

巯基/(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯光固化特性*

张 净 龙贺年 王跃川**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 通过对羧酸盐法改进后合成同时含有高活性的丙烯酸酯型 $C=C$ 和低自由基活性的烯丙基型 $C=C$ 的烯类单体(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯,以实现(甲基)丙烯酸酯类紫外光固化与巯/烯光聚合结合在二元体系中;并以 1173 为光引发剂,利用实时红外(RT-IR)跟踪此类烯烃与三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMMP)光固化过程,探究烯烃结构、光强和引发剂用量对含有两类碳碳双键的烯类单体与巯基化合物二元体系的光固化行为的影响.研究发现,这类二元巯-烯光聚合反应中均有(甲基)丙烯酸酯双键的反应活性最大,(甲基)烯丙基次之,巯基的反应活性最小;甲基取代在烯烃的不同 $C=C$ 上,对巯-烯光固化特性影响不同,甲基取代在烯丙基 $C=C$ 上比甲基取代在丙烯酸基 $C=C$ 上对巯-烯光固化行为影响更大;巯基最终转化率随甲基取代基数目增多而减少;丙烯酸甲基烯丙酯体系中两类双键(丙烯酸型/甲基烯丙基型)反应活性几乎相同且均具有高的转化率.

关键词 巯基/乙烯基,紫外光固化,(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯,结构,合成

紫外光固化技术与传统的聚合反应相比,因反应快速,低能耗,可在室温下反应,成本低等优点,而在涂料,油墨,胶黏剂,微电子,光学材料,牙科材料,以及近年来快速发展的 3D 打印技术和全息记录等方面得到广泛应用.(甲基)丙烯酸酯类单体是紫外光固化常用的单体,但是(甲基)丙烯酸酯类紫外光固化,因其按自由基聚合机理反应,存在低的凝胶转化率,聚合物网络结构不均匀,体积收缩率大,氧阻聚严重等缺点^[1, 2].而光引发的巯基-烯反应,因其按自由基逐步共聚机理而表现出如转化率高、凝胶时间延迟、低的应力收缩、折射率高、对氧气和水不敏感、

聚合物网络结构均匀、引发剂用量少甚至不用等优点^[3~12],所以巯/烯光聚合体系被广泛应用于黏合剂、涂料、光学元件、微电子、聚合物改性以及生物医学领域^[7, 9, 13~18].另外,近年来将巯基-烯类反应与可控聚合结合已成为制备有机材料的一个重要方法^[19].而将(甲基)丙烯酸酯类紫外光固化材料拓展到巯/烯光聚合中,可以改善和互补(甲基)丙烯酸酯类材料与巯/烯光聚合材料的性能^[20~23].例如,巯基-烯丙基醚-甲基丙烯酸酯三元共聚体系^[22, 23],减小了固化过程中产生的应力收缩,其固化过程中不仅存在碳链自增长反应,还存在逐步共聚反应,反应机理如图 1 所示.

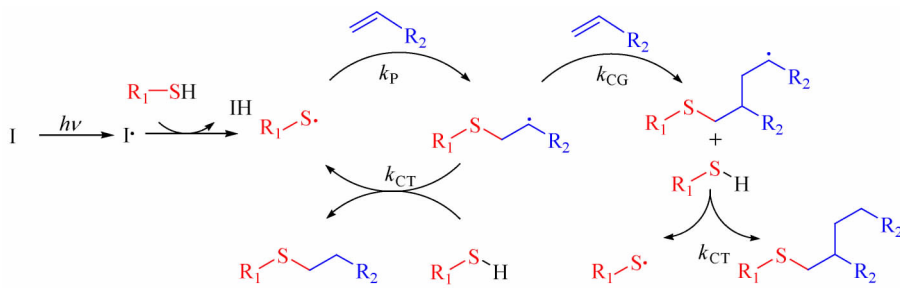


Fig. 1 Principle of UV-initiated thiol-allyl ether-methacrylate ternary system

* 2014-03-25 收稿,2014-04-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974067)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:wangyc@scu.edu.com

