

## 摘要

针对目前使用的小分子光引发剂所存在的相容性差、表面迁移性和挥发性的问题，以新型大分子光引发剂的研制为主要目标展开研究。鉴于超支化聚合物所具有的低粘度、无链缠结和良好的溶解性等特点，本文将小分子光引发剂键接到超支化聚合物上，制备了三种新型的超支化大分子光引发剂。

以丙烯酸甲酯和二乙醇胺为原料，甲醇作溶剂，通过 Michael 加成反应合成了 AB<sub>2</sub> 型（A、B 分别代表不同的化学结构单元）单体 N,N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯（MB）。采用 IR、MS、EA 等方法对合成产物进行了确证。实验确定了适宜的反应条件为：丙烯酸甲酯和二乙醇胺的量之比为 1.05:1，反应温度为 35℃，反应时间为 4h。

以三羟甲基丙烷为核，与 MB 反应，用“准一步法”合成了三代超支化聚(胺-酯)HPEA-1、HPEA-2、HPEA-3。采用 IR、<sup>1</sup>H-NMR、GPC 等方法对产物结构与相对分子质量进行了表征与分析。实验获得优化反应条件为：反应温度 120℃，催化剂对甲苯磺酸用量 0.5wt%，HPEA-1、HPEA-2 与 HPEA-3 的合成反应时间分别为 2.5h、5.0h 和 7.5h。

将所得超支化聚(胺-酯)用丁二酸酐改性，获得端羧基超支化聚合物，再利用端羧基与小分子光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮（HMPP）上的羟基进行酯化反应，制得三种超支化大分子光引发剂 HPAE-1-SA-HMPP、HPAE-2-SA-HMPP和HPAE-3-SA-HMPP。对合成条件进行了实验考察，确定了适宜的合成反应条件。

采用IR、<sup>1</sup>H-NMR、DSC-TGA、UV-vis、等方法对超支化大分子光引发剂的结构与性能进行了表征。三种超支化大分子光引发剂 HPAE-1-SA-HMPP、HPAE-2-SA-HMPP和HPAE-3-SA-HMPP的UV最大吸收峰分别为328nm、329nm和325nm，相对HMPP的最大吸收峰（320nm）稍有红移。荧光分析表明，超支化大分子光引发剂在400nm与500nm附近处有荧光发生，与HMPP相比在400nm附近激发波长向长波移动。

将所合成的超支化大分子光引发剂引发三甲醇丙烷三丙烯酸酯（TMPTA）聚合，结果表明，超支化大分子光引发剂的引发效率略低于HMPP。

**关键词：**紫外光固化，涂料，超支化聚合物，大分子光引发剂

## ABSTRACT

UV curing has become a well-accepted technology because of its distinct advantages. Photoinitiator systems play very important roles in UV curing technology. Compared with low-molecular weight photoinitiators, polymeric photoinitiator systems attract more attention because of their high reactivity, low odor and toxicity, and good storage stability.

*N,N*-diethylol-3-amine methylpropionate has been synthesized via Michael addition of methyl acrylate and diethanolamine, and characterized by FTIR, MS, EA techniques, and so on. The hyperbranched poly(amine-ester)s with end active hydroxyl groups are synthesized, and characterized by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC techniques, and so on. The results show that three hyperbranched polymers have the similar structures with objection. The optimize reaction conditions are as follows, temperature is 120°C, the reaction time of HPAE-1, HPAE-2 and HPAE-3 are 2.5 h, 5.0h and 7.5 h respectively.

The end active hydroxyl groups of the hyperbranched poly(amine-ester)s were modified by succinic anhydride. Hyperbranched macrophotoinitiators were synthesized through polycondensation of 2-hydroxy-2-methyl-1- phenyl acetone (HMPP) and hyperbranched poly(amine-ester)s, and characterized by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC-TGA, and so on.

The UV-vis spectra of three hyperbranched macrophotoinitiators are similar and their maximal absorptions are near 320 nm. HPAE-1-SA-HMPP is 328 nm, HPAE-2- SA-HMPP is 329 nm, HPAE-3-SA-HMPP is 325 nm, a slight red shift. Fluorescence analysis of hyperbranched macrophotoinitiators is 400 nm and 500 nm. The initiator efficiency of macromolecules is slightly lower than HMPP.

**KEY WORDS:** UV-curable, hyperbranched polymer, coatings

## 原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：\_\_\_\_\_ 日期：\_\_\_\_\_年\_\_月\_\_日

## 学位论文授权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：陈明军 导师签名： 日期：\_\_\_\_\_年\_\_月\_\_日

## 第一章 文献综述

紫外光(UV)固化是通过紫外光的作用使单体或树脂凝固的固化技术。自从1946年美国Inmonl公司首次发表了不饱和聚酯/苯乙烯紫外光固化油墨的技术专利<sup>[1]</sup>, 1967年德国拜耳公司首先使UV固化技术工业化以来, 紫外光固化技术得到了飞速发展<sup>[2-4]</sup>。相对于其它固化技术如热固化, 光固化有着诸多的优点:如能耗低, 低污染, 在室温下能快速、完全固化, 固化涂层物化性能优异等<sup>[5]</sup>。因此其在光刻胶、光固化涂料、电子封装材料、光固化油墨、粘合剂、印刷材料等工业领域得到了广泛应用<sup>[6]</sup>。光固化体系主要包括各种功能化单体、齐聚体以及光引发剂体系等。在光固化技术中, 光引发体系的研究占据着十分重要的地位<sup>[7]</sup>。作为光固化体系的重要组成部分, 光引发剂的作用是在光的作用下产生自由基或离子体引发活性碎片, 进而引发功能性单体或带有活性基团的齐聚物发生聚合反应。因此, 新型高效光引发体系的研究与开发成了人们研究的热点。

### 1.1 光化学原理

光作用于物体时一部分可透过, 一部分被反射, 一部分被吸收。只有被物质吸收的光可引起光化学反应, 光的吸收服从光吸收定律(Beer-Lambert 定律)

$$I = I_0 e^{-kl} \quad \text{或} \quad I = I_0 10^{-\epsilon l} \quad (1-1)$$

式中  $I_0$  为入射光强;  $I$  为透射光强;  $k$  为吸收系数;  $\epsilon$  为摩尔消光系数;  $l$  为光程长度。 $k$  和  $\epsilon$  可互相变换;  $k=2.303 \epsilon$ 。

如果通过的物质是液体, 上式可改为:

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad \text{或} \quad I = I_0 10^{-\epsilon cl} \quad (1-2)$$

式中,  $c$  为摩尔浓度。

将上式取对数得

$$\lg I_0 / I = \epsilon cl = A \quad (1-3)$$

式中,  $A$  为吸光度, 吸光度和消光系数及浓度成正比。

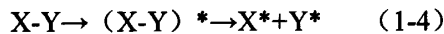
光化学反应有两个定律, 第一定律又称 Crost-thus-Draper 定律, 描述为只有被分子吸收的光才能光化学反应。第二定律又称 Stark-Einstein 定律, 是指一个分子只吸收一个光子。

## 1.2 光引发剂引发反应机理

常用的光引发剂有二苯酮苯乙酮类、安息香醚类、硫杂蒽酮类、鎗盐等。光引发剂在光的作用下吸收光子后从基态通过 $\pi^*$ 和 $n^*$ 跃迁到激发态处在激发态的光引发剂分子发生光物理及光化学过程生成自由基从而引发单体聚合<sup>[8]</sup>。

### 1.2.1 裂解反应机理

在光照射下，引发剂分子中的共价键，经过单重态或三重态断裂可以产生引发的游离基。可以用下式表示



键的断开包括均裂  $X=Y$  (产生两个相同的自由基)；异裂  $X \neq Y$  (产生两个不对称的自由基)。

### 1.2.2 分子间(内)的夺氢反应机理

引发剂分子受到光激发形成激发态，激发态分子从单体或基体树脂提取一个氢原子后，形成游离基，由于 C-H 键的解离能低 ( $\sim 85\text{Kcal/mol}$ )，氢很容易提取。



芳香酮类引发剂的引发反应属于此类反应。

### 1.2.3 游离型引发反应机理

一般认为此种引发可能是经过电子或电荷转移反应生成电子给体/受体络合物。电子给体 (D) /受体 (A) 络合物，经电子转移形成络合盐，在辐射光的作用下，形成离子，如图 1-1 所示。

