

可聚合大分子光引发剂的合成及其引发二缩三丙二醇 二丙烯酸酯光聚合动力学研究

肖浦² 吴刚强² 史素青² 聂俊^{1,2}

¹ (北京化工大学 材料科学与工程学院 北京 100029)

² (武汉大学 化学与分子科学学院生物医用高分子材料教育部重点实验室 武汉 430072)

摘要 以2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl propan-1-one, HMPP)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(Toluene-2,4-diisocyanate, TDI)、一种双酚A环氧丙烯酸酯(6104)为原料,合成了三种可聚合大分子光引发剂1HMPP-TDI-6104, 2HMPP-TDI-6104和3HMPP-TDI-6104。用红外光谱监测反应过程,用光差动热分析法(Photo-Differential scanning calorimetry, Photo-DSC)研究了这三种可聚合大分子光引发剂引发二缩三丙二醇二丙烯酸酯(Tripropylene glycol diacrylate, TPGDA)光聚合动力学,比较了它们与小分子光引发剂HMPP的引发效果,考察了引发剂浓度对TPGDA光聚合动力学的影响。结果表明,这三种可聚合大分子光引发剂与HMPP的性能相差不大。最大反应速率对应的转化率、单体最终转化率均随引发剂浓度增大,达最大反应速率所需时间短。

关键词 可聚合大分子光引发剂, 光聚合, 动力学, 光差动热分析法

中图分类号 O434.2, Q323.5, Q638

目前常见的涂料品种有5种:溶剂型涂料、光固化涂料、粉末涂料、水性涂料与高固体分涂料。随着全球范围内环境问题的日益突出,涂料工业正面临着巨大挑战^[1]。相对于其它类型的涂料,光固化涂料的显著特点是固化速率快,通常紫外灯照射几秒或几十秒就可固化完全,达到使用要求;光固化涂料的另一优势是基本不含挥发性溶剂,环境友好;还有,光固化涂料的能量利用效率高^[2]。

作为光固化涂料的关键组成部分^[2],光引发剂(Photoinitiator)关系到配方体系在光照射时预聚物及稀释剂能否迅速由液态转变成固态。引发剂分子在紫外光区(250—400nm)或可见光区(400—800nm)有一定吸光能力,在直接或间接吸收光能后,引发剂分子从基态跃迁到激发单线态,经系间窜跃至激发三线态;在激发单线态或三线态经单分子或双分子化学作用,产生能引发单体聚合的活性碎片,这些活性碎片可为自由基、阳离子、阴离子或离子自由基等。按不同引发机理,光引发剂可分为自由基聚合光引发剂与阳离子光引发剂,而自由基聚合光引发剂应用最为广泛。理想的光引发剂应具有如下优点:廉价,合成简单;光引发剂及其光

裂解产物无毒无味;稳定性好,便于长时间储存;光引发剂的吸收光谱与光源的发射光谱相匹配,且消光系数较高;系间窜跃效率高;引发效率高。但是,传统的小分子型自由基聚合光引发剂和聚合物相容性较差,产物中的光引发剂残留及光解碎片易迁移和挥发,使产物老化黄变,出现气味和毒性,制约了光固化体系在食品和药物包装等方面的应用^[3]。

如能使小分子光引发剂形成大分子化合物或可聚合结构,则可克服上述弊端^[4]。大分子光引发剂多成粘稠液态,化学结构与树脂体系相类似,如本文制备的大分子光引发剂,其结构与聚氨酯丙烯酸酯类似,与树脂体系的混溶性较好。其次,分子链上一般含有多个引发剂单元,光照时可在一个大分子上同时形成多个自由基,局部自由基浓度可以很高。局部高浓度效应可有效对付氧阻聚,有利于加速光聚合,但大分子内活性自由基相互偶合终止的几率也会增加,从而降低光聚合的速率。大分子光引发剂的光化学行为及其作用机理和小分子母体有量的差别,但无本质区别^[2]。例如,Allen等^[5]用含羟基的烷基苯基酮、甲苯二异氰酸酯等的反应制备