三元共聚体系, 常会由于单体的反应活性差异, 导致活性低的单体在体系出现凝胶现象时转化率仍很低, 最终产物含有大量未反应的低活性单体. 为避免三元体系的不足, 我们用改进的羧酸盐法合成了 3 种(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯单体, 研究了该系列烯类单体与巯基化合物的光固化特性以及烯类单体结构、引发剂用量和光强对硫/烯自由基反应的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173)和三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMMP), 分析纯, Sigma-Aldrich; 丙烯酸、甲基丙烯酸和三乙胺, 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司; 对苯二酚, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 氯丙烯和甲基氯丙烯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 (甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯类单体合成及表征

采用羧酸盐法合成烯类单体. 向配有温度计、冷凝装置和机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中加入三乙胺(0.1 mol, 10.12 g)和丙烯酸(0.1 mol, 7.20 g). 室温下搅拌 5 min 后, 加入甲基烯丙基氯(0.4 mol, 36.22 g)和阻聚剂对苯二酚(0.53 g), 升温至 75 ℃. 4 h 后停止反应, 经过滤后将滤液先进行常压蒸馏, 回收未反应的甲基烯丙基氯, 再进行减压蒸馏, 得到丙烯酸甲基烯丙酯(MAA)(8.55 g, 收率 67.8%). 丙烯酸烯丙酯(ALA)与甲基丙烯酸甲基烯丙酯(MAMA)的制备方法与 MAA 制备方法相同, 因反应物略有变化, 将 ALA 反应温度降为 48 ℃. 利用核磁共振氢谱对合成烯类单体结构进行验证. 丙烯酸

甲基烯丙酯¹H-NMR (CDCl_3 , δ): 6.44 (d, 2H, CHH), 5.86 (d, 2H, CHH), 6.17 (q, 1H, CH), 5.00 (s, 2H, CHH), 4.95 (s, 2H, CHH), 4.59 (s, 2H, CH_2), 1.78 (s, 3H, CH_3). 丙烯酸烯丙酯¹H-NMR (CDCl_3 , δ): 6.44 (d, 2H, CHH), 6.15 (q, 1H, CH), 5.96 (m, 1H, CH), 5.85 (d, 2H, CHH), 5.35 (d, 2H, CHH), 5.26 (d, 2H, CHH), 4.67 (d, 2H, CH_2). 甲基丙烯酸甲基烯丙酯¹H-NMR (CDCl_3 , δ): 6.20 (d, 2H, CHH), 5.64 (d, 2H, CHH), 5.00 (s, 2H, CHH), 4.94 (s, 2H, CHH), 4.58 (s, 2H, CH_2), 1.97 (s, 3H, CH_3), 1.78 (s, 3H, CH_3). 实验所用单体化学结构式如图 2 所示.

1.3 傅里叶变换红外光谱原位跟踪光固化过程

FTIR 原位跟踪可同时检测到光聚合过程中不同吸收峰的变化, 因而成为研究硫/烯光固化体系动力学最常用的方法. 原位傅立叶变换红外光谱仪由 Nicolet iS10 型傅立叶变换红外光谱仪和 UV 点光源(日本 IWATA, 主峰 365 nm)组成. 将光引发剂(1173)加入(甲基)烯丙基与巯基基团数比为 1:1 的 2 单体混合物后, 室温避光条件下搅拌均匀, 然后将混合均匀的光固化巯基-(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯混合物均匀地涂覆在溴化钾盐片上, 25 ℃, 空气气氛, 紫外光辐照 3 min. 每隔一定时间, FTIR 扫描 1 次. 根据 2571 cm^{-1} 处 S—H 伸缩振动峰变化, 如图 3 中 b 处所示; 817 cm^{-1} 处(甲基)丙烯酸酯 $\text{C}=\text{H}$ 平面弯曲振动峰变化, 如图 3 中 c 处所示; 3086 cm^{-1} 处(甲基)烯丙基 $\text{C}=\text{H}$ 伸缩振动峰变化, 如图 3 中 a 处所示; 并以 1730 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰作为内标峰, 计算各官能团的转化率和反应速率.

