

光敏有机硅防粘剂的合成与性能

孙芳 朱国强 杜洪光

(北京化工大学理学院 北京 100029)

摘要 以含氢硅油和甲基丙烯酸烯丙酯为原料,通过硅氢加成法制备了具有紫外光固化性能的聚二甲基硅氧烷丙烯酸酯防粘剂预聚体。研究了反应温度、催化剂浓度及溶剂对反应的影响,确定了最佳反应条件:反应温度为60—70℃,以三苯基膦氯化铑为催化剂,加入量为原料总重量的0.04%。利用红外光谱法表征了预聚物的结构,并考察了其感光性能及表面性能。预聚体的感度可达56.9mJ/cm²,其固化膜具有较低的表面能($\gamma_s^d(\text{H}_2\text{O})=32.49\text{ mN/m}$)。

关键词 防粘剂,硅氢加成,丙烯酸酯,光固化

中图分类号 TQ5724.4, TQ 436.3, TQ 323.21

聚二甲基硅氧烷的表面能和表面张力甚低,故广泛用作防粘剂。聚有机硅氧烷防粘剂有溶剂型、乳液型和无溶剂型(热固化和辐射固化)。该溶剂型防粘剂生产的能耗大,并存在一定的危险性,发达国家已基本废弃此工艺。乳液型防粘剂生产虽无危险性和环境污染等问题,但能耗仍大,且产品质量不稳定^[1-3]。热固化工艺生产无溶剂型防粘剂避免了上述缺点,制品性能优异,但涂布难、需高温固化,不宜于热敏基材生产。紫外光固化法无溶剂型聚有机硅氧烷工艺则系室温固化,尤宜热敏基材应用,且设备占地面积小、生产效率高、产品性能好。此防粘剂生产工艺发展较快,主要有两大类产品:丙烯酸酯改性聚二甲基硅氧烷和环氧聚硅氧烷^[4-9]。

本工作用硅氢加成法合成了丙烯酸酯改性聚二甲基硅氧烷防粘剂,可用于光固化油墨,能参与光固化反应,克服了光固化时非反应型防粘剂易在固化后游离出涂层的缺点。

1 实验材料和方法

1.1 药品与仪器

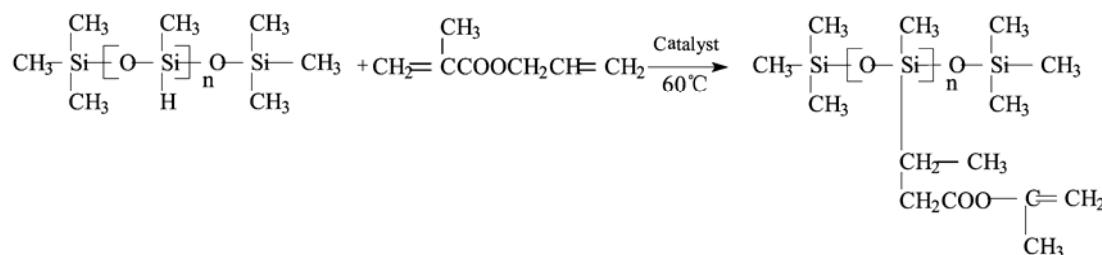
甲基含氢硅油(含氢量为0.35%),山东大易有限公司;甲基丙烯酸烯丙酯(化学纯),广州双键贸

易有限公司;三苯基膦氯化铑(化学纯),陕西开达化工有限公司;对甲氧基苯酚(化学纯),北京双环试剂厂;甲苯(化学纯),北京精细化工有限公司;Darocur 1173(化学纯),瑞士汽巴公司;三乙二醇二丙烯酸酯(Triethylene glycol diacrylate, TEGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Trimethylolpropan triacrylate, TMPTA)、丙烯酸2-羟乙酯(2-Hydroxyethyl acrylate, HEA),北京东方化工厂。

NICOLET 50XC型傅立叶变换红外光谱仪,美国;CINTRA20紫外可见分光光度计,澳大利亚;凝胶色谱分析仪717—2410—996,美国Water公司;OCA20型接触角测定仪,德国Dataphysics公司;高压汞灯:功率为1000W,发射波长范围为320—365nm, $I=1.2\text{ mW/cm}^2$ 。

1.2 光敏有机硅丙烯酸酯(Polysiloxane acrylic ester, PSAE)预聚体的合成

将甲基丙烯酸烯丙酯、甲苯、阻聚剂和催化剂加入到配有控温仪、搅拌器、冷凝管、加料管和N₂保护装置的四口烧瓶中,65—70℃下滴加含氢硅油,反应过程中测定含氢硅油的含氢量,转化率达100%时结束反应,获得PSAE预聚体。反应方程式如下:



