

光固化有机硅材料研究进展*

刘长利, 吴文健, 张学骛, 满亚辉

(国防科技大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘要 光固化有机硅材料由于兼具有有机硅材料优异性能及光固化技术高效、节能的特点而得到广泛应用。综述了目前光敏性聚硅氧烷的主要种类及其制备方法, 介绍了光固化有机硅材料的应用现状, 并对其研究方向进行了展望。

关键词 光固化 有机硅 聚硅氧烷 丙烯酸酯

Research Progress of Photocurable Silicone Material

LIU Changli, WU Wenjian, ZHANG Xueao, MAN Yahui

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Photocurable silicone materials have been widely used since it combines excellent properties of polysiloxane and significant advantages of photocuring technique, such as high efficiency and low energy consumption. In this paper, several main kinds of photocurable polysiloxanes and their preparation methods are reviewed. The application of photocurable polysiloxanes is introduced briefly. The prospects and potential application are also presented.

Key words photocurable, silicone, polysiloxane, acrylate

0 引言

有机硅聚合物是以硅氧键为主链, 通过硅与有机基团组成侧链的半无机半有机高分子化合物。结构的特殊性赋予了其许多优异的性能, 如耐高低温、耐候、耐老化、耐腐蚀、低表面张力以及生理惰性等, 从而使其在航空航天、电子电气、化工、交通运输、医疗卫生、人们日常生活等方面均已得到了广泛的应用^[1,2]。而光固化技术具有快速固化、低能耗、高效率、无污染等优点, 完全符合“3E”原则: Energy(节能)、Ecology(生态环保)、Economy(经济), 是一种环境友好的绿色技术^[3,4]。光固化有机硅材料由于兼具有有机硅材料的优异性能及光固化技术高效、节能的特点, 而备受青睐, 并逐步得到广泛应用。有机硅材料与光固化技术的结合, 不仅使有机硅材料的应用扩展到了新的领域, 而且为光固化材料增添了新的优良种类。本文综述了目前光敏性聚硅氧烷的主要种类, 并介绍了其制备方法, 简要说明了其应用情况。

1 光固化有机硅体系的分类

一般来讲, 光固化有机硅体系主要由3种组分组成: 光敏性的聚硅氧烷(有机硅预聚物)、光引发剂和活性稀释剂。另外根据具体的用途, 还可添加其它填料或助剂。

根据固化机理的不同, 光固化有机硅体系总体上分为两类: 自由基光固化体系和阳离子光固化体系。两种固化机理各有优缺点^[5](见表1): 自由基光固化速度较快, 能够很快达到完全固化, 成本较低。存在的主要问题是氧阻聚作用, 使得其在光固化时需要氮气的保护, 且固化时体积收缩较大; 阳离子光固化体积收缩率小, 对基材附着力优异, 不存在氧阻聚的问题, 但存在明显的“暗反应”, 且引发剂价格昂贵, 与聚合物相容性差。

表1 两种光固化机理对照表

Table 1 The comparison of two kinds of photocuring mechanism

固化机理	光固化速率	成本	体积收缩	附着力	氧阻聚	光敏性基团
自由基光固化	较快	低	较大	弱	受干扰	丙烯酸酯基团/ 丙烯酰胺基团
阳离子光固化	较慢	较高	小	强	不受干扰	环氧基团/乙烯基醚/苯乙烯基

尽管自由基有机硅光固化体系的研究比较多, 但是存在体积收缩大、氧阻聚等缺点, 而阳离子有机硅光固化体系则具有不受氧阻聚干扰、厚膜固化好、体积收缩小、附着力强、耐磨、硬度高等优点, 近年来发展迅速。

光敏性有机硅预聚物的研究主要集中在5种类型上: 硫醇-烯炔官能化聚硅氧烷、丙烯酸酯化聚硅氧烷、环氧官能化聚硅氧烷、苯乙烯基聚硅氧烷以及乙烯基醚官能化聚硅氧烷。其中以丙烯酸酯化聚硅氧烷和环氧官能化聚硅氧烷为主, 乙烯基醚官能化聚硅氧烷的研究也有升温的趋势。