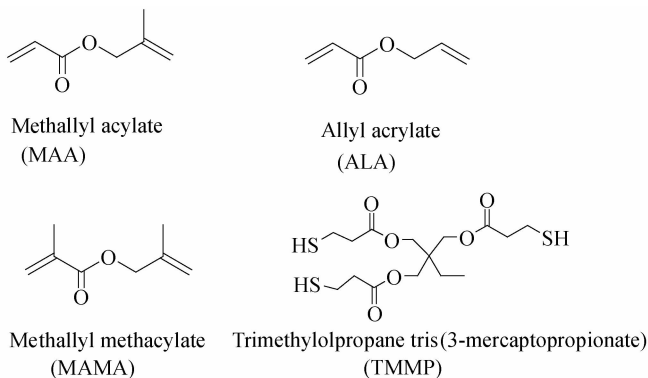


Fig. 2 Chemical structures of the thiol and alkenes

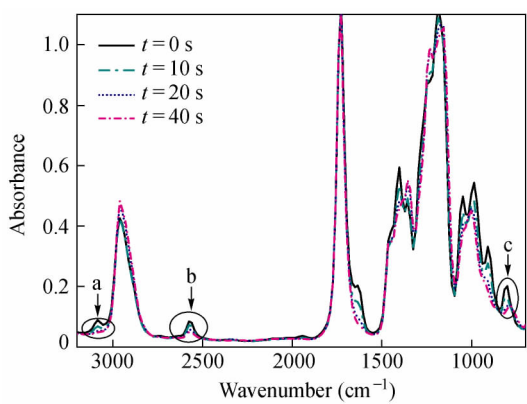


Fig. 3 Changes of characteristic peaks in infrared spectroscopy

2 结果与讨论

2.1 (甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯类单体合成

对羧酸盐法制备(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯进行了改进,将叔胺与丙烯酸或甲基丙烯酸混合得到可溶性季铵盐,再直接与卤代烯烃反应便得到目标产物;不需单独制备丙烯酸钠或甲基丙烯酸钠,也不使用溶剂,并且不需要在高速机械搅拌下反应.所以,该方法与常规的羧酸盐法相比,工艺更简单、更环保、能耗小、更经济.

2.2 巯基/烯类紫外光固化

在巯基-(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯体系的光固化过程中,巯基与烯类间的逐步共聚与烯类碳链自增长相互竞争.反应主要受烯类双键电子云密度以及烷基自由基活性两因素控制;此外,光强与引发剂用量对光固化反应也有影响.

2.2.1 光强和引发剂用量对 ALA-TMMP 光固化动力学的影响

图4为根据丙烯酸烯丙酯体系(ALA-TMMP)红外光谱图中特征峰变化计算出的烯丙基、丙烯酸双键和巯基的官能团转化率以及反应速率对光照时间作图.由图4可以看出,随着反应的进行,由于体系黏度上升,分子扩散受阻,反应基团浓度下降,致使各基团反应速率逐渐减慢.丙烯酸酯双键转化速率最快,最终转化率最高,均超过90%;巯基转化速率最慢,最终转化率最低,只有在图4(b)中达到90%左右;烯丙基双键则居中. TMMP是三官能的巯基化合物,在其第一个巯基加成到 ALA 或大分子的 $C=C$ 上后,余下的2个巯基的扩散能力和活动范围受到限制,与 $C=C$ 反应的机会减小.因此,巯基的转化程度和正在形成的大分子骨架的刚性有关, $C=C$ 的聚合速度较小、分子骨架缓慢形成时,更有利于

巯基的反应和充分转化,如图4(b)的反应条件下,巯基的反应程度很高.烯丙基双键是与丙烯酸酯双键同在一个分子上,类似的原因,如果丙烯酸酯双键的固化速度过快,大分子骨架快速形成,低活性的烯丙基双键将被刚性的大分子骨架限制,反应活性下降.如图4(c)的情形,烯丙基双键反应活性受光强变化影响大于丙烯酸酯双键,加上丙烯酸酯双键的固化速度相对过快,致使烯丙基双键与丙烯酸酯双键的反应活性差别变大.图4的结果还表明,ALA的烯丙基双键与丙烯酸酯双键在硫-烯聚合反应中的反应活性差别大.

