

一种可聚合光引发体系及其性能研究^{*}

史素青¹ 吴刚强¹ 肖 浦¹ 王庆蓉¹ 聂 俊^{1,2**}

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院 生物医用高分子教育部重点实验室 武汉 430072)

(² 北京化工大学材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 合成了一种可聚合双分子光引发体系——甲基丙烯酸-4-二苯酮甲酯(BPMM)光引发剂和甲基丙烯酸-3,4-亚甲基二氧基苯甲酯(MDBMM)助引发剂.采用含有水平样品支架的实时红外光谱仪(RTIR)监测光聚合动力学,动态力学分析仪(DMA)研究固化膜的机械性能.结果表明,聚合体系的聚合速率(R_p)和最终双键转化率(P^f)随 MDBMM 浓度的增加而增加,但是,随 BPMM 的浓度变化出现一最佳值(0.8%).相同的聚合条件下,与传统引发体系相比,BPMM/MDBMM 虽然引发活性较差,但是其固化膜的 P^f 和玻璃化转变温度以及在 37℃左右的储能模量与传统引发体系相近,并且 MDBMM 作为天然可食用植物化学成分衍生物的特点使其有可能适宜于在生物相容性要求较高的领域中应用.

关键词 可聚合光引发体系,动力学, DMA, RTIR

光固化技术具有固化速度快、节能、固化产物性能优异等特点,是一种环境友好型绿色技术,广泛应用于涂料、胶粘剂、微电子、齿科修复等领域^[1~3].

光固化体系通常由低聚物、活性稀释剂和光引发剂组成,其中光引发剂是光固化体系的关键组分,它关系到在紫外或可见光照射时多官能团单体如双(甲基)丙烯酸酯能否由液态迅速转变为固态,形成高度交联的聚合物网络,并赋予材料良好的机械物理性能.根据作用机理,自由基光引发剂通常分为裂解型和夺氢型两种类型^[1,3],其中,夺氢型光引发体系在齿科修复领域尤为常见^[4,5].

二苯酮是常见的夺氢型光引发剂,常与叔胺如 4-*N,N*-二甲氨基苯甲酸乙酯配合使用引发双(甲基)丙烯酸酯类单体的固化,具有成本低、表面抗氧性能好等优点^[1],但是,胺有毒并能诱发癌变^[6,7].为提高光固化体系的生物相容性、降低生物毒性,展开了大量研究工作,研究表明,将引发体系进行大分子化虽然一定程度上改善了体系的生物相容性,但是存在颜色和溶解性等问题^[8].而可聚合引发体系通过在分子中引入不饱和基团,使其参与聚合,从而减少其被萃取的量,使生物相容性大大提高^[9].

尽管可聚合叔胺的出现改善了固化体系的生

物相容性,但是就生物医用领域而言,寻找一种生物相容性更好的光引发体系意义重大.本文通过酯化反应合成了甲基丙烯酸-4-二苯酮甲酯(BPMM)和甲基丙烯酸-3,4-亚甲基二氧基苯甲酯(MDBMM)两种化合物,并利用 FTIR 和 ¹H-NMR 对两种化合物的结构进行了表征. BPMM/MDBMM 引发甲基丙烯酸酯单体聚合的动力学过程以及固化高分子膜的力学性能分别用配有水平样品台的实时红外光谱仪(RTIR)和动态力学分析仪(DMA)进行监测.在生物医用领域,来自黑胡椒化学成分的衍生物 MDBMM 替代传统的叔胺作为助引发剂有可能适宜于在生物相容性要求较高的领域中应用.

1 实验部分

1.1 原料

对羟甲基二苯酮和二苯酮(BP)由清华紫光英力化工技术有限公司赠送,胡椒醇和甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯(DMEM)为 Acrös Organics 公司产品,4-*N,N*-二甲氨基苯甲酸乙酯(EDMAB)为 Aldrich 公司产品.氨基甲酸双甲基丙烯酸酯(urethane dimethacrylate,UDMA)及二缩三乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDMA)分别由 Esstech 公司和 Sartomer 公司赠送.上述产品均未进行进一步纯化处理,其他试剂均为分析纯.单体的化学结构见

^{*} 2006-11-21 收稿,2007-01-17 修稿 国家自然科学基金(基金号 50473024)和湖北省科技攻关(项目号 2004AA303B03)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: niejun@mail.buct.edu.cn

图 1.