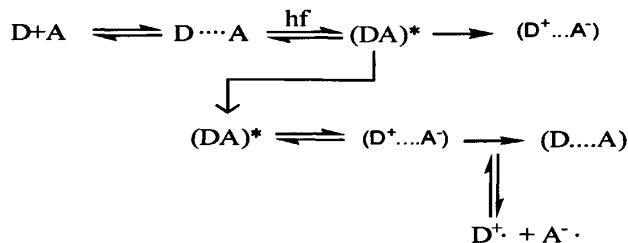


图 1-1 电子转移引发

Fig.1.1 Electron transfer trigger

图 1-2 是络合重氮盐是经光引发后，形成离子光聚合。

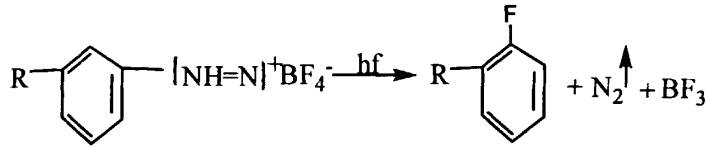


图 1-2 络合重氮盐的离子光聚合

Fig.1.2 ion polymerize of complex diazonium salt

这类反应中氧不起阻聚作用，但此种光引发剂对厚膜不太适合，因为氮气释放会引起气泡。

#### 1.2.4 三重态能量转移反应机理

主要包括从激发态分子的三重态能量转给单体或齐聚物而产生三重态激发体：



式中：\* 表示激发态

$S_0$  表示单重基态

$T_1$  是该分子的最低三重态

在接受分子 (M) 三重态能量与能量给体 (光敏剂 P) 的能量相近似的场合，发生此类反应。

### 1.3 光引发剂的类型

光引发剂按反应机理可分为自由基型光引发剂和阳离子光引发剂。

#### 1.3.1 自由基型光引发剂

自由基型光引发剂可分为裂解型和夺氢型光引发剂，目前开发的裂解型光引发剂主要有：苯偶姻醚类，苯偶酰缩酮类，苯乙酮类和酰基氧化磷类。其原理是基于光引发剂分子吸收光能后，由基态跃迁至激发态，激发态分子发生 Norrish I 型光解反应<sup>[9]</sup>，羰基和相邻碳原子间的共价键拉长、弱化、断裂、生成初级自由基。这类光引发剂主要用于引发自由基光固化体系。夺氢型光引发剂主要有：二苯甲酮和叔胺配合物、硫杂蒽酮及其衍生物<sup>[10-16]</sup>、樟脑醌、双咪唑等。反应机理为激发态的光引发剂分子可直接从活性单体、低聚物等氢原子给予体上夺取氢原子，使其成为活性自由基，或通过分子间的电荷转移形成电荷转移络合物，再通过质子转移夺取供氢体上的氢，使供氢体变成活性自由基，激发态的光引发剂分子还可夺取分子内其它单元上的氢形成自由

基，从而引发光聚合反应。这类光引发剂主要也是用于引发自由基光固化体系。

### (1) 安息香及其醚类

安息香及其醚类是在紫外光固化体系中应用最早、使用最广泛的一类光敏引发剂，其致命的弱点是感光度差，配制的光固化体系即使在暗处的贮存稳定性也很差，只能现配现用。俗称安息香二甲醚对丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类单体或齐聚物，具有高感度和良好的热稳定性，应用越来越多。图1-3是安息香的通式：

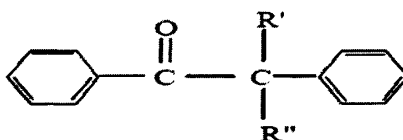


图1-3 安息香的通式

Fig.1.3 The structure of benzoin

式中  $R'=H$ ,  $R''=OH$  时，化合物为安息香。当 $R'$ 为氢， $R''$ 为任何烷氧基团时，化合物为安息香烷基醚。此类化合物光引发机理类似，安息香醚光分解如1-4所示。

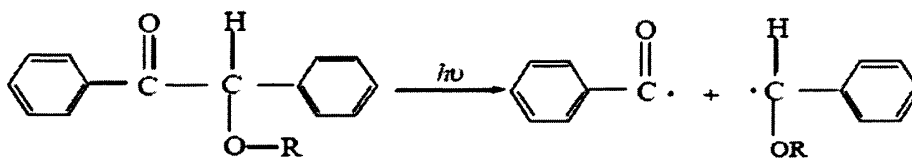


图1-4 安息香醚的光分解

Fig.1.4 Photolysis of benzoinaether

### (2) 苯乙酮及其衍生物

苯乙酮及其衍生物属于自由基光敏引发剂，目前已开发并应用的光敏引发剂有：Ipjohn生产的DEAP,Rohn生产的Nuvopol PI2000,Merk公司生产的Darocur 1173和Darocur 1116, Gibageigy公司生产的Irgacure 184、Irgacure 369和Irgacure 907等。其中在后四种的结构中，没有 $\alpha$ -氢原子，所以这类光敏引发剂体系稳定性比安息香醚明显提高，贮存寿命长，无色或浅色，紫外吸收范围广，聚合速度快，广泛应用于涂料、油墨、电子、光纤、粘合剂、印刷等领域。

图1-5是1173受光激发的光分解图。

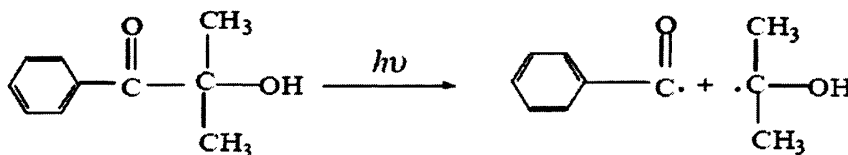


图1-5 Darocur 1173的光分解

Fig.1.5 Photolysis of Darocur 1173

### (3) 芳香酮类化合物

二苯酮类是苜香酮类化合物中的一种，它能顺利地使用肉桂酸进行光交联，因此认为它是光敏剂，但它不能顺利地使用一般烯烃进行光聚合，所以并不是有效的光敏引发剂。要使它作为光敏引发剂，必须与醚、醇或胺合并使用。二苯酮中加入少量胺（如三级胺），可提高光聚合速度。这可能是由于生成三线激发态复合物，增加了所生成自由基量所致。在大多数紫外光固化体系中加入4, 4'-二甲氨基二苯甲酮，都可以提高光敏引发性能。硫杂蒽酮类光敏引发剂也属于芳香衍生物。这类光敏引发剂与三级胺并用，其感度和贮存稳定性均优于安息香醚类，尤其是在加入颜料的场合。

### 1.3.2 阳离子光引发剂

阳离子光引发固化体系是20世纪70年代末才开发出来的。与自由基聚合固化相比阳离子光引发剂不仅可以引发含双键单体的聚合，还可引发如环氧、环醚、内酯和乙缩醛等单体的开环聚合，阳离子光聚合不受氧阻聚<sup>[17]</sup>，对有氧的条件不敏感；自由基光聚合时，如果关闭光源，自由基聚合立刻终止，而阳离子光聚合只在聚合反应开始时需要光的照射，然后即使没有光照也可以继续聚合，这就是所谓的“活性聚合”或“暗聚合”<sup>[18-19]</sup>。然而，阳离子光引发剂的稳定性较差，其引发光聚合的速度比自由基光聚合速度要慢得多，对温度的依赖性较大，从而限制了其得到更广泛的应用。常用的阳离子光引发剂<sup>[20-27]</sup>主要有几种：芳香重氮盐、芳香鎓盐和二茂铁盐等化合物。

#### (1) 芳香重氮盐

芳香重氮盐化合物能光解产生路易斯酸，路易斯酸与氢供体(水或醇)反应生成强的质子酸，引发阳离子聚合。但是其贮存稳定性差，需分组包装，且光解引发后放出的氮气在体系中形成气泡。尽管其开发较早，但已逐渐被淘汰<sup>[28]</sup>。

