

环氧树脂的紫外光引发阳离子/自由基固化

施文芳* 刘和文 王方景

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘 要 研究了两类阳离子引发剂复合苯基硫𬀓盐^[1]和芳茂铁盐的紫外光引发活性以及它们分别与自由基引发剂的复合体系的增强光引发活性,并讨论了强氧化剂异丙苯过氧化氢对于芳茂铁盐引发效率的促进作用以及适量多元醇对于提高阳离子固化体系交联度所起的作用。

关键词 阳离子引发剂, 自由基引发剂, 双重光固化, 涂层, 粘合剂

在涂层固化体系中,紫外光引发的自由基聚合具有表干快、膜表面性能优良等优点,缺点是固化深度浅、膜收缩严重以及与基材附着力差等^[1]。然而,阳离子聚合所得到的膜收缩小、对基材附着力好^[2];同时,阳离子引发剂光吸收范围可延伸到可见光部分,因而可以获得满意的固化深度;但是只有很少一些单体或齐聚体才可进行阳离子聚合,对于涂料工业中常用的具有优良理化性能的双酚-A 型环氧树脂的引发聚合活性很低,表现在膜表干慢和存在严重的后固化现象(超过 20 h)。如果采用紫外光阳离子/自由基双重聚合机理,则可以有效改善膜性能^[3]。本文研究了硫𬀓盐型和芳茂铁盐型阳离子引发剂引发常规环氧树脂固化行为以及与自由基引发剂、强氧化剂和链转移剂复合使用后对固化体系所产生的影响。

1 实验部分

三芳基和二芳基硫𬀓盐混合物(简称复合苯基硫𬀓盐, MAS)和六氟化磷化环戊二烯基(异丙基)苯基铁(II)盐(简称芳茂铁盐, I-261)作为阳离子引发剂, 2-甲基-1-[4-甲基硫基苯基]-2-吗啉丙酮(I-907)和二苯甲酮(BP)作为自由基引发剂; 三甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP-TA)作为多官能团稀释单体; 双酚-A 环氧树脂(E-44)作为齐聚体; 异丙苯过氧化氢(CHP)和聚乙二醇(PEG)作为添加剂。所有上述化学品除了 MAS 由研究组按文献[4]制备外,其余均为商用产品,未经纯化。

试验配方主要组成为: 环氧树脂 75 份; 稀释单体 25 份; 光引发剂 4 份。调制好的配方样品涂在聚酯薄膜上,在离开高压汞灯(PHILIPS HPM 15) 100 mm 的距离辐照,直至膜表面不粘棉花为止。

使用 Nicolet-170S 红外光谱仪,以 1730 cm^{-1} 处基峰吸收为内标,测定环氧基团 915 cm^{-1} 处吸收峰的相对变化为光固化反应程度。按照美国 IPS-SM-840A 标准测定固化膜的附着力与铅笔硬度。

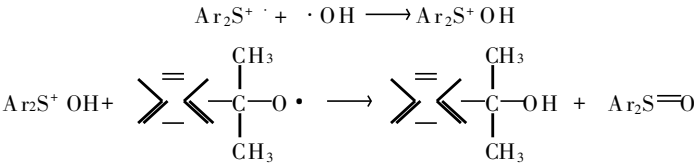
2 结果与讨论

2.1 阳离子引发体系

2.1.1 CHP 对于阳离子引发体系活性的影响 图 1 显示了加入 4%CHP 前后 I-261 和

MAS 引发体系中环氧基团的反应程度.

以上的结果可以从硫⁺盐引发机理得到解释. 硫⁺盐引发反应最重要的步骤是二芳基硫⁺盐的夺氢过程, 而在 CHP 存在下, 会发生如下列所示的竞争反应.



这些反应使体系中二芳基硫⁺盐浓度降低, 这意味着阻碍了质子酸和自由基的生成, 从而直接影响引发效率, 导致环氧基团转化率的降低. 与此相反, I -261 经光照裸露出的中心离子为二价 Fe(II) 离子, 在强氧化剂 CHP 存在下会被逐步氧化成三价 Fe(III) 离子, 这是更强的 Lewis 酸, 从而提高了 I -261 体系的引发活性. 因此, 增加 CHP 的含量可使 I -261 引发体系达到棉花触干所需的固化时间迅速减少, 而增加到 4% CHP 浓度时, 则对该引发体系的影响趋于平缓.

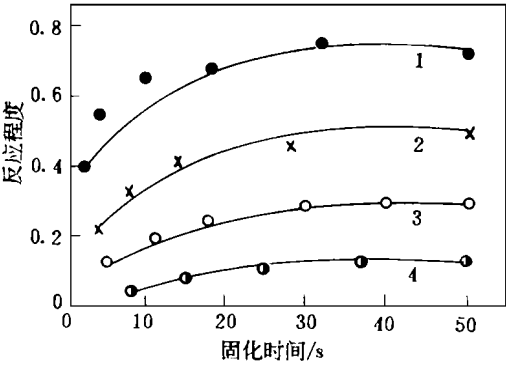


图 1 CHP 对于阳离子引发体系活性的影响
1. 5% MAS; 2. 5% I -261+ 4% CHP;
3. 5% MAS+ 4% CHP; 4. 5% I -261

