + \frac{1}{(k_{CT}[SH])^2} + \frac{1}{(k_p k_{CT}[C=C][SH])}}} \quad (3)$$

式中 k_p 、 k_{CT} 和 k_t 分别为链增长、链转移和链终止反应的速率常数, $[C=C]$ 和 $[SH]$ 分别为双键和巯基的摩尔浓度。

在该固化组分中,巯基的浓度与双键浓度基本相等,即 $[SH] = [C=C]$, 这时式(3)可以改写为

$$R_p = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \times k^* [M] \propto \sqrt{I_0 [A] [M]} \quad (4)$$

式中 k^* 为反应速率常数, $[M]$ 为巯基或烯丙基浓度。由此可知,在引发剂的引发效率为常数的前提下,反应速率随引发剂浓度的增大而增大,且反应速率(R_p)与 $[A]^{1/2}$ 呈线性关系。以最大反应速率 $R_{p,\max}$ 对 $[A]^{1/2}$ 作图,见图 3,从图可以看出,在引发剂用量小于 $0.50 \text{ wt}\%$ 时, $R_{p,\max}$ 与 $[A]^{1/2}$ 线性关系良好,但引发剂用量超过该浓度时,偏离

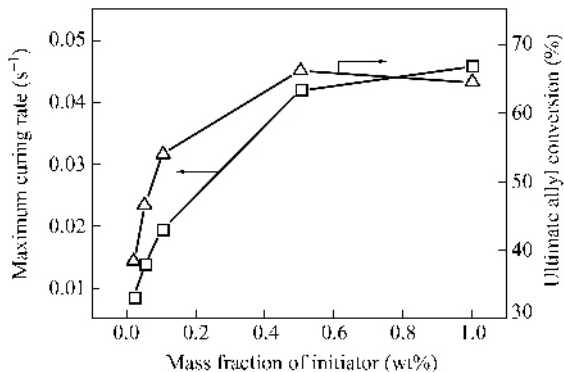


Fig. 2 The concentration of initiator on maximum curing rate and ultimate ally conversion

引发剂 DMPA 受激发后分解产生自由基,引发速率 R_i 的数学表达式为^[19]

$$R_i = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{2.303\phi\epsilon[A]I_0\lambda}{N_{AV}hc} \quad (2)$$

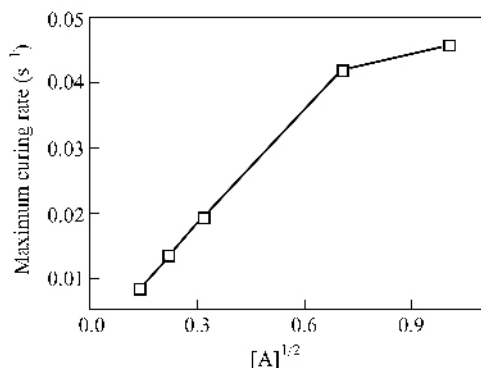
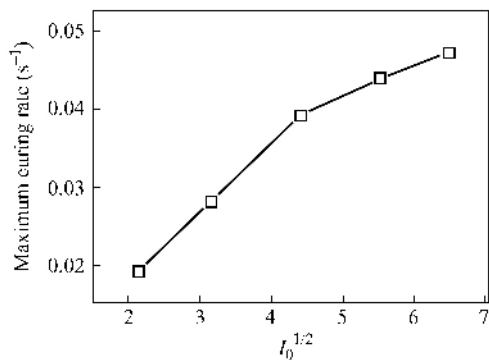
式中, R_i 为引发速率, $[A]$ 为引发剂浓度, ϕ 为引发剂的引发效率, ϵ 为引发剂的摩尔消光系数, I_0 为辐照强度, λ 为波长, N_{AV} 为 Avogadro 常数, h 为 Planck 常数, c 为光速。

在反应初期,假定链引发速率大于引发剂的分解速率,在这种稳态假设条件下可得出该阶段共聚反应的固化速率 R_p 的数学表达式为^[20]

线性关系。这可能是由于当引发剂用量较高时,在未受到 UV 辐照前已经有一小部分发生了反应。这种现象的确存在,含有 $0.02 \text{ wt}\%$ DMPA 的 HBP-thiol 化合物体系可在室温条件下存放数个小时而未发生凝胶,而添加 $1.00 \text{ wt}\%$ DMPA 的 HBP-thiol 化合物体系在 35 min 就发生反应而凝胶。从光固化树脂的配制到放入 DPC 炉内约 $1 \sim 2 \text{ min}$,而后又在 DPC 炉内停留 2 min 以达到热量平衡,这样就造成高引发剂用量的光固化体系的放热量减少。

2.4 辐照强度对 HBP-thiol 化合物体系光固化行为的影响

在 25°C 的空气气氛中,引发剂质量分数为 $0.10 \text{ wt}\%$,辐照强度分别为 $4.70, 9.98, 19.40, 30.50$ 和 41.60 mW/cm^2 进行等温 DPC 实验,研究

Fig. 3 Maximum curing rate versus $[A]^{1/2}$ Fig. 5 Maximum curing rate versus $I_0^{1/2}$

辐照强度对固化行为的影响。辐照强度与最大反应速率和双键最终转化率的影响关系见图 4。从图可以看出,最大反应速率随辐照强度的增大而增大,而双键最终转化率在辐照强度超过 19.40 mW/cm^2 后增幅变缓。从式(3)可知,辐照强度 I_0 与引发剂的分解速率 R_i 成正比,初期的反应速率 R_p 与 $R_i^{1/2}$ 成正比,因此 R_p 与 $I_0^{1/2}$ 呈正比。从图 5 可以看出,当辐照强度较低时,光固化体系的最大反应速率与 $I_0^{1/2}$ 之间的线性关系良好,但在光强较高时,偏离该线性关系。这可能是由于在辐照强度较高时,固化体系迅速形成“初凝胶”而束缚了自由基及可反应活性基团的活动能力,使固化放热量减小,从而导致最终的双键转化率的增幅降低。

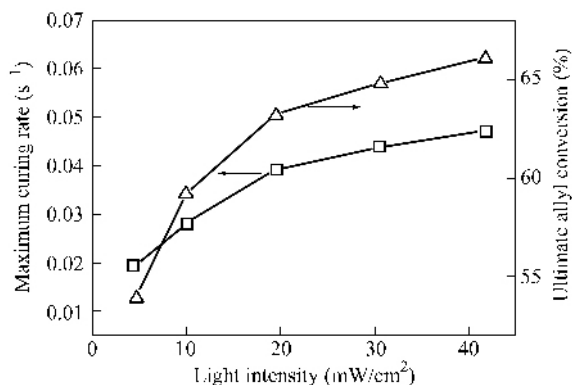


Fig. 4 Influence of light intensity on maximum curing rate and ultimate allyl conversion

2.5 温度对 HBP-thiol 化合物体系光固化行为的影响及动力学参数计算

在辐照强度为 4.70 mW/cm^2 , 光引发剂质量分数为 $0.10 \text{ wt}\%$ 的空气气氛中,分别在 $-15, 5, 25, 45$ 和 65°C 下进行等温 DPC 实验,结果见图 6。在 $-15 \sim 45^\circ\text{C}$ 温度范围内,升高反应温度可以

提高反应速率和双键最终转化率,但反应温度超过 65°C ,最终双键转化率出现下降。

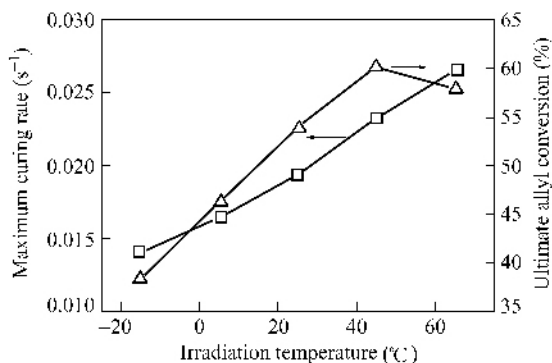


Fig. 6 Influence of temperature on maximum curing rate and ultimate allyl conversion

根据 Arrhenius 公式, $k = Ae^{-E_a/RT}$ (式中 k 为反应速率常数, A 为频率因子 (s^{-1}), E_a 为反应活化能 (kJ/mol), T 为反应温度 (K), $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 为气体常数)可知,升高反应温度将使反应速率常数 k 变大,从而使反应速率加快。采用带有扩散因子的自催化固化动力学模型来描述 HBP-thiol 化合物体系的固化动力学^[21,22]

$$R = \frac{dC}{dt} = kC^m(1-C)^n \frac{1}{1 + \exp[a(C-b)]} \quad (5)$$

式中, m 为自催化反应指数, n 为非自催化反应指数, k 为 Arrhenius 型速率常数, a 和 b 为扩散因子参数。将各温度下的 DPC 数据按照最小二乘原理与上式进行拟合(使用 Matalab 7.1 软件),求出不同温度下各参数的值列于表 1。光固化反应的表现活化能可以根据固化速率与温度的依赖关系求出,根据速率常数公式,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,如图 7,从图可以看出,在较低温度下 ($-15 \sim 25^\circ\text{C}$),二者的线性关系良好,而在较高温下,

偏离线性关系. 这是由于在进行较高温度的等温 DPC 实验时, 需要将固化树脂从环境温度快速升高到被测温度, 并在该温度保持 2 min 用于热量平衡, 这就导致光固化树脂在热的作用下发生一定程度的反应, 反应温度越高, 前期升温时间越长, 这种反应的程度越大, 固化体系中产生微凝胶的可能性也就越大, 这些微凝胶的产生在发生紫外光引发聚合时会加速反应的发生, k 值由 45℃ 升至 65℃ 时增幅很大, 从而导致实际测得的数据点偏离线性关系. 将 -15 ~ 25℃ 的数据点进行线性拟合得到相关方程, $\ln k = 3.990 - 1622.2/T$ ($R^2 = 0.998$). 通过直线的斜率 ($-E_a/R = -1622.2$) 和截距 ($\ln A = -3.990$) 可以计算出表观活化能为 $E_a = 13.49$ kJ/mol, 频率因子 A 为 54.0 s⁻¹. 取 -15 ~ 25℃ 下 $m + n$ 的平均值 8.76 作为表观总反应级数. 这与 Bowman 等研究的巯基-低官能度乙烯基单体光引发聚合所表现出的总反应级数为 1 级不同^[20], 这可能是由于超支化聚合物自身独特的拓扑结构所造成.

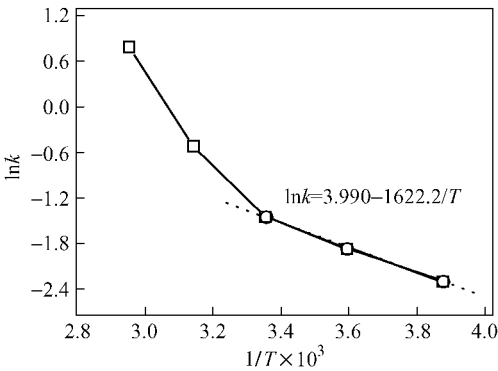


Fig. 7 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

Table 1 Kinetic parameters of HBP-thiol system with 0.10 wt% DMPA under light intensity of 4.70 mW/cm²

Temperature(℃)	k (s ⁻¹)	m	n	a	b	$m + n$
-15	0.1020	0.38	8.37	14.98	0.07	8.75
5	0.1547	0.84	8.00	15.00	0.12	8.84
25	0.2374	0.70	7.99	15.01	0.50	8.69
45	0.5928	1.06	7.90	15.03	2.28	8.96
65	2.1474	1.90	7.12	15.02	8.48	9.02

3 结论

超支化烯丙基聚硅氮烷-巯基化合物体系(HBP-thiol system)与超支化烯丙基聚硅氮烷自聚体系相比, 可在光引发剂用量少(0.1 wt%), 辐照强度低(约 5 mW/cm²)的空气气氛中快速固化, 反应速率及双键最终转化率均较自聚体系高; 与低官能度烯丙基硅氮烷-巯基化合物体系(B₂M/thiol system)相比, 由于超支化分子独特的分子结构使得其固化速率较低官能度单体高. 在引发剂浓度不超过 0.50 wt% 和辐照强度不高于 19.40 mW/cm² 时, 反应速率分别与引发剂浓度和辐照强度的 1/2 次方成良好的线性关系. 采用带有扩散因子的自催化固化动力学模型对 HBP-thiol 化合物体系进行分析, 在较低温度下(-15 ~ 25℃) 与该模型吻合, 计算出该光固化反应表观活化能为 13.97 kJ/mol, 表观总反应级数约为 8.76.

致谢 感谢西北工业大学理学院应用化学系张国彬、穆成广博士生在实验设施上提供的支持, 西北工业大学动力与能源学院自动控制系统彭凯博士生在数据处理方面给予的帮助.

REFERENCES

1 Zhang Jindong(张金东), Teng Yadi(滕雅娣), Li Xuri(李旭日), Wang Silin(王思林). Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学), 2007, 27 (11): 1358 ~ 1365

2 Wang Xin(王欣), Fan Xiaodong(范晓东), Wang Shengjie(王生杰), Kong Jie(孔杰), Liu Yuyang(刘郁杨), Gong Yan(龚彦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报). 2006, (9): 1112 ~ 1116

3 Azam R. Int J Inorg Mater, 2001, 3: 843 ~ 850

4 Riedel R, Dressler W. Ceram Int, 1996, 22: 233 ~ 239

5 Xu Caihong(徐彩虹), Xie Zemin(谢泽民). Polymer Bulletin(高分子通报), 2000, 4(12): 29 ~ 35

6 Allock H R, Lampe F W, Mark J E. Contemporary Polymer Chemistry(现代高分子化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2004. 116 ~ 129

7 Kou Huiguang(寇会光), Shi Wenfang(施文芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (5): 554 ~ 557

8 Wu Shikang(吴世康). Polymer Photochemistry Fundamentals and Applications(高分子光化学导论——基础和应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003. 45 ~ 123

9 Zhang Guobin(张国彬), Fan Xiaodong(范晓东), Kong Jie(孔杰), Wang Shengjie(王生杰), Liu Yuyang(刘郁杨), Si Qingfa(□庆法). Acta Polymerica Sinica(高分子学报). 2006, (1): 173 ~ 176

- 10 Wei Huanyu(魏焕郁), Shi Wenfang(施文芳), Nie Kangming(聂康明), Zhang Yuchuan(章于川). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报). 2001, 22(9): 1605 ~ 1609
- 11 Zhang Guobin(张国彬). Synthesis and Characterization of Polysilazanes and Hyperbranched Polycarbosilazanes(聚硅氮烷及超支化有机碳硅氮烷的合成与表征). Doctor Dissertation of Northwestern Polytechnical University(西北工业大学), 2006. 44 ~ 76
- 12 Wei H Y, Kou H G, Shi W F, Yuan H Y, Chen Y L. Polymer, 2001, 42: 6741 ~ 6746
- 13 Zhang Guobin(张国彬), Fan Xiaodong(范晓东), Liu Yuyang(刘郁杨), Kong Jie(孔杰), Wang Shengjie(王生杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (7): 644 ~ 651
- 14 Kou H G, Asif A, Shi W F. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 1500 ~ 1504
- 15 Holy C E, Lee T Y, Roper T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42: 5301 ~ 5338
- 16 Cramer N B, Reddy S K, O'Brien A K, Bowman C N. Macromolecules, 2003, 36: 7964 ~ 7969
- 17 Tan Bien(谭必恩), Zhang Lianzheng(张廉正). Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺), 1999, 29(3): 12 ~ 17
- 18 Song Jiale(宋家乐), Chen Lixin(陈立新), Wang Yazhou(王亚洲), Wang Rumin(王汝敏). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2007, 28(9): 1801 ~ 1803
- 19 Cramer N B, Tanner D, Allison K, Christopher N B. Macromolecules, 2003, 36: 4631 ~ 4636
- 20 Cramer N B, Christopher N B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3311 ~ 3319
- 21 Cho J D, Hong J W. Eur Polym J, 2005, 41: 367 ~ 374
- 22 Kin W G, Lee J Y. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1942 ~ 1952

UV-CURING OF HYPERBRANCHED POLYSILAZANES-THIOL COMPOUND SYSTEM

SONG Jiale, CHEN Lixin, WANG Yazhou, WANG Rumin

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

Abstract A hyperbranched polysilazanes (HBP) with multifunctionality of allyl end groups was prepared by polymerization reaction *via* hydrosilylation of AB₂ type monomer (*N*-diallylamine) dimethylsilane, which was synthesized by aminolysis of Me₂HSiCl. The molecular structure of HBP was characterized and determined by FT-IR, ¹H-NMR spectra analysis and GPC. Further more, the photo-initiated curing kinetics of HBP with thiol compound was studied by differential photo-scanning calorimetry (DPC) technology. The comparing analysis among HBP, HBP-thiol compound and low-functionality monomer of B₂M-thiol compound indicated that thiol functional group reacts with allyl functional group quickly under lower amount of photoinitiator (0.1 wt%) and lower light intensity (about 5 mW/cm²) in ambient condition. The curing rate and ultimate conversion of allyl group in HBP-thiol compound is higher than that in HBP, however, the ultimate conversion of allyl group in HBP-thiol compound is lower than that in B₂M-thiol compound due to the unique hyperbranched structure and high multifunctionality. The effects of photoinitiator concentration [A], UV light intensity (*I*₀) and reaction temperature on the UV curing rate and the final allyl bond conversion of HBP-thiol compound system were also investigated by DPC. The results indicate that the effects of photoinitiator concentration ([A]), UV light intensity (*I*₀) and temperature on kinetics of HBP-thiol compound reveal that the curing rate (*R*_p) is directly proportion to square root of [A] and *I*₀, respectively, which is found to fit with theoretical predictions very well at [A] no more than 0.50 wt% and *I*₀ lower than 19.40 mW/cm². Kinetics parameters were determined for HBP-thiol compound according to an autocatalytic model with a diffusion coefficient attached. The total apparent reaction exponent and apparent activation energy are 8.76 and 13.49 kJ/mol, respectively.

Keywords Hyperbranched polysilazane, Thiol, Allyl group, UV curing, Kinetics