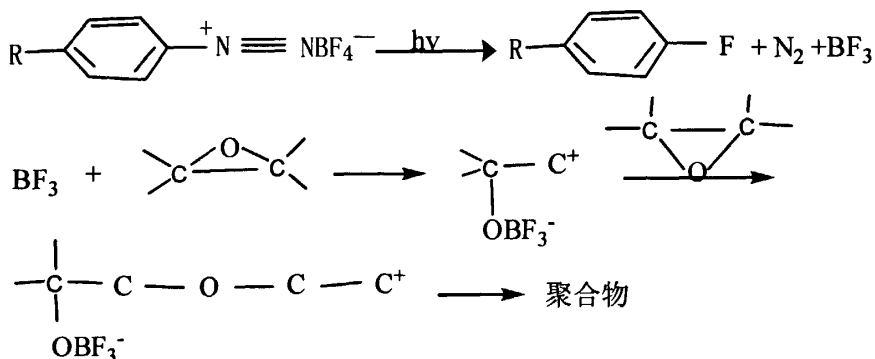


图1-6 阳离子光引发剂引发环氧体系示意图

Fig.1.6 The plot of cationic photoinitiator initiate epoxy system

#### (2) 芳香碘盐和硫盐



在无光辐射的条件下，芳香碘盐和硫盐具有优异的高温稳定性，与环氧树脂配合后，也具有优异的稳定性，故广泛应用于阳离子光聚合固化体系中。由于芳香碘盐的最长的吸收波长在远紫外区，在近紫外区没有吸收，一般需要添加光增感剂如异丙基硫杂蒽酮(TPX)或光敏染料进行增感<sup>[29]</sup>。

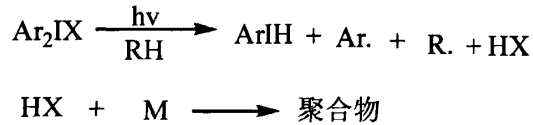


图1-7 芳香碘盐的光分解

Fig.1.7 Photolysis of aramaiodin-salt

### (3) 二茂铁盐类

二茂铁盐类阳离子光引发剂在近紫外区有较强吸收，并且其吸收波长可延伸到可见光区，对环氧树脂体系的光聚合反应非常有利。在光照下，二茂铁盐的芳香配位体被三个环氧基取代，形成配位络合物，其中一个环氧化合物可开环形成阳离子，引发阳离子开环聚合反应，形成聚合物。

## 1.4 光引发剂的发展趋势

### 1.4.1 大分子光引发剂

国内对大分子光引发剂的研究还局限在在大分子上接枝小分子光引发剂，这样的大分子光引发剂在同样质量上光敏基团含量较少，引发效率与小分子光引发剂相差不多，引发效率没有得到大的提高，而成本又有较大增加，因此，大分子光引发剂的研究还没有取的较大的突破。还仅陷于相容性，热稳定性等方面的改善。

王生杰等<sup>[30]</sup>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)。由于大分子中实际光引发基团的含量却相对较低和分子尺寸较大导致引发速率下降,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。而其热稳定性显著提高。Xuesong Jiang等<sup>[31]</sup>对大分子光引发剂进行了较多的研究,早在2004年就制备出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。而后<sup>[32]</sup>用噻吨酮和不同含量的氨基单体通过一步合成法合成了三种大分子光引发剂PTXB、PTXE、PTXP。用这三种光引发剂引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)、聚二缩三丙二醇二丙烯酸酯(PPGDA)和三甲醇丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

研究表明:PTXP对MMA,PTXE对PPGDA、PTXB对TMPTA的引发效率最高。他们<sup>[33]</sup>以噻吨酮(TX)、辛烯(OC)和树枝状聚丙烯酰胺(PPI)通过共聚反应合成了三种大分子光引发剂DAB-4-TX-OC, DAB-16-TX-OC和DAB-64-TX-OC,通过引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)和三甲醇丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)反应,结果表明DAB-64-TX-OC引发效率最高。最近, Xuesong Jiang等<sup>[34]</sup>又用噻吨酮和聚丙烯酰胺制得了水溶性树枝状大分子光引发剂DAB-16-TX和DAB-64-TX。肖浦等<sup>[35]</sup>以2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(HMPP)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、一种双酚A环氧丙烯酸酯(6104)为原料,合成了三种可聚合大分子光引发剂1HMPP-TDI-6104, 2HMPP-TDI-6104和3HMPP-TDI-6104。这三种大分子光引发剂达到最大反应速率的时间与最终转化率和相应的小分子光引发剂HMPP差别不大,因其它可克服小分子光引发剂的一些弊端,完全可替代HMPP使用。他们还<sup>[36]</sup>以 $\alpha$ -羟烷基苯酮(HAPK)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、聚乙二醇600(PEG600)和丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯(HEA)为原料,通过3步反应,合成了一种可聚合大分子光引发剂:HAPK-TDI-PEG600-TDI-HEA(HTPTH)。其引发TPGDA光聚合动力学研究表明,达到最大反应速率的时间与最终转化率基本和相应的小分子光引发剂HAPK相似。Jun Wei等<sup>[37]</sup>通过3,5-二氨基-4-苯硫基二苯酮(DATBP)、环己烷二异氰酸酯(HDI)和N-甲基二乙醇胺缩聚反应制得一种含硫聚氨酯大分子光引发剂(PUIA)。A. Ajayaghosh<sup>[38]</sup>以S-丙烯酰乙烷基黄酸盐(AX)和甲基丙烯酸甲酯共聚反应合成了AX-co-MMA大分子光引发剂,通过与小分子光引发剂S-丙烯酰乙烷基黄酸盐(AX)比较,AX-co-MMA引发效率较分子高。Hamurcu等<sup>[39]</sup>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°C左右的交联型聚二甲基硅氧烷-聚苯乙烯嵌段共聚物。Mustafa Degirmenci等<sup>[40]</sup>用2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷(HMPP)、2-羟基-1-[4-(2-羟基-乙氧基)苯基]-2-甲基丙烷(HE-HMPP)、2959小分子光引发剂和聚( $\epsilon$ -己内酯)通过开环反应制得一系列大分子光引发剂。

#### 1.4.2 水基光引发剂

紫外光固化涂料因其环保优势日益为人们所关注,但紫外光固化涂料中光敏性树脂预聚物粘度一般都比较,难于涂布,必须加入大量的活性稀释剂来调节粘度。而活性稀释剂大都为丙烯酸功能单体,它们对粘膜、皮肤和眼睛有较强的刺激作用。另外,许多活性稀释剂在多孔性基材如木材、水泥或纸张上使用时,容易扩散到孔隙中,不能完全固化,而使被涂物长期有气味。因此近年来水溶性光固化涂料或油墨的技术开发很受人们的重视<sup>[41-45]</sup>,发展与之相适应的水溶性光引发剂体系的研究也引起了科研人员的极大兴趣。水溶性光引发剂的制备一般是在普通的光引发剂的基础上,引入

铵盐、羧基、磺酸基等亲水性基团,使其能与水相溶或能在水中分散。主要有:二苯甲酮系列、硫杂蒽酮衍生物、苯偶酰系列、硫代硫酸烷基酯盐、稠环芳烃衍生物、聚硅烷衍生物、酰基膦酸盐和金属配合物等。水溶性光引发剂的亲水部分会使母体分子的紫外吸收光谱发生红移,但水溶性光引发剂分子吸收光子激发后,在三线态时易被淬灭,夺取氢原子的速率较低,从而造成聚合反应速率降低;同时,由于光引发剂和水溶性预聚物中含有大量的亲水基团,易使固化后的体系耐水性下降,其应用受到限制,有待进一步改进。

应用于水性紫外光固化材料的光引发剂主要应具有以下几点特征<sup>[46]</sup>: a)与水性树脂高度相容,分散性好,不仅在湿体系中要相容,更关键的是在固化前的干膜中分散均匀; b)具有低的水蒸气挥发度(随水分蒸发而一起挥发的程度); c)在水相中有较高的反应活性; d)黄变性较小。

图 1-8 是几种常见的水性光引发剂<sup>[42]</sup>。

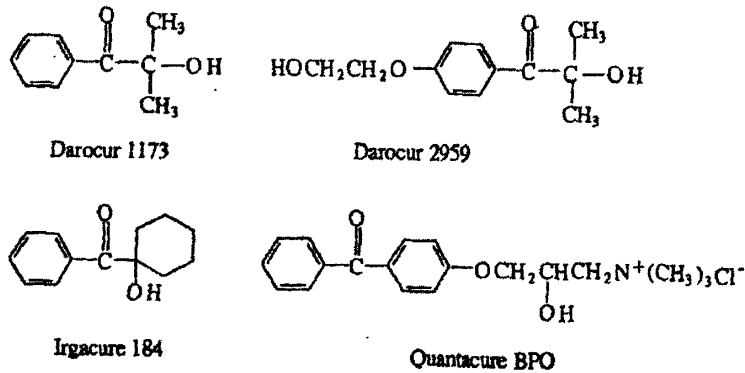


图 1-8 几种常见的水性光引发剂

Fig.1.8 Familiar waterborn photoinitiators

### 1.4.3 可见光引发剂

由于传统的光引发体系的吸收光谱一般小于 400nm,主要用于紫外光固化体系。近年来随着激光技术的应用与发展,对光固化技术产生了重大的影响,发展了诸如激光全息存储<sup>[47]</sup>、三维造型、激光制版及激光印刷等一系列高技术。因此对发展相配套的材料体系,也提出了一些新的性能要求,如材料体系能够适应半导体激光波长范围。为了适应这种发展需要,开发可见光区、乃至近红外光区的新型光引发体系受到了人们的重视<sup>[48-51]</sup>。对于一些早期开发的光引发体系,如有机过氧化物等,可通过修饰其分子结构,如引入双键,增大分子的共轭体系,或引入各种助色基团来促使其吸收光谱红移,如  $\alpha,\beta$ -不饱和过氧甲酸酯,通过引入不同的助色基团,就可以使吸收光谱红移到 400nm 以上。但是通过修饰分子结构来增感,具有一定的局限性,尤其是对于大于 500nm 的感光范围,一般比较困难。有机染料是一类重要的可见光光引发剂,

