

两种裂解型有机硅大分子光引发剂的合成与性能

李艳霞¹ 廖波² 张南¹ 黄跃东³ 孙芳¹

¹ (北京化工大学理学院 北京 100029)

² (二炮装备研究院 北京 100085)

³ (吉林工业职业技术学院 吉林 132013)

摘要 以2-羟基-2-甲基-对羟乙基醚基苯基丙酮-1 (2959)和氨基硅油为原料合成了双官能度和四官能度两种裂解型有机硅大分子光引发剂 NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4。研究了两种光引发剂的紫外吸收和降解, 引发光聚合及自上浮性能。结果表明, 两种光引发剂均在 275 nm 有最大吸收峰, 紫外吸收峰强度随着紫外光照射时间的延长逐渐减弱。NH₂-2959-4 光引发剂体系的光聚合速率明显高于 NH₂-2959-2 体系。与小分子光引发剂 2959 相比, NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 均具有较好的自上浮能力, 可以在体系中自发地向表面迁移, 形成浓度的梯度分布。

关键词 光引发剂, 有机硅氧烷, 迁移, 梯度聚合

中图分类号 TL13, TQ323

梯度聚合物材料(Polymeric gradient materials, PGM)是基材材料为高分子材料的一类功能梯度材料的统称。它由于可以将性质相差较大的多组分高分子共混体进行组合或相结构的梯度复合而具有普通材料所不具备的优异性能, 而引起了科研工作者的极大兴趣^[1-5]。目前已报道的梯度聚合物的制备方法包括有界面凝胶聚合法、电场法、温度梯度法、配比改变共混法、溶液扩散法等^[6-13]。这些方法普遍存在耗时长、所需设备和工艺复杂、耗能高等缺点, 所以发展一种方法简易, 可控性强, 节能环保的制备方法成为目前的研究热点。

光引发剂(Photoinitiator)是光固化体系的重要组成部分, 在光照作用下光引发剂产生反应活性种, 进而引发活性单体进行光聚合反应, 形成聚合物。众所周知, 有机硅因具有突出的低表面能和低表面张力, 而被应用于很多领域^[14-18]。如果将小分子光引发剂链接到有机硅链上合成有机硅大分子光引发剂, 低表面能的有机硅链将赋予这个大分子光引发剂自上浮性能, 在光聚合体系中自发形成浓度梯度, 在光照下, 能够引发梯度光聚合, 制备分子量梯度材料。这将极大简化梯度材料的制备工艺。

本文合成了光引发剂 NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4。研究其紫外光吸收和分解性能、引发光聚合性能及其自上浮能力, 以期能用于引发梯度聚合, 为制备梯度聚合物提供一条简单易行、节能环保的途径。

1 材料与方法

1.1 药品与仪器

2-羟基-2-甲基-对羟乙基醚基苯基丙酮-1 (2959), 北京化学试剂公司; 氨基硅油 (KF-8010), 信越有机硅有限公司; N, N-二甲基苯胺、对甲苯磺酰氯(TsCl)、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钾(KOH)和碳酸钾(K₂CO₃), 北京化学试剂公司; 二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA), 长兴公司。上述原料均为化学纯。

红外光谱仪, Nicolet 50 XC, 美国 Waters 公司; 核磁共振仪(NMR), Avance 400M, Bruker 公司; 凝胶渗透色谱(GPC), Waters 1515, 美国 Waters 公司; 紫外分光光度计, Hitachi U-3010, 日本 Hitachi 公司; Honele UV 光强计, Honele UV metre, 德国 Honele 公司。

基金资助: 国家自然科学基金项目(51273014)资助

第一作者: 李艳霞, 女, 1987年3月出生, 2011年7月毕业于忻州师范学院, 目前为北京化工大学理学院在读硕士研究生, 研究方向为紫外光固化材料

通讯作者: 孙芳, 博士, 副教授, E-mail: sunfang60@yeah.net

收稿日期: 收稿 2013-09-22, 修回 2013-12-09

1.2 裂解型有机硅大分子光引发剂 NH₂-2959-2 的制备

1.2.1 2959 和对甲苯磺酰氯的反应合成 2959-S

将 2959(26.9 g, 0.12 mol)、对甲苯磺酰氯(19.0 g, 0.10 mol)和氢氧化钾(22.4 g, 0.40 mol)溶于 300 mL 二氯甲烷中, 在室温下搅拌 2 h, 过滤, 滤液用去离子水洗涤 3 次, 旋蒸去除溶剂后得到粗产品, 经柱层析提纯, 展开剂为 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:20$ 的混合溶液, 得到最终产物 2959-S, 产率为 89.8%。