国家自然科学基金(50473024)、湖北省科技攻关(2004AA303B03)资助

第一作者:肖浦,男,1981年8月出生,2004年毕业于武汉大学,现为武汉大学博士研究生

通讯联系人:聂俊

收稿日期:初稿 2006-09-11, 修回 2006-10-25

了链端含有光活性基团的大分子光引发剂；Davidson 以聚醚和二苯甲酮四甲酸酐（Benzophenone tetracarboxylic dianhydride, BTDA）反应得到主链含有光活性基团的聚醚亚胺，并用小分子二胺对其封端。这类大分子光引发剂效率随聚醚链段长度增加而上升，几乎不产生小分子迁移物^[6]。文献[7]曾用 α -羟烷基苯酮、甲苯-2, 4-二异氰酸酯等的反应制备了主链含有光活性基团的大分子光引发剂。

本文制备的大分子光引发剂，则将光活性基团引入到了大分子的侧链。合成了三种基于 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮（2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl propan-1-one, HMPP）的可聚合大分子光引发剂，用 Photo-DSC 研究了它们引发二缩三丙二醇二丙烯酸酯（Tripropylene Glycol Diacrylate, TPGDA）光聚合动力学，考察了不同光引发剂结构和引发剂浓度对 TPGDA 光聚合动力学的影响。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

甲苯-2, 4-二异氰酸酯（Toluene-2,4-diisocyanate, TDI）和二月桂酸二丁基锡均为分析纯。HMPP 由常州华钛化学有限公司提供。一种双酚 A 环氧丙烯酸酯（6104），由江苏三木集团有限公司提供。TPGDA，由美国 Sartomer 公司提供。上述原料未经进一步纯化处理。

Nicolet 5700 FTIR（KBr 分束器，MTC/A 检测器，分辨率 4cm^{-1} ），美国 Nicolet 公司。紫外光点光源（EFOSLite，50W 汞灯，配备 5mm 石英光纤，320—390nm 滤光片）。UV-A 型紫外辐照度计，北京师范大学光电仪器厂。差动热分析仪（CDR-4P），上海精密科学仪器有限公司。

1.2 合成

1.2.1 HMPP-TDI 的制备 将 1.74g(0.01mol)TDI，约 0.2mL 二月桂酸二丁基锡溶于无水乙酸乙酯中，在通氮气和搅拌并隔绝水汽的条件下加热至 45°C ，缓缓滴加 HMPP 1.64g（0.01mol），升温至 50°C 反应 3h。

1.2.2 1HMPP-TDI-6104 的制备 将 7.68g（0.01mol）6104 加入到装有 0.01mol 的 HMPP-TDI 的容器中，补加约 0.2mL 二月桂酸二丁基锡，在通氮气和搅拌并隔绝水汽的条件下加热至 70°C 反应 3—4h。最后在真空条件下蒸馏出溶剂得到拟合成产物 1HMPP-TDI-6104。

1.2.3 2HMPP-TDI-6104 的制备 将 7.68g（0.01mol）6104 加入到装有 0.02mol 的 HMPP-TDI 的容器中，补加约 0.4mL 二月桂酸二丁基锡，在通氮气、搅拌并隔绝水汽条件下加热至 70°C 反应 3—4h。最后在真空条件下蒸馏出溶剂得到拟合成产物 2HMPP-TDI-6104。

1.2.4 3HMPP-TDI-6104 的制备 将 7.68g（0.01mol）6104 加入到装有 0.03mol 的 HMPP-TDI 的容器中，补加约 0.6mL 二月桂酸二丁基锡，在通氮气、搅拌并隔绝水汽条件下加热至 70°C 反应 3—4h。最后在真空条件下蒸馏出溶剂得到拟合成产物 3HMPP-TDI-6104。

1.3 合成的可聚合大分子光引发剂引发 TPGDA 光聚合动力学研究

TPGDA 的光聚合在配备有紫外光点光源的差动热分析仪（CDR-4P）上进行，光强为 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ ，2—3mg 含有不同浓度的可聚合大分子光引发剂的 TPGDA 试样放入铝质坩埚中，参比样为空铝质坩埚。

聚合反应过程中释放的热量和反应体系中乙烯基的数量成正比。对 DSC 测得的放热峰曲线积分，可以由下式求得反应的转化率：

$$C = \Delta H_t / \Delta H_0^{\text{theor}} \quad (1)$$

式中， ΔH_t 为在时间 t 内反应所放的热量， $\Delta H_0^{\text{theor}}$ 为反应体系完全反应时所放的热量。对丙烯酸双键， $\Delta H_0^{\text{theor}} = 86\text{kJ}/\text{mol}$ ^[8]。