1.1 硫醇-烯炔官能化聚硅氧烷

有机硅硫醇-多烯炔光固化体系早期研究较多^[6,7]。此光固化体系主要由3部分组成: 预聚物乙烯基聚硅氧烷、交联剂含巯基的聚硅氧烷、光引发剂苯乙酮类化合物。产品可应用于纤维或者其它基材, 包括纸张、金属、玻璃以及聚乙烯、聚丙烯和聚酯薄膜等。该体系的光响应速度快, 不受氧阻聚干扰, 可形成柔软富有弹性的固化膜^[8]。但该体系储存稳定性不理想, 时间越长, 体系的粘度将逐渐增加, 固化膜的拉伸强度有下降的趋势; 此外, 该体系中的硫醇具有强烈的臭味, 且有机硅多硫醇较传统的

* 863 创新基金项目支持(2003AA005017)

刘长利: 男, 1977年生, 博士生, 从事紫外固化有机硅材料研究

E-mail: liuchangli123@sohu.com

碳氢系多硫醇价格高,市场难以接受。尽管有人曾试图对配方进行改进,降低成本、去除异味^[7],但改善效果不甚明显,近年来有关有机硅硫醇-多烯烃光固化体系的文献^[9]已明显减少。

1.2 丙烯酸酯化聚硅氧烷

丙烯酸酯基可在紫外光照射下按自由基反应机理反应。丙烯酸酯基团的光固化反应活性一般较高,反应速率较快,固化层的化学、物理稳定性好,通过调整配方可以获得理想的粘度,且具有一定的抗氧聚合能力,价格低廉,使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化树脂成为目前光固化产品中用量最大的预聚物,也是研究最活跃的光固化有机硅体系^[10]。

1979年法国 Rhone-Poulenc 公司研制了可紫外光固化的有机硅丙烯酸酯^[11]。1983年 Goldschmidt 公司首先将自由基光固化的有机硅丙烯酸酯作为离形涂料(又称隔离剂、防粘剂)推向市场^[12]。陶永红等^[13]合成的有机硅/丙烯酸酯/聚氨酯树脂,配成紫外光固化 UV 固化涂料具有优异的耐黄变性能,并保持了良好的耐磨性和附着力。黄毓礼等将有机硅引入聚氨酯丙烯酸酯中,制得性能优良的光固化有机硅材料^[14,15]。

由于光固化过程中丙烯酸酯基的双键转化为单键,体系在固化过程中通常会伴有体积收缩。但是丙烯酸酯化聚硅氧烷以其高反应活性和低成本的优势赢得了市场,成为光敏性有机硅预聚物研究领域的热点。

1.3 环氧官能化聚硅氧烷

环氧官能化聚硅氧烷有着与丙烯酸酯化聚硅氧烷不同的光固化反应特点及固化性能。丙烯酸酯化聚硅氧烷属于自由基型有机硅树脂,而环氧官能化聚硅氧烷属于阳离子固化型有机硅树脂。环氧基在发生阳离子光聚合时,具有环张力的环氧基团被打开,形成无张力的醚键,体积收缩率很小,甚至为零;因此,环氧官能化聚硅氧烷光聚合时不会产生丙烯酸酯化聚硅氧烷那样的收缩,这是其一大优点。

有关合成环氧官能化聚硅氧烷的报道最早出现在 1959 年, Crivello 等对此进行了深入研究^[16~18],目前已进入产业化。GE 公司在环氧官能化聚硅氧烷的合成及性能方面做了很多工作,商品化的环氧官能化聚硅氧烷主要来自该公司。

合成环氧官能化聚硅氧烷最简便、直接的方法是利用硅氢加成反应,在铂催化剂作用下使含氢聚硅氧烷与带 C=C 双键的环氧化合物反应,将环氧基引入到聚硅氧烷分子上。含不饱和和双键的环氧化合物主要是含乙烯基或者烯丙基的环氧化合物,如烯丙基缩水甘油基醚、缩水甘油基丙烯酸酯和 4-乙烯基环氧环己烯,其中最合适的是环氧环己烯^[19]。例如,可以将 4-乙烯基环氧环己烯与硅氧烷的端 Si-H 基反应,得到脂环族的环氧官能化聚硅氧烷^[20](见图 1)。

