

· 研究简报 ·

# 端丙烯酸酯基超支化聚(酯-胺)的结构分析及光固化\*

唐黎明\*\* 方 宇 由 虎 余 翔

(清华大学化工系 北京 100084)

关键词 超支化聚(酯-胺), 支化度, 表征, 固化涂层

近年来,具有树枝状结构的超支化聚合物因其独特的物理化学性质而得到广泛关注<sup>[1,2]</sup>.超支化聚合物主要采用 3 种途径合成,(1)AB<sub>n</sub> (n > 2) 型及潜 AB<sub>n</sub> 型单体的聚合;(2)由 A<sub>2</sub> 与 B<sub>n</sub> 型单体直接聚合;(3)先由特定的单体对原位形成 AB<sub>n</sub> 型中间体后再聚合.其中后两种方法可直接采用商业化原料,因此更具有实用价值.目前,基于途径(2)已合成出超支化聚酰胺<sup>[3]</sup>、聚醚<sup>[4]</sup>、聚酰亚胺<sup>[5]</sup>和共轭聚合物<sup>[6]</sup>等,但该途径容易生成凝胶化产物,通过控制反应物浓度、在凝胶点之前停止反应等,可得到溶解型超支化产物.由于超支化聚合物具有低的粘度和大量的端基,特别适合用作涂层材料,其中可用作光固化涂层材料的端丙烯酸酯基超支化聚合物一般通过对端羟基超支化聚合物进行改性来合成<sup>[7,8]</sup>,但有关聚合物结构如支化度对其光固化行为的影响研究还不够深入.

本文基于 A<sub>2</sub> 型单体哌嗪和 B<sub>3</sub> 型单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(简称 TMPTA)的 Michael 加成

反应,通过控制反应物浓度及反应时间,直接合成了带有端丙烯酸酯基的超支化聚(酯-胺)(简称 PEAC),对该聚合物的结构,尤其是支化度进行了分析,同时对比了不同结构超支化聚合物的光固化性能.

## 1 聚合物的合成

利用 B<sub>3</sub> 单体 TMPTA 上的共轭双键与 A<sub>2</sub> 单体哌嗪中活泼氢原子的 Michael 加成反应,在 TMPTA 过量的情况下,合成系列 PEAC,其分子结构见图 1.由于是多官能团的单体反应,可以 Carothers 方程<sup>[9]</sup>进行凝胶点的预测,当共轭双键过量时,平均官能度  $f = 2N_A f_A / (N_A + N_B)$ , (N<sub>A</sub> 和 N<sub>B</sub> 分别为哌嗪和 TMPTA 的分子数, f<sub>A</sub> 为哌嗪的官能度).通过  $p_c = 2/f$ ,  $p_c > 1$  计算可知,只要哌嗪与 TMPTA 摩尔比小于 1:1,理论上就不会达到凝胶点.实验中发现,在较低的反应物浓度(约 10 wt%)及 48 h 的反应时间下,当哌嗪/TMPTA 摩尔比不超过 1/1.018 时,均可获得非凝胶的产物.

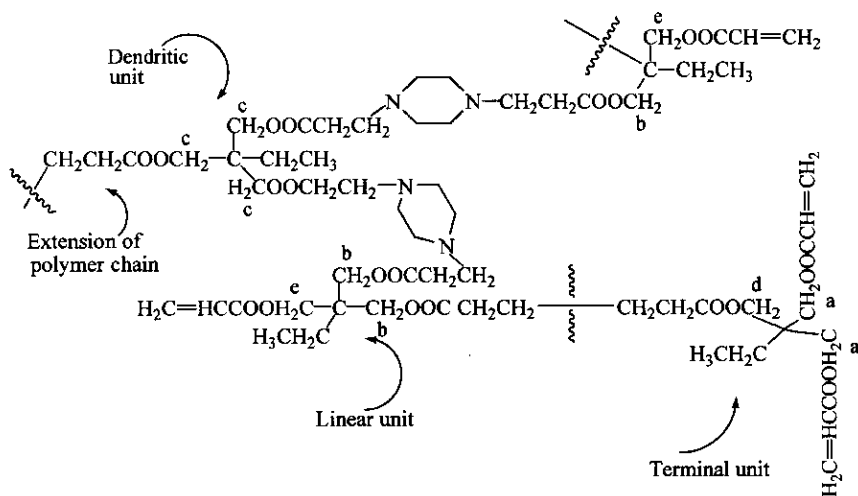


Fig. 1 Structural formula of PEAC

\* 2004-08-24 收稿, 2004-10-22 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20204005, 50233030)和清华大学基础研究基金(基金号 2002030)资助项目; \*\* 通讯联系人

以分析纯试剂为原料制备超支化聚合物.以哌嗪/TMPTA 摩尔比 1/1.018 为例,将 0.783 g (0.0091 mol)无水哌嗪溶解于 1 mL 甲醇中,再向其中加入 10 mL 四氢呋喃;将 2.901 g(0.0098 mol) TMPTA 及 0.5 wt% 的对苯二酚溶解在 20 mL 四氢呋喃中.在冰水浴及快速搅拌下,于 1 h 内将 TMPTA 溶液滴入哌嗪溶液中,再于  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 48 h,得到淡黄色溶液,经减压蒸馏除去溶剂,得到淡黄色粘稠液体,再经乙醚清洗 2 次并干燥至恒重后,得淡黄色粘稠状产物,产率为 86.8%.改变单体配比,采用相同的方法可制得其它聚合物,且产率均在 80% 以上.

## 2 聚合物的表征及光固化涂层的测试

以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂,采用 Unity-200 型核磁共振谱仪测定聚合物的  $^1\text{H-NMR}$  谱图.以聚苯乙烯为标样,THF 为溶剂,采用 150C 凝胶色谱仪在  $35^\circ\text{C}$  下测定聚合物的分子量.采用 Dupont 2400 型差示扫描量热分析仪测定聚合物的玻璃化转变温度.以丁酮为抽提液,采用索式抽提法测定光固化涂层的凝胶含量.采用 GB/T 1730-93、GB/T 1732-93 和 GB1720-79 标准分别测定涂层的硬度、抗冲击强度和附着力<sup>[10]</sup>.

## 3 聚合物的结构分析

典型聚合物的  $^1\text{H-NMR}$  见图 2,各峰归属为 ( $\delta$ ): 0.85 ~ 0.92 (m,  $\text{CH}_3-$ ), 1.42 ~ 1.52 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2.47 ~ 2.53 (m,  $\text{R}'-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{R})_2$ ), 2.62 ~ 2.65 (m,  $\text{R}'-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ ), 4.04 ~ 4.18 (m,  $\text{RCH}_2\text{OCOR}'$ ), 5.92 ~ 6.37 (m,  $-\text{COOCH}=\text{CH}_2$ ).为采用  $^1\text{H-NMR}$  谱图计算聚合物的支化度,首先应确定分子结构中树枝支化单元(D)、线型单元(L)和末端单元(T)的归属.发现随哌嗪和 TMPTA 配比的不同,谱图中  $\delta$  4.04 ~ 4.18 间各峰的强度会发生相应变化,进一步将  $\delta$  4.04 ~ 4.18 间各峰积分面积与  $\delta$  0.85 ~ 0.98 峰积分面积进行比较,结果总结如表 1.可以看出 TMPTA 单体的氢核磁谱图只在

$\delta$  4.17 ~ 4.18 间出峰;当哌嗪和 TMPTA 按 1/8 反应时,由于 TMPTA 大大过量,产物在  $\delta$  4.17 ~ 4.18 仍出峰,同时  $\delta$  4.15 和  $\delta$  4.10 ~ 4.11 出现强的共振峰,且前者强于后者,而在  $\delta$  4.06 ~ 4.07 和  $\delta$  4.04 两处峰的积分面积非常小;当哌嗪:TMPTA 的比例增加到 1:1.08 时,二者皆充分反应,故  $\delta$  4.17 ~ 4.18 处的峰消失, $\delta$  4.15 峰积分面积减小,而  $\delta$  4.06 ~ 4.07 和  $\delta$  4.04 峰的积分面积大大增加,同时  $\delta$  4.15 与  $\delta$  4.06 ~ 4.07 两处峰积分面积和大约是  $\delta$  4.10 ~ 4.11 处的两倍;当哌嗪:TMPTA 为 1:0.33 时,即哌嗪过量,只有  $\delta$  4.04 出峰.根据以上出峰情况,可推断出当 TMPTA 上的丙烯酸酯基被加成后, $-\text{CH}_2\text{OCO}$  上的氢峰就会向高场移动,加成数目越多这种移动就越大,并且相邻丙烯酸酯基上的加成也会产生类似影响.由此,可以推断  $\delta$  4.15 对应于 T 上 a 氢共振峰(见图 1), $\delta$  4.06 ~ 4.07 和  $\delta$  4.04 分别对应于 L 和 D 上 b、c 氢共振峰,而  $\delta$  4.10 ~ 4.11 则可归于 T 上 d 氢和 L 上 e 氢的重叠出峰.

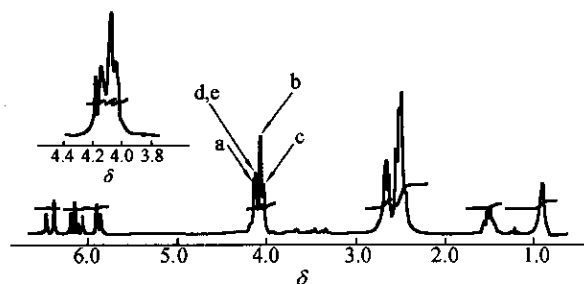


Fig. 2 A typical  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of hyperbranched poly(ester-amine)

各支化单元可以“氢核磁谱出峰面积( $S_\delta$ )/核磁出峰所对应 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 上所含氢原子数”来表示,利用下面各式可计算出 D、T 和 L 的相对数  $D = S_{\delta 4.04} / \sum H(c) = S_{\delta 4.04} / 6$ ,  $L = S_{\delta 4.06-4.07} / \sum H(b) = S_{\delta 4.06-4.07} / 4$ ,  $T = S_{\delta 4.15} / \sum H(a) = S_{\delta 4.15} / 4$ , 进而可求出它们的相

Table 1 Analysis of the peaks within  $\delta$  4.04 ~ 4.18 in  $^1\text{H-NMR}$  spectra

Piperazine/TMPTA (mol/mol)	Intensity ratio <sup>a</sup>				
	$\delta$ 4.17 ~ 4.18/ $\delta$ 0.85 ~ 0.98	$\delta$ 4.15/ $\delta$ 0.85 ~ 0.98	$\delta$ 4.10 ~ 4.11/ $\delta$ 0.85 ~ 0.98	$\delta$ 4.06 ~ 4.07/ $\delta$ 0.85 ~ 0.98	$\delta$ 4.04/ $\delta$ 0.85 ~ 0.98
0/1	1.81	-	-	-	-
1/8	1.16	0.43	0.29	0.09	0.03
1/1.08	-	0.16	0.44	0.63	0.52
1/0.33	-	-	-	-	1.78

<sup>a</sup> Intensity of each peak within  $\delta$  4.04 ~ 4.18 / total intensities of peaks within  $\delta$  0.85 ~ 0.98

对百分含量.支化度( $DB$ )是表征超支化聚合物结构特征的一个重要参数,通常的计算公式由 Fréchet 提出<sup>[11]</sup>,  $DB = (D + T)/(D + T + L)$ .最近 Frey 等提出  $DB = 2D/(L + 2D)$ ,用来计算低聚物支化度<sup>[12]</sup>.

表 2 中列出了不同配比下超支化聚合物的分子结构参数及  $T_g$  值,可以看出,随着体系中哌嗪/TMPA 摩尔比的增加,TMPA 中越来越多的双键

被加成,这导致  $T\%$  的降低,同时  $D\%$  和  $L\%$  均逐步增加,而  $L\%$  增长的幅度更大,这就导致通过传统方法计算出的  $DB$  呈逐步下降趋势.但 Frey 公式中更强调  $D$  的变化,所以  $DB$  呈增加趋势.同时可见,随着哌嗪/TMPA 摩尔比越接近 1/1,超支化分子不断呈树枝状长大,其分子量逐步增加,分子量分布相应加宽,而  $T_g$  也相应增加.

Table 2 Structural analysis and  $T_g$  values of PEAC

Piperazine/TMPA (mol/mol)	Structural unit (%)			$DB_1$ (%)	$DB_2$ (%)	$M_n$	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)
	T	L	D					
1/2.00	50.5	41.2	8.3	58.8	28.7	1818	1.325	-42.5
1/1.67	48.3	36.5	15.2	63.5	45.4	1948	1.347	-
1/1.43	37.3	36.5	18.7	56.0	45.9	2222	1.560	-
1/1.20	22.0	53.3	24.7	46.7	48.1	2546	1.842	-11.4
1/1.08	14.2	55.3	30.5	44.7	52.5	3246	3.754	-9.3

$DB_1$ : Calculated by Fréchet method;  $DB_2$ : Calculated by Frey method

#### 4 光固化性能

由于所合成超支化聚合物的端基为丙烯酸酯基,可以用作光固化涂层材料.向 PEAC 中加入 5 wt% 的二苯甲酮,混合均匀后涂布于基材表面,以 1 kW 紫外灯照射 5 min 后,测定固化涂层的凝胶含量及力学性能,结果总结如表 3 所示.由前面分析可知,随着哌嗪/TMPA 摩尔比越接近于 1/1,聚合物分子量和支化度  $DB_2$  均相应增加,而平均每个分子中的双键含量降低,固化过程可形成相对疏松的网络结构,因此固化涂层的凝胶含量相应降低,这就进一步导致涂层的力学性能呈现规律性的变化,即硬度降低,而抗冲击强度和附着力

Table 3 Gel content and mechanical properties of cured coatings based on PEAC

Pizine/TMPA (mol/mol)	Gel content (%)	Hardness*	Impact strength (cm <sup>2</sup> ·kg)	Adhesion (grade)
1/2.00	89.3	6H	15	4
1/1.67	88.6	6H	15	4
1/1.43	-	5H	20	3
1/1.20	87.4	5H	20	3
1/1.08	83.7	4H	25	2

\* Compared to pencil

均增加.因此,通过控制超支化聚合物的结构,可以在一定范围内调节其固化涂层的性能.

#### REFERENCES

- Inoue K. Prog Polym Sci, 2000, 25: 453 ~ 571
- Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183 ~ 275
- Jikei M, Chon S H, Kakimoto M, Kawauchi S, Imase T, Watanabe J. Macromolecules, 1999, 32: 2061 ~ 2064
- Emrick T, Chang H T, Fréchet J M J. Macromolecules, 1999, 32: 6380 ~ 6382
- Fang J, Kita H, Okamoto K. Macromolecules, 2000, 33(13): 4639 ~ 4646
- Tanaka S, Takeuchi K, Asai M, Iso T, Ueda M. Synthetic Metals, 2001, 119: 139 ~ 140
- Zhang Xiaolong(张晓龙), Tang Liming(唐黎明), Qiu Teng(邱藤), Fu Yongzhu(付永柱), Liu Deshan(刘德山). Chem J Chinese Univ (高等学校化学学报), 2001, 22(10): 1761 ~ 1763
- Wei H Y, Kou H G, Shi W F, Nie K M, Shen X F. J Coat Technol, 2003, 75(939): 37 ~ 40
- Pan Z R(潘祖仁). Polymer Chemistry(高分子化学). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 217 ~ 218
- Tang Liming(唐黎明), Li Yi(李易), Wu Xiaomin(吴晓敏), Shan Xiaofeng(单小峰), Wang Weicheng(王维城). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (6): 834 ~ 837
- Hawker C J, Lee R, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4583 ~ 4588
- Holter D, Burgath A, Frey H. Acta Polym, 1997, 48: 30 ~ 35

## STRUCTURAL ANALYSIS AND UV CURING OF POLY(ESTER-AMINE)S WITH TERMINAL ACRYLATE GROUPS

TANG Liming, FANG Yu, YOU Hu, YU Xiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** Aliphatic hyperbranched poly(ester-amine)s with terminal acrylate groups were synthesized by Michael addition reaction between pizine and trimethylol- propanetriacrylate (TMPTA) under various molar ratios, and their structures were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , GPC and DSC analysis. The multi-peaks within  $\delta$  4.04 ~ 4.18 ( $\text{RCH}_2\text{OCOR}'$ ) in the  $^1\text{H-NMR}$  spectra were analyzed and the peaks at  $\delta$  4.15,  $\delta$  4.06 ~ 4.07 and  $\delta$  4.04 can be assigned to terminal ( $T$ ), linear ( $L$ ) and dendritic units ( $D$ ), respectively. Based on  $^1\text{H-NMR}$  spectra, the degree of branching ( $DB$ ) for these polymers were calculated by using both the Fréchet method and the Frey method. With the molar ratio between pizine and TMPTA increased to 1/1, the terminate units decreased, both of the dendritic and linear units increased, while  $M_n$  and  $M_w/M_n$  became large and the  $T_g$  value became high, accordingly. Moreover, cured films were obtained through UV radiation of the polymers. The gel contents for the films decreased with increasing the molar ratio between pizine and TMPTA, which may account for the changes of their mechanical properties.

**Key words** Hyperbranched poly(ester-amine), Degree of branching, Characterization, Curing coating