其中阳离子型菁系染料与阴离子硼盐组成的离子对体系，在可见光区具有较强的吸收。通过改变共轭双键链的长度，体系的吸收光谱可以覆盖 400nm-800nm 的区域。菁系染料作为一个良好的电子受体，而硼盐作为一个良好的电子 [52-55]。

#### 1.4.4 可聚合光引发剂

这类光引发剂的制备是将双键引入到普通的光引发剂分子上，如安息香醚、二苯甲酮或硫杂蒽酮类的衍生物。由于分子结构上含有可聚合的双键，可以增强与固化体系的相容性，减少小分子光引发剂在固化后材料中的迁移。

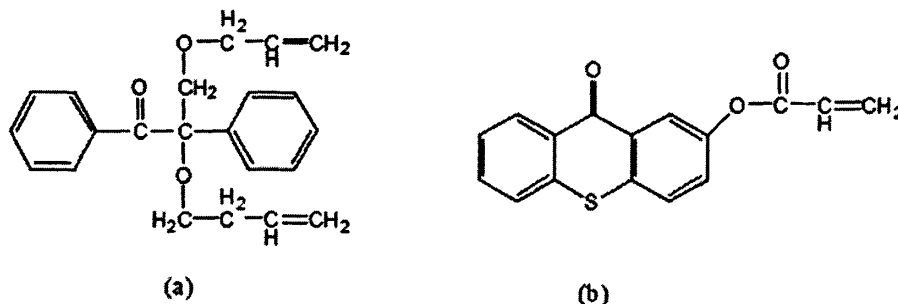


图 1-9 可聚合光引发剂

Fig.1.9 Polymerizable photoinitiators

#### 1.4.5 三元或多元光引发剂体系

为了提高光引发剂的引发效率，开发具有高效协同作用的光引发体系受到了人们的重视，大量的专利文献报道了三元光引发体系<sup>[56-57]</sup>。但是由于引发机理十分复杂，还主要停留在实验阶段。三元光引发体系一般由光引发剂光敏剂和电子或氢给体组成。三元光引发体系可能的光引发机理如图1-10。

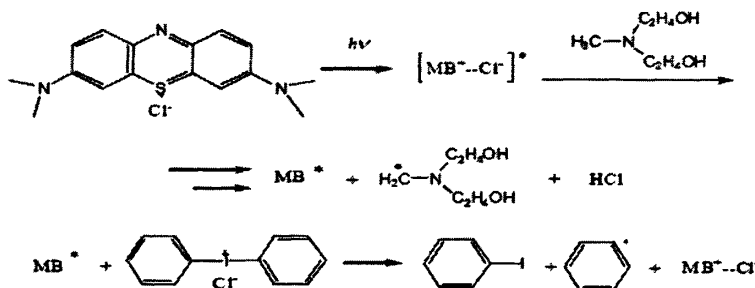


图 1-10 三元光引发体系可能的光引发机理

Fig.1.10 Trigger mechanism of Ternary system

## 1.5 课题研究目的和主要内容

光引发剂 (photoinitiator, PI) 是光固化涂料的关键组分, 它对光固化涂料的光固化速度起决定性作用。目前使用的光引发剂都为有机小分子, 在使用中存在下面的问题: (1) 相容性差。一些固体光引发剂在低聚物和活性稀释剂中溶解性差, 需加热溶解, 放置时遇到低温, 引发剂可能会析出, 从而影响使用。(2) 易迁移。涂层固化后残留的光引发剂和光解产物会向涂层表面迁移, 影响涂层外观和性能, 也可能引起毒性和黄变性。(3) 气味大。有的光引发剂易挥发, 大多数光引发剂的光解产物有不同程度的异味, 因此在卫生和食品包装材料上影响其使用。

小分子光引发剂的不足, 制约了光固化体系在食品和药物包装等方面的应用。如能使小分子光引发剂形成大分子化合物或可聚合结构, 则可克服上述弊端。大分子光引发剂多成粘稠液态, 化学结构与树脂体系相类似; 其次, 分子链上一般含有多个引发剂单元, 光照时可在一个大分子上同时形成多个自由基, 局部自由基浓度可以很高。局部高浓度效应可有效对付氧阻聚, 有利于加速光聚合。大分子光引发剂的光化学行为及其作用机理和小分子母体有量的差别, 但无本质区别。

本论文鉴于超支化聚合物所具有的低粘度、无链缠结和良好的溶解性等特点, 将小分子光引发剂键接到超支化聚(胺-酯)<sup>[58-64]</sup>上, 制备超支化大分子光引发剂, 研究其合成条件、结构、性能, 获得规律性的认识, 为新型光引发剂的开发提供参考。

## 第二章 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的合成

### 2.1 前言

AB<sub>x</sub>型单体的自缩合聚合是目前合成超支化聚合物的重要途径,利用该途径已合成了大量新型超支化聚合物材料。本章主要目的是合成一种AB<sub>2</sub>型单体N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯,探索适宜合成条件,通过红外、元素分析和质谱对产物进行表征。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 实验药品与仪器

实验药品见表 2-1。

表 2-1 实验药品

Table 2-1 Experimental reagents

药品名	规格	生产厂家
甲醇	AR	上海陆都化学试剂厂
丙烯酸甲酯	AR	天津市化学试剂研究所
碘化钾	AR	长沙分路口塑料化工厂
溴化钾	AR	天津福晨化工厂
溴酸钾	AR	广州新港化工厂
二乙醇胺	AR	广东汕头西陇化工厂
无水乙醚	AR	长沙延风化学试剂有限公司
硫代硫酸钠	AR	长沙国营延风化学试剂厂
盐酸	AR	湖南株洲石英化玻璃有限责任公司

主要仪器设备见表 2-2。

表 2-2 主要仪器设备

Table 2-2 Experimental Equipment

名称	型号	生产厂家
旋转蒸发器	R-201	上海申生有限公司
循环水多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	101A-2B 型	上海实验仪器厂有限公司
恒温水浴锅	HH	郑州杜甫仪器厂
定时电动搅拌器	JJ-1 型	江苏省金坛市环保仪器厂
红外光谱仪	AVATAR360 型	美国 Nicolet 公司
元素分析仪	Vario ELIII	德国 Elementar 公司

### 2.2.2 合成实验

在 250mL 三口瓶中加入物质的量比为 1.05: 1 的丙烯酸甲酯与二乙醇胺, 加入甲醇作溶剂, 35℃下搅拌反应 4h, 旋转蒸发除去甲醇, 加入无水乙醚萃取 3 次, 旋转蒸发除去无水乙醚, 置真空干燥箱中干燥 48h, 得到一种淡黄色油状液体即为 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯, 记为 MB。

### 2.2.3 测试

#### (1) 双键含量的测定

在 250 mL 锥型瓶中加入 10 mL 溶剂, 塞上磨口塞后, 在天平上准确称量; 用一事先准备好的干净滴管滴入几滴样品, 使其质量范围在 120~150 mg 左右。迅速盖好瓶塞, 在天平上准确称重。用移液管吸取 50 mL 0.1 M KBrO<sub>3</sub>-KBr 溶液放入锥型瓶内, 再加入 2 mL 浓盐酸。盖上瓶塞摇匀后避光放置 40~50 min。加 5mL 20% KI 溶液。摇动使之溶解后在暗处放置 5min。用 0.1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液滴定。当滴定快结束时溶液呈浅黄色。加 1 mL 1% 淀粉溶液, 继续滴至蓝色消失为止。记下读数。同时做空白实验, 样品和空白滴定都要平行试验 2 次

$$E, \% = \frac{(V_1 - V_2)M \times 24.02}{2 \times m} \times 100 \quad (2-3)$$

式中: E——双键百分含量, %;