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3456 cm^{-1} (-OH), 3062 cm^{-1} (=C-H), 2984 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} (-CH₃, -CH₂), 1663 cm^{-1} (>C=O), 1598 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} (-C₆H₅), 1359 cm^{-1} (-SO₂-), 1250 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} (Ar-O-C)。

¹H-NMR (CDCl₃, 10⁻⁶): 8.03, 7.82, 7.35, 6.84

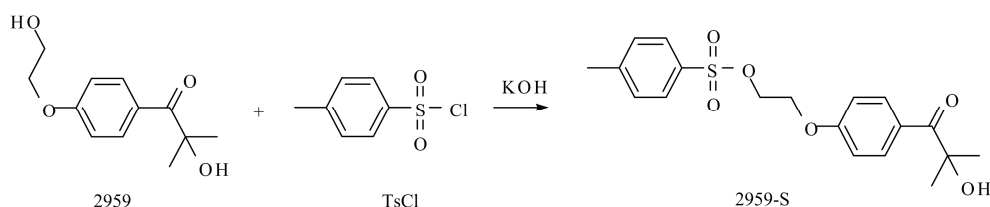


图 1 2959-S 的合成示意图
Fig. 1 Synthesis route of 2959-S

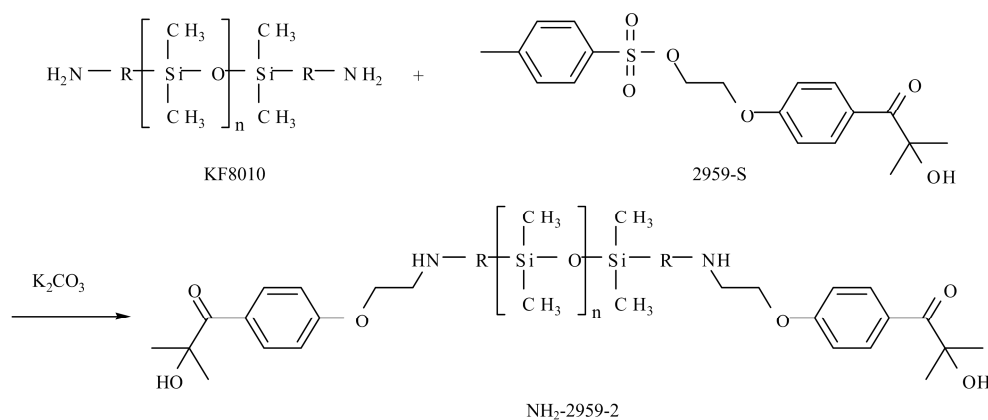


图 2 NH₂-2959-2 的合成示意图
Fig. 2 Synthesis route of NH₂-2959-2

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3342 cm^{-1} (-OH, -NH), 3068 cm^{-1} (=C-H), 2959 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} (-CH₃, -CH₂), 1661 cm^{-1} (>C=O), 1594 cm^{-1} (-C₆H₅), 1374 cm^{-1} (-CH₃), 1033 cm^{-1} (Si-O-Si), 1253 cm^{-1} 和 798 cm^{-1} (Si-CH₃)。

