

丙烯酸酯类单体在空气中紫外固化的研究*

施文芳 刘和文 黄宏

(中国科技大学应用化学系 合肥 230026)

摘 要 辐射可固化涂层在空气中进行紫外光照射,其固化速率随光引发剂组份的增加开始近似线性增大,到某一点后出现突跃.通过对氧气存在下的聚合机理的研究,认为上述现象与氧气引起的自由基终止以及固化过程中的氧气消耗速率有关.根据文中推导的关系式作出的示意图与实验数据基本吻合.

关键词 紫外光固化,涂层,氧气阻聚

紫外光固化纸张亮光油、光纤涂层时往往需要很高的固化速率,甚至高达 200m/min.这种超高固化速率一般可以通过添加大份量(可达 10wt% 以上)自由基型光引发剂来实现.但是,光引发剂价格昂贵,而且紫外固化大多暴露在空气中进行,表面涂层与空气接触表面积大,氧气对于固化的阻聚作用必须考虑,因此研究在空气气氛中紫外辐照涂层固化速率随光引发剂浓度的变化规律,除了理论意义以外,在指导优化配方以及降低成本等方面也具有重要的参考价值.

本文报道了紫外光固化速度在较高光引发剂浓度下的突跃现象,并对此从聚合机理方面作出解释.

1 实验部分

UV 光源为 Philips HPM-15 型、功率为 1 kW 高压汞灯,样品距离光源为 10 cm;固化时间用紫外辐照直至不粘棉丝的表干时间来表示;相对固化速率以固化时间的倒数表示,所有紫外辐照均在空气中进行.

紫外固化涂层组成为三羟基丙烷三丙烯酸酯(43 wt%),由美国 Satomar 公司提供;松香改性环氧丙烯酸酯(43wt%)和环氧丙烯酸酯(14 wt%)由本实验室制备;2-甲基-1-[4-甲硫基苯基]-2-吗啉基丙酮-1(I-907)和 1-羟基-环己基-苯基酮(I-184)(配方组成的 1~15 wt%)由瑞士 CIBA-GEIGY 公司提供;安息香双甲醚(BDK)由台湾恒桥公司提供.以上化学品均为工业品,未进行纯化.

2 结果与讨论

由实验测得的相对固化速率与光引发剂浓度的关系,如图 1 所示.由图可见,对于每一种光引发剂体系,随光引发剂浓度增加,固化速率开始呈线性或近似线性缓慢增加,到某一浓度后,固化速率突然上升.

* 1996-01-08 收稿,1996-06-11 修稿

这种现象和不存在氧气阻聚的光引发聚合速率与光引发剂浓度的关系是偏离的。

在理想情况下,假定自由基引发效率 $f=1$,则光引发剂引发速率

$$R_i = 2\Phi\epsilon I_0[S] \quad (1)$$

其中, Φ 为自由基的量子产率, ϵ 为光引发剂的摩尔消光系数, I_0 为入射光强, $[S]$ 为光引发剂摩尔浓度。由于表面涂层很薄,可不考虑膜厚造成的入射光强的变化。如考虑双基复合或歧化终止,其终止速率为

$$R_t = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (2)$$

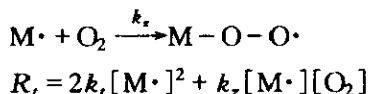
为了简便,采用稳态假设可得到

$$[M\cdot] = (\Phi\epsilon I_0)^{1/2} K_t^{-1/2} [S]^{1/2} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} R_p &= k_p[M][M\cdot] \\ &= k_p k_t^{-1/2} (\Phi\epsilon I_0)^{1/2} [S]^{1/2} [M] \end{aligned} \quad (4)$$

由此可以看出,在理想情况下,聚合速率与 $[S]^{1/2}$ 成正比。

但是在实际情况下,紫外辐照大多在空气中进行,氧气的阻聚作用一般较大,因此紫外固化配方中需加入较高浓度的光引发剂,以便保证在消耗氧气的同时引发聚合。如果氧气扩散速率与消耗速率最后达到平衡,涂层中氧气浓度将会维持一个恒定值。在这种情况下,氧气与自由基结合形成的链终止必须与正常双基链终止反应同时考虑,因此有