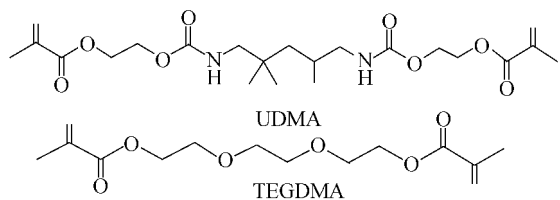


Fig. 1 Chemical structures of monomer system

1.2 可聚合引发体系的合成(反应式见图 2)

1.2.1 甲基丙烯酸-4-二苯酮甲酯(BPMM)的合成

在装有机机械搅拌器、温度计和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中加入 0.0691 mol (14.61 g) 对羟甲基二苯酮、0.076 mol (7.68 g) 三乙胺和 150 mL 甲苯, 搅拌使其呈均相. 0~5℃ 冰浴条件下, 4 h 内缓慢向三口瓶中滴加 7.96 g (0.076 mol) 甲基丙烯酸酐与 10 mL 甲苯的混合液, 滴加完毕后, 反应体系静置过夜. 过滤除去三乙胺氢氯酸盐, 分别用 100 mL 1 mol/L HCl 水溶液、100 mL 1 mol/L NaHCO₃ 水溶液和 150 mL 水将母液洗涤 3 遍, 分出有机相,

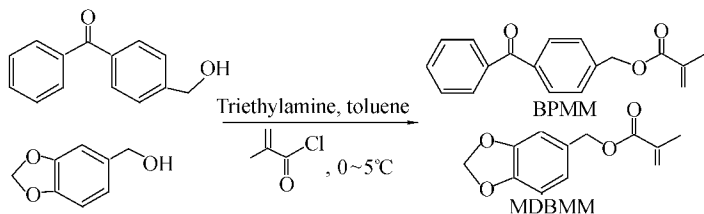


Fig. 2 Synthesis of BPMM and MDBMM

1.3 光聚合及其动力学监测过程

UDMA 与 TEGDMA 以质量分数分别为 70% 和 30% 的比例混合均匀, 然后与 BPMM/MDBMM 配成含不同引发剂浓度的光聚合体系. 将聚合体系注入厚度为 (0.8 ± 0.1) mm、直径为 (8 ± 0.5) mm 的模具中, 用紫外光点光源 (EFOS Lite, 带有 320~390 nm 的滤光片, 加拿大) 通过光纤定向照射样品, 光强为 10 mW/cm² (由 Honle UV 光强计测得). 光聚合动力学过程通过配有水平样品台的实时红外光谱仪 (RT-FTIR) (Nicolet 5700, KBr 分束器, MTC/A 检测器, 数据采集间隔为 0.3985 s, 分辨率 4 cm⁻¹, 美国 Nicolet 公司) 监测近红外区甲基丙烯酸酯双键特征吸收峰 6164 cm⁻¹ 附近峰面积的变化得到. 双键转化率 (DC) 和聚合速率 (R_p) 由 OMNIC 7.1 红外软件和 Excel 数据处理软件结合计算得到.

1.4 动态力学分析(DMA)

将聚合体系注入到 7 mm × 35 mm × 1.2 mm

用无水 Na₂SO₄ 干燥过夜, 滤去干燥剂, 减压脱去甲苯, 乙酸乙酯/正己烷 2/1 (W/W) 作为淋洗剂进行柱色谱分离, 最终产物为无色液体. FTIR : 2957, 2928 cm⁻¹ (CH), 1720 cm⁻¹ (C=O), 1637 cm⁻¹ (C=C), 816 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 1.99 (—CH₃, 3H), 5.28 (—CH₂—OC(=O)—, 2H), 5.63, 6.20 (=CH₂, 2H), 7.26~7.82 (—benzene, 9H).

1.2.2 甲基丙烯酸-3,4-亚甲基二氧基苯甲酯(MDBMM) 按照 1.2.1 节中合成和后处理方法, 胡椒醇和甲基丙烯酸酐反应, 所得的 MDBMM 粗产物用乙酸乙酯/正己烷 1/3 (W/W) 进行柱色谱分离得到无色液体. FT-IR : 2977, 2931 cm⁻¹ (CH), 1717 cm⁻¹ (C=O), 1637 cm⁻¹ (C=C), 811 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 1.94 (—CH₃, 3H), 5.07 (—CH₂—OC(=O)—, 2H), 5.6, 6.12 (=CH₂, 2H), 5.95 (—O—CH₂—O—, 2H), 6.78~6.85 (—benzene, 3H).

