

·研究简报·

树状硅基大分子光引发剂的合成与表征*

王生杰 范晓东** 佘庆法 孔杰 张国彬

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

关键词 树状硅碳烷, 大分子光引发剂, 紫外光固化, 热稳定性

从 Vogtle 等^[1]首次描述了“串级式”合成方法以来,以及 Newkome^[2]和 Tomalia 等^[3]的重要贡献,具有完美的支化结构、高度对称且分子大小可精确控制的树状分子在当代化学领域中已经成为一个重要的研究方向,其新颖的结构,独特的性能吸引了众多科学工作者的兴趣^[4,5].其中硅基树状分子,尤其是树状聚硅碳烷大分子由于具有可变的支化度、无论是动力学还是热力学上的高度稳定性的优点,以及 Si—Cl、Si—H、Si—OH 等基团的存在使得易于根据不同的需要对树状大分子进一步功能化改性,已成为高分子领域的研究热点^[6,7],例如树状硅碳烷液晶^[8~10]、树状硅碳烷金属催化剂^[11]以及主客体化学^[12]等.

同时,光聚合和光固化由于具有高效、节能、环保等优点,尤其是可以在一些对热敏感的场所使用,近几年已成为增长速度最快的工业技术之一^[13].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.因此,新型光引发剂以及光引发机理的研究,对于推动紫外光固化技术的进一步发展有着重要意义^[14,15].大分子光引发剂由于具有诸多优点,例如可以有效降低引发剂残基的迁移性(这一点在食品工业中尤其重要),与树脂基体的相容性好,减少黄变性等,尤其是随着人们环保意识的加强,对固化体系中的引发剂残基越发重视^[16],大分子光引发剂已成为光固化领域中新的研究热点^[17,18].Hamurcu 等^[19]合成了含有聚二甲基硅氧烷链节的偶氮类大分子光引发剂,并用以引发苯乙烯聚合,制备了 T_g 在 45℃ 左右的交联型聚二甲基硅氧烷-聚苯乙烯嵌段共聚物. Jiang 等^[20]制备了端基为硫杂蒽酮的树状聚丙烯亚胺大分子光

引发剂,并以低分子量丙烯酸酯为模板树脂,评价了此类大分子光引发剂的引发活性.如果在光引发剂中同时引入热稳定性好的有机硅主链和新颖的树状拓扑结构,有望完善树脂固化物的交联网络,提高耐热性.但到目前为止,有关此方面的研究鲜有报道.本文通过重复硅氢加成、烯丙基化反应制备了外围修饰有 Si—Cl 键的树状硅碳烷,以其与含有羟基的小分子光引发剂(185)发生醇解反应,制备了新型的树状硅基大分子光引发剂(MPI-185),并研究了用以引发环氧丙烯酸(EA)树脂的紫外光固化行为和固化物的热稳定性.

1 实验材料

甲基氢二氯硅烷,工业级,浙江新安化工集团有限责任公司提供;甲基乙基二氯硅烷,工业级,湖北武大有机硅新材料研究中心;烯丙基氯,分析纯,上海华润化工有限公司;EA 树脂,工业级,中山市渤海精细化工有限公司;IHT-PI 185,工业级,北京英力科技发展有限公司提供.镁粉含量 $\geq 99\%$,上海三浦化工有限公司;氯铂酸(Pt 39 wt%),分析纯,陕西开达化工有限公司;4,4'-二甲氨基吡啶(4,4'-DMAP)工业级,浙江金坛化工厂;无水硫酸镁、正己烷、吡啶、四氢呋喃,分析纯,天津科密欧化学试剂开发有限公司;以上溶剂和液体原料在使用前均经过严格除水.

2 表征技术

FTIR,将样品涂覆于严格干燥的 KBr 压片后,在 WQF-310 型红外光谱仪上测定.紫外光谱,大分子光引发剂 MPI-185 和小分子光引发剂 185 的紫外吸收特性在 Specode 75 紫外分光光度计上进行测定,溶剂为 THF 和乙腈,检测浓度为 10^{-6} mol/L;¹H-NMR、¹³C-NMR,采用 Bruker DM X-50 核

* 2005-10-21 收稿,2006-02-17 修稿;西北工业大学科技创新基金(基金号 M450211)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:xfand@126.com

磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅为内标; ^{29}Si -NMR, 采用 Bruker AV-500 核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅为内标; 特性粘度、分子量及分子量分布, 以四氢呋喃为流动相, 在 Wyatt GPC/Viscometer (Viscostar)/LS (DAWN EOS)/Optilab (REX) 联用检测装置上于 25°C 进行测定, 进样量 0.2 mL , 溶剂流出速度 1 mL/min ; TGA, 在美国 TA 公司 Q50 型热失重分析仪(TGA)上测定, 环境氛围为 N_2 , 升温速率为 20 K/min .