采用稳态假设,则

$$2k_t[M\cdot]^2 + k_z[M\cdot][O_2] = 2\Phi\epsilon I_0[S]$$

舍去负解得

$$[M\cdot] = \{(k_z^2[O_2]^2 + 16\Phi\epsilon I_0 k_t[S])^{1/2} - k_z[O_2]\} / 4k_t \quad (5)$$

$$R_p = (4k_t)^{-1} k_p[M]\{(k_z^2[O_2]^2 + 16\Phi\epsilon I_0 k_t[S])^{1/2} - k_z[O_2]\} \quad (6)$$

对于式(6),如果取 $[O_2]=0$ 时,则得到式(4)。

为了更清楚地表示 $[S]$ 和 $[O_2]$ 对 R_p 的影响,式(6)中 R_p 分别对 $[S]$ 和 $[O_2]$ 偏微分,则得到下面两式:

$$\partial R_p / \partial [S] = 2\Phi\epsilon I_0 k_p [M] (k_z^2[O_2]^2 + 16\Phi\epsilon I_0 k_t[S])^{-1/2} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \partial R_p / \partial [O_2] &= k_p / k_z (4k_t)^{-1} [M] \{k_z[O_2] (k_z^2[O_2]^2 + 16\Phi\epsilon I_0 k_t[S])^{-1/2} - 1\} \end{aligned} \quad (8)$$

如果以甲基丙烯酸甲酯为例,给出有关参数的文献值^[1]:

$$k_p(30^\circ\text{C}) = 143 \text{ L/mol}\cdot\text{s}; k_p(60^\circ\text{C}) = 367 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

$$k_t(30^\circ\text{C}) = 0.61 \times 10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}; k_t(60^\circ\text{C}) = 0.93 \times 10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

$$k_z(30^\circ\text{C}) = 10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}, k_z/k_p = 3300$$

为了表示氧气、光引发剂浓度对于 R_p 的影响,采用计算机画出式(6)、(7)、(8)的曲线图。为了简便,略去部分常数,并令 $16\Phi\epsilon I_0 = 1$, $k_z = 10^7$, $k_t = 10^7$, 得到式(9)、(10)和(11)。

$$\partial R_p / \partial [S] \sim (k_z^2 [O_2]^2 + k_t [S])^{-1/2} \quad (9)$$

$$\partial R_p / \partial [O_2] \sim k_z [O_2] (k_z^2 [O_2]^2 + k_t [S])^{-1/2} - 1 \quad (10)$$

$$R_p \sim (k_z^2 [O_2]^2 + k_t [S])^{1/2} - k_z [O_2] \quad (11)$$

由此得到图 2、3 和 4。

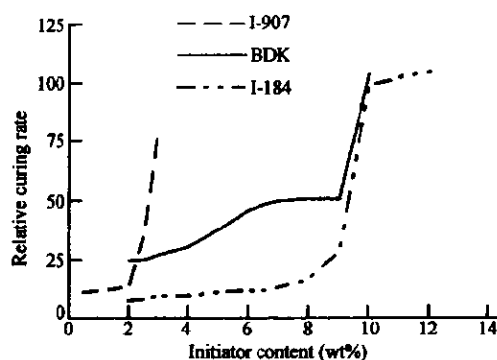


Fig. 1 Relative curing rate versus initiator content of three different initiators

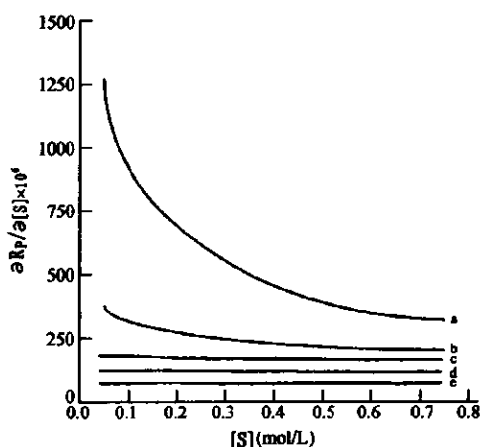


Fig. 2 Influence of $[S]$ on R_p at different $[O_2]$:

- (a) 1×10^{-5} mol/L; (b) 2.8×10^{-4} mol/L;
(c) 5.5×10^{-4} mol/L; (d) 8.2×10^{-4} mol/L;
(e) 1.36×10^{-3} mol/L

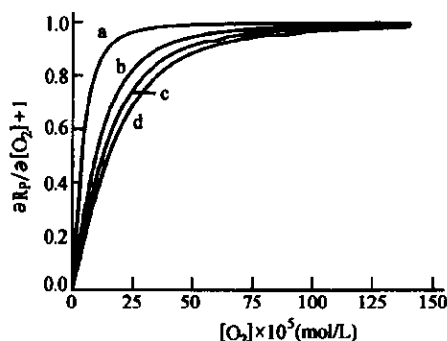


Fig. 3 Influence of $[O_2]$ on R_p at different $[S]$:

- (a) 0.05 mol/L; (b) 0.3 mol/L; (c) 0.5 mol/L;
(d) 0.7 mol/L

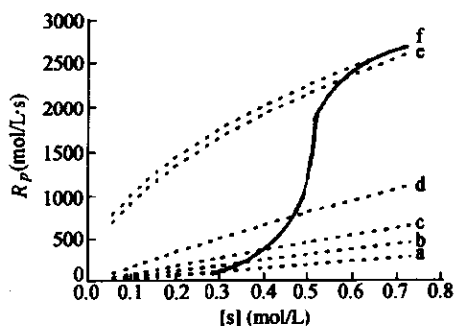


Fig. 4 R_p versus initiator content at different $[O_2]$:

- (a) 1.3×10^{-5} mol/L; (b) 8.2×10^{-4} mol/L;
(c) 5.5×10^{-4} mol/L; (d) 2.8×10^{-4} mol/L;
(e) 1×10^{-5} mol/L; (f) 0 mol/L

从图 2、3 可以看出, (1) $[O_2]$ 对于 R_p 的影响比在某一恒定 $[O_2]$ 下 $[S]$ 对于 R_p 的影响要大约 10^4 倍。而在低 $[O_2]$ 时, $[O_2]$ 的变化对 R_p 的影响很大; (2) 若维持较高的 $[O_2]$, 则 R_p 随 $[S]$ 增加以较低速率线性增加; 而在低 $[O_2]$ 或 $[O_2] = 0$ 情况下, 低 $[S]$ 对 R_p 的影响

比较敏感,在高[S]时则变化趋缓.从这些结果可以得出结论:图1中出现的突跃主要是由于氧气浓度的变化,尤其是低 $[O_2]$ 时, $[O_2]$ 对 R_p 的影响较大(如图4所示).

文献^[2]曾报道对于光引发涂层固化体系,体系中 $[O_2]$ 随固化时间延长,呈近似线性衰减.由于前面假设氧气浓度恒定, R_p 将随[S]的增加而近似线性增大,但是实际上固化过程中 $[O_2]$ 表现作用浓度随[S]增加呈线性衰减(所谓表现作用浓度意指固化过程中的平均浓度),因为氧气在固化过程中会不断消耗.因此在低 $[O_2]$ 下 R_p 将会随着氧气的消耗而出现突跃.图4中按虚线a、b、c、d、e的顺序氧气浓度符合某一线性衰减规律,如果在增加[S]的同时考虑 $[O_2]$ 随之线性衰减直到零,可得到图4中的实线,它能较好地与实验数据(图1)吻合,说明以上推论具有一定的可靠性.

出现突跃时的光引发剂浓度与辐照中氧气的消耗速率有关,而且与光引发反应步骤产生自由基的速率有关,在I-907、I-184和BDK光引发剂体系中,I-907体系的引发速率最高^[3].这是因为I-907的裂解碎片中存在的有机胺基团是有效的抗氧剂,从而会加快氧气消耗速率,因此,I-907体系出现突跃的浓度最低.

REFERENCES

- 1 Pan Zuren(潘祖仁主编). Polymer Chemistry(高分子化学), Beijing: Polymer Chemistry Press, 1986, 44~47
- 2 Charles R, Morgar & David R. Radiation Curing, 1983, (11): 28~35
- 3 CIBA-GEIGY Publ. 28558/e, 1 Sept, 1987; 28559/e, 1 July, 1988, p11

STUDY ON UV CURING PROCESSING OF ACRYLIC MONOMER IN AIR

SHI Wenfang, LIU Hewen, HUANG Hong

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract When radiation curable coatings exposed to UV in air, the curing rate increases approximately linearly as the concentration of photoinitiator increases at first, but increases sharply at a certain concentration. In this paper, it can be interpreted as being due to the diffusing and exhausting of oxygen in UV coating. The diagrams in line with the deduced equations reflect the characteristics of experimental curves very well.

Key words UV Curing, Coating, Oxygen inhibition