¹H-NMR (CDCl₃, 10⁻⁶): 8.08, 6.96 (Ar-H), 3.05-4.17(-CH₂CH₂-), 1.64 ((CH₃)₂C<), 0.09 (SiCH₃)。

(Ar-H), 4.42-4.40 (-CH₂CH₂-), 2.45 (ArCH₃), 1.62 ((CH₃)₂C<)。

1.2.2 2959-S 和 KF-8010 的反应合成 NH₂-2959-2

将 2959-S(13.7 g, 0.04 mmol)、氨基硅油 KF-8010(9.0 g, 0.02 mol)和碳酸钾(19.9 g, 0.14 mol)溶于 50 mL DMF 中, 升温至 110 °C, 在此温度下反应 24 h。然后过滤, 旋蒸除去滤液中的 DMF 后, 加入乙酸乙酯将其溶解, 再分别用 10% 的 NaOH 溶液和去离子水各洗涤 3 次, 最后旋蒸除去溶剂得到液态粗产物 NH₂-2959-2, 将所得到的粗产物通过柱层析提纯, 展开剂为 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:4$ 的混合溶液, 得到裂解型有机硅大分子光引发剂 NH₂-2959-2 ($M_n=897$), 产率为 58.7%。

1.3 裂解型有机硅大分子光引发剂 NH₂-2959-4 的制备

调整原料的比例, 将 2959-S(13.7 g, 0.04 mol)、氨基硅油 KF-8010(4.5 g, 0.01 mol)和碳酸钾(19.9 g, 0.14 mol)溶于 50 mL DMF 中, 升温至 110 °C, 在此温度下反应 24 h。然后过滤, 旋蒸除去滤液中的 DMF 后, 加入乙酸乙酯将其溶解, 再分别用 10% 的 NaOH 溶液和去离子水各洗涤 3 次, 最后旋蒸除

去溶剂得到液态粗产物 NH₂-2959-4，将所得到的粗产物通过柱层析提纯，展开剂为 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:4$

的混合溶液，得到裂解型有机硅大分子光引发剂 NH₂-2959-4($M_n=1435$)，产率为 53.3%。

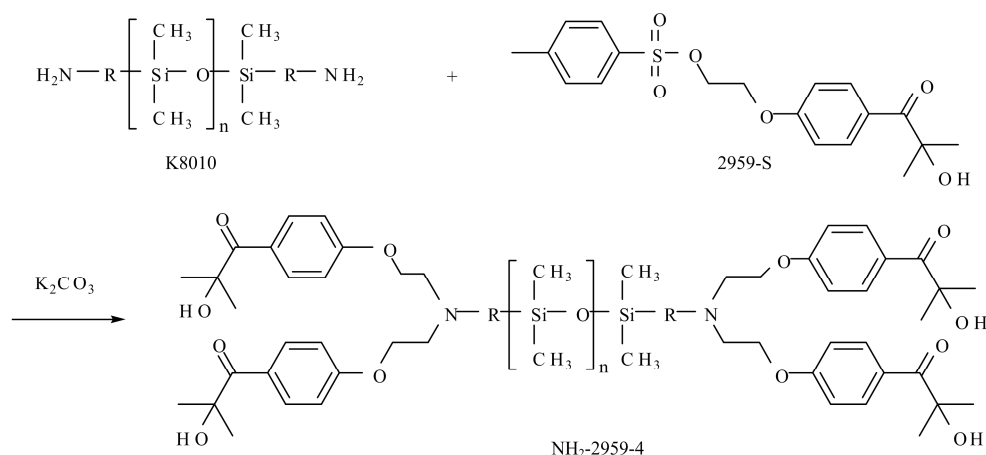


图3 NH₂-2959-4的合成示意图
Fig. 3 Synthesis route of NH₂-2959-4

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3392 cm^{-1} (-OH), 3068 cm^{-1} (=C-H), 2937 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} (-CH₃, -CH₂), 1661 cm^{-1} (>C=O), 1594 cm^{-1} (-C₆H₅), 1374 cm^{-1} (-CH₃), 1033 cm^{-1} (Si-O-Si), 1253 cm^{-1} 和 799 cm^{-1} (Si-CH₃).

¹H-NMR (CDCl_3 , 10^{-6}): 8.07–8.09, 6.97–6.99 (Ar-H), 4.25–4.28, 4.46–4.48 (-CH₂CH₂-), 1.65 ((CH₃)₂C<), 0.09 (SiCH₃).