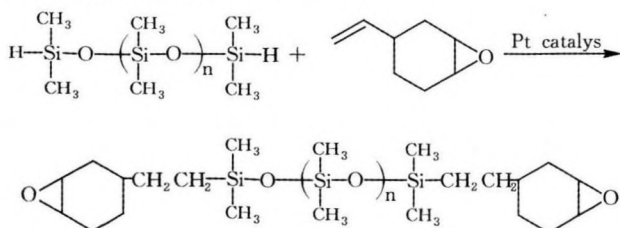


图 1 环氧官能化聚硅氧烷的合成

Fig. 1 Synthesis of epoxy functionalized polysiloxane

在硅氢加成反应过程中,铂催化剂的存在容易导致杂环环氧基化聚硅氧烷的生成,也易于发生环氧基开环反应,这会导致凝胶的产生,同时也使环氧基化聚硅氧烷的储存期限明显下降,所以需要在反应体系中加入叔胺稳定剂^[21]。

现在环氧基化聚硅氧烷紫外光固化体系的应用越来越广泛,成为阳离子光固化体系中的主流产品。

1.4 乙烯基醚类聚硅氧烷

乙烯基醚类单体是含有 H₂C=CH-O-基的单体。氧原子的孤对电子与碳碳双键发生共轭,使双键的电子云密度增大,所以乙烯基醚的碳碳双键是富电子双键,其反应活性高于一般的烯类单体,能进行自由基聚合、阳离子聚合和电荷转移复合物交替共聚。因此,乙烯基醚类聚硅氧烷可在多种光固化体系中的应用,如自由基体系、阳离子体系以及混杂体系(自由基固化与阳离子固化同时存在)^[22]。

1982年, Crivello 等^[23]发表了关于乙烯基醚在碘鎓盐存在下可以发生光引发阳离子聚合的报告,称乙烯基醚不仅反应速率快,而且具有低气味、低收缩率、高冲击强度和高粘性等优良性能。

Cazaux 等^[24]通过含氢聚硅氧烷与乙烯基醚单体的硅氢加成反应合成了乙烯基醚类聚硅氧烷。将其作为添加剂加入到阳离子光固化体系中,可以增加树脂对基体的粘附力。Decker 等^[25]利用实时红外光谱研究了乙烯基醚树脂涂层的光固化反应,发现其光固化速率与配方粘度密切相关,由于分子运动受到限制,链增长反应速率大大降低。Kayaman-Apoha 等对乙烯基醚官能化的有机硅预聚物也进行了深入的研究^[26,27]。

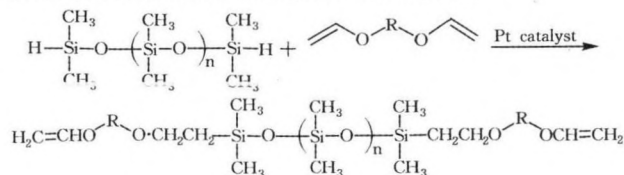


图 2 乙烯基醚类聚硅氧烷的合成

Fig. 2 Synthesis of vinyl ether functionalized polysiloxane

乙烯基醚树脂由于其高反应活性、低毒性、低气味、高粘度等特性而逐渐受到人们的重视,成为光固化有机硅预聚物比较理想的选择,但因合成原料乙烯基醚价格较高,使得乙烯基醚类光固化材料在国内光固化行业仍未能获得普遍应用。

1.5 苯乙烯基聚硅氧烷

苯乙烯也具有光敏性,且廉价的苯乙烯及其衍生物与许多树脂有很好的共聚特性,能提高固化膜硬度和机械强度^[28]。如果将苯乙烯基引入聚硅氧烷分子中,不仅可以赋予聚硅氧烷光敏性,还可克服纯有机硅树脂强度低的缺点^[29]。

在几种不同的光敏性聚硅氧烷中,苯乙烯基聚硅氧烷的研究较少,但是由于合成成本较低,仍有不少人对其进行了研究。Abdellah 等^[30~32]对多种苯乙烯基聚硅氧烷进行了研究,评价了其在阳离子光引发剂作用下的固化情况以及固化后的热性能和防粘性能,发现其耐高温性能良好,且在固化后表现出优异的防粘性能,可应用在绝缘体和防粘隔离纸上。孙芳等^[29]以羟烷基硅油、亚异丙烯基- α, α -二甲基异氰酸酯为原料合成了苯乙烯基有机硅预聚物。