国家自然科学基金(29776002)资助

第一作者:孙芳,女,1969年12月出生,2001年北京化工大学获博士学位,讲师,从事光敏有机硅功能高分子材料的研究
收稿日期:初稿 2006-11-06,修回 2006-12-14

1.3 含氢量测定^[10]

称取 0.1—0.2 g 样品放入小瓶(青霉素小瓶), 盖上胶塞, 测定气压值, 将 4mL 40%NaOH 溶液注入小瓶, 读取压差 h (水柱高度); 做空白实验, 得空白值 h_0 , 得 $\Delta h = h - h_0$; 氢气体积 $V = 3.14 \times r^2 \times \Delta h$, 按 (1) 式计算含氢量 H :

$$H(\%) = 3.14 \times (p - p_T) \times r^2 \times \Delta h / MRT \quad (1)$$

式中, r 为气压计内径(m); M 为样品质量(kg); p 为大气压力(Pa); p_T 系温度为 T 的饱和蒸汽压(Pa); T 为测试温度(K)。

1.4 感光性能的测定

采用凝胶率法测体系的感光性能。感度值 S (mJ/cm^2) = $I \times t$, 其中 I 为照度(mW/cm^2), t 系凝胶率为 50% 的曝光时间(s)。

1.5 接触角的测定

在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 温度下, 用 OCA20 型接触角仪以停滴法测定防粘剂表面的水接触角(CAs)。

2 结果与讨论

2.1 PSAE 合成

2.1.1 催化剂浓度对反应的影响 本文选用三苯基膦氯化铑作为硅氢加成的催化剂, 考察其用量对合成反应的影响(见图 1)。由图 1 可见, 反应速率随着催化剂用量增大而提高, 催化剂用量从 0.04% 增至 0.06% 时, 反应速度增加并不明显, 且要使反应达到一定的转化率, 反应时间并未明显缩短。由于催化剂量大不利于反应控制, 也会导致一些副反应, 甚至会影响产物颜色, 故催化剂用量宜控制在 0.04%。

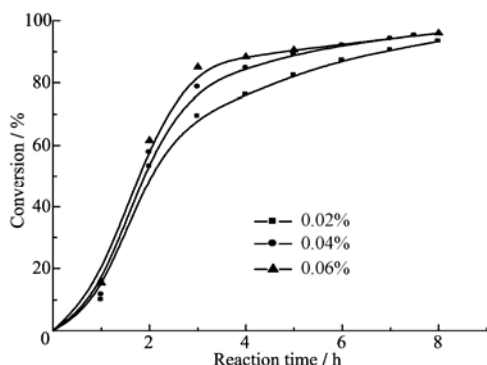


Fig.1 Reaction rate at different contents of the catalyst

2.1.2 温度对反应的影响 在 50°C 、 70°C 及 85°C 下分别考察反应温度对含氢硅油与甲基丙烯酸烯丙酯

反应的影响。图 2 显示, 反应速率明显随反应温度升高而加快, 但温度过高会导致甲基丙烯酸烯丙酯中的双键热聚合等一些副反应, 85°C 反应 2h 即出现凝胶现象, 故反应温度宜控制在 $60-70^\circ\text{C}$ 。

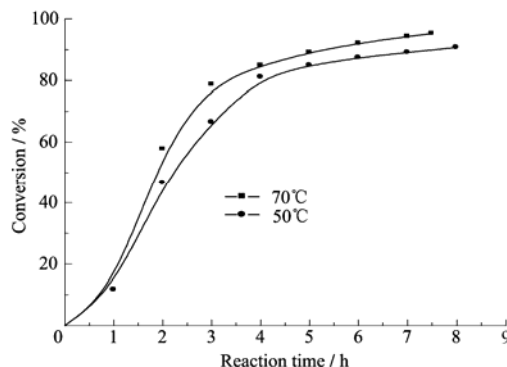


Fig.2 Reaction rate at different temperatures

2.1.3 溶剂对反应的影响 从图 3 可见, 加入溶剂后, 体系反应速率低于未加溶剂体系, 这可能是由于溶剂加入降低了反应物浓度的缘故。图 3 还表明, 在反应后期, 有溶剂体系和无溶剂体系的反应速率相近, 而有溶剂体系有利于热传导, 可防止局部受热引起副反应, 故反应体系中可加入适量溶剂。

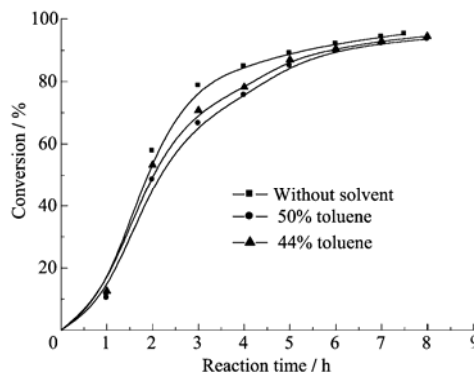


Fig.3 Effect of solvent on the reaction

2.2 光敏有机硅预聚体的结构表征

采用红外光谱表征了预聚物 PSAE (见图 4)。其中, 曲线 A 为反应前甲基含氢硅油和甲基丙烯酸烯丙酯混合原料的红外光谱图, 曲线 B 为预聚物 PSAE 的红外光谱图。