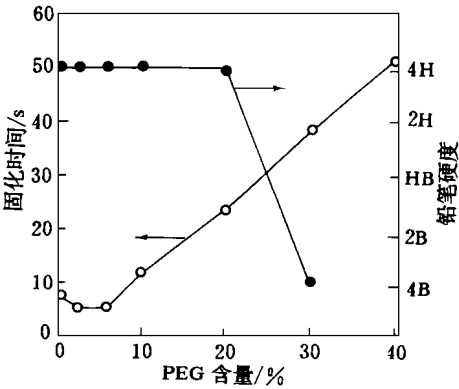


图 2 PEG 对于 I -261(MAS) 引发体系的影响

2. 1. 2 PEG 对阳离子引发活性的影响 图 2 表示了在 MAS 体系中加入不同含量 PEG 后固化时间和固化膜硬度的变化. 由图可见, 加入适量(4% ~5%) 的 PEG 能增加反应速度, 但若进一步增大 PEG 浓度, 反应速度反而下降. 表面硬度在 PEG 较大浓度范围内仍无显著变化, 但达到 20% 后突降下降. 发生这种现象的原因可能是: 一方面由于聚合度极低造成; 另一方面当 PEG 浓度过大时, 大量 PEG 游离于体系之中, 使固化膜玻璃化温度下降. 因此, 在固化体系中只有加入适量的 PEG 时才不会引起硬度及固化速度的急剧下降.

2. 2 阳离子/ 自由基双重引发体系

2. 2. 1 阳离子/ 裂解型自由基引发剂的双重固化 图 3 表示了 I-907/MAS 复合体系的固化时间和附着力随引发剂配比的变化情况. 由图可见, 随着 I -907 在配方中含量的增加, 达到棉花触干时间迅速减少, 即反应速率增加, 固化膜的附着力可获得满意的结果(见 I -907/ MAS = 0/4 时). 但是, 对于 I -907/ I -261 复合体系却获得相反的结果. 由于 I -261 是通过电荷转移配合物引发的, 如果体系中含有配合能力强于氧原子的配位体如氮原子时, 就会大大降低 I -261 的引发活性. I -907 的吡啶基团的氮原子极易与 I -261 脱去非电荷性芳烃后的中心

铁离子配合, 因而在体系中减少了 Lewis 酸的引发作用。

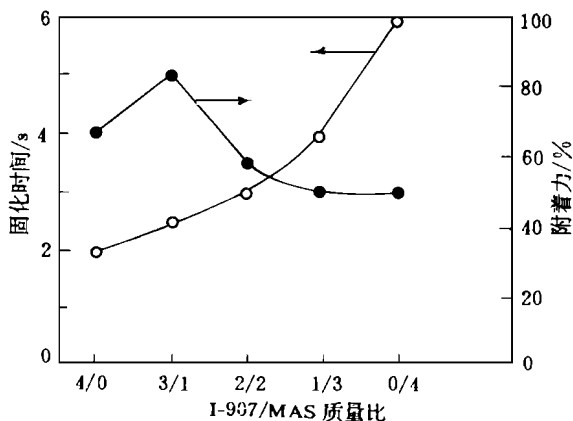


图 3 I-907/MAS 复合体系的固化性能

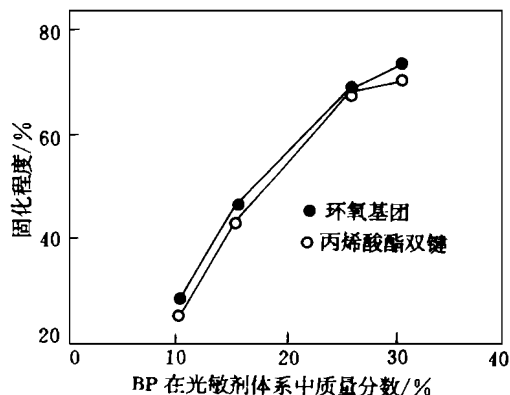


图 4 BP/I-261 复合体系中双键和环氧基团反应程度随 BP 含量的变化

2.2.2 阳离子/夺氢型自由基引发剂的双重固化 图 4 为 BP 加入 I-261 引发体系后, 用 IR 检测环氧基团和丙烯酸酯双键的反应程度, 从而可以估价 BP/I-261 双重引发体系的固化性能。但是 BP 与 MAS 混合组成的光引发体系, 对于光固化速率未见明显的加速作用。

参 考 文 献

- 1 Shi W F. In: Synthesis and Photocuring of Modified Linear and Hyperbranched Polyesters, Stockholm: Royal Institute of Technology, 1994: 113
- 2 Fouassier J P. In: Fouassier J P and Rabek J F eds, Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, London and New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1993: 1
- 3 Crivello V. In: Fouassier J P and Rabek J F eds, Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol II, London and New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1993: 435

Study of UV Induced Cationic/Free Radical Curing of Epoxide Resins

Shi Wenfang^{*}, Liu Hewen, Wang Fangjing

(Department of Applied Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei 230036)

Abstract The photo-initiation activity of two kinds of cationic initiators, sulphonium salts and aryl cyclopentadienylferrocenium salts, and their composites with free radical initiators has been studied in the present paper. The enhanced initiation efficiency of aryl cyclopentadienylferrocenium salts by the strong oxidant cumene hydroperoxide and the enhanced crosslinking of cationic curing systems by the addition of suitable amount of polyfunctional alcohols are also discussed.

Keywords cationic initiator, free radical initiator, dual photocuring, coating, adhesive