1.4 光聚合性能测定

实时红外法^[19]: 聚合体系由单体 TPGDA 和光引发剂组成，分别将 2959、NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 溶于单体 TPGDA 中，光引发剂的质量浓度都为 0.5%。将制备的 3 种聚合体系分别注入厚度为(0.8±0.1)mm、直径为(8±0.5)mm 的橡胶片模具中，模具两侧用载玻片夹紧，用紫外光点光源 (EFOS Lite, 带有 365 nm 的滤光片, 加拿大 EXFO 公司) 通过光纤定向照射样品，光强由 Hoenle UV 光强计测得，光强为 40 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。光聚合动力学过程通过配有水平样台的实时红外光谱仪 RT-FTIR (Nicolet 5700, KBr 分束器, MTC/A 检测器, 美国 Nicolet 公司) 监测近红外区丙烯酸酯双键特征吸收峰 6100–6200 cm^{-1} 附近峰面积的变化得到。不同曝光时间下体系中 TPGDA 的双键转化率通过如下公式计算:

$$DC(\%) = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

式中, A_0 为未曝光时丙烯酸酯双键吸收峰的面积;

A_t 为曝光 t 时的丙烯酸酯双键吸收峰的面积。

1.5 光引发剂的自上浮能力测定

在紫外吸收光谱学中，吸光度可以通过朗伯-比尔定律进行计算，即 $A = \epsilon c L$ ；等式中 A 代表体系的吸光度； ϵ 代表摩尔吸光系数，它在一定溶剂、环境和入射波长下是一个定值； c 代表溶液的浓度； L 代表吸收层的厚度（本实验中为石英比色皿的内径）。在测试条件不变的情况下，可通过先测定已知浓度溶液的最大吸光度，计算求得该条件下这种物质的摩尔吸光系数 ϵ ，在后续的测试中便可通过测定该物质的最大吸光度间接求得其浓度。本实验中将利用这个原理，测试在不同静置时间下有机硅大分子光引发剂的乙醇溶液最顶层和最底层的最大吸光度，进而计算求得其最顶层浓度与最底层浓度的变化，研究其表面迁移性能。

2 结果和讨论

2.1 有机硅大分子光引发剂的紫外吸收与光降解性能

如图 4 所示，两种裂解型有机硅大分子光引发剂 NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 均在 275 nm 处出现了最大吸收峰，与小分子裂解型光引发剂 2959 的最大吸收峰波长相同。其中 NH₂-2959-4 的紫外吸收峰最强，2959 的紫外吸收峰最弱，因为在相同摩尔浓度下，NH₂-2959-4 含有最多的发色基团，2959 含有较少的发色基团。

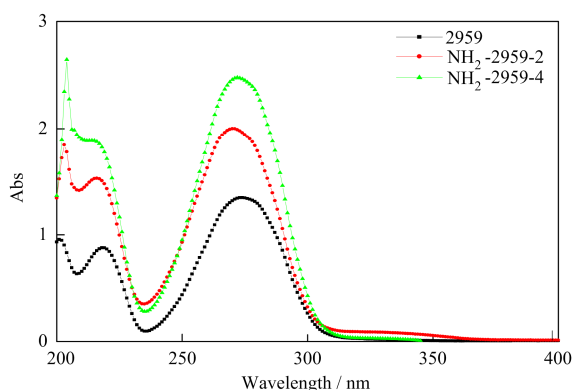


图4 2959、NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 的紫外吸收谱图 (溶剂为无水乙醇, $c=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.4 UV-vis absorption spectra of 2959, NH₂-2959-2 and NH₂-2959-4 in absolute ethyl alcohol ($c=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

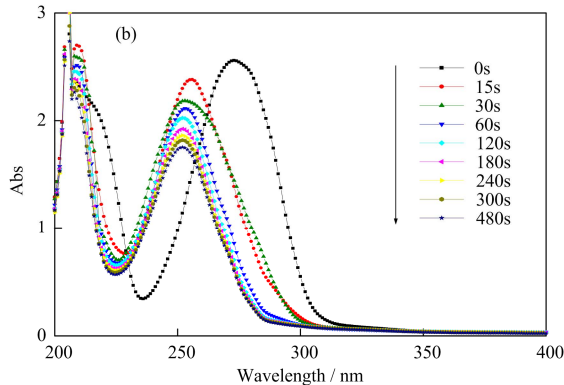
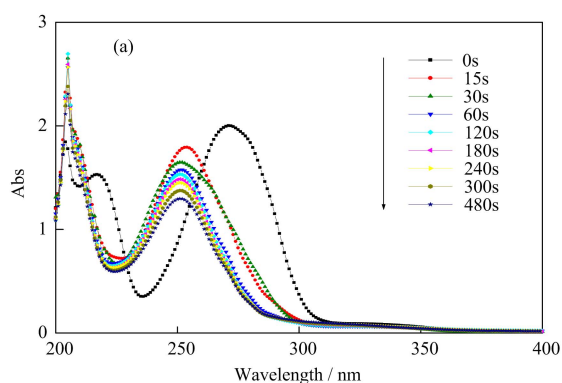