3 MPI-185 的合成与表征

利用四氯硅烷、四烯丙基硅烷为核的树枝状

硅碳烷的合成已有多篇文献^[21,22]报道, 但由于 4 个可反应基团同时连在一个硅原子上时, 进一步反应时空间位阻较大, 增加了反应的难度. 在本文中首先使甲基氢二氯硅烷和甲基乙烯基二氯硅烷反应, 生成中间由乙基桥连的 G0-4 Cl, 以其为核, 可以有效地降低进一步烯丙基化反应的位阻, 易于生成预期规整结构的化合物. 图 1 为树状大分子光引发剂 MPI-185 的合成路线, 通过重复硅氢加成、烷基化反应和醇解反应将具有光敏特性的基团连接在硅碳烷分子上.

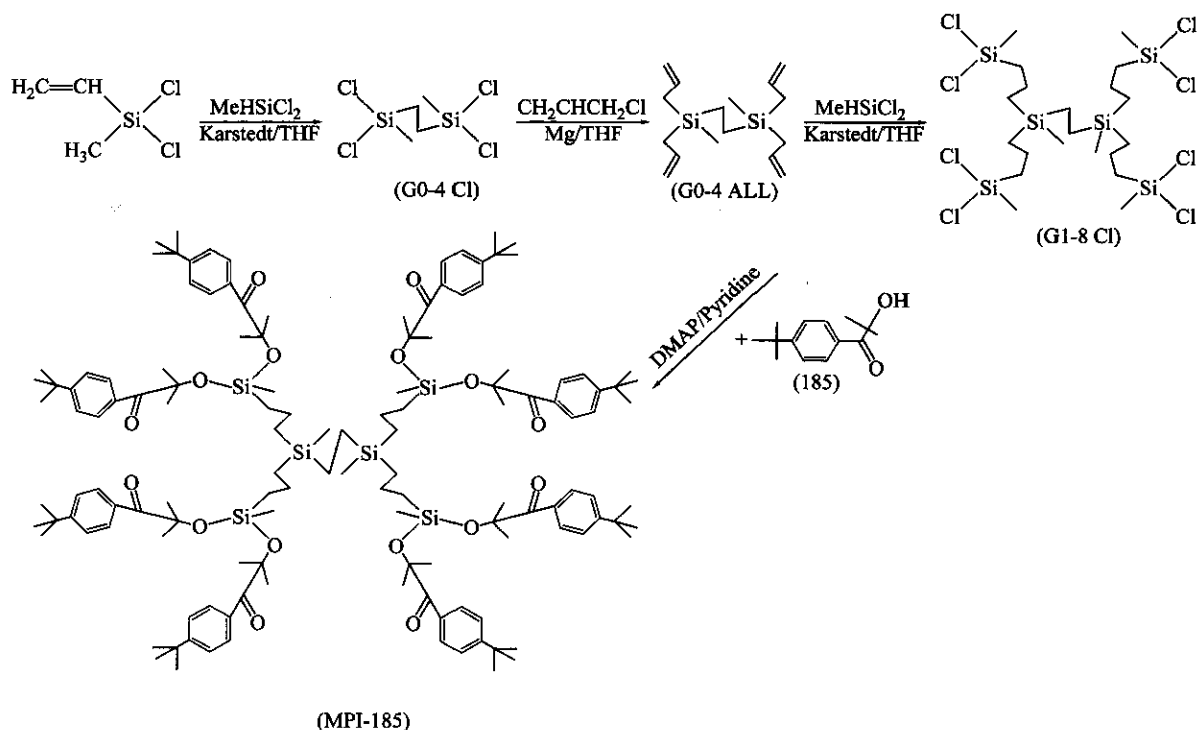


Fig. 1 Synthesis routes of carbosilane dendrimer based photoinitiator MPI-185

按照文献[23]的方法合成 Karstedt 催化剂.