的模具中, 用光强约为 300 mW/cm² 的紫外光点光源来回照射样品 10 min, 所得固化膜的最终双键转化率 (P^f) 用 FTIR 测定, 机械性能用 DMA (Rheometric, USA) 表征, DMA 温度变化范围为 -50℃ 到 100℃, 升温速率为 5 K/min.

2 结果与讨论

2.1 BPMM 和 MDBMM 浓度对聚合动力学的影响

二芳酮为典型的夺氢型引发体系. 在紫外光的照射下, 二芳酮吸收光能从基态跃迁到激发态, 激发态的二芳酮分子通过直接夺氢或电子/质子转移反应生成半片哪醇自由基和引发聚合的活性种^[1,3]. 由于光引发剂和给氢化合物 (通常指助引发剂) 对产生活性自由基的过程有重要影响, 因此, 光引发剂和给氢化合物的浓度成为影响聚合速率的关键因素之一.

图 3 给出了 BPMM 浓度对 UDMA/TEGDMA 紫

外光聚合动力学过程的影响. 结果表明,在其他条件一定时, BPMM 浓度对动力学影响很大. 当 BPMM 质量分数从 0.2% 增加到 0.5% 时,聚合体系的 P^f 由约 51% 增加到 61%,最大聚合速率 ($R_{p,max}$, s^{-1}) 由 $0.0062 s^{-1}$ 增加到 $0.0084 s^{-1}$, 达到 $R_{p,max}$ 的时间 (t_{max} , s) 缩短了大约 80 s,同时,聚合反应的抑制期也显著降低,从 120 s 左右降低到 60 s 左右. 这是因为随着 BPMM 浓度的增加,单位

时间内 BPMM 吸收光子几率的增加提高了其由基态跃迁到激发态的几率,从而有利于产生更多引发活性种,加快聚合反应的进行. 但是,当 BPMM 质量分数由 0.8% 增加到 1.0% 时,各项动力学参数几乎不发生变化,这是由于光引发剂浓度较高时,引发剂自身的遮光效应、光解产物的复合等作用影响了引发剂的引发效率^[10].

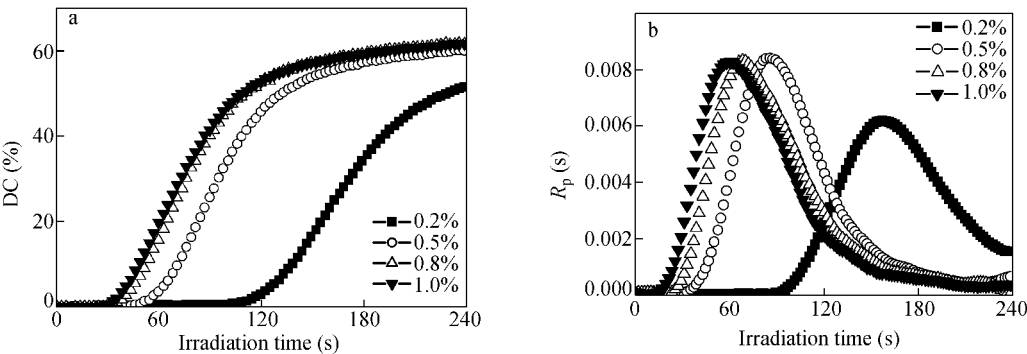


Fig. 3 DC (a) and R_p (b) as a function of irradiation time at a constant MDBMM concentration (1.0%) and different BPMM concentrations

图 4 为 MDBMM 浓度对聚合体系光聚合双键转化率和反应速率的影响. 在没有助引发剂 MDBMM 存在条件下,仅用质量分数为 0.8% 的 BPMM 引发 UDMA/TEGDMA 聚合所得的 R_p 较低,聚合反应的抑制期也较长,尽管如此, P^f 却与加入质量分数为 2.0% 的 MDBMM 所得的 P^f 相近,这是由于聚合体系中的 UDMA 和/或 TEGDMA 单体都可以充当给氢化合物与 BPMM 发生相互作用,产生引发聚合反应的自由基活性种,但是引发

活性较低^[11]. 当 MDBMM 质量分数从 0% 增加到 3.0% 时, P^f 几乎不发生变化,但是, $R_{p,max}$ 从 $0.0069 s^{-1}$ 增加到 $0.0100 s^{-1}$, t_{max} 缩短了大约 40 s (从 93 s 降低到 52 s),聚合反应的抑制期也由从 60 s 左右降低到 30 s 左右,这是由于助引发剂浓度越高,单位时间内与 BPMM 激发态结合生成激基复合物的几率越高,从而产生更多自由基活性种,加快聚合反应的进行.

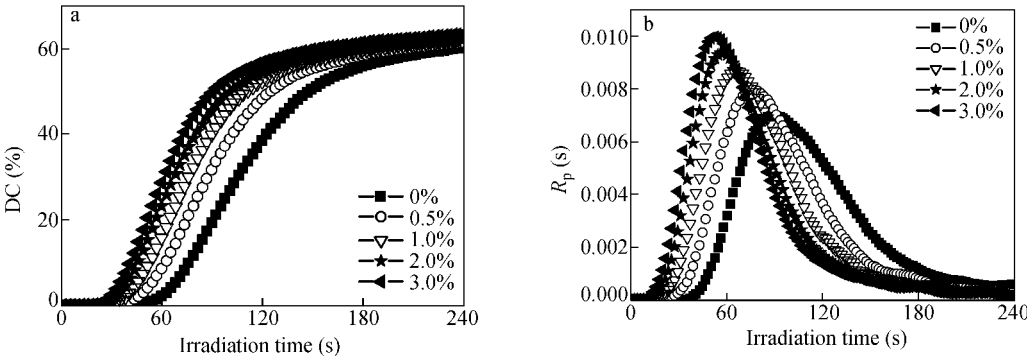


Fig. 4 Effect of MDBMM concentrations on the kinetics of UDMA/TEGDMA (70/30, W/W) with a fixed BPMM concentration (0.8%)
a) DC versus irradiation time ; b) R_p versus irradiation time

图 5 为相同聚合条件下 3 种不同引发体系引发的光聚合动力学,与传统不可聚合的 BP/EDMAB 引发体系相比, BPMM/MDBMM 的引发效率较差, P^f 较低,聚合反应所需的抑制期较长(约

30 s),而 BPMM/DMEM 引发体系引发活性较高,抑制期较短(约 10 s),这是由于 DMEM 不仅可以作为助引发剂提高聚合体系的 R_p 而且还可以作为氧消除剂消除聚合体系中的部分氧,从而降低

氧阻聚效应^[1].

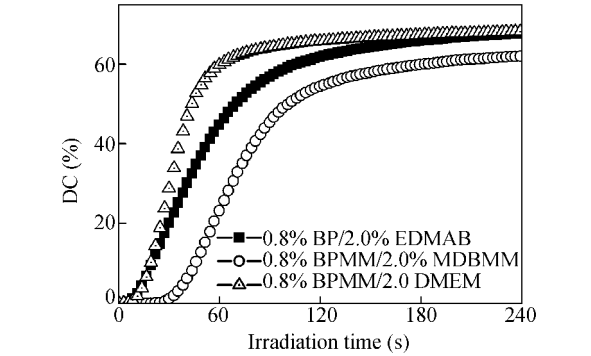


Fig. 5 Comparison of BPMM/EDMAB and BPMM/DMEM in the same curing condition

2.2 动态力学分析

虽然光固化技术常作为制备光纤的聚合物涂层、齿科及骨科修复等材料的一种有效手段,但是材料的最终应用价值由其自身的机械物理性能决定,如储能模量 (E')、玻璃化转变温度 (T_g)、 P^f 等.表 1 给出了强光(约 300 mW/cm²)照射 10 min 时,不同引发体系所得固化膜的 P^f 以及 T_g ,由表中可以看出,3 种引发体系所得的 P^f 和 T_g 相近.

Table 1 P^f and glass transition temperature (T_g), average of three samples $\pm$ standard deviation

	ω (BPMM)/ ω (MDBMM) (0.8%/2.0%)	ω (BPMM)/ ω (DMEM) (0.8%/2.0%)	ω (BP)/ ω (EDMAB) (0.8%/2.0%)
P^f (%)	72.1 $\pm$ 0.1	73.9 $\pm$ 0.8	74.6 $\pm$ 0.3
T_g (°C)	88.7 $\pm$ 1.7	86.7 $\pm$ 2.4	88.9 $\pm$ 1.8

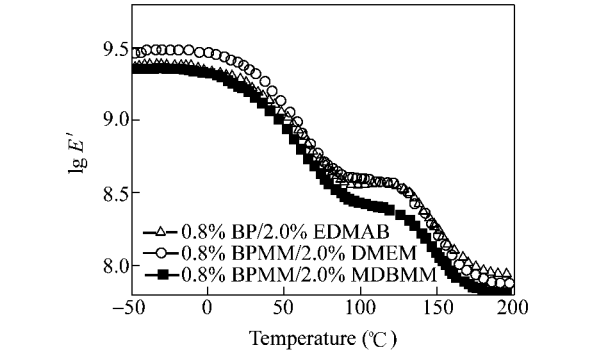


Fig. 6 Storage modulus of cured samples initiated by BPMM/MDBMM, BP/EDMAB and BPMM/DMEM in the same curing condition

使用强光制备 DMA 样品目的是保证各聚合体系中单体尽可能完全转化.