聚合反应的速率则可由下式得到：

$$R_p = dC/dt = (dH/dt) / \Delta H_0^{\text{theor}} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 大分子光引发剂的合成

采用乙酸乙酯作溶剂，反应物和产物的溶解度都能达到使溶液呈现澄清状态的要求，在反应过程中无沉淀析出，从而使反应完全有效地进行。

含羟基反应物的结构对反应条件有不同要求。HMPP 为叔醇化合物，对其羟基而言，空间位阻较大，温度控制在 50°C 可保证羟基与异氰酸酯反应的顺利进行。在 2, 4-TDI 中，4 位 NCO 与 2 位 NCO 反应活性有较大差距，利用 2, 4-TDI 中 NCO 基团与醇羟基反应活性的差别，可有选择性地反应，适合于制备半加成物^[1]。其反应方程式如图 1 所示。

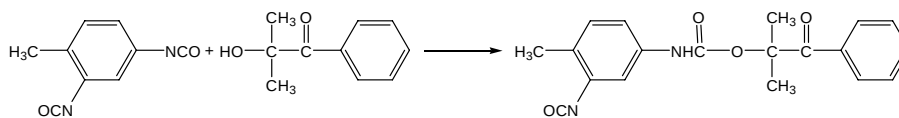


Fig.1 Reaction equation of HMPP and 2,4-TDI

而 6104 为仲醇化合物 (见图 2), 对羟基而言, 相应空间位阻比 HMPP 小, 但甲苯-2,4-二异氰酸酯 2 位的 NCO 反应时, 其活性比 4 位的 NCO 低,

故反应温度须 70°C 方可保证反应顺利进行, 在 3h 内可完成反应。

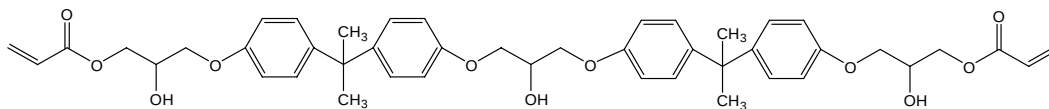
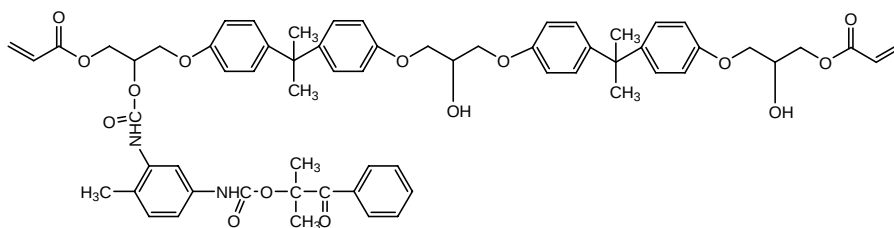


Fig.2 Chemical structure of 6104

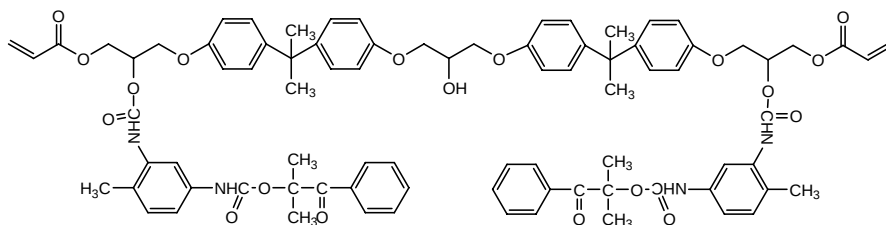
我们选择二月桂酸二丁基锡作为反应催化剂, 对其用量研究表明, 对 0.01mol 的 NCO 活性基团, 加入 0.2mL 的催化剂可保证反应快速有效进行, 如果催化剂用量较低 (0.05mL), 反应速率变慢。

HMPP 的可聚合大分子光引发剂 (见图 3) 1HMPP-TDI-6104, 2HMPP-TDI-6104 和 3HMPP-TDI-6104。用 IR 监测羟基峰 O-H (3450cm^{-1}) 到氨基峰 N-H (3305cm^{-1}) 的转变及异氰酸酯峰 NCO (2272cm^{-1}) 的消失, 证明反应完成。

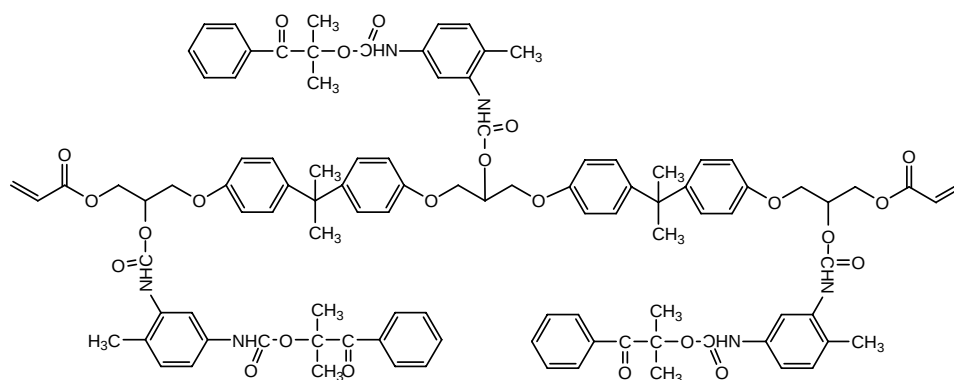
通过羟基与异氰酸酯的反应, 合成了三种基于



1HMPP-TDI-6104



2HMPP-TDI-6104



3HMPP-TDI-6104

Fig.3 Chemical structures of macrophotoinitiators

2.2 大分子光引发剂引发 TPGDA 光聚合动力学研究

2.2.1 大分子光引发剂和 HMPP 引发 TPGDA 光聚合动力学比较 1HMPP-TDI-6104, 2HMPP-TDI-6104, 3HMPP-TDI-6104 和小分子光引发剂 HMPP 引发 TPGDA 光聚合动力学关系如图 4 所示。在多官能团单体发生光聚合反应时, 凝胶现象往往发生于反应的较早阶段。三维凝胶结构的形成限制了大分子自由基和丙烯酸酯双键的扩散和移动, 减慢了自由基终止的速率。这导致了自由基的累积, 促进了聚合反应速率, 并发生自加速反应。然而, 不断增加的交联网络最终会限制双键移动, 聚合反应速率开始减慢, 反应活性种被交联网络裹陷, 最终反应停止。

由图 4 (a) 可知, 与 HMPP 相比, 这三种可聚合大分子光引发剂开始进行聚合反应的时间延迟, 这是因为大分子光引发剂的光解产物首先要逃逸出大分子的环境, 与丙烯酸酯双键接触才能引发聚合

反应; 这三种可聚合大分子光引发剂的最大反应速率也较低, 因为它们的分子量远高于 HMPP, 在相同质量分数 (3%) 下, 可聚合大分子光引发剂的活性成分要少得多。

这三种可聚合大分子光引发剂达到最大反应速率的时间相同。反应速率和最终转化率最大者为 1HMPP-TDI-6104, 最小者为 3HMPP-TDI-6104。其原因可能是: 3HMPP-TDI-6104 有三个 HMPP 分子连接在一个 6104 分子上, 光照时可在一个 6104 上同时形成三个自由基, 局部自由基浓度较高, 使其相互偶合终止的几率增加, 从而降低了最大反应速率和最终转化率。

这三种可聚合大分子光引发剂达到最大反应速率的时间和 HMPP 相似。由图 4c 可知, 在相同质量分数 (3%) 下, 这三种可聚合大分子光引发剂中的活性自由基成分比 HMPP 少得多, 但其最终转化率和 HMPP 相差不太大, 且其有可聚合的双键及较大的分子量, 可克服小分子光引发剂的一些弊端, 替代 HMPP 用于食品及药物包装。

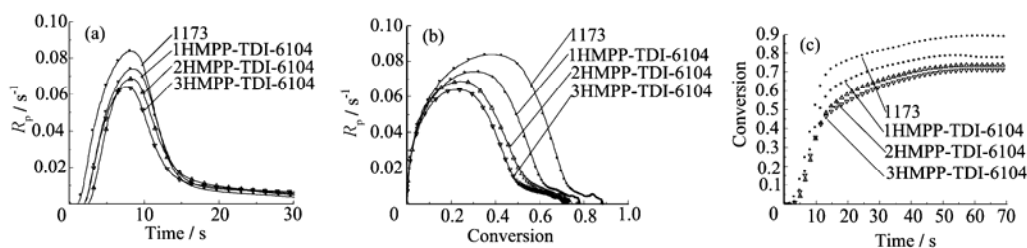


Fig.4 Kinetics of macrophotoinitiators and HMPP for photopolymerization of TPGDA, Temperature=25°C, Light intensity=30mW/cm², photoinitiator concentrations=3%

(a) Rate vs time, (b) Rate vs conversion, (c) Conversion vs time

2.2.2 引发剂浓度的影响 在不同的可聚合大分子光引发剂浓度下, TPGDA 的光聚合动力学关系如图 5 (1HMPP-TDI-6104)、图 6 (2HMPP-TDI-6104)、图 7 (3HMPP-TDI-6104) 所示。由图可知, 当可聚合大分子光引发剂的浓度增加时, 达到最大反应速率的时间减少, 达一定浓度后, 基本没有变化。此光聚合反应是在空气气氛中进行, 可聚合大分子光

引发剂的浓度越低, 氧阻聚效应越明显^[9]。浓度为 0.2% 时, 达到最大反应速率的时间长达 10s, 氧阻聚时间为 3s。这是因为当紫外光照射低浓度引发剂体系时, 只产生少量的自由基, 需较长时间使体系达到凝胶点, 最大反应速率对应的时间也延长^[10]。由于产生的自由基很少, 需较长时间才能使体系中的氧消耗完全, 故氧阻聚时间较长。

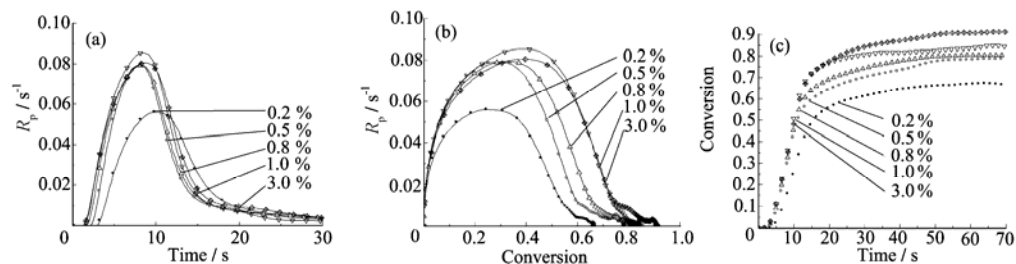


Fig.5 Kinetics of 1HMPP-TDI-6104 for photopolymerization of TPGDA at different concentrations, Temperature=25°C, Light intensity=30mW/cm²

(a) Rate vs time, (b) Rate vs conversion, (c) Conversion vs time

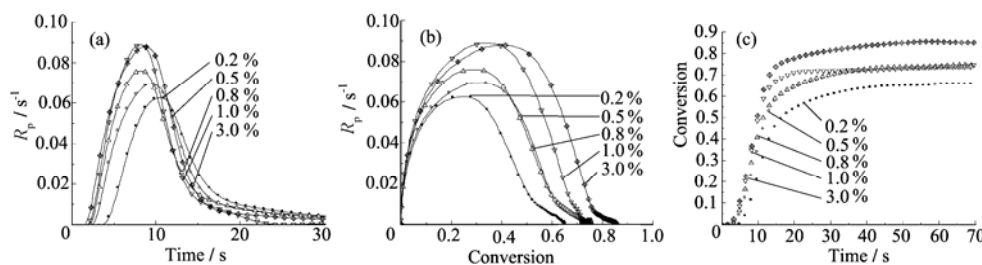


Fig.6 Kinetics of 2HMPP-TDI-6104 for photopolymerization of TPGDA at different concentrations, Temperature=25℃, Light intensity=30mW/cm²
(a) Rate vs time, (b) Rate vs conversion, (c) Conversion vs time

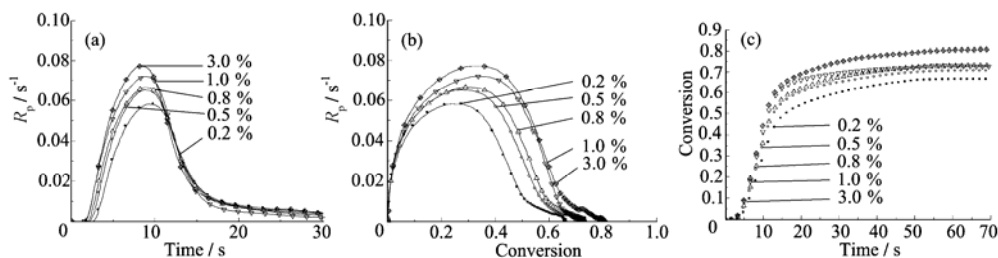


Fig.7 Kinetics of 3HMPP-TDI-6104 for photopolymerization of TPGDA at different concentrations, Temperature=25℃, Light intensity=30mW/cm²
(a) Rate vs time, (b) Rate vs conversion, (c) Conversion vs time

由图5、图6和图7可知,随着可聚合大分子光引发剂浓度的增大,最大反应速率所对应的转化率和最终转化率都增加,这可能系自由体积效应所致^[11]。光固化体系的光引发和光聚合的速率非常快,光化学反应的速率远远大于固化体系的体积收缩速率,导致固化体系的体积不平衡,体积收缩出现延迟。这种短暂的过量的自由体积增加了自由基和丙烯酸酯双键的活动能力,使聚合反应进一步进行,转化率增大。

3 结论

本研究合成了三种可聚合大分子光引发剂:1HMPP-TDI-6104, 2HMPP-TDI-6104 和 3HMPP-TDI-6104。其引发 TPGDA 光聚合动力学的研究表明,达到最大反应速率的时间与最终转化率和相应的小分子光引发剂 HMPP 差别不大,因它们可克服小分子光引发剂的一些弊端,完全可替代 HMPP 使用。

这些可聚合大分子光引发剂的引发剂浓度对引发 TPGDA 光聚合有非常重要的影响。随着引发剂浓度的增大,最大反应速率对应的转化率、单体最终转化率都增大,达到最大反应速率所需的时间缩短。

参考文献

1 魏杰,金养智.光固化涂料.北京:化学工业出版社,

2005. 1, 115-124

WEI Jie, JING Yangzhi. Photocuring coating. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 1, 115-124

2 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, 106, 141-146

CHEN Yonglie, ZENG Zhaohua, YANG Jianwen. Radiation curing materials and its applications. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 221, 106, 141-146

3 Arsu N, Davidson R S, Holman R. J Photochem Photobiol, A: Chem, 1995, **87**(2): 169-175

4 王德海,江枫.紫外光固化材料—理论与应用.北京:科学出版社,2001. 81-82

WANG Dehai, JIANG ling. UV-curing materials-theory and application. Beijing: Science Press, 2001. 81-82

5 Allen N S, Marin M C, Edge M, et al. J Photochem Photobiol A: Chem, 1999, **126**(1-3): 135-149

6 Davison R S, Dias A A, Illey D. J Photochem Photobiol A: Chem, 1995, **91**(2): 153-163

7 肖浦,吴刚强,史素青,等.感光科学与光化学,2006, **24**(3): 204-210

XIAO Pu, WU Gangqiang, SHI Suqing, et al. Photogr Sci Photochem, 2006, **24**(3): 204-210

8 Andrejewska E, Andrzejewski M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, **36**(4): 665-673

9 Decker C, Jenkins A D. Macromolecules, 1985, **18**(6): 1241-1244

- 10 Anseth K S, Wang C M, Bowman C N. *Macromolecules*, 1994, **27**(3): 650-655
- 11 YU Q, Nauman S, Santerre J P. *J Appl Polym Sci*, 2001, **82**(5): 1107-1117

Synthesis and kinetics of macrophotoinitiators for photopolymerization of TPGDA

XIAO Pu² WU Gangqiang² SHI Suqing² NIE Jun^{1,2}

¹ (College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

² (Key Laboratory of Biomedical Polymers of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

ABSTRACT Macrophotoinitiators of 1HMPP-TDI-6104, 2HMPP-TDI-6104, 3HMPP-TDI-6104, were synthesized with 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (HMPP), toluene-2,4- diisocynate (TDI), and 6104. The products were analyzed by FTIR spectroscopy. Kinetics for photopolymerization of tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) induced respectively by the macrophotoinitiators was studied by photo-DSC, and the initiate effect was compared with HMPP. The results showed that the initiate effects of the macrophotoinitiators were almost the same with HMPP. The polymerization rate and the final conversion were increased by increasing the initiator concentration.

KEYWORDS Macrophotoinitiator, Photopolymerization, Kinetics, Photo-Differential scanning calorimetry

CLC O434.2, Q323.5, Q638