V<sub>1</sub>——空白滴定消耗的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液的体积, mL;

V<sub>2</sub>——样品滴定消耗的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液的体积, mL;

M—— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的浓度, mol/L;

m——样品质量, g。

### (2) 红外表征

在美国 Nicolet 公司的 AVATAR360 红外光谱仪上进行红外光谱测试。

### (3) 元素分析

使用德国 Elementar 公司的 Vario ELIII 元素分析仪测定 C、H、N 含量。

### (4) 质谱分析

使用日本津岛公司 CCMS-QP2010 岂知联用仪进行质谱分析, 甘油涂靶。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 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  $\text{C}=\text{C}$  双键加成生成三级胺<sup>[55]</sup>。

反应方程式如图 2-1

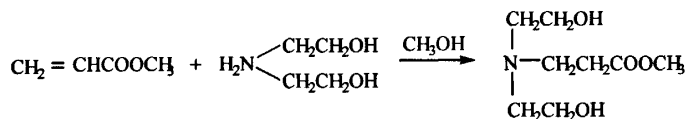


图 2-1 N, N -二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的反应式

Fig.2.1 the synthesized of N, N-hydroxyethyl methyl-3-amino methylpropionate

### 2.3.2 反应条件的优化

#### (1) 溶剂的选择

因丙烯酸甲酯与二乙醇胺不互溶, 反应中需加入有机溶剂。

溶剂要求: 低毒; 能够使反应物形成均一相; 能够很好的回收; 并具有一定的催化效果更好; 低沸点, 反应后可以除去。

通过比较甲醇、乙醇、四氯化碳, 乙醚, 四氢呋喃等有机溶剂, 甲醇符合上述要求。

#### (2) 反应温度的选择

图 2-2 是丙烯酸甲酯与二乙醇胺按物质的量之比为 1: 1, 不同温度下反应剩余双键含量图。图 2-2 表明在温度小于 35 °C 时, 随着温度的升高, 丙烯酸甲酯与二乙醇



胺反应越充分, 在 35℃时, 双键含量最少, 温度大于 35℃时, 反应产率又有所下降。原因可能是该反应是在低温下胺基上的氢原子比醇羟基要活泼的原理, 在 35℃以上时, 醇羟基上的氢较活泼, 不利于胺基上的加成反应。

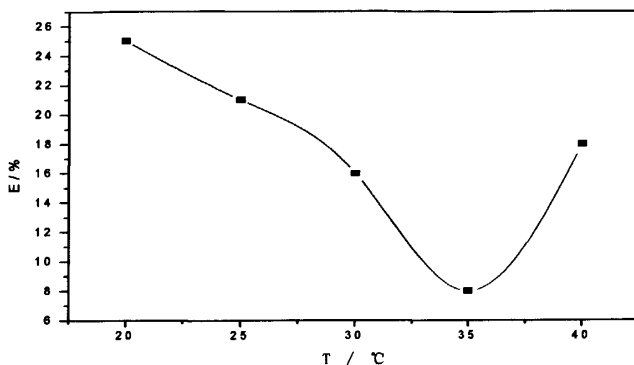


图 2-2 温度与双键含量的关系

Fig.2.2 Different temperature reaction on doubleband

### (3) 反应物配比的选择

理论上该反应中丙烯酸甲酯与二乙醇胺按物质的量之比为 1: 1 反应, 实际发现丙烯酸甲酯具有较强的挥发性, 在反应中存在一定的损失, 再者从提高一种反应物的用量有利于另一种反应物的完全反应的角度出发, 增加丙烯酸甲酯的用量有可能提高转化率, 而且丙烯酸甲酯沸点在 80℃, 少量的丙烯酸甲酯可以通过旋转蒸发除去, 过量的丙烯酸甲酯有可能影响除杂。图 2-3 是双键含量与 MA: EA 比值的关系图, 从图中可以看出在 MA: EA=1.05 时具有较好的反应结果。

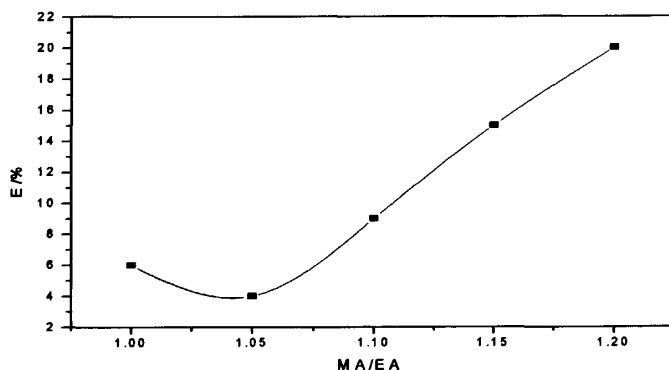


图 2-3 MA/EA 与双键含量的关系

Fig.2.3 Different rate of MA and DA on doubleband

(4) 反应时间的选择

丙烯酸甲酯与二乙醇胺按物质的量之比为 1.05: 1, 以甲醇作溶剂进行反应, 双键剩余量与反应时间的关系见图 2-4。从图中可知, 反应在 4 小时后双键含量变化不大, 基本趋向完全。

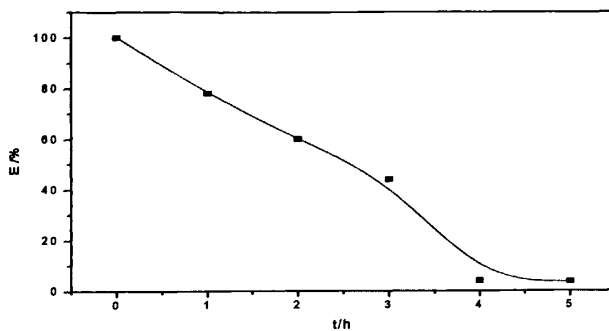


图 2-4 双键剩余量与反应时间的关系

Fig.2.4 Different content of C=C on hour

(5) N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的提纯

将反应后的物质进行旋转蒸发, 除去甲醇, 再用无水乙醚萃取 3 次, 再对产物进行旋转蒸发, 除去无水乙醚后, 放入真空干燥箱干燥 48h, 得到一种淡黄色液体, 即为 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体。

2.2.3 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的红外光谱

图 2-5 是 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的红外光谱图。

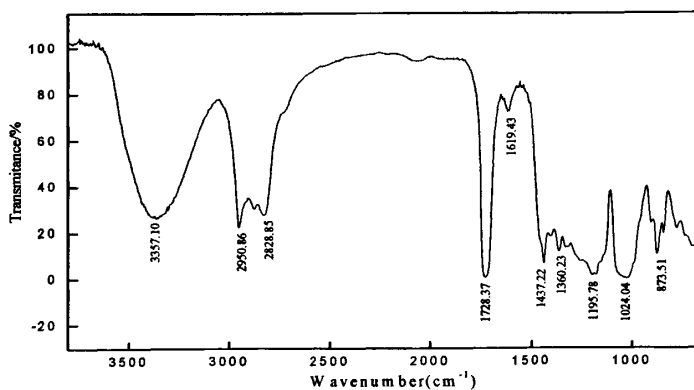


图 2-5 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的红外光谱图

Fig.2.5 The infrared spectra of N, N-2-hydroxyethyl-3-aminopropionate

图 2-5 显示, 在  $3500-3070\text{ cm}^{-1}$  未见  $\text{-NH}$  键存在, 说明二乙醇胺反应发生, 在  $1619.43\text{ cm}^{-1}$  仅有极弱峰, 得到的产物符合目标产物。各峰的归属见表 2-3。

表 2-3 红外光谱各峰的归属分析

Table 2-3 IR spectrum analysis

吸收峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	峰的归属	吸收强度
3357.10	OH 的伸缩振动	s
2950.86	-C-H 伸缩振动	s
2828.85	$-\text{CH}_2$ 的伸缩振动	w
1728.37	-C=O 的伸缩振动	m
1360.23	甲基的对称弯曲	m
1024.04	C-O 的伸缩振动	w

### 2.3.4 质谱分析

图 2-6 是 N, N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯的质谱图, 从图 2-6 可以看出, 最大分子峰在 191, 与 N, N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯的分子量 191 相吻合, 说明该反应能够发生。没有比 191 更大的峰, 说明丙烯酸甲酯没有发生聚合反应。