以四氢呋喃为溶剂, 在氮气氛围下, 使用 Karstedt 催化剂, 甲基乙烯基二氯硅烷和甲基氢二氯硅烷(过量)发生硅氢加成反应, 反应过程用红外检测, 当 $\sim 1598\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰消失时结束反应, 减压蒸除未反应的甲基氢二氯硅烷($\sim 2173\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收消失), 所得浅色透明液体记为 G0-4 Cl, 产率 87%. 将 G0-4 Cl 与一定量的烯丙基氯(过量 10%)和四氢呋喃混合, 在氮气氛围下, 逐滴加到加热的镁粉/四氢呋喃混合体系中, 控制滴加速度, 使反应在微沸状态进行. 反应结束后, 水洗除盐, 无水硫酸镁干燥后减压除去溶剂(40°C ,

-0.085 MPa), 得到淡黄色透明液体 G0-4 ALL, 产率 59%. FTIR: $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$), $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$); $^1\text{H-NMR}$: $5.70 \sim 5.82$ ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 4H), $4.83 \sim 4.89$ ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 8H), $1.55 \sim 1.58$ ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 8H), 0.48 ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$, 4H), 0.00 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$, 6H).

在 Karstedt 催化剂作用下, 使 G0-4 All 与甲基氢二氯硅烷硅氢加成, 反应条件同上, 产物记为 G1-8 Cl, 产率 65%. 在 DMAP 的催化下, 剧烈搅拌过程中将 G1-8 Cl 逐滴加入到正己烷、吡啶和 185 的混合体系中, 控制滴加速度使体系温度维持在

30 ~ 35℃之间,并在此温度下继续反应 12 h. 过滤除盐并减压蒸除溶剂,乙腈沉淀 3 次后真空 (-0.1 MPa, 45℃)干燥 48 h 得到淡黄色粘稠目标产物 MPI-185, 产率 48%. 其核磁谱图如图 2 所示. FTIR: ~ 1685 cm^{-1} (C=O), ~ 1600 cm^{-1} (苯环), ~ 1260 cm^{-1} (Si—CH₃); ¹H-NMR (图 2a): 8.00 ~ 8.03 (2, 6-C₆H₄, 16H), 7.31 ~ 7.33 (3, 5-C₆H₄, 16H), 1.59 (Si—CH₂—CH₂—CH₂—, 16H), 1.45 (Si—O—C(CH₃)₂—, 48H), 1.25 ~ 1.29 (—C(CH₃)₃, 72H), 0.41 ~ 0.62 (Si—CH₂—CH₂—Si), -0.05 (Si—CH₃, G0, 6H), -0.32 (Si—CH₃, G1, 12H); ¹³C-NMR (图 2b): 201.91 (C=O), 155.61 (—C₆H₄—C(CH₃)₃), 132.37 (1—C₆H₄), 130.27 (2—C₆H₄), 124.73 (3—C₆H₄), 80.65 (—OC—(CH₃)₂), 34.90 (4—C₆H₄), 31.33 (—C(CH₃)₃), 28.54 (—C(CH₃)₂), 23.18 (—Si—CH₂—CH₂—