原料中 2165cm^{-1} 处 Si-H 的伸缩振动峰在预聚物的红外光谱图中完全消失, 说明发生了硅氢键与甲基丙烯酸烯丙酯的加成反应。预聚物 PSAE 红外图中 1262cm^{-1} 、 803cm^{-1} 、 1094cm^{-1} 为硅氧烷的特征峰; 1711cm^{-1} 为 C=O 特征峰, 1637cm^{-1} 为 C=C 双键特征峰。 2963cm^{-1} 为 C-H 伸缩振动峰。这些红外光谱表明合成预聚物为有机硅丙烯酸酯化合物。

用 GPC 法测得预聚物 PSAE 的分子量为 $M_n=15577$, $M_w=69266$, 分子量分布为多分散性。

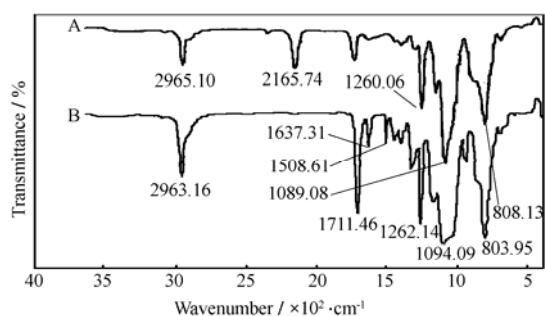


Fig.4 IR spectra of the reactants and PSAE

2.3 PSAE 的感光性能

由 PSAE 的紫外光谱 (见图 5) 中可见, 241nm 的碳-碳双键的吸收峰随曝光时间延长而下降, 说明双键发生了光聚合反应, 所合成预聚物 PSAE 具有感光性。

图 6 为不同的官能度活性单体对 PSAE 感光性能的影响。PSAE 体系的光固化速度和感度随着单体官能度的增加而提高, 最高感度为 56.9 mJ/cm^2 。从另一角度表明 PSAE 具有感光性, 在紫外光照射下能进行光聚合反应。

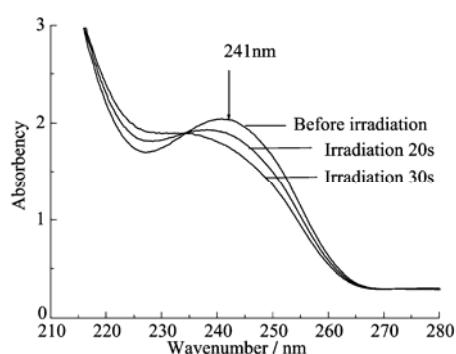


Fig.5 UV spectra of PSAE alcohol $5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, 20°C ; PSAE, photoinitiator = 100:1(wt.)

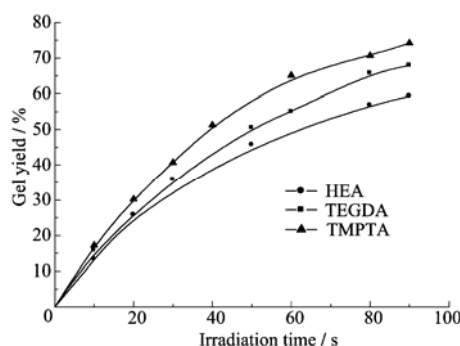


Fig.6 Effect of monomer on photosensitive property of PSAE $I=1.2 \text{ mJ/cm}^2$, PSAE: monomer=6:4(wt.), (PSAE+monomer): Darocur 1173=100:4(wt.)

2.4 紫外光固化聚甲基硅氧烷的表面能

我们参考文献[11]用非极性固体的接触角计算固态防粘剂膜的分散表面能 (γ_d^s)。Thomas Yong 发现^[11], 在三种表面张力的共同作用下, 液体在固体表平面上达到平衡状态时的接触角可用(2)式表示:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

式中, γ_{LV} 为液体与蒸汽界面的表面张力, γ_{SL} 为固体与液体界面的表面张力, γ_{SV} 为固体与蒸汽界面的表面张力。Fowkes 则以式(3)计算界面张力^[11]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - 2(\gamma_L^d \gamma_S^d)^{1/2} \quad (3)$$

由公式(2)和(3)可导出:

$$\gamma_S^d = 1/4 \gamma_L^d [\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)]^2 \quad (4)$$