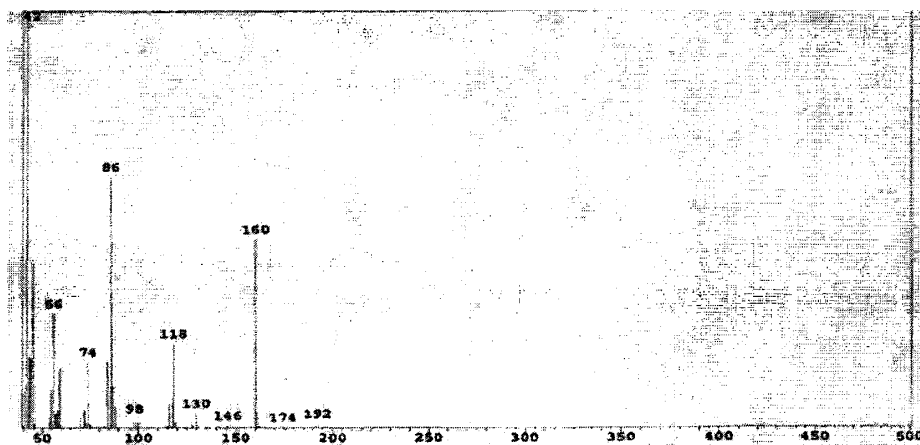


图 2-6 N, N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯的质谱图

Fig. 2.6 GC-MS spectrum of N, N-hydroxyethyl methyl-3-amino methylpropionate

各碎片对应的断键方式见表 2-4。

表 2-4 被检样品的 GC-MS 谱数据

Table 2-4 GC-MS spectrum data of cefepime

质荷比 (m/e)	相应碎片
191	分子峰
174	断裂-OH
160	断裂-CH <sub>2</sub> OH
146	断裂-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
130	断裂-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
118	断裂-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH

### 2.3.5 元素分析

通过元素分析对合成分离后的单体进行 C、H、N 各元素含量测定，结果于表 2-5 所示。理论值与实际测定值基本相同，说明分离后得到的产物纯度较高。

表 2-5 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的元素分析

Table 2-5 Element analysis of N, N-hydroxyethyl methyl-3-amino methylpropionate

	C(wt %)	H(wt %)	N(wt %)
Theoretical value	50.26	8.90	7.33
Real value	49.380	9.077	7.610

## 2.4 本章小结

以丙烯酸甲酯和二乙醇胺为原料，甲醇作溶剂，可以合成 N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯。红外和质谱分析表明 Michael 加成反应发生，得到目标产物；优化反应条件为：丙烯酸甲酯和二乙醇胺的物质的量之比为 1.05:1，反应温度为 35℃，反应时间为 4h。

## 第三章 超支化聚(胺-酯)的合成

### 3.1 实验部分

#### 3.1.1 实验药品与仪器

实验用主要药品为三甲醇丙烷(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)、对甲苯磺酸(分析纯, 广东汕头西陇化工厂)。主要仪器包括 JJ-79 型旋转黏度计测定(同济大学电机厂生产), INOVA-400 型核磁共振仪(美国)。

#### 3.1.2 合成实验

在 250mL 三口瓶中加入 0.01mol 三甲醇丙烷, 加入 0.03mol 单体 MB, 0.5%(wt%) 对甲苯磺酸作催化剂, 于 120℃ 下反应 2.5 小时得到第一代超支化聚(胺-酯)(记为 HPAE-1)。

在 250mL 三口瓶中加入 0.01mol HPAE-1, 加入 0.06 mol 单体 MB, 0.5% (wt%) 对甲苯磺酸作催化剂, 于 120℃ 下反应 2.5 小时得到第二代超支化聚(胺-酯)(记为 HPAE-2)。

在 250mL 三口瓶中加入 0.01mol HPAE-2, 加入 0.12 mol 单体 MB, 0.5% (wt%) 对甲苯磺酸作催化剂, 于 120℃ 下反应 2.5 小时得到第三代超支化聚(胺-酯)(记为 HPAE-3)。

#### 3.1.3 测试

##### (1) 羟值的滴定

准确称取一定量的样品, 溶于乙酸酐/吡啶(v/v = 1:5) 混合溶液中, 在 110℃ 下回流 1.5 h, 使其乙酰化, 冷却后加入 20 mL 蒸馏水, 用 0.5mol/L 的 KOH-乙醇溶液滴定, 测定超支化聚合物的羟值。重复操作做空白实验。计算公式为:

$$H = \frac{(V_2 - V_1)N}{m} \quad (3-1)$$

式中: H—羟值, mg KOH/g

$V_2$ —样品消耗 KOH-乙醇体积, L

$V_1$ —空白实验消耗 KOH-乙醇体积, L

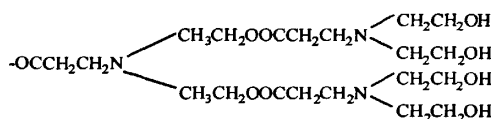
N—KOH-乙醇物质的量浓度, mol/L

m—被测物质量, g

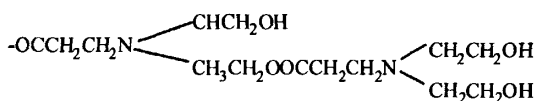
(2)支化度(DB)的计算

将化合物用 <sup>1</sup>H- NMR 进行表征, 超支化聚合物谱图中的不同化学位移峰能够指认, 由聚合物的 NMR 谱图中对应得峰面积可以计算出支化度。

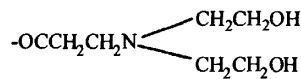
合成产物中树形单元 (D)、线形单元 (L) 和端基单元 (T) 结构单元分别为



树形单元 (D)



端基单元 (T)



线形单元 (L)

支化度的计算公式为  $DB = \frac{2D}{2D + L}$  (3-2)

式中 D—分别是树形单元

L—一个 B 官能团没有反应的线形单元

### 3.2 结果与讨论

#### 3.2.1 合成原理

利用MB上的甲酯基团与三甲醇丙烷上的羟基发生酯交换反应, 用“准一步法”合成超支化聚(胺-酯), “准一步法”有利于使后加入单体的酯基有更多的机会与主干上的羟基起反应, 更大程度上避免单体之间的酯缩合反应, 从而得到分子量分散性更好的超支化分子。图3-1是第3代 (G=3) 超支化聚(胺-酯) 目标产物结构图

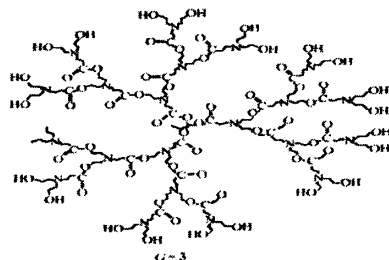


图 3-1 以三甲醇丙烷为核 (G=3) 的超支化聚合物目标产物结构

Fig.3.1 The ideal structure of the polymer

### 3.2.2 合成条件的优化

#### (1) 反应时间的确定

该反应是一个羟值逐渐减小的反应，可以根据羟值的大小来确定适宜的反应时间。从图 3-2 可知反应温度 2.5 小时为宜。

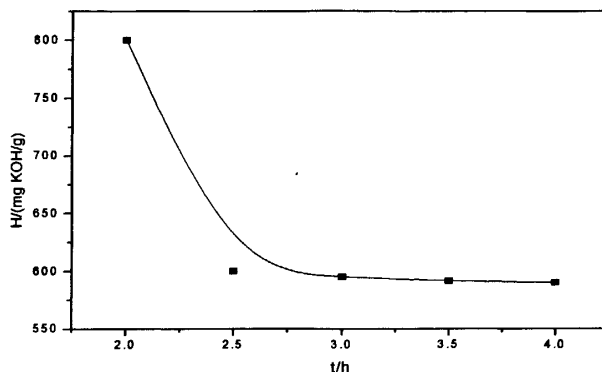


图 3-2 反应时间与羟值的关系  
Fig.3.2 the relation of hydroxide on hour

#### (2) 反应温度的选择

根据参考文献<sup>[59]</sup>，确定温度范围在 90-130℃，以第一代产物为研究对象，在 90-130℃内考查反应进行的程度，以反应 2.5h 后最终羟值的量为参考依据，分析优化的反应温度，图 3-3 是反应温度与羟值的关系。