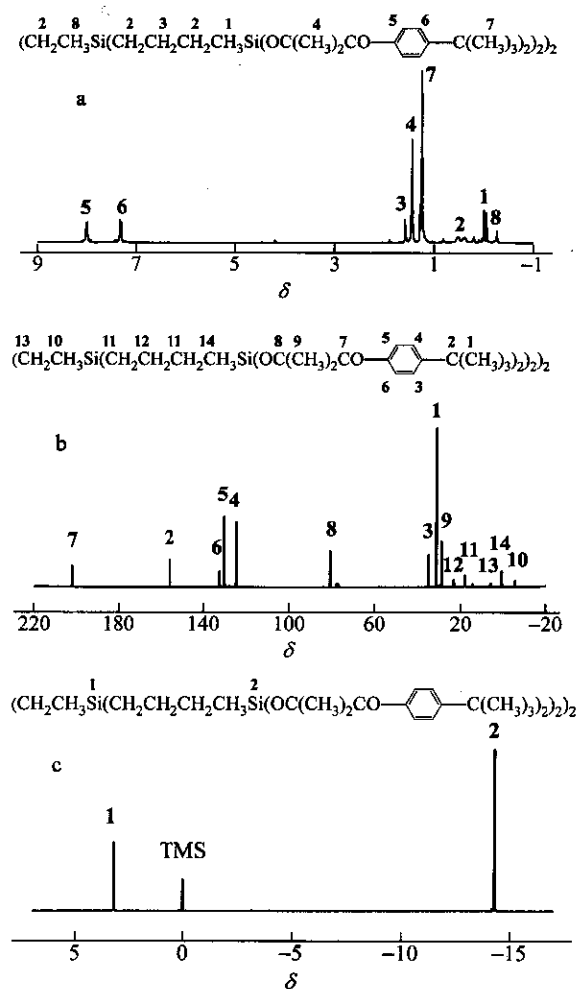


Fig. 2 ¹H-NMR (a), ¹³C-NMR (b), ²⁹Si-NMR (c) spectra of MPI-185

CH₂—), 17.94 (—Si—CH₂—CH₂—CH₂—), 17.94 (—Si—CH₂—CH₂—Si—), 0.62 (—Si—CH₃, G0), -5.56 (—Si—CH₃, G1); ²⁹Si-NMR (图 2c): 3.21 (Si, core), -14.28 (Si, periphery).

图 3 为树状硅基大分子光引发剂 MPI-185 的 GPC 曲线,采用凝胶渗透色谱/多角度激光光散射仪/粘度计/示差检测仪联用装置测得特性粘度为 7.9 mL/g, dn/dc 为 0.1228, M_w 为 2680 g/mol (理论值为 2206 g/mol), M_w/M_n 为 1.10.

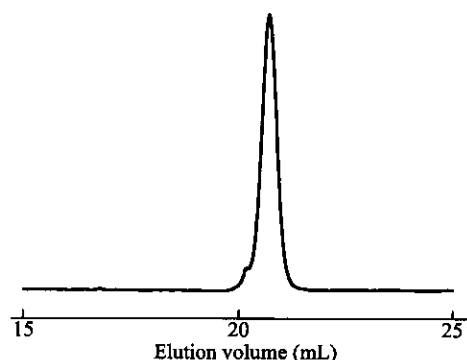


Fig. 3 GPC profiles of MPI-185

图 4 为 185 和 MPI-185 紫外吸收谱图,从图 4 中可以看出,当以四氢呋喃为溶剂时,小分子光引发剂 185 的紫外吸收波长为 233 nm 和 280 nm;而具有多臂结构的树状大分子光引发剂的紫外吸收波长为 246 nm 和 290 nm,发生红移,这主要是由于引入烷基的共轭效应引起的.光敏基团的紫外吸收不仅受分子结构的影响,所使用溶剂的极性对其也有很大影响,从图 4 不难发现,当以乙腈为溶剂时,185 的紫外吸收波长分别红移至 255 nm 和 325 nm,此现象正是光引发剂发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的典型特征^[24] (由于溶解度较低,难以得到以乙腈为溶剂时大分子光引发剂的紫外吸收谱图).

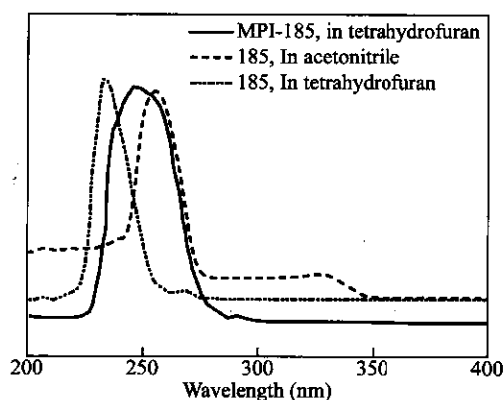


Fig. 4 UV absorption spectra of 185 and MPI-185

4 紫外光固化行为研究

将环氧丙烯酸树脂(EA)、20%重量的二缩三聚乙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)分别和5%重量的185、MPI-185混合均匀,置于紫外光固化样品室内固化(400 W 中压汞灯, Philips 公司生产,样品距紫外灯的距离为15 cm)。

利用红外光谱,通过测定不同紫外光辐照时间下,参加反应的不饱和键(813 cm^{-1})的吸收强度的变化来表征固化反应进行的程度,并以 1735 cm^{-1} 处羰基的红外吸收进行标定,以消除涂膜厚度等因素造成的误差。未固化时双键红外吸收强度为 A_0 ,辐照 t 秒后为 A_t ,双键转化率可以通过式(1)来计算。

$$CP(\%) = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

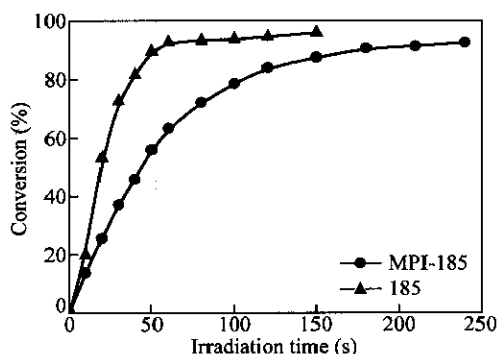


Fig. 5 Conversion percent of double bond versus irradiation time for EA resin photoinitiated by 185 and MPI-185