苯乙烯基聚硅氧烷紫外光固化体系的最大优点是价廉。该

体系存在的缺点也较多,如挥发性高、易燃性高、气味大、反应速度较慢等,固化性能也不如其它光固化体系。


光固化有机硅材料具有优异的物理和化学性质,但也存在强度差、硬度小、附着力小等缺点,单纯的有机硅材料有时不能满足一些特殊使用的要求。有机硅预聚物与其它树脂的相容性较差,很难通过简单共混获得理想的材料。为此人们把目光投

向对常用光敏性树脂改性的途径上,制备了性能优异的有机硅改性光敏树脂^[33~35]。

综上所述,不同类型的光敏性聚硅氧烷各有优缺点(表2),其中以丙烯酸酯化聚硅氧烷和环氧官能化聚硅氧烷的综合性能最好,应用最为广泛,而乙烯基醚官能化聚硅氧烷的发展前景很好,应用潜力巨大。

表2 不同种类光敏性聚硅氧烷对照表

Table 2 The comparison of different kinds of photocurable polysiloxane

光敏性聚硅氧烷种类	硫醇-烯炔类	丙烯酸酯化	环氧基	苯乙烯基	乙烯基醚类
官能团结构	$\begin{matrix} \equiv\text{Si}-\text{R}-\text{SH} \\ \equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} & \text{CH} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{O} \end{matrix}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$  $-$	$\text{H}_2=\text{CH}-\text{O}-$
光固化机理	自由基固化	自由基固化	阳离子固化	阳离子固化	阳离子固化、自由基固化
光固化速率	快	快	较慢	较慢	快
氧阻聚	不受干扰	受干扰	不受干扰	不受干扰	不受干扰
气味/挥发性	有臭味	气味较大,有刺激性	低毒、低气味	高挥发性,气味大,有毒	低毒性,低气味
成本	较高	较低	较低	低	较高
体积收缩率	较大	较大	很小	较大	小
研究及应用	早期研究较多	研究热点	近期研究热点	研究较少	应用前景好

2 光敏性聚硅氧烷的合成

2.1 水解缩合法

最早的有机硅丙烯酸酯是通过二氯二甲基硅烷与丙烯酸羟乙酯(HEA)在碱催化下的水解缩合反应制得,HEA作为端基引入到聚硅氧烷链上。但此聚硅氧烷含有对湿度敏感的Si-O-C键,所以水解稳定性较差。后来,对丙烯酸酯化聚硅氧烷的研究主要集中在合成含Si-C键的聚硅氧烷上。Addellah等^[36]利用含有乙酰氧基、氟烷基的单体水解缩聚,然后在KCN和甲醇的存在下,使酯基水解成羟基,利用羟基与对氯甲基苯乙烯的反应,制备了既带有含氟侧基,又含有苯乙烯基团的聚硅氧烷,在阳离子引发剂存在下,紫外光固化后的树脂展示了优异的耐热性和抗粘性能。

2.2 自由基加成法

含有硫醇官能团的硅烷可以与含有乙烯基或烯丙基的化合物发生自由基加成反应,将需要的基团引入聚硅氧烷分子链中。Youssef等^[37]以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲苯为溶剂,在氮气氛围和加热条件下,使硫醇和双键发生自由基加成反应,获得侧链连接有光敏基团的聚硅氧烷。Grain等^[38]利用含有亲电性基团(硫醇或硫醚)的聚硅氧烷,在甲苯中用偶氮二异丁腈(AIBN)作引发剂,与含有烯丙基或乙烯基和环氧基团的化合物进行自由基加成反应,得到了由硫醚连接环氧基团的聚硅氧烷。

2.3 硅氢加成法

硅氢加成是有机硅化学中应用最广、研究最多的一种反应。Si-H键的特点是能够在许多不饱和键上加成,把含硅的基团加在上面,特别是向C=C双键加成,生成水解稳定性好的Si-C键。硅氢加成反应通常在Speier催化剂($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的催化下进行,一般不受分子中其他活性基团的干扰,在室温或较高温度下即可进行反应^[39]。