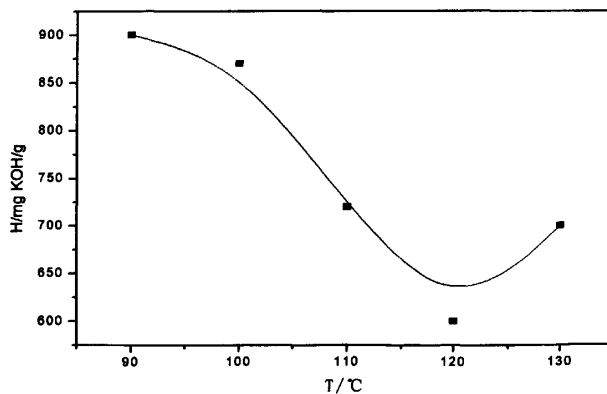


图 3-3 反应温度与羟值的关系  
Fig.3.3 the relation of hydroxide on temperature

(3) 反应方式的选择

反应方式可以选择溶液聚合, 本体聚合, 乳液聚合等, 综合考虑 MB 在各种有机溶剂中的溶解性, 采用本体聚合有利于提高产物的纯度, 不会引入新的物质。

3.2.3 红外表征

(1) 第一代超支化聚(胺-酯)(HPAE-1) 红外分析

图 3-4 为第一代超支化聚(胺-酯)(HPAE-1) 红外光谱图。从图中看出, 在 1150-1060 $\text{cm}^{-1}$  中未见吸收峰, 说明无 C-O-C 键生成, 即该聚合物羟基没有形成环。

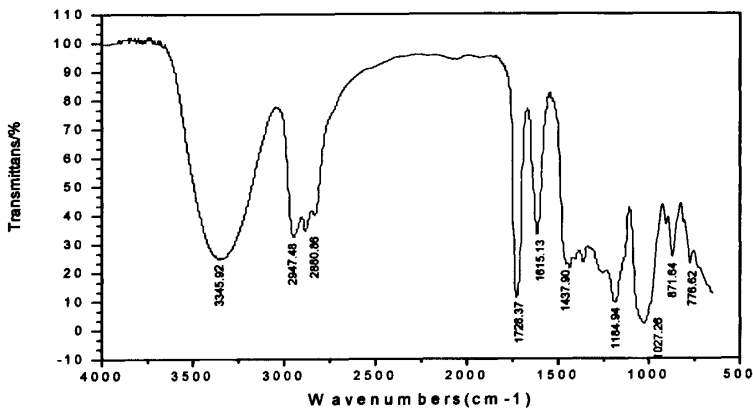


图3-4 HP AE-1 红外光谱图

Fig.3.4 The infrared spectra of hyperbranched poly (amine-ester)(G=1)

各峰的归属见表 3-3。

表 3-3 红外图谱解析

Table 3-3 IR spectrum analysis

吸收峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	峰的归属	强度
3345.92	-OH 的伸缩振动	s
1728.37	-C=O 的伸缩振动	w
1615.13	C=NH 的变形振动	s
2947.48	-CH <sub>3</sub> 的伸缩振动	s
2880.86	-C-H 的伸缩振动	s
1184.94	-C-O 的伸缩振动	m
1437.90	-C-O-O 的振动	s
871.64	-C-H 的弯曲振动	s



## (2) 第二代超支化聚(胺-酯)(HPAE-2) 红外分析

图3-5为第二代超支化聚(胺-酯)(HPAE-2) 红外光谱图, 由图可见, HPAE-2与HPAE-1图相似, 但-OH峰明显变宽, 强度增大, 可判断为HPAE-2比HPAE-1具有更多的端羟基。

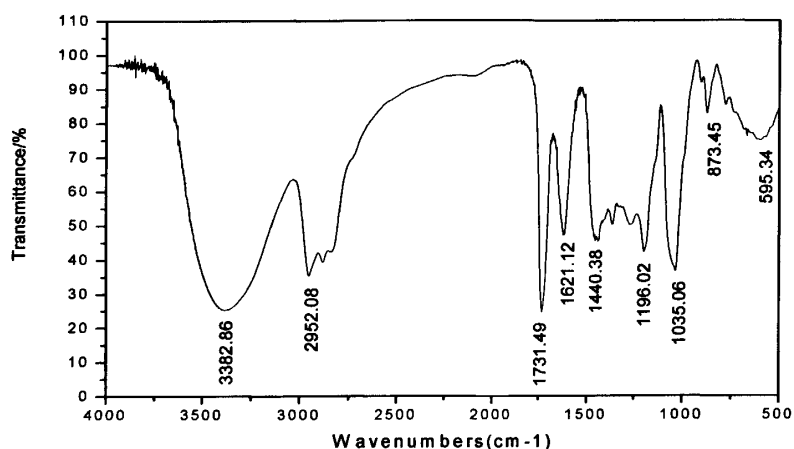


图3-5 HPAE-2 红外光谱图

Fig.3.5 The infrared spectra of hyperbranched poly (amine-ester)(G=2)

各峰的归属见表 3-4。

表 3-4 红外图谱解析

Table 3-4 IR spectrum analysis

吸收峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	峰的归属	强度
3382.86	-OH 的伸缩振动	s
1731.49	-C=O 的伸缩振动	s
1621.12	C=NH 的变形振动	s
2952.08	-CH <sub>3</sub> 的伸缩振动	s
1196.02	-C-O 的伸缩振动	s
1440.38	-C-N 的伸缩振动	s
873.45	-C-H 的弯曲振动	s

## (3) 第三代超支化聚(胺-酯)(HPAE-3) 红外光谱图分析

图3-6为第三代超支化聚(胺-酯)(HPAE-3) 红外光谱图, 由图可见, HPAE-3与HPAE-2、HPAE-1图相似。3380.25 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收为-OH的特征吸收峰, 2947.86 $\text{cm}^{-1}$ 为分

子键中烷基吸收峰(-CH<sub>2</sub>-),1730.36cm<sup>-1</sup>为-C=O 特征吸收峰, 1455.43cm<sup>-1</sup>为C-N的特征吸收峰。

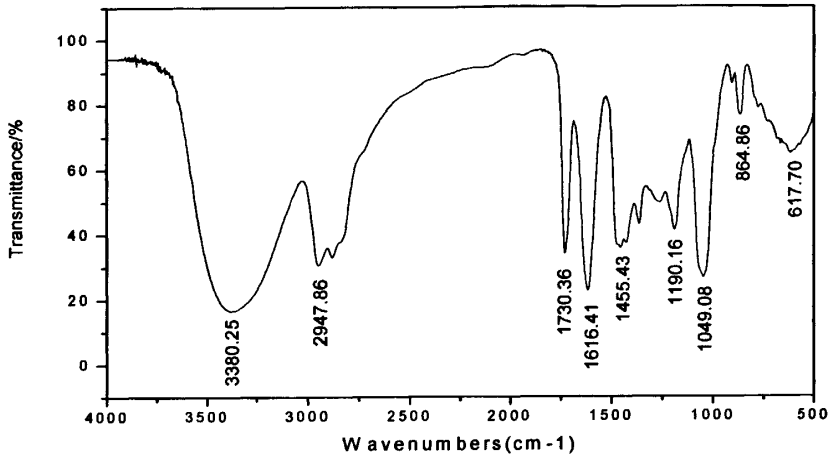


图3-6 HPAE-3 红外光谱图

Fig.3.6The infrared spectra of hyperbranched poly (amine-ester)(G=3)

各峰的归属见表 3-5。

表 3-5 红外图谱解析

Table 3-5 IR spectrum analysis

吸收峰 (cm <sup>-1</sup> )	峰的归属	强度
3380.25	-OH 的伸缩振动	m
1730.36	-C=O 的伸缩振动	s
1616.41	C=NH 的变形振动	s
2947.86	-CH <sub>3</sub> 的伸缩振动	s
1190.16	-C-O 的伸缩振动	s
1455.43	-C-N-的伸缩振动	s
864.86	-C-H 的伸缩振动	s

### 3.2.4 <sup>1</sup>H-NMR 图分析

<sup>1</sup>H-NMR 测试均以 D 代 DMSO 做溶剂。

(1) HPAE-1 的 <sup>1</sup>H-NMR 分析

表 3-6 <sup>1</sup>H-NMR 数据

Table 3-6 <sup>1</sup>H-NMR spectrum data of HP AE-1

No.	<sup>1</sup> H-NMR 谱数据 (ppm)	基团
a (3H)	0.753-0.805	-CH <sub>3</sub>
b (2H)	1.190, 1.210	-CH <sub>2</sub>
c (16H)	2.403-, 2.538	-N (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
d (6H)	2.739-2.774	-OH
e (6H)	3.245-3.255	-C-CH <sub>2</sub>
f (18H)	3.501-3.514	-C-CH <sub>2</sub> O-
g (12H)	3.576-4.330	-CH <sub>2</sub> OH