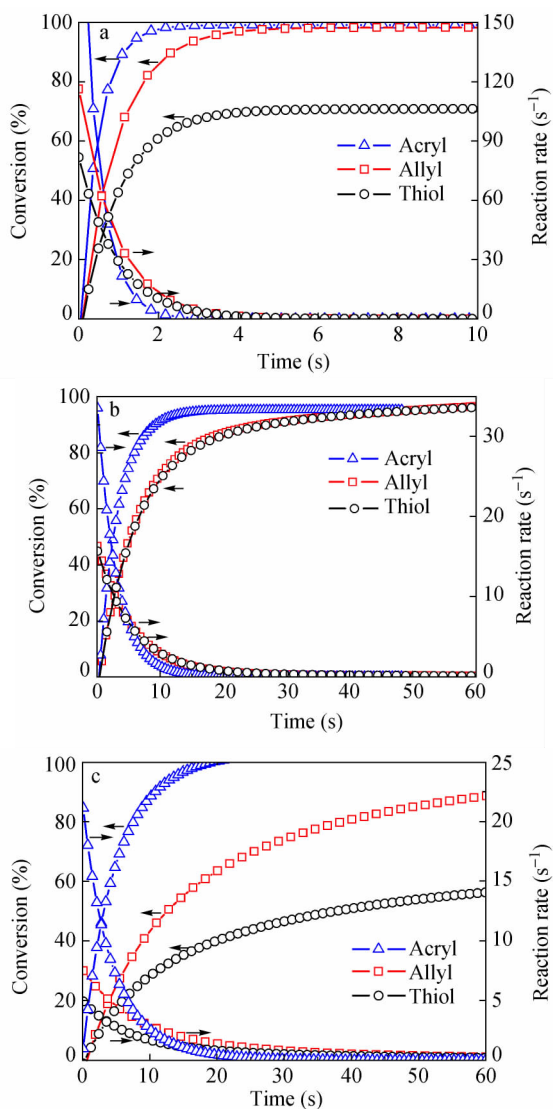


Fig. 4 Functional group conversion and reaction rate versus time plots of ALA-TMMP: (a) $w(1173) = 0.1\%$, (b) $w(1173) = 0.1\%$, (c) $w(1173) = 0.3\%$

Irradiation intensities (a) > (b) > (c), $M(\text{allyl}):M(\text{thiol}) = 1:1$

2.2.2 化学结构对巯/烯紫外光固化动力学的影响

图 5 中各体系所用光强均同图 4(a). 由图 4、图 5 可以看出丙烯酸甲基烯丙酯体系 (MAA-TMMP) 与丙烯酸烯丙酯体系 (ALA-TMMP) 相比各个基团转化率与反应速率大幅下降, 而甲基丙烯酸甲基烯丙酯体系 (MAMA-TMMP) 体系与 MAA-TMMP 体系相比各个基团转化率与反应速率略有下降. MAA 与 ALA 相比, 单体中增加了易被夺取的活泼氢, 致使夺取烯丙基活泼氢进而生成稳定的烯丙基自由基的衰减性链转移反应急剧增加, 反应速率大幅下降. MAMA 与 MAA 相比, 虽然烯丙基活泼氢数目有所增加, 但由于甲基丙烯酸酯双键活性很高, 不易发生衰减性链转移反应, 所以反应速率仅略有下降. 除副反应影响外, 甲基取代基增加了烷基自由基稳定性, 降低其链增长活性也会致使反应速率下降.

甲基取代基使得相应烷基自由基的稳定性提高, 进而减弱烷基自由基向巯基的链转移反应活性; 加上甲基取代后单体活泼氢增多, 与巯基的活泼氢相互竞争, 进一步促使巯基反应活性下

降. 所以巯基最终转化率随甲基取代基数增多而减少, 即 3 个体系的巯基最终转化率关系为 MAMA-TMMP < MAA-TMMP < ALA-TMMP.

图 4(a) 与图 5(a)、5(b)、5(c) 对比得知, MAA-TMMP 体系中 2 种碳碳双键, 即甲基烯丙基双键与丙烯酸酯双键之间反应活性差异最小; ALA-TMMP 体系中 2 种碳碳双键, 即烯丙基双键与丙烯酸酯双键, 之间反应活性差异最大. 与 ALA-TMMP 相比, 虽然 MAA-TMMP 体系中 2 种双键反应活性均下降, 但甲基烯丙基因甲基的供电子特性使得其双键活性提高, 部分抵消副反应等带来的降低反应活性的影响. 丙烯酸酯双键反应活性下降幅度大于甲基烯丙基双键, 使得丙烯酸基与甲基烯丙基反应活性接近. 因而烯烃的双键反应活性差异 MAA-TMMP < ALA-TMMP. MAMA-TMMP 体系与 MAA-TMMP 体系对比时, 对 MAMA-TMMP 体系类似有, 因为甲基取代后甲基丙烯酸酯双键活性提高, 使得甲基丙烯酸酯双键反应活性下降幅度小于甲基烯丙基双键, 使得甲基丙烯酸酯与甲基烯丙基双键反应活性差距增大, 故有烯烃的双键反应活性差异 MAA-

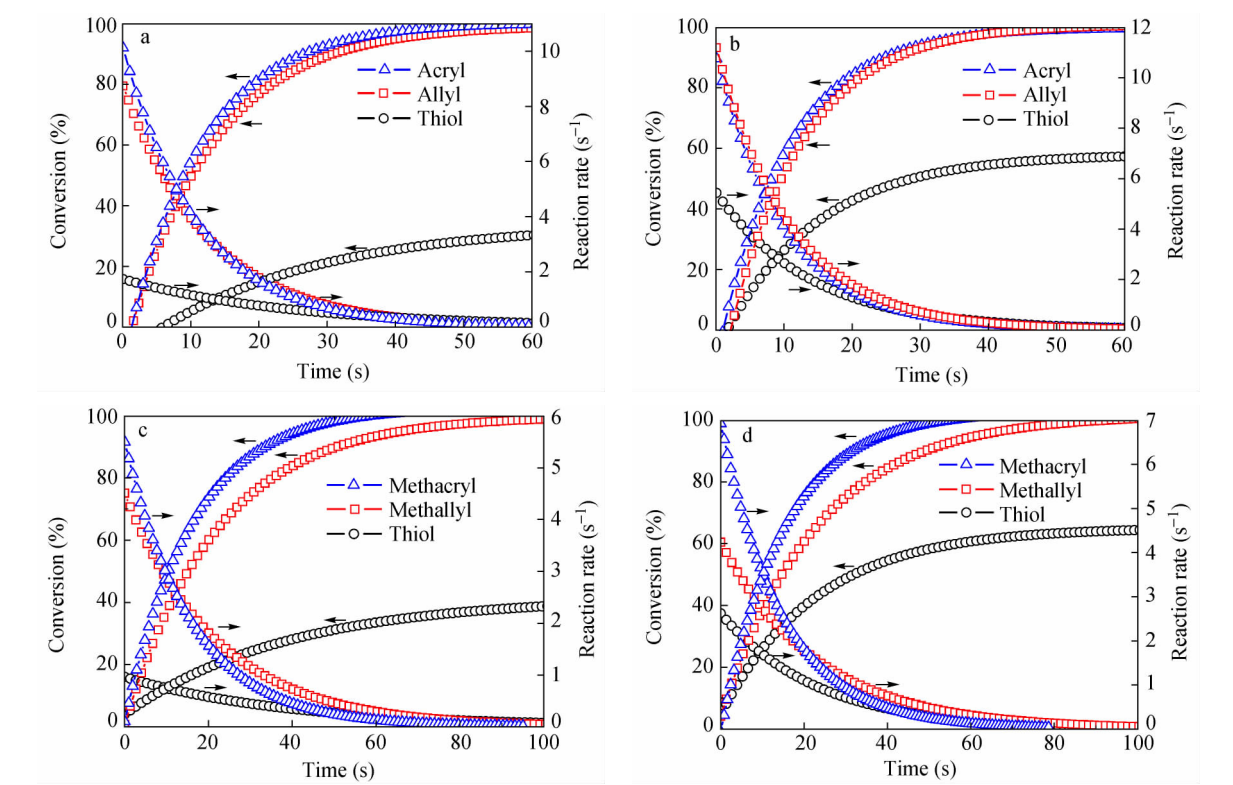


Fig. 5 Functional group conversion and reaction rate versus time plots: MAA-TMMP (a) $w(1173) = 0.1\%$, (b) $w(1173) = 0.3\%$; MAMA-TMMP (c) $w(1173) = 0.3\%$, (d) $w(1173) = 0.5\%$
 $M(\text{methallyl}) : M(\text{thiol}) = 1 : 1$

TMMP < MAMA-TMMP. 甲基对烯丙基双键反应活性的影响大于甲基对丙烯酸酯双键反应活性的影响, 因为丙烯酸酯双键中有强吸电子能力的酯基, 削弱甲基供电子特性带来的影响. 所以烯烃的双键反应活性差异 MAMA-TMMP < ALA-TMMP.

由图 5(a)与 5(b)或 5(c)与 5(d)对比可知随着引发剂浓度增加, 两体系中各个基团反应速率均加快. 增加的引发剂会消耗大量巯基, 所以巯基转化率随引发剂用量增加而明显提高. 而引发剂用量的改变, 对 MAA-TMMP, MAMA-TMMP 两个体系中双键反应活性影响不明显.

3 结论

开发了制备(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯的新方法, 工艺更简单、更环保.

通过对 ALA-TMMP, MAA-TMMP, MAMA-

TMMP 3 种体系光固化特性研究发现, 3 种体系均有(甲基)丙烯酸酯双键的反应活性最大, (甲基)烯丙基次之, 巯基的反应活性最小; 甲基取代在烯烃的不同类型的 $C=C$ 上, 对硫-烯光固化特性影响不同, 甲基取代在烯丙基 $C=C$ 上后, 体系中各个基团反应活性大幅下降; 而甲基取代在丙烯酸酯基 $C=C$ 上后, 体系中各个基团反应活性仅略有下降. 巯基最终转化率随甲基取代基数目增多而下降, 即 MAMA-TMMP < MAA-TMMP < ALA-TMMP. 烯烃上两双键反应活性差异性有 MAA-TMMP < MAMA-TMMP < ALA-TMMP.

MAA-TMMP 体系紫外光固化动力学行为表明, 同时含有甲基烯丙基与丙烯酸基的单体 MAA, 通过发生碳链自增长以及与巯基化合物逐步共聚 2 种相互竞争的反应, 实现 2 种双键反应活性几乎相等, 且最终转化率高.

REFERENCES

- Dusek K, Galina H, Mikes J. *Polym Bull*, 1980, 3(1): 19 ~ 25
- Kloosterboer J G. *Adv Polym Sci*, Berlin: Springer, 1988. 1 ~ 61
- Hoyle C E, Lee T Y, Roper T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42(21): 5301 ~ 5338
- Morgan C R, Magnotta F, Ketley A D J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1977, 15(3): 627 ~ 645
- Cramer N B, Scott J P, Bowman C N. *Macromolecules*, 2002, 35(14): 5361 ~ 5365
- Xiong Xingquan(熊兴泉), Tang Zhongke(唐忠科), Cai Lei(蔡雷). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2012, 24(9): 1751 ~ 1764
- Cramer N B, Couch C L, Schreck K M, Carioscia J A, Boulden J E, Stansbury J W, Bowman C N. *Dent Mater*, 2010, 26(1): 21 ~ 28
- Szczepanski C R, Pfeifer C S, Stansbury J W. *Polymer*, 2012, 53(21): 4694 ~ 4701
- Beigi S, Yeganeh H, Atai M. *Dent Mater*, 2013, 29(7): 777 ~ 787
- Kade M J, Burke D J, Hawker C J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48(4): 743 ~ 750
- Zhang Q, Hwang J W, Kim K N, Jung H W, Noh S M, Oh J K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51(13): 2860 ~ 2868
- Northrop B H, Coffey R N. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(33): 13804 ~ 13817
- Park H Y, Kloxin C J, Abuelyaman A S, Oxman J D, Bowman C N. *Macromolecules*, 45(14): 5640 ~ 5646
- Cole M A, Jankousky K C, Bowman C N. *Dent Mater*, 2014, 30(4): 449 ~ 455
- Feidenhansl N A, Lafleur J P, Jensen T G, Kutter J P. *Electrophoresis*, 2014, 35(2-3): 282 ~ 288
- Cramer N B, Stansbury J W, Bowman C N. *J Dental Res*, 2011, 90(4): 402 ~ 416
- Hou Dandan(侯丹丹), Hao Tong(郝彤), Ye Lin(叶霖), Zhang Aiyong(张爱英), Wang Changyong(王常勇), Feng Zengguo(冯增国). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (4): 388 ~ 393
- Fu Changqing(付长清), Cheng Chuanjie(程传杰), Shen Liang(申亮), Chen Yiwang(陈义旺). *Chinese Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2012, (6): 29 ~ 36
- Lee T Y, Smith Z, Reddy S K, Cramer N B, Bowman C N. *Macromolecules*, 2007, 40(5): 1466 ~ 1472
- Senyurt A F, Wei H, Hoyle C E, Piland S G, Gould T E. *Macromolecules*, 2007, 40(14): 4901 ~ 4909
- Kasprzak S E, Wester B A, Raj T, Allen M, Gall K. *J Microelectromech Syst*, 2013, 22(2): 339 ~ 348
- Lee T Y, Smith Z, Reddy S K, Cramer N B, Bowman C N. *Macromolecules*, 2007, 40(5): 1473 ~ 1479
- Reddy S K, Cramer N B, Bowman C N. *Macromolecules*, 2006, 39(10): 3681 ~ 3687

The Photopolymerization of Thiol-(meth)allyl (meth)acrylates

Jing Zhang, He-nian Long, Yue-chuan Wang*

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract To achieve (meth)acrylate UV-curing and thiol-ene photopolymerization combined in binary systems, vinyl monomers with high reactivity (meth)acryl carbon carbon double bonds and low radical reactivity (meth)allyl carbon carbon double bonds, specifically, methallyl acrylate, allyl acrylate and methallyl methacrylate, have been synthesized by an optimized carboxylate method. The photopolymerizations between trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMMP) and vinyl monomers, using 1173 as photoinitiator, are investigated by real-time FTIR to understand the effects of chemical structure of alkene, light intensity and amount of initiator on the photopolymerization behavior of thiol-vinyl binary systems, in which vinyl monomers contain two kinds of carbon carbon double bonds. It is discovered that, in all of these binary systems, (meth)-acryl carbon carbon double bond reactivity is the highest, followed by (meth)allyl carbon carbon double bond reactivity, while thiol group reactivity is the lowest. Methyl substituents on different carbon carbon double bonds of vinyl monomers have different effects on the thiol-vinyl photopolymerization. Methyl substituents on allyl carbon carbon double bonds have much greater influence on behavior of thiol-vinyl photopolymerization than the methyl substituents on acryl carbon carbon double bonds. The conversion of thiol decreases with increasing methyl substituent. In methallyl acrylate photopolymerization system, two types of carbon carbon double bonds (acryl and methallyl) present almost equal reactivity and achieve high conversion.

Keywords Thiol-vinyl, UV-curing, (Meth)allyl (meth)acrylate, Structure, Synthesis

* Corresponding author: Yue-chuan Wang, E-mail: wangyc@scu.edu.com