用水 ($\gamma_{LV}=72.7 \text{ mN/m}$ 和 $\gamma_L^d=23.9 \text{ mN/m}$) 作为测定液体, 分别测定它们在防粘剂平面膜上的 CAs (θ), 代入式(4)算出 γ_S^d 值。

将本工作合成的预聚体、美国产光敏有机硅 (USA-Si) 与德国产光敏有机硅 (V-Si-2250) 以 15% 的比例分别加入光固化油墨, 涂敷于纸张上固化成膜, 测得它们与水的接触角, 并计算其表面能, 结果见表 1。

Table 1 Surface energy and contact angle of UV-cured film of release agents

Property	PSAE	USA-Si	V-Si-2250
$\theta(\text{H}_2\text{O}) / (^\circ)$	103.5	87.4	93.9
$\gamma_S^d(\text{H}_2\text{O}) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	32.49	60.41	48.02

由表 1 可见, 本工作合成的光敏有机硅防粘剂膜的水接触角最大, 表面能最小, 防粘效果优于国外同类产品。

3 结论

(1) 通过硅氢加成法合成了光敏有机硅预聚体, 考察了催化剂浓度、反应温度及溶剂对合成反应的影响, 确定了最佳反应条件: 以三苯基膦氯化铑为催化剂, 加入量占原料总量的 0.04% 为宜, 温度控制在 $60-70^\circ\text{C}$, 甲苯为溶剂。(2) 用红外光谱法表征了 PSAE 的结构, 用紫外光谱及凝胶率法证实了其具有感光性, 可进行光聚合反应, 其感度可达 56.9 mJ/cm^2 。(3) 通过测定实验液体 (H_2O) 在防粘剂固化膜表面的 CAs 值, 计算了防粘剂固化膜的 $\gamma_S^d(\text{H}_2\text{O})$ 值为 32.49 mN/m , 具有较好的防粘性能。

参考文献

- 1 陈毅锋. 化工新型材料, 1998, **26**(9): 41-42
CHEN Yifeng. New Chem Mater, 1998, **26**(9): 41-42
- 2 薛德文. 中华纸业, 2001, **22**(6): 16-20
XUE Dewen. China Pulp Paper Ind, 2001, **22**(6): 16-20
- 3 刘常峰, 张美云. 纸和造纸, 1998, (4): 49-50
LIU Changfeng, ZHANG Meiyun. Paper Paper Ind, 1998, (4): 49-50
- 4 施法宽. 粘接, 2002, 15(2): 20-23
SHI Fakuan. Technol Adhes Sealing, 2002, **15**(2): 20-23
- 5 潘慧铭, 陈晓峰. 中国胶粘剂, 1997, **6**(5): 29-34
PAN Huiming, CHEN Xiaofeng. China Adhes, 1997, **6**(5): 29-34
- 6 林仲强, 主梅. 中国胶粘剂, 1992, 1(2): 28-30
LIN Zhongqiang, ZHU Mei. China Adhes, 1992, **1**(2): 28-30
- 7 崔汉生. 粘合剂, 1991, (4): 10-13
CUI Hansheng. Adhesive, 1991, (4): 10-13
- 8 Latifa Abdellah. Prog Org Coatings, 1994, **23**(3): 201-236
- 9 Ann E Meraa, Michael Goodwin, John K Pike, *et al.* Polymer, 1999, **40**(2): 419-427
- 10 李志英. 有机硅化合物工业分析. 北京: 化学工业出版社, 1979. 55-57
LI Zhiying. Industry analysis of organic silicon compound. Beijing: Chemical Industry Press, 1979. 55-57
- 11 Bien Tan, Huiming Pan, Hussain Irshad, *et al.* J Appl Polym Sci, 2002, **86**: 2135-2139

Synthesis and properties of photosensitive polysiloxane release agent

SUN Fang ZHU Guoqiang DU Hongguang

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT Polysiloxane acrylate oligomer (PSAE), which possesses UV-curing capability and release property, was synthesized by hydrosilylation reaction of polyhydrosiloxane with allyl methylacrylate. The effects of reaction temperature, catalyst concentration and solvent on the reaction were studied. It was found that the optimum synthesis temperature for PSAE was 60—70°C. Tris (Triphenylphosphine) rhodium chloride was used as catalyst with 0.04% of total amount of reactants. Structure of the oligomer was characterized by FTIR. Photosensitive and surface properties of as-synthesized PSAE were investigated. The photosensitivity of PSAE is 56.9mJ/cm². UV-cured film of PSAE possesses lower surface energy with γ_s^d (H₂O) of 32.49mN/m.

KEYWORDS Release agent, Hydrosilylation reaction, Acrylate, UV-curing

CLC TQ5724.4, TQ 436.3, TQ 323.21