对应分子结构如图 3-7 (2), 结构与目标结构相似。

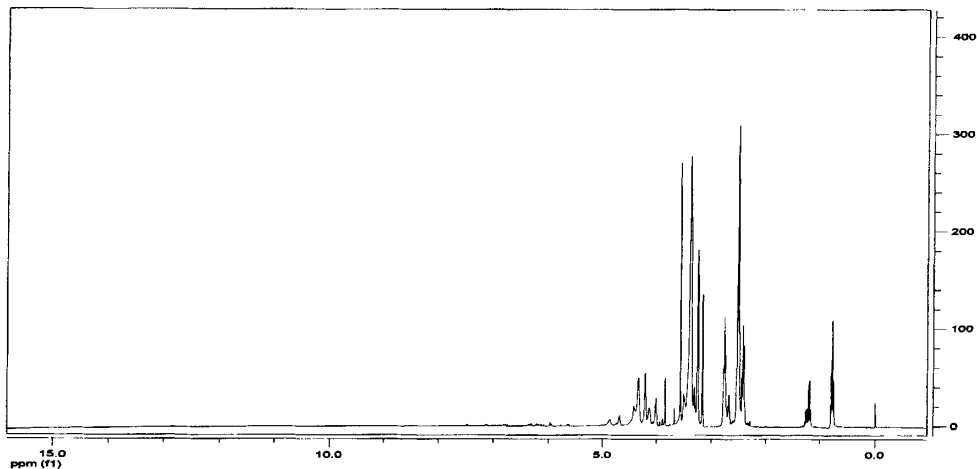


图 3-7 (1) HP AE-1 <sup>1</sup>H-NMR 图

Fig. 3.7 (1) <sup>1</sup>H-NMR spectrum data of HP AE-1

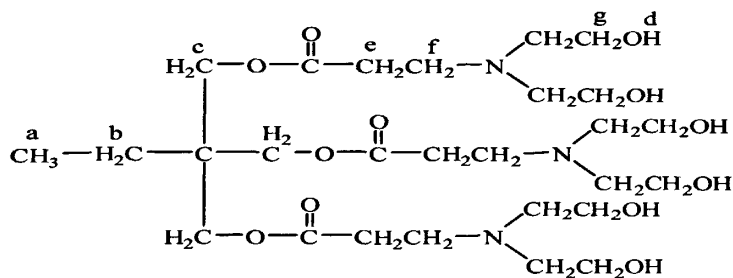


图 3-7 (2) HP AE-1 分子结构图

Fig. 3.7 (2) The ideal structure of HP AE-1

(2) HPAE-2 的  $^1\text{H-NMR}$  分析

从表 3-7 中可知 HPAE-2 与 HPAE-1 谱图相似, 但各峰值强度增大。通过公式(3-2) 计算 HPAE-2 支化度为 0.318。

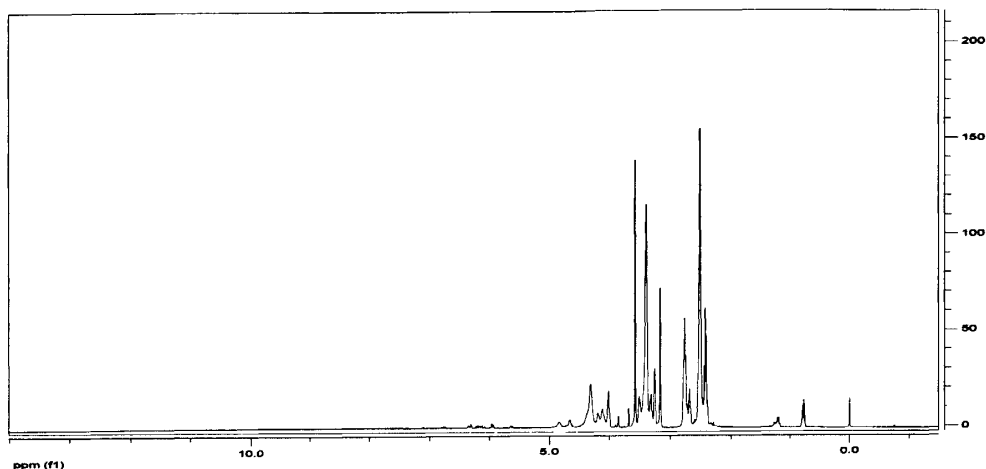
图 2-8 HPAE-2  $^1\text{H-NMR}$  图Fig. 2.7  $^1\text{H-NMR}$  spectrum data of HPAE-2

表 3-7 是根据 HPAE-2 的  $^1\text{H-NMR}$  得到的基团的归属表。

表 3-7  $^1\text{H-NMR}$  数据Table 3-7  $^1\text{H-NMR}$  spectrum data of HPAE-2

No.	$^1\text{H-NMR}$ 谱数据 (ppm)	基团
a (3H)	0.800	$-\text{CH}_3$
b (2H)	2.384-2.435	$-\text{CH}_2$
c (16H)	2.468-, 2.518	$-\text{N}(\text{CH}_2)_3$
d (29H)	2.674-2.757	$-\text{OH}$
e (12H)	3.168-3.256	$-\text{C-CH}_2$
f (16H)	3.314-3.395	$-\text{C-CH}_2\text{O-}$
g (22H)	3.514-4.308	$-\text{CH}_2\text{OH}$

(3) HPAE-3 的  $^1\text{H-NMR}$  分析

从表 3-8 中可知 HPAE-3 与 HPAE-2 谱图相似, 但各峰值强度增大。通过公式(3-2) 计算 HPAE-3 支化度为 0.454。

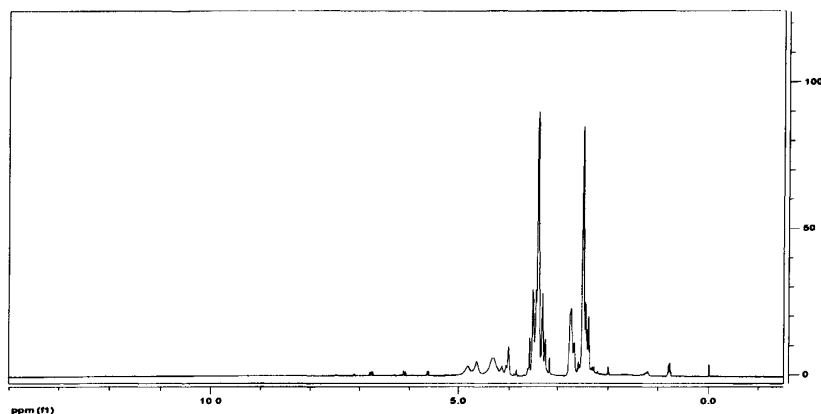


图 3-9 HPAE-3 <sup>1</sup>H-NMR 图

Fig. 3.9 <sup>1</sup>H-NMR spectrum data of HPAE-2

表 3-8 是根据 HPAE-3 的 <sup>1</sup>H-NMR 得到的基团的归属表。

表 3-8 <sup>1</sup>H-NMR 数据

Table 3-8 <sup>1</sup>H-NMR spectrum data of HPAE-1

No.	<sup>1</sup> H-NMR 谱数据 (ppm)	基团
a (3H)	0.800	-CH <sub>3</sub>
b (2H)	2.000	-CH <sub>2</sub>
c (24H)	2.400-2.481	-N (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
d (10H)	2.733-2.756	-OH
e (6H)	3.168-3.258	-C-CH <sub>2</sub>
f (18H)	3.315-3.395	-C-CH <sub>2</sub> O-
g (12H)	4.013-4.317	-CH <sub>2</sub> OH

理想结构的支化度为0.5，实验测得HPAE-2为0.318，HPAE-3为0.454，结构存在缺陷，原因是：

(1) 官能团转化率对支化度的影响。Frey H等<sup>[65]</sup>认为由于受反应动力学因素的影响,在无规一步反应中,单体中树形单元 (D)、端基单元 (T) 和线形单元 (L) 与A官能团的转化率有如下关系式：

$$T = A_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{2} P_A\right)^2 \quad (3-3)$$

$$D = A_0 \cdot \frac{1}{4} P_A^2 \quad (3-4)$$

$$L = