

超支化大分子光引发剂的合成与表征

陈明军, 潘春跃

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:以丙烯酸甲酯(MA)、二乙醇胺(DA)、三甲醇丙烷(TMP)和丁二酸酐(SA)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(HMPP)等为原料,通过4步反应合成了3种超支化光引发剂,分别为HPAE-1-SA-HMPP、HPAE-2-SA-HMPP和HPAE-3-SA-HMPP,并对产物进行了表征。产物紫外最大吸收峰比小分子光引发剂HMPP稍有红移,而且在 400 cm^{-1} 与 500 cm^{-1} 处有荧光。

关键词:超支化聚合物;紫外光固化;光引发剂

中图分类号:TQ630.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)06-0058-03

Synthesis and characterization of hyperbranched macrophotoinitiators

CHEN Ming-jun, PAN Chun-yue

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Three macrophotoinitiators, HPAE-1-SA-HMPP, HPAE-2-SA-HMPP, and HPAE-3-SA-HMPP, are synthesized from 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (HMPP), succine anhydride (SA), and hyperbranched poly(amine-ester). The analysis shows the macrophotoinitiators' UV-vis spectrum presenting a red shifted maximal absorption compared with HMPP, and their fluorescence is at 400 cm^{-1} and 500 cm^{-1} .

Key words: hyperbranched polymer; UV-photopolymerization; macrophotoinitiator

光固化涂料主要包括各种齐聚体、功能化的单体及其各种光引发体系等^[1-3],其中光引发剂不仅影响引发速率,对固化物的性能(例如毒性、机械性能、热性能等)也有重要影响^[4-6]。传统的小分子光引发剂和聚合物相容性较差,残留在产物中的光引发剂及光解碎片容易迁移和挥发,使产物老化变黄,产生气味和毒性,制约了光固化体系在食品和药物包装等方面的应用^[7]。如果将小分子光引发剂做成大分子化合物或可聚合结构,则上述弊端可以被克服^[8]。超支化聚合物因具有低黏度、良好的溶解性,表面有大量的官能团存在等^[9]优点而被广泛关注,将超支化聚合物引入到光引发剂中,将可以大大提高引发效率,减少残留物,增强相容性等。树枝状大分子光引发剂在合成上要求较高,分离提纯比较困难^[10-12],而超支化聚合物分子结构虽没有树形分子完美,但它的合成采用一锅法,合成方法简单,无需烦琐耗时的纯化与分离过程,大大降低了成本^[13]。笔者基于端羧基超支化聚合物,成功地将光活性基团引入到了超支化大分子的端链,合成了3种超支化大分子光引发剂。超支化聚合物应用于大分子光引发剂目前鲜有报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲醇、丙烯酸甲酯、二乙醇胺、无水乙醚、对甲苯磺酸,分析纯;三甲醇丙烷、丁二酸酐,化学纯;2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173, HMPP),工业级,美国沙多玛公司。

1.2 合成方法

1.2.1 单体的合成

按摩尔比1:1称取二乙醇胺和丙烯酸甲酯,以甲醇为溶剂,于四口瓶中在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温反应4 h,抽真空除去甲醇,然后用无水乙醚萃取除杂以后,旋转蒸发出去乙醚后得到一种淡黄色液体,即为 N,N -二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯单体(MB)。

1.2.2 超支化聚(胺-酯)的合成

在250 mL三颈瓶中加入0.3 mol MB单体,在该体系中加入500 mg对甲苯磺酸,分别加入0.1 mol的三羟甲基丙烷,升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持4 h,再抽真空除去生成的甲醇,制得超支化聚(胺-酯)HPAE-1,再加入0.6 mol上述单体,重复上述条件,可制得HPAE-2,再加入1.2 mol上述单体,重复上述条件,

收稿日期:2008-03-10

作者简介:陈明军(1980-),男,硕士生;潘春跃(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事高分子材料和电化学研究,通讯联系人,0731-8836961,pan_chunyue@163.com。

可制得 HPAE-3。

1.2.3 丁二酸酐改性超支化聚合物

用四氢呋喃作溶剂,端羟基超支化聚合物与丁二酸酐按 OH 与 COOH 的摩尔比 1:1 加入反应器中,于 60℃ 下反应 4 h,用测定酸值的办法检测反应进行的程度,至酸值下降约为原来的一半时停止反应,可得端羧基超支化聚合物 HPAE-1-SA。重复上述操作可制得 HPAE-2-SA、HPAE-3-SA。

1.2.4 大分子光引发剂的合成

在 250 mL 三颈瓶中加入 0.1 mol 上述 HPAE-SA,在该体系中加入 500 mg 对甲苯磺酸,分别加入 0.6 mol 的 HMPP 升温至 90℃,用环己烷作带水剂,保持 4 h,可制得大分子光引发剂 HPAE-1-SA-HMPP,重复上述操作可制得 HPAE-2-SA-HMPP、HPAE-3-SA-HMPP。

1.3 表征方法

使用美国 Nicolet 公司的 Avatar 360 红外光谱仪进行红外光谱(FT-IR)测试;核磁共振使用 INOVA-400 型核磁共振仪(NMR);紫外分光(UV)在 Specode 75 紫外分光光度计上进行;用日立 F-2500 荧光分析仪进行荧光分析;凝胶渗透色谱(GPC)使用 Series200pump 型(珀金-埃尔默公司)。

2 结果与讨论

2.1 合成原理

利用丙烯酸甲酯与二乙醇胺发生 Michael 加成反应,二级胺 N 原子上的 H 较活泼,与丙烯酸类单体 C=C 双键加成生成三级胺。FT-IR 表征在 1 600 ~ 1 700 cm^{-1} 间双键峰消失,在 3 500 ~ 3 070 cm^{-1} 未见—NH 键存在,说明二乙醇胺反应完全,在 1 619.43 cm^{-1} 仅有极弱峰,说明丙烯酸甲酯反应基本完全,得到的产物符合目标产物。利用三羟甲基丙烷上的羟基与单体上的酯基发生酯交换反应,从而得到超支化聚合物。1 150 ~ 1 060 cm^{-1} 中无吸收峰,证明无 C—O—C 键生成,即该聚合物没有形成

环状化合物。用丁二酸酐改性该超支化聚合物得到端羧基超支化聚合物,测其酸值下降至原值一半时,在 3 345.92 cm^{-1} 处的羟基峰明显减弱,说明端羟基与丁二酸酐反应较完全,同时在 1 615.13 cm^{-1} 处出现强的羧基峰。利用 HMPP 上的伯羟基与羧基酯化,从而在超支化分子上接枝小分子光引发剂 HMPP。在 1 615.13 cm^{-1} 处出现强的羧基峰明显减弱,说明超支化聚合物上的羧基与 HMPP 上的羟基发生了反应。测定其酸值,下降约为原值的一半,说明接枝上了小分子光引发剂。凝胶渗透色谱表明 HPAE-2 的 $M_z/M_w = 2.112$,HPAE-3 的 $M_z/M_w = 2.706$ 。合成路线如图 1。