Oestreich等^[40]以含Si-H基团的聚硅氧烷直接与多元丙烯酸酯进行硅氢加成反应,合成了丙烯酸酯化聚硅氧烷(见图3)。通过硅氢加成反应引入丙烯酸酯基团的方法较容易控制改性产物的结构,产品性能也容易把握。特别是用双丙烯酸酯直接与含氢聚硅氧烷反应,只需一步就能将丙烯酸酯基团引入聚硅氧烷的分子链中;而且,聚硅氧烷的链端是Si-C键,其耐水解能力远强于链端为Si-O-C键的聚硅氧烷。

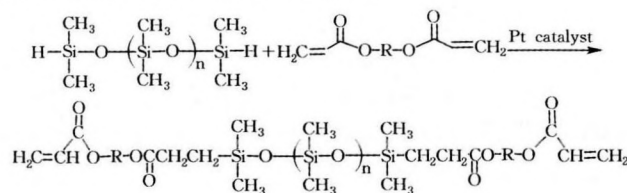


图3 硅氢加成反应

Fig. 3 Hydrosilylation reaction

硅氢加成是光敏性聚硅氧烷合成中最常用的反应类型,不仅可以引入丙烯酸酯基团,还可以在聚硅氧烷分子链的末端或侧链上引入其它光敏性基团,如环氧基团^[24],几乎上面介绍的所有类型的光敏性聚硅氧烷都可以通过硅氢加成反应制得,同时在其它合成方法中也要用到通过硅氢加成反应来合成中间体。

2.4 酯化法

该方法的工艺路线之一是先通过硅氢加成反应将环氧基团引入聚硅氧烷分子链上,然后与丙烯酸或者丙烯酸酐发生反应,得到丙烯酸酯化的聚硅氧烷^[41~44]。Wang^[45,46]利用缩水甘油基醚与含氢硅油的硅氢加成反应首先合成有机硅环氧树脂,再与丙烯酸(AA)发生反应,合成了有机硅环氧丙烯酸酯(PSEA)。这种树脂综合了有机硅和环氧丙烯酸酯的优点,具有低玻璃化转变温度(T_g)、低表面张力和表面能、低介电常数、抗臭氧、原

子氧稳定等优良特性,主要用作光纤涂料。

同样,也可以通过硅氢加成反应在含 Si-H 基的聚硅氧烷中引入羟烷基,然后再与丙烯酸发生酯化反应,制得丙烯酸酯化聚硅氧烷^[47,48](见图 4)。随着羟烷基聚硅氧烷合成工艺的成熟,也可直接通过羟烷基聚硅氧烷与丙烯酸反应而得。

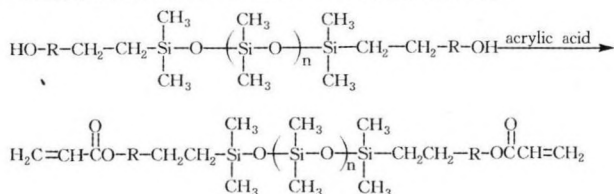


图 4 酯化反应

Fig. 4 Esterification reaction

由于反应原理简单,合成步骤不太复杂,条件易于控制,产物的水解稳定性较好,这种合成方式逐渐成为制备丙烯酸酯化聚硅氧烷的主要选择。

2.5 脱醇法

Masatoshi 等^[49]利用丙烯酸硅醇酯与端氯代聚硅氧烷的反应,制得了丙烯酸酯化的聚硅氧烷。丙烯酸硅醇酯可由丙烯酸钾盐与氯甲基二甲基氯化硅烷的反应制得,端氯代聚硅氧烷可由氯代的硅氢单体和乙烯基封端的聚硅氧烷通过硅氢加成反应制得。潘慧铭等^[50]以二甲苯二氯硅烷和八甲基环四硅氧烷为原料,合成了 α,ω -二氯聚二甲基硅氧烷,然后使之与含羟基的丙烯酸酯反应,获得了丙烯酸酯基团封端的聚硅氧烷,可以用来作为防粘剂的主体预聚物。

丙烯酸硅醇酯是一种非常有用的改性中间体。在此基础上还可以衍生出更多合成丙烯酸酯化聚硅氧烷的方法。Shin Et-su 公司利用丙烯酸硅醇酯与含烷氧基的聚硅氧烷反应,同样制得了丙烯酸酯化的聚硅氧烷^[51]。