图5为EA树脂分别在小分子光引发剂185、大分子光引发剂MPI-185引发下的紫外光固化曲线。其中,引发剂用量为树脂的5 wt%,并加入20 wt%的活性稀释剂TPGDA,引发气氛为空气。从图5中可以看出,紫外光辐照下,无论是固化速率还是双键转化率,小分子光引发剂都较大分子略高,最终转化率分别为95.9%和92.6%。原因一方面是因为虽然光引发剂的用量都是5%,但是大分子中实际光引发基团的含量却相对较低,导致引发速率下降;另一方面,大分子光引发剂由于分子尺寸较大,其活动能力下降,EA树脂是具有一定链长的分子,其对光引发剂的包埋作用也导致了光引发速率降低,但引发速率降低的幅度很小,仍不失为一种高效的光引发剂。

5 热失重分析

图6为EA/185和EA/G1-185固化物的热失

重曲线,从图6中可以看出,当采用树状大分子光引发剂时,EA树脂的耐热性明显提高。两种固化体系的初始分解温度分别为Ti-EA/185为 267.2°C , Ti-EA/MPI-185为 337.6°C 。最终残留率分别为We-EA/185为6.2%, We-EA/MPI-185为8.8%。分析其耐热性大幅度提高的原因如下,首先, Si—C键、Si—O键的键能较大,有机硅大分子的引入提高了EA树脂的耐热性;其次,大分子光引发剂代替小分子光引发剂,避免了在加热过程中引发剂分子的迁移和逸去,提高树脂的分解温度;最后,也是作者认为最重要的一点,是由于MPI-185大分子为一球形结构,表面带有大量的发色基团,在紫外光辐照下,引发剂分裂形成自由基,继而引发EA树脂,形成聚合物自由基,聚合物自由基既可以继续引发双键聚合进行链增长,也可能和大分子光引发剂自由基耦合终止,最终的结果,球形的光引发剂大分子会成为树脂交联网络中的核,其与线性单元主要通过共价键连接,在很大程度上提高了EA树脂的交联密度,降低在加热过程中链段的活动能力,从而提高固化物的耐热性。

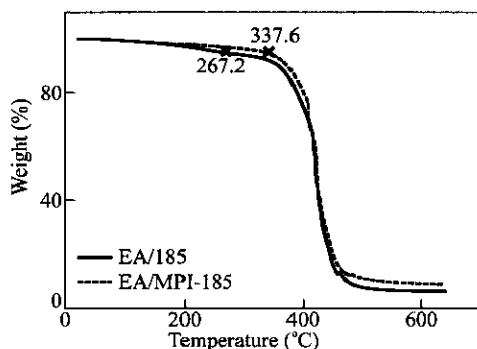


Fig. 6 TGA curves of EA/185, EA/MPI-185 system

综上所述,通过发散聚合制备了外围修饰有8个烷基苯乙酮类的树状硅基大分子光引发剂,其最大紫外吸收波长由233 nm(小分子光引发剂)移至246 nm,能有效地引发EA树脂进行紫外光固化。固化物的TGA结果显示,以小分子光引发剂185固化的初始分解温度仅为 267.2°C ,而采用大分子光引发剂MPI-185的固化物初始分解温度为 337.6°C ,其热稳定性显著提高。