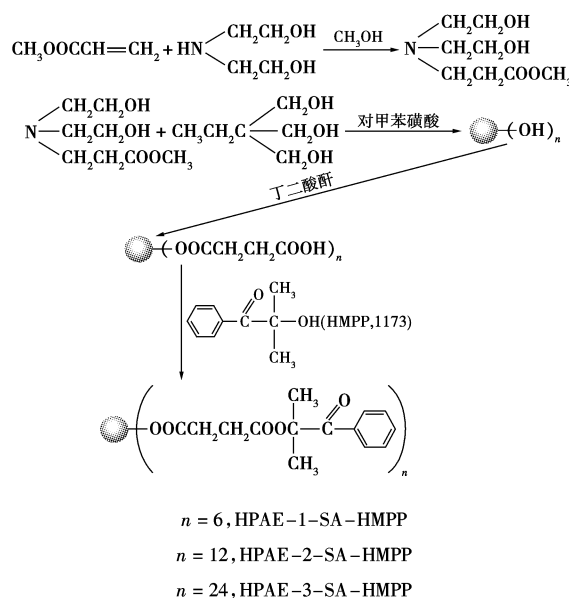


图 1 超支化光引发剂的合成路线

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

HPAE-1: a, δ (3H, 0.753 ~ 0.805):—CH₃; b, δ (6H, 1.190, 1.210):—CH₂; c, δ (6H, 2.403 ~ 2.538):—C—CH₂O—; d, δ (6H, 2.739 ~ 2.774):—OH; e, δ (6H, 3.245 ~ 3.255):—C—CH₂; f, δ (18H, 3.501 ~ 3.514):—N(CH₂)₃; g, δ (12H, 3.576 ~ 4.330):—CH₂OH。

(上接第 57 页)

- [2] Thombre Sunita M, Sarwade Bhimrao D. Synthesis and biodegradability of polyaspartic acid: A critical review[J]. Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, 2005, 42(9): 1299 - 1315.
- [3] Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies[J]. Polymer International, 1998, 47(2): 89 - 144.

- [4] 张玉玲, 黄君礼, 程志辉, 等. 改性聚天冬氨酸的热缩共聚合 [J]. 现代化工, 2006, 26(3): 43 - 45.
- [5] 高利军, 郭宁, 牟庆平, 等. 聚天冬氨酸衍生物的合成及性能研究 [J]. 石油化工, 2003, 32(9): 792 - 795.
- [6] 阎丰文, 赵彦生, 刘永梅, 等. 薄层法制备聚天冬氨酸及其阻垢性能研究 [J]. 化学与生物工程, 2006, 23(2): 36 - 38.
- [7] 赵选民, 徐伟, 师义民, 等. 数理统计 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 197 - 215. ■

HPAE-2: a, δ (3H, 0.800): CH_3 —; b, δ (6H, 2.384 ~ 2.435): $-\text{CH}_2$; c, δ (6H, 2.468 ~ 2.518): $-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-$; d, δ (12H, 2.674 ~ 2.757): $-\text{OH}$; e, δ (18H, 3.168 ~ 3.256): $-\text{C}-\text{CH}_2$; f, δ (54H, 3.314 ~ 3.395): $-\text{N}(\text{CH}_2)_3$; g, δ (24H, 3.514 ~ 4.308): $-\text{CH}_2\text{OH}$.

HPAE-3: a, δ (3H, 0.800): $-\text{CH}_3$; b, δ (6H, 2.000): $-\text{CH}_2$; c, δ (6H, 2.400 ~ 2.481): $-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-$; d, δ (24H, 2.733 ~ 2.756): $-\text{OH}$; e, δ (42H, 3.168 ~ 3.258): $-\text{C}-\text{CH}_2$; f, δ (126H, 3.315 ~ 3.395): $-\text{N}(\text{CH}_2)_3$; g, δ (48H, 4.013 ~ 4.317): $-\text{CH}_2\text{OH}$.

HPAE-1-SA-HMPP: a, δ (3H, 0.8): $-\text{CH}_3$; b, δ (6H, 1.751 ~ 1.775): $-\text{CH}_2\text{O}-$; c, δ (30H, 1.405): $-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; d, δ (18H, 5.733): $-\text{CH}_2\text{N}-$; e, δ (12H, 7.457): $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$; f, δ (18H, 7.577): g, δ (12H, 8.149): $-\text{Ph}$.

2.3 紫外分析

测定结果显示, HMPP 的最大吸收峰在 320 nm, HPAE-1-SA-HMPP 的在 328 nm, HPAE-2-SA-HMPP 的在 329 nm, 而 HPAE-3-SA-HMPP 的在 325 nm, 该系列光引发剂中含有生色团 $\text{C}=\text{O}$ 和 COOH , 这些基团含有 π 电子, 在紫外光区能产生 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 该系列化合物中还含有一 OH 、 $-\text{OR}$ 等助色团, 它们具有孤电子对与发色团相连, 可以发生 $p-\pi$ 共轭。该系列化合物发生红移现象可能是由溶剂效应引起的, 在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中由于激发态的极性比基态大, 而溶剂效应对电荷分散体系具有较强的稳定能力, 所以在极性溶剂中, 激发态和基态的能量虽然都有所降低, 但是激发态降低的程度大于基态, 导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收的能量较小, 故吸收带的位置向长波移动。

2.4 荧光分析

表 1 该系列光引发剂的荧光光谱图

	激发波长/nm	发射波长/nm
HPAE-1-SA-HMPP	392, 498	394.5, 500
HPAE-2-SA-HMPP	391, 498	393.0, 500
HPAE-3-SA-HMPP	396, 496	398.5, 501
HMPP	386, 498	388.5, 500

由表 1 可知, 该系列化合物中具有大的共轭 π 键结构, 共轭体系越大, 离域 π 电子越容易被激发, 相应的荧光较容易产生, 一般说来, 芳香体系越大, 其荧光峰向长波方向移动, 而且荧光强度也加强, 该

系列化合物具有刚性平面结构, 化合物中还残有一 OH 和 $-\text{OR}$ 取代基, 这些基团属于给电子基团, 可以在一定程度上加强化合物的荧光。

3 结语

通过丁二酸酐改性端羟基超支化聚合物可接枝含羟基小分子光引发剂, 获得 3 种超支化大分子光引发剂 HPAE-1-SA-HMPP、HPAE-2-SA-HMPP、HPAE-3-SA-HMPP, 其紫外最大吸收峰与 HMPP 比较有红移现象, 且和 HMPP 一样在 400 cm^{-1} 与 500 cm^{-1} 有荧光现象。荧光波长大于激发光波长, 存在斯托克位移。

参考文献

- [1] Weizhi W. Synthesis and characterization of UV-curable polydimethylsiloxane epoxy acrylate [J]. *European Polymer Journal*, 2003 (39): 1117 - 1123.
- [2] Crivello J V, Conlon D A J. Aromatic bisvinyl ethers: A new class of highly reactive thermosetting monomers [J]. *Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1983, 21: 1785 - 1799.
- [3] Allen N S, Hardy S J, *et al.* Photopolymerization activity of perester derivatives of fluorenone and benzophenone: A real time ftir and differential photocalorimetric study [J]. *Eur Polym J*, 1990, 26: 1041.
- [4] WANG Shengjie, FAN Xiaodong, SI Qingfa. Synthesis and characterization of dendritic carbosilane based macrophotoinitiator [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2006(5): 707 - 711.
- [5] XIAO Pu, WU Gangqiang, SHI Suqing. Synthesis and kinetics of macrophotoinitiators for photopolymerization of TPGDA [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2007, 25(1): 19 - 24.
- [6] Mustafa D. Synthesis and characterization of macrophotoinitiators of poly (ϵ -caprolactone) and their use in block copolymerization [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8265 - 8270.
- [7] Arsu N, Davidson R S, Holman R. Factors affecting the photoyellowing which occurs during the photoinitiated polymerization of acrylates [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 87: 169 - 175.
- [8] Wang D H, Jiang L. UV-curing materials: Theory and application [M]. Beijing: Science Press, 2001. 81 - 82.
- [9] Fouassier J P, Lounnot D J. Keto-sulfoxide derivatives as photoinitiators of polymerization [J]. *Polymer*, 1995, 36: 5005 - 5010.
- [10] Xuesong Jiang, Jie Yin. Dendritic macrophotoinitiator containing thioxanthone and coinitiator amine [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 7850 - 7853.
- [11] Xuesong J, Hongjie X, Jie Y. Copolymeric dendritic macrophotoinitiators [J]. *Polymer*, 2005, 46: 11079 - 11084.
- [12] Xuesong J, Wenfeng S, Hongjie X, *et al.* Water-compatible dendritic macrophotoinitiator containing thioxanthone [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 181: 233 - 237.
- [13] Seiler M. Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 241: 155 - 174. ■