2.6 氨基甲酸酯化法

此方法主要利用异氰酸酯的 2 个 NCO 基团分别与含羟烷基的聚硅氧烷和含羟基的光敏性单体发生氨基甲酸酯化反应,制得带有光敏性基团的聚硅氧烷。合成产物由于含有氨基酯基,大量的氢键使体系的粘度大大增加,克服了单纯的有机硅体系与基体附着力差的问题。分子结构中同时含有氨基酯基和硅氧烷分子链,硬段与软段相互交替,使得固化层的机械性能和热性能得到大幅度提高。

由于合成的光敏性有机硅树脂性能优异,此方法成为近期研究的热点。Kayaman-Apoha 等^[26,27]利用甲苯(2,4-2,6)二异氰酸酯(TDI)、4-羟丁基乙烯基醚和端羟基聚硅氧烷,合成了乙烯基醚官能化的有机硅预聚物,通过实时红外光谱检测乙烯基醚基团的消失,发现其反应活性较高。实验还证明这种光固化有机硅材料的热稳定性高、玻璃化转变温度低、机械性能良好。孙芳等^[14]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPD I)、丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)、羟烷基硅油为原料合成了聚氨酯丙烯酸酯类光敏性有机硅预聚物。黄毓礼等^[15]则合成了 3 种丙烯酸化氨基酯有机硅聚合物,即丙烯酸羟乙基、丙烯酸羟丙酯基和季戊四醇三丙烯酸酯基的氨基酯有机硅聚合物。

光敏性聚硅氧烷的合成方法不仅限于以上几种,只要能将光敏性基团引入到聚硅氧烷分子链上,都可以作为合成方案。例如施法宽^[52]以二端羟基二甲基聚硅氧烷和 γ -甲基丙烯酰氧

丙基三甲氧基硅烷为主要原料,合成了具有紫外光固化性能的丙烯酸酯聚硅氧烷防粘剂预聚体,以此为基础,配制成了具有较好性能的防粘剂。

在所有合成技术中,硅氢加成是最为常用的反应类型,在光固化有机硅领域发挥着重要的作用。硅氢加成法一步到位将光敏性基团连接到聚硅氧烷分子链上,反应直接,条件易于控制,是最为理想的合成方法。酯化法反应原理简单,产物的水解稳定性较好,成为合成光敏性聚硅氧烷的主要选择。采用氨基甲酸酯化合成的产物对基材附着力好,固化层性能良好,已成为近年来研究的热点。

3 光固化有机硅材料的应用

光固化有机硅材料性能优异,应用十分广泛,几乎所有用到光固化材料的领域都可以用其代替,而且还可以应用于光固化涂料、光固化油墨、光固化胶粘剂等体系,但主要集中在离形涂料(隔离剂)、光纤涂料、电子封装材料、膜材料等方面。

光固化有机硅材料最突出的特点是表面自由能较低,其最大用途是作为离形涂料(图 5)涂覆于纸张或塑料薄膜等基材上,制成隔离层,与压敏胶配合,用于尿片、卫生巾、包装胶带、印刷画贴、标签等的生产。光固化有机硅隔离剂快速、高效、低挥发性、低毒、无溶剂生产施工的特点符合卫生用品大规模生产的要求,前景非常好。大量的文献^[50,52]都对其进行了研究,Tan 等^[53]研制了光敏性的聚硅氧烷,并研究了其表面性能,研究表明其可以作为压敏胶的离形涂料。

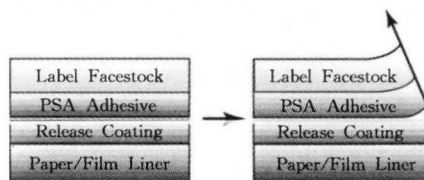


图 5 光固化离形涂料示意图

Fig. 5 Photocurable release coating

光固化有机硅材料的另一个重要用途是用作光纤保护涂料。光纤涂料要求有宽广的适用温度范围和较好的润湿效果。固化膜的性能更为重要,主要指标包括折射率、硬度、拉伸强度、断裂伸长率、固化收缩率、防潮能力及耐老化性能等。光固化有机硅材料具有优异的综合性能,在柔韧性、防潮、隔氧、抗侵蚀、耐老化等方面突出,又具有卓越的流平性,不易产生侧向应力收缩,且具有很好的应力舒缓能力,这些特点都符合光纤涂料的基本要求。光固化有机硅光纤涂料的研究也很多^[54,55]。Colomines 等^[56]利用两步硅氢化反应,分别在聚硅氧烷的侧链上引入氟烷基和烯丙基,紫外光固化后作为光纤涂层使用,具有良好的透光性,通过改变两种功能性侧基的比例,在不降低耐热性的同时可以调整涂层的折光指数,是一种非常有前途的光纤涂层材料。