REFERENCES

- 1 Brusher E, Wehner W, Vogle F. *Synthesis*, 1978, (2):155 ~ 163
- 2 Tomalia D A, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos C, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P. *Polym J* (Tokyo), 1985, 17:117 ~ 132
- 3 Newkome G R, Yao Z Q, Baker G R, Gupta V K. *J Org Chem*, 1985, 50:2003 ~ 2004
- 4 Majoral J P, Caminade A M. *Chem Rev*, 1999, 99:845 ~ 880
- 5 Xu Min (徐敏), Yan Xiaohu (严晓虎), Cheng Rongshi (程镛时), Yu Xuehai (余学海). *Acta Polymeric Sinica* (高分子学报), 2003, (1):192 ~ 194
- 6 Lang H, Luhmann B. *Adv Mater*, 2001, 13(20):1523 ~ 1540
- 7 Benito M, Rossell O, Seco M, Muller G, Ordinas J I, Merce F B, Solans X. *Eur J Inorg Chem*, 2002, (9):2477 ~ 2487
- 8 Zhang Qizhen (张其震), Yin Xiaoying (殷晓颖), Wang Daqing (王大庆), Li Guang (李光), Ji Yiping (季怡萍), Zhao Xiaoguang (赵晓光). *Chem J Chinese University* (高等学校化学学报), 2004, 25:170 ~ 173
- 9 Zhang Qizhen (张其震), Liu Jianqiang (刘建强), Yin Xiaoying (殷晓颖), Zhang Jingzhi (张静智), Zhao Xiaoguang (赵晓光), Li Guang (李光). *Chem J Chinese University* (高等学校化学学报), 2003, 24:1704 ~ 1707
- 10 Zhang Qizhen (张其震), Yin Xiaoying (殷晓颖), Wang Daqing (王大庆), Li Guang (李光), Ji Yiping (季怡萍), Zhao Xiaoguang (赵晓光). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2003, 61:619 ~ 624
- 11 Welch K T, Arevalo S, Turner J F C, Gomez R. *Chem Eur J*, 2005, 11:1217 ~ 1227
- 12 Lach C, Brizzolara D, Frey H. *Macromol Theory Simul*, 1997, 6:371 ~ 380
- 13 Cramer N B, Scott J P, Bowman C N. *Macromolecular*, 2002, 35:5361 ~ 5365
- 14 Liska R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42:2285 ~ 2301
- 15 Groot J H, Dillingham K, Dering H, Haitjema H J, Beijma F J V, Hodd K, Norrby S. *Biomacromolecules*, 2001, 2:1271 ~ 1278
- 16 Cokbaglan L, Arsu N, Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. *Macromolecules*, 2003, 36:2649 ~ 2653
- 17 Seguro J, Akken N S, Edge M, McMahon A, Wilson S. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 64:39 ~ 48
- 18 Chen Yonglie (陈用烈), Zeng Zhaohua (曾兆华), Yang Jianhua (杨建华). *Irradiation Curing Materials and Application* (辐射固化材料及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 141 ~ 145
- 19 Hamurcu E E, Hazer B, Baysal B M. *Polymer*, 1997, 38(12):2981 ~ 2987
- 20 Jiang X S, Yin J. *Macromolecules*, 2004, 37:7850 ~ 7853
- 21 Sheiko S S, Buzin A I, Muzafarov A M, Rebrov E A, Getmanova E V. *Langmuir*, 1998, 14:7468 ~ 7474
- 22 Lebedev B V, Kulagina T G, Ryabkov M V, Ponomarenko S A, Makeev E A, Boikov N I, Shibaev V P, Rebrov E A, Muzafarov A M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 71:481 ~ 492
- 23 Karstedt B D. US patent, 3 775 452. 1973-11-27
- 24 Chen Yonglie (陈用烈), Zeng Zhaohua (曾兆华), Yang Jianhua (杨建华). *Irradiation Curing Materials and Application* (辐射固化材料及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 4 ~ 6

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DENDRITIC CARBOSILANE
BASED MACROPHOTOINITIATOR

WANG Shengjie, FAN Xiaodong, SI Qingjie, KONG Jie, ZHANG Guobin

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A carbosilane dendrimer based macrophotoinitiator (MPI-185) containing benzophenone moiety terminal groups was synthesized by a divergent hydrosilylation/allylation reaction sequence followed by alcoholysis of the silicon chloride end groups. The structure of MPI-185 was characterized by FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and $^{29}\text{Si-NMR}$, and its intrinsic viscosity, molecular weight and polydispersity were measured on by using a GPC complex system. Its reactivity was tested *via* curing a sensitive epoxy acrylate (EA) resin using FTIR, and the thermal property of films cured was measured by TGA. The results were compared with those of a small molecule photoinitiator (185). It was found that the curing efficiency of macrophotoinitiator (MPI-185) was satisfactory, and the thermal degradation temperature of EA resin cured with MPI-185 was also markedly improved.

Key words Carbosilane dendrimer, Macrophotoinitiator, Ultraviolet curing, Thermal stability