由 3 种不同引发体系所得固化膜的储能模量见图 6,结果显示,在 0 ~ 50°C 范围内,3 种固化膜的 E' 相近,这说明,虽然 BPMM/MDBMM 的引发效率较低,但是在调整光强和光照时间后,聚合条件相同时,可以得到与传统商业用引发体系 BP/EDMAB 相近的机械性能.另外,涂层固化或齿科修复时,通常采用强光照射(500 mW/cm² 左右),因此,该结果对实际应用具有一定的参考价值,同时,引发体系可聚合的特性及 MDBMM 为天然可食用植物黑胡椒化学成分的衍生物这一特性使 BPMM/MDBMM 引发体系有可能在对材料生物相容性要求较高的领域中应用,但是在 100°C 左右固化膜的强度较低.

REFERENCES

- 1 Dietliker K Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings,Inks and Paints. London SITA Technology,1991. Vol. 3.70 ~ 202
- 2 Yang J,Wang Z,Zeng Z,Chen Y. Chinese Journal of Polymer Science,2001,19(2) 30 ~ 66
- 3 Fouassier J P. Photoinitiation,Photopolymerization,and Photocuring Fundamentals and Application. Munich Hanser,1995. 1 ~ 330
- 4 Nie Jun(聂俊),Zhou Wenhui(周文慧),Li Miaozhen(李妙贞),Wang Erjian(王尔鉴),Linden L A,Rabek J F. Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(2) 205 ~ 209
- 5 Nie J,Linden L A,Rabek J F. Chinese Journal of Polymer Science,1999,17(5) 5 ~ 9
- 6 Weisburger E K,Russfield A B,Hamburger F,Weisburger J H,Boger E,van Dongen C G,Chu K C. Environ Pathol Toxicol,1978,2 325 ~ 356
- 7 Albrecht W N,Stephenson R L. Scand J Work Environ Health,1988,14 209 ~ 219
- 8 Bowen R L,Argentar H. J Dent Res,1972,51 473 ~ 482
- 9 Moin Jan C,Nomura Y,Urabe H,Okazaki M,Shintani H. J Biomed Mater Res (Appl Biomater),2001,58 42 ~ 46
- 10 Chen Yonglie(陈用烈),Zeng Zhaohua(曾兆华),Yang Jianwen(杨建文). Irradiation Curing Materials and Applications(辐射固化材料及其应用). Beijing(北京) Chemical Industry Press (化学工业出版社),2003. 155 ~ 156.
- 11 Jakubiak J,Allonas X,Fouassier J P,Sionlpwska A,Andrzejewska E,Linden L A,Rabek J F. Polymer,2003,44 5219 ~ 5226

A POLYMERIZABLE PHOTOINITIATING SYSTEM AND ITS PERFORMANCE

SHI Suqing¹, WU Gangqiang¹, XIAO Pu¹, WANG Qingrong¹, NIE Jun^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Biomedical Polymers of Ministry of Education, Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

(² State Key Lab of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract 4-Benzophenone methoxyl methacrylate (BPMM) and 3,4-methylenedioxybenzene methoxyl methacrylate (MDBMM) were synthesized and the photoinitiating effect of BPMM/MDBMM combinations was evaluated as well. Real time infrared spectroscopy (RTIR) with a horizontal sample holder was used to record the polymerization kinetics of UDMA/TEGDMA (70/30 W/W) initiated by BPMM/MDBMM. Dynamic mechanical analyzer (DMA) was used to study the mechanical properties of the cured samples. The results showed that, with increasing of the amount of MDBMM, the rate of polymerization (R_p) and final double bond conversion (P^f) increased. However, with the increase of BPMM concentrations, an optimum BPMM concentration occurred (0.8%). Comparison with the conventional BP/EDMAB initiator system under the same curing conditions indicates that BPMM/MDBMM shows a lower initiating reactivity, but a comparable P^f , T_g and the storage modulus around 37°C of the products. Moreover, as a derivative of natural component from black peppers MDBMM is more promising in biomedical applications.

Key words Polymerizable photoinitiating system, Kinetics, DMA, RTIR