光敏性有机硅树脂具有优异的耐潮性、耐腐蚀性和耐高温性,可以作为保形涂料应用于印刷线路板的高热分散元件上。由于具有良好的弹性和柔韧性,与玻璃、陶瓷和金属等有良好的附着力,还广泛用作制造高密度印刷电子线路板及电子晶片的光致抗蚀剂^[57]。在平版印刷、半导体涂料、光盘保护层和高硬度耐磨性涂料等方面也有广泛的应用。此外,光固化有机硅材料具有无溶剂、透气性好、水解稳定、生物惰性、透明以及“软”

“硬”可调等特点,早期就被用于人体修补手术如制造心瓣膜、隐形眼镜等^[58]。光敏性聚硅氧烷不仅可以作为光固化材料的主体预聚物,而且还可以作为助剂添加到其它光固化体系中,以调节体系粘度,改善体系性能。孙余凭等^[59]研究发现,有机硅改性的活性稀释剂可以提高与光固化体系的相溶性,促进光固化过程的进行,改善体系的流平、消泡性能,也可以提高涂层的耐候性和化学稳定性。

随着研究的不断深入,更多优异性能的光敏性聚硅氧烷种类的出现,光固化有机硅材料不仅会在以上领域发挥更加重要的作用,而且其应用范围将不断扩展,必将成为应用最为广泛的光固化材料。

4 结束语

光固化有机硅材料以其独特而优异的性能和广阔的应用前景引起人们的关注,对其研究也越来越深入。丙烯酸酯化聚硅氧烷和环氧官能化聚硅氧烷已经发展得比较成熟,乙烯基醚类聚硅氧烷成为了研究的新热点。硅氢加成反应在光敏性聚硅氧烷的合成中占据着重要的地位,酯化法由于反应原理简单也成为主要选择,氨基甲酸酯化法合成的产物性能优异,是近期研究的热点。光固化有机硅离形涂料在该领域已经逐步取代热固化型离形涂料而成为主要品种,在其它应用领域所占的份额也不断增加,发挥着更加重要的作用。随着合成技术和制备方法的逐渐丰富和完善,具有不同功能性官能团和新颖结构的光敏性聚硅氧烷的不断涌现,成本的不降低和综合性能的不断提,应用领域将不断扩展,必将成为最重要的光固化材料。

