

· 研究简报 ·

新型红外光引发剂的激光光聚合研究*

张世海 李 斌** 唐黎明 周其库

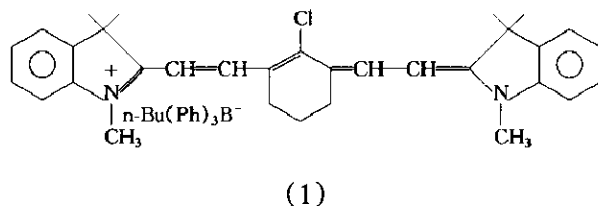
(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 光聚合, 红外激光, 阳离子菁染料-有机硼复合物

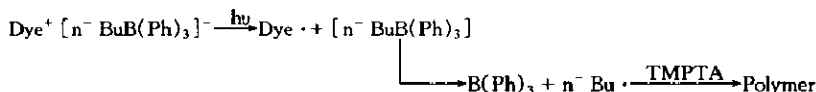
目前对紫外区敏感的光聚合体系的研究已经比较成熟,并且在工业生产中得到了实际应用.对可见光区的光聚合体系的研究也已引起了不少研究者的关注.而有关近红外/红外区敏感的光聚合体系的报道还很少.已经商业化的红外半导体激光器具有体积小、价格便宜、操作简便、性能稳定等特点,配合计算机布线技术,可大大提高生产效率,这些优点使得与之匹配的对红外区域敏感的光聚合体系具有广阔的应用前景^[1],尤其是在计算机直接制版(Computer-to-plates, CTPs)领域^[2].

Chatterje 等曾经研究了用阳离子菁染料与不同有机硼的复合物作引发剂的光聚合反应^[3],但他们所用引发剂仅在可见光范围(556 nm)感光.

我们延长了阳离子菁染料不饱和共轭链长度,合成了一种阳离子菁染料-有机硼复合物 1,3,3,1',3',3'-六甲基-11-氯-10,12-亚丙基三碳菁-正丁基三苯基硼(I)^[4]:



由于共轭链的延长,其最大吸收波长红移至 780 nm.该复合物经 796 nm 红外激光照射后,产生正丁基自由基 $n\text{-Bu}\cdot$,并引发单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的聚合反应^[3],反应式如下:



本文将主要研究不同单体及红外激光照射条件对该引发剂引发的光聚合的影响.

1 原料

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),台湾长兴化工有限公司;邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA),北京东方化工厂;成膜物(AA/MMA/St/BA 四元共聚物,质量比 20/45/10/25),自制;阳离子菁染料-有机硼复合物按文献^[4]合成.

2 样品制备

TMPTA(10wt%)、成膜物(10wt%)及引发剂(1wt%)溶于 2-丁酮中.该溶液用 KW-4A 型旋转涂膜机在 KBr 晶片上涂一层 $1\mu\text{m}$ 厚的膜,室温避光真空干燥 30 min,干燥后的样品再涂覆一层聚乙烯醇(PVA)膜,同样条件干燥 30 min 后进行光聚合研究.

3 分析测试

引发剂及样品的电子吸收光谱由 PERKIN ELMER Lambda Bio40UV-Vis 光谱仪测定.

样品固定于自制的红外分析专用卡具上.光源为 QW-1000 型红外激光二极管(中国科学院半导体所,输出波长 796 nm,输出功率 300 mW),在激光照射前后分别用 NICOLET560 型傅立叶变换红外光谱仪测定样品的红外谱图.由照射前后对应于 C=C 弯曲振动的 810 cm^{-1} 处红外吸收峰的面积变化计算单体双键转化率 γ :

$$\gamma = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$$

其中 A_0 、 A_1 分别为激光照射前后该吸收峰的面积.

4 引发剂及光聚合体系的紫外吸收特性

引发剂在 2-丁酮中的电子吸收光谱如图 1 所示,其最大吸收波长 λ_{max} 为 780 nm,最大摩尔消

* 1999-11-05 收稿,2000-01-11 修稿; ** 通讯联系人

光系数 $\epsilon_{\max}$ 为 $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 实际采用的光聚合体系含单体、引发剂与成膜物, 其液相与固相 $\lambda_{\max}$ 分别为 780 nm 和 790 nm(图 2), 光聚合研究中所用固相体系的 790 nm 的最大吸收波长与半导体激光二极管的输出波长 796 nm 非常匹配.

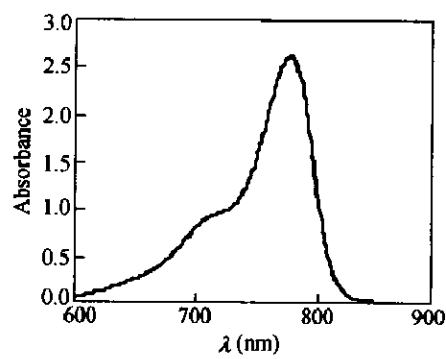


Fig. 1 Electron absorption spectrum of photoinitiator in 2-butanone solution

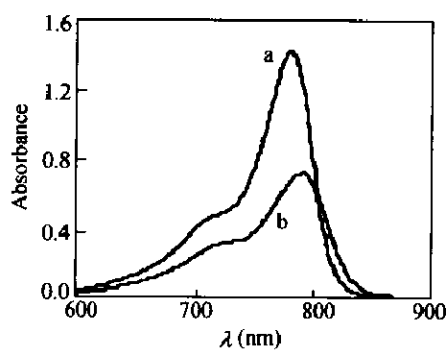


Fig. 2 Electron absorption spectra of photopolymerization sample
a) 2-Butanone solution; b) Solid film

5 氧气对光聚合的影响

空气中的三线态氧对自由基有淬灭作用. 在紫外区的自由基聚合中, 由于光子的能量较高, 辐射能量较强, 自由基的产生速度快于氧气的淬灭速度, 因此在空气中也可以很好地聚合^[5], 但红外区的光子能量较低, 引发剂分解产生自由基较为困难, 自由基的浓度较低, 此时防止氧的阻聚便非常重要.

实验表明, 对于 TMPTA 光聚合体系, 没有 PVA 防氧膜时, 用 300mW 的红外激光照射 10 min, 对应于双键吸收的 810.0 cm^{-1} 峰强度没有变化, 也不能固化成膜, 而红外谱图中对应于引发剂的 790.7 cm^{-1} 吸收峰则有所减弱(图 3), 说明

引发剂已经发生分解. 而在聚乙烯醇(PVA)防氧膜保护下, 在同样条件下照射 2 min 即可发生聚合反应, FTIR 谱图中 810.0 cm^{-1} 吸收峰面积有明显减弱(图 4), 且样品不溶于单体与成膜物的良溶剂 2-丁酮. 这表明氧气对该体系的红外激光光聚合有明显的阻聚作用, 而 PVA 涂层可以很好地抑制氧气阻聚.

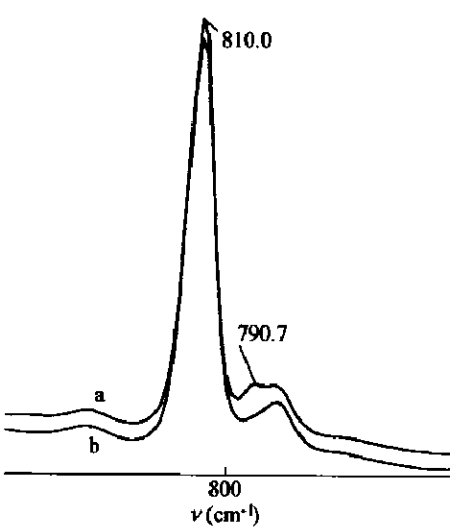


Fig. 3 FTIR spectra of photopolymerization sample without oxygen barrier layer
1) Before irradiation; b) After 2 min of irradiation

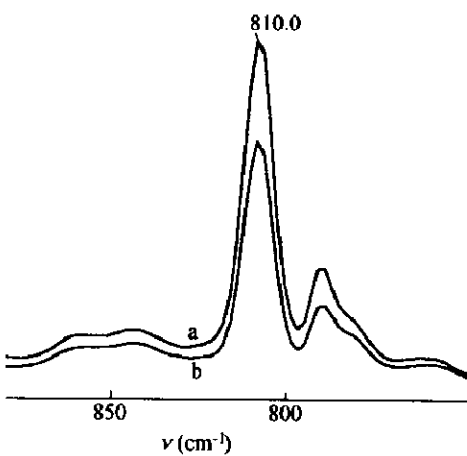


Fig. 4 FTIR spectra of photopolymerization sample with PVA as oxygen barrier layer
a) Before irradiation; b) After 2 min of irradiation

6 光照时间对光聚合的影响

光照时间延长, 单体 TMPTA 的双键转化率有一定提高(图 5), 但总体来说转化率都不高. 我们认为有两方面的原因, 一方面是由于引发剂引发效率不够高, 自由基浓度较低; 另一方面

TMPTA 为三双键单体,官能度较高,达到一定转化率便形成交联网络,分子链活动能力减弱,活性自由基的扩散受到限制,从而链增长不易进行.因此最终转化率难以提高.

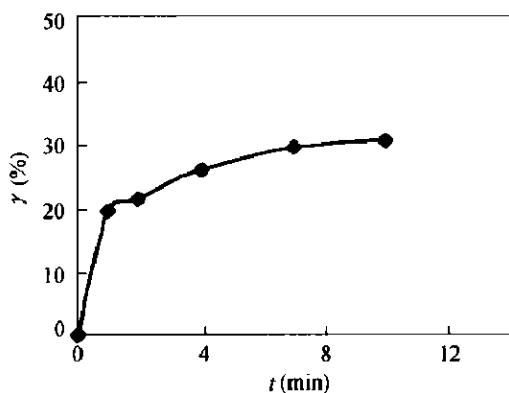


Fig. 5 Influence of irradiation time on the double-bond conversion of TMPTA

7 温度对光聚合的影响

随温度升高,分子链及自由基的活动能力增强,链增长更易进行,TMPTA 的双键转化率有所提高(图 6).

温度的升高可能导致单体的直接热聚合或引

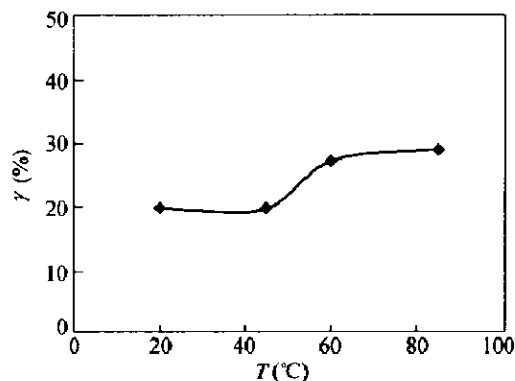


Fig. 6 Influence of irradiation temperature on the double-bond conversion of TMPTA

发剂的热分解.为了考察在 85℃ 下的聚合反应究竟是光引发聚合还是热引发聚合,我们做了两个对比实验.首先,在没有激光照射的条件下, TMPTA 光聚合体系在 85℃ 放置 2 min,双键及引发剂的 FTIR 特征吸收峰的强度均未发生变化,表明激光照射是聚合的必要条件;其次,在激光照射下,不加引发剂的光聚合体系在 85℃ 放置 2 min 也没有发生聚合,说明引发剂也是必要条件.即该反应在升高温度的情况下亦为光引发聚合而非热引发聚合.

8 单体官能度对光聚合的影响

如前所述,在紫外光聚合中,光子能量高,引发剂的引发效率也比较高,自由基的产生速度比较快,浓度比较高,即使单体的双键官能度比较高,也可在短时间内(<1s)得到较高的转化率(>90%);在可见光区,光子能量的降低使得引发剂的引发效率普遍比较低,自由基的产生速度变慢,单体的双键转化率也有不同程度的降低,一般在 30%~70%^[6,7],也有低于 20% 的报道^[8].

在较高的自由基浓度下,即使单体交联使得单体链活动能力下降,其剩余双键被引发的几率仍然比较高,即交联对双键转化率的影响不是很大.单体交联后,链活动能力下降,单体仅靠小分子自由基引发,如果自由基浓度比较低,则剩余双键被引发的几率就很低了,这样交联时的转化率就基本相当于其最终转化率.

带有不同双键个数的单体对应的临界交联转化率也不同.理论上说,双键个数越多,其临界交联转化率越低.即相对于带有三个双键的 TMPTA 来说,带两个双键的 PDDA 应该在较高的双键转化率下发生交联.这样,在不考虑单体活性的情况下,PDDA 应有较高的转化率.我们在实验中发现,经 300mW 的激光照射 2 min 后, PDDA 的双键转化率可达 52%,远高于同样条件下 TMPTA 25% 左右的转化率,很好地证明了这一点.

REFERENCES

- 1 Tang Liming (唐黎明), Li Bin (李斌), Dong Hanpeng (董汉鹏), Liu Deshan (刘德山), Zhou Qixiang (周其庠). *Photosensitive Materials*, 1999, Supplement: 7~10
- 2 Urano T, Nagasaka H, Shimizu M, Yamaoka T. *J Imaging Sci and Technol*, 1997, 41(4): 407~412
- 3 Chatterjee S, Gottschalk P, Davis P D, Schuster G B. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 2326~2328
- 4 Li Bin (李斌), Zhang Shihai (张世海), Tang Liming (唐黎明), Liu Deshan (刘德山), Zhou Qixiang (周其庠). Synthesis of a novel near infrared laser sensitive photoinitiator and its application photopolymerization. In: *Proceedings of '99 Polymeric Symposium of China*. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 1999. a103~a104
- 5 Decker C, Jenkins A D. *Macromolecules*, 1985, 18: 1241~1244
- 6 Tanabe T, Afranio T F, Neckers D C. *J Polym Sci Polym Chem*, 1995, 33: 1691~1703
- 7 Zhou Wenhui (周文慧), He Yong (何勇), Wu Zunrong (吴尊荣), Wang Erjian (王尔鉴). *Chin J Appl Chem*, 1998, 15: 6~10
- 8 He Junhui (贺军辉), Wang Erjian (王尔鉴). *Acta Polymerica Sinica*, 1992, 14: 564~571

STUDY ON THE LASER INDUCED PHOTOPOLYMERIZATION INITIATED BY A NOVEL INFRARED INITIATOR

ZHANG Shihai, LI Bin, TANG Liming, ZHOU Qixiang

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract The influence of irradiation parameters, such as the irradiation time, temperature and the acrylate functionality of monomers on the infrared laser induced photopolymerization were investigated in this paper. A novel cationic cyanine dye-borate complex, 1, 3, 3', 3'-hexamethyl-11-chloro-10, 12-propylene-tricarbocyanine triphenylbutylborate, was employed as the photoinitiator. It had maximum absorption wavelength $\lambda_{\max}$ at 780 nm in 2-butanone with the maximum molar extinction coefficient $\epsilon_{\max}$ of $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, which matched well with the emitting wavelength, 796 nm, of the adopted infrared laser diode. With poly(vinyl alcohol) (PVA) as oxygen barrier layer, photopolymerization system containing trihydroxymethylpropanetriacrylate (TMPTA), binder and photoinitiator was cured by 2 min of infrared laser irradiation. Modest improvement of the double-bond conversion could be achieved by increasing the irradiation time or temperature. Furthermore, it was found that the monomer with diacrylate functionality had higher double-bond conversion than that with triacrylate functionality under the same irradiation conditions. Double-bond conversion of 52% could be achieved for diacrylate monomer phthalic diglycol diacrylate (PDDA) compared with 25% for triacrylate monomer TMPTA.

Key words Photopolymerization, Infrared laser, Cationic cyanine dye-borate complex