图5 NH₂-2959-2(a)和 NH₂-2959-4(b)的紫外降解谱图 (溶剂为无水乙醇, $c=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 UV-vis degradation spectrum of NH₂-2959-2 (a) and NH₂-2959-4 (b) in absolute ethyl alcohol ($c=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

如图5所示, NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 的紫外吸收峰强度均随着紫外光照时间的增加逐渐减弱, 这是由于光照时间的增长持续地使光引发剂分解为活性自由基, 体系的吸光能力不断减弱。另外, 从图中还可以发现, NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 的紫外吸收峰在光照后, 均有一定程度的蓝移。这可能是由于体系中溶剂为无水乙醇, 所以在反应过程中, 可能会有烷氧自由基生成的缘故^[20-21]。

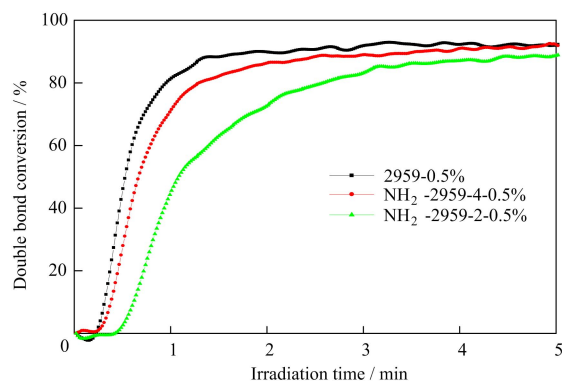


图6 光引发基团的数目对 TPGDA 体系的聚合动力学的影响($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Fig.6 Effects of the number of photoinitiator groups on the polymerization of TPGDA ($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

本文研究了分子中的光引发剂基团的数目发生变化时, 对 TPGDA 体系的光聚合动力学产生的影响。如图6所示, NH₂-2959-4 光引发剂体系的光聚合速率明显高于 NH₂-2959-2 体系。在相同质量浓度下, NH₂-2959-4 由于一个分子中含有4个光引发基团, 所以相比只含有两个光引发基团的 NH₂-2959-2, 在光照下能够产生更多的自由基, 具有较快的聚合速率。

2.2 光引发剂自上浮能力

通过测定不同浓度下 2959、NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 的最大吸光度, 可以计算出它的平均摩尔吸光系数 ϵ , 然后分别将适量 2959、NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 的浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的无水乙醇溶液置于直径 3 cm, 长 25 cm 底部有阀门的玻璃管中, 放置于铁架台上, 静置时间分别为 0、5、10、20、40 和 60 min, 每个时间点从玻璃管的顶层和底层吸取少量溶液, 配置成 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液并测定其紫外吸收, 得到最大吸光度。根据已知的平均摩尔吸光系数 ϵ , 便可以计算出每一时刻最顶层与最底层引发剂的浓度。

从图7中可以看到, 随着静置时间的增长, NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 有机硅大分子光引发剂的最顶层浓度均呈现了逐渐增大的趋势。当静置时间达到 50 min 时, 它们的浓度基本达到平衡, 迁移率大约都在 13% 左右, 而它们最底层的浓度均随着静止时间的增长逐渐减小, 在 50 min 左右达到平衡, 迁移率大约都在 12% 左右。然而, 小分子光引发剂 2959 的迁移率大约在 7% 左右, 这说明含硅大分子裂解型光引发剂在体系中自发地向表面迁移能力比

小分子光引发剂 2959 强,在体系中能形成比较明显的梯度分布,有机硅大分子光引发剂的这种自发形成浓度梯度的特性在制备梯度材料领域将有很大的应用潜力。

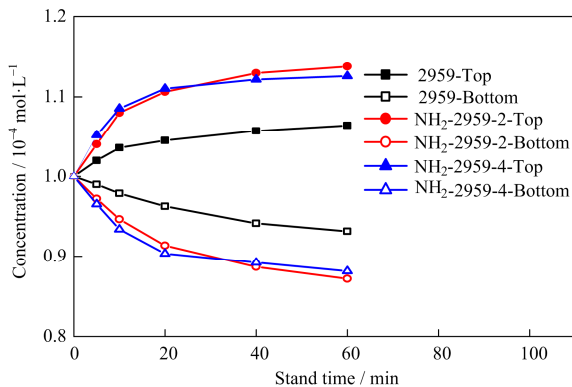


图7 2959, NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 的浓度随静置时间的变化

Fig.7 Concentration change of 2959, NH₂-2959-2 and NH₂-2959-4 with different standing time

3 结论

以 2-羟基-2-甲基-对羟乙基醚基苯基丙酮-1(2959)和氨基硅油为原料合成了双官能度和四官能度两种裂解型有机硅大分子光引发剂 NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4, 采用 IR、NMR 和 GPC 对其结构进行了表征。两种光引发剂均在 275 nm 有最大吸收峰,紫外吸收峰强度随着紫外光辐照时间的延长逐渐降低。NH₂-2959-4 光引发剂体系的光聚合速率明显高于 NH₂-2959-2 体系。NH₂-2959-2 和 NH₂-2959-4 均可以在体系中自发地向表面迁移,并在体系静止约 50 min 中达到平衡,形成稳定的浓度的梯度分布。

参考文献

- 1 朱永彬, 宁南英, 孙阳, 等. 聚合物功能梯度材料的研究现状与展望 [J]. 高分子通报, 2007, **20**(6): 24-31.
ZHU Yongbin, NING Nanying, SUN Yang, *et al.* Polymeric Gradient Material: Current Status and Future Directions [J]. Polymer Bulletin, 2007, **20**(6): 24-31
- 2 Liu Y, Klep V, Zdyrko B, *et al.* Synthesis of High-Density Grafted Polymer Layers with Thickness and Grafting Density Gradients [J]. Langmuir, 2005, **21**(25): 11806-11813
- 3 朱信华, 孟中岩. 梯度材料的研究现状与展望 [J]. 功能材料, 1998, **29**(2): 121-127.
ZHU Xinhua, MENG Zhongyan. Current Research Status and Prospect of Functional Gradient Materials [J]. Journal of Functional Materials, 1998, **29**(2): 121-127.
- 4 Toki M, Miyashita S, Takeuchi T, *et al.* A large-size silica glass produced by a new sol-gel process [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, **100**(1-3): 479-482.
- 5 陈艳军, 吕鹏, 张超灿. 共混型高分子梯度材料的研究进展 [J]. 高分子通报, 2009, **22**(3): 23-30.
CHEN Yanjun, LV Peng, ZHANG Chaocan. Research Development of Gradient Polymer Blend Materials [J]. Polymer Bulletin, 2009, **22**(3): 23-30.
- 6 李克平, 张同俊. 新型梯度功能材料的研究现状与展望 [J]. 材料导报, 1996, **10**(3): 11-15.
LI Keping, ZHANG Tongjun. Present status and Prospect of the Study on the New Type Functionality Gradient Material(FGM) [J]. Materials Review, 1996, **10**(3): 11-15.
- 7 Ohtsuka Y, Sugano T. Studies on the light-focusing plastic rod GRIN rod of CR-39-trifluoroethyl methacrylate copolymer by a vapor-phase transfer process [J]. Applied Optics, 1983, **22**(3): 413-417.
- 8 Ohtsuka Y, Koike Y. Studies on the Light Focusing Plastic Rods: Control of Refractive-Index Distribution of Plastic Radiation Gradient- Index Rod by Photopolymerization [J]. Applied Optics, 1985, **24**(24): 4316-4319.
- 9 张梅, 张爱清, 朱宝库, 等. 梯度聚合物表面制备研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, **24**(5): 16-19.
ZHANG Mei, ZHANG Aiqing, ZHU Baoku, *et al.* Preparation of Gradient Polymer Surfaces [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, **24**(5): 16-19.
- 10 Ruardy T G, Schakenraad J M, Busscher H J, *et al.* Preparation and characterization of chemical gradient surfaces and their application for the study of cellular interaction phenomena. Surface Science Reports, 1997, **29**(1): 3-30.
- 11 李运刚, 何小凤. 功能梯度材料制备方法的研究进展 [J]. 过程工程学报, 2006, **6**(1): 140-143.
LI Yungang, HE Xiaofeng. Review on the Research of Preparation Processes on Functionally Gradient Materials [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, **6**(1): 140-143.
- 12 Cirakoglu M, Bhaduri S, Bhaduri S B. Combustion Synthesis Processing of Functionally Gradient Materials in the Ti-B Binary System [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, **347**(1-2): 259-265.
- 13 Wang Baolin, Mai Yiuwing, Sun Yuguo. Anti-plane Fracture of a Functionally Graded Material Strip [J]. European Journal of Mechanics, 2003, **22**(3): 357-368.

- 14 Xu Lei, Dai Chunhua, Chen Lei, *et al.* Synthesis, modification, and characterization of organosilicone and acrylate copolymer latex [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2011, **31** (4): 369-374.
- 15 Singh M, Tan S, Sharma S D. Adjuvants Enhance Weed Control Efficacy of Foliar-Applied Diuron [J]. *Weed Technology*, 2002, **16**(1):74-78.
- 16 Qian Xiaoyan, Zhu Aiping, Ji Lijun. Organosilicone modified styrene-acrylic latex: preparation and application [J]. *Polymer Bulletin*, 2013, **70** (8):2373-2385.
- 17 Yang Jun, Zhou Shuxue, You Bo, *et al.* Preparation and Surface Properties of Silicone-Modified Polyester-Based Polyurethane Coats [J]. *JCT Research*, 2006, **3**(4): 333-339.
- 18 Huang Xinyu, Lewis S, Brittain W J. Synthesis of Polycarbonate-Layered Silicate Nanocomposites via Cyclic Oligomers [J]. *Macromolecules*, 2000, **33**(6): 2000-2004.
- 19 Sun Fang, Zhang Nan, Nie Jun, *et al.* Control of concentration gradient and initiating gradient photopolymerization of polysiloxane benzophenone photoinitiator [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(43): 17290-17920.
- 20 Seidl B, Liska R, Grabner G. New photocleavable structures III: Photochemistry and photophysics of pyridinoyl and benzoyl-based photoinitiators [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **180** (1-2):109-117.
- 21 Fu Hongbo, Zhang Shicheng, Xu Tongguang, *et al.* Photocatalytic Degradation of RhB by Fluorinated Bi₂WO₆ and Distributions of the Intermediate Products [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(6): 2085-2091.

Synthesis and property of two polysiloxane-based macromolecular photoinitiators

LI Yanxia¹ LIAO Bo² ZHANG Nan¹ HUANG Yuedong³ SUN Fang¹

¹(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

²(The Second Institute, Equipment Academy of the Second Artillery, Beijing 100085, China)

³(Department of Chemical Engineering, Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China)

ABSTRACT Two photocleavage polysiloxane-based macromolecular photoinitiators, NH₂-2959-2 and NH₂-2959-4, were synthesized with 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methyl-propiophe (2959) and amino polysiloxane as raw materials. The properties of UV/vis absorption and degradation, photopolymerization and self-floating ability of the photoinitiators were investigated. The results show that both of the photoinitiators have a similar maximum absorption peak at 275 nm, and the intensity of the UV/vis absorption peak tended to decrease against the increase of the UV irradiation time. The system containing NH₂-2959-4 exhibited a higher photopolymerization rate than that of NH₂-2959-2. Compared with 2959, the NH₂-2959-2 and NH₂-2959-4 both possessed good self-floating ability, and could spontaneously migrate to the surface of the system to form a concentration gradient.

KEYWORDS Photoinitiator, Polysiloxane, Migration, Gradient polymer

CLC TL13, TQ323