参考文献

- 1 吴森纪. 有机硅及其应用. 北京: 科学技术出版社, 1990. 14
- 2 冯圣玉, 张洁, 李美江, 等. 有机硅高分子及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1
- 3 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003. 221
- 4 王德海, 江棣. 紫外光固化材料理论与应用. 北京: 科学出版社, 2001. 6
- 5 唐薰, 张继德, 陈洪, 等. 湖南大学学报(自然科学版), 2002, 29(2): 30
- 6 George A L. US Pat, 4064027. 1977
- 7 Eckberg R P, Striker R A, et al. US Pat, 4684670. 1987
- 8 Jacobine A F, Nakos S T. Radiation curing: Science and Technology. Plenum, New York, 1992. 181
- 9 Jean Z Y Wang, Robin H B. Int J Pharmaceutics, 1995, 119: 81
- 10 Kim H K, Ju H T, Hong J W. Eur Polym J, 2003, 29: 2235
- 11 Pigeon R. US Pat, 4290869. 1981
- 12 Oestreich S. <http://www.radtech-europe.com/download/francespapermarch.pdf>, 2000
- 13 陶永红, 唐凯. 有机硅材料, 2004, 18(1): 18
- 14 孙芳, 黄毓礼, 牛爱杰. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 58
- 15 黄毓礼, 付国东, 张洁, 等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 61
- 16 Crivello J V, Lee J L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1990, 28(3): 479
- 17 Crivello J V. Polym Sci Chem, 1995, 33(14): 2415
- 18 Crivello J V. J Appl Polym Sci, 1995, 57(10): 1251
- 19 Gordon T, Vleck V. US Pat, 5387465. 1995
- 20 杨建文, 曾兆华, 陈用烈. 光固化涂料及其用途. 北京: 化学工业出版社, 2005. 331
- 21 Eckberg R P, Agars R F. US Pat, 5258480. 1993
- 22 魏杰, 金养智. 光固化涂料. 北京: 化学工业出版社, 2005. 89
- 23 Crivello J V, Lee J L, Conlon D A. Association for finishing processes, Chicago, 1982. 4
- 24 Cazaux F, Coqueret X. Eur Polym J, 1995, 31(6): 521
- 25 Decker C, Bianchi C, Decher D, et al. Progress in Organic Coatings, 2001, 42: 253
- 26 Kayaman-Apohan N, Amanoe A, Arsu N, et al. Progress in Organic Coating, 2004, 49: 23
- 27 Kayaman-Apohan N, Demirci R, Cakir M, et al. Radiation Phys and Chem, 2005, 73: 254
- 28 [英]罗菲 C G 著, 黄毓礼译. 光聚合高分子材料及应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1990. 206
- 29 孙芳, 杜洪光, 黄毓礼. 化学试剂, 2002, 24(5): 321
- 30 Abdellah L, Boutevin B, Caporiccio G, et al. Eur Polym J, 2002, 38(8): 1515
- 31 Boutevin B, Abdellah L, Dinia M N. Eur Polym J, 1995, 31(11): 1127
- 32 Abdellah L, Boutevin B, Caporiccio G, et al. Eur Polym J, 2003, 39: 49
- 33 黄毓礼, 柳冀, 王涛, 等. 感光科学与光化学, 2002, 20(2): 88
- 34 何敏, 张伟, 王晓洁. 固体火箭技术, 2002, 25(1): 65
- 35 齐宇颂, 曾兆华, 杨建文, 等. 应用化学, 2004, 21(9): 918
- 36 Abdellah L, Boutevin B, Caporiccio G, et al. Eur Polym J, 2002, 38(8): 1515
- 37 Youssef B, Lecamp L, Garin S, et al. Nuclear Instruments and Methods in Phys Res B, 1999, 151: 313
- 38 Grain S, Lecamp L. Eur Polym J, 1999, 35(3): 473
- 39 李光亮, 等. 有机硅高分子化学. 北京: 科学出版社, 1999. 27
- 40 Oestreich S, Struck S. Macromol Symp, 2002, 187(1): 333
- 41 Carter G R, Watson S L, et al. US Pat, 4293678. 1981
- 42 Eckberg R P. US Pat, 4663185. 1987
- 43 Jachmann J. US Pat, 4908274. 1990
- 44 Dohler H. US Pat, 4978726. 1990
- 45 Wang W Z. Eur Polym J, 2003, 39: 1117
- 46 Wang W Z, Cheng K X. Eur Polym J, 2003, 39: 1891
- 47 Hockemeyer F, Preiner G. US Pat, 4554339. 1985
- 48 Christian Weitemeyer. US Pat, 4963438. 1990
- 49 Masatoshi A, Tsuneo K. US Pat, 4845259. 1989
- 50 潘慧铭, 陈晓慧, 姚似玉. 中国胶粘剂, 1996, 6(5): 29
- 51 Takafumi S, Masatoshi A, et al. US Pat, 5391588. 1995
- 52 施法宽. 粘接, 2000, 21(3): 5
- 53 Tan B, Pan H, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 2135
- 54 Masson F, Decher C, Andre S, et al. Progress in Organic Coatings, 2004, 49: 1
- 55 Kim H K, Kim J G, Hong J W. Polym Testing, 2002, 21: 417
- 56 Colomines G, Andre S, Andrieu X, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 2021
- 57 Yasahiko S, Hiroshi I. US Pat, 4293397. 1981
- 58 Deichert W G, Su K C. US Pat, 4153641. 1979
- 59 孙余凭, 郑昌仁. 热固性树脂, 1999, 6(3): 16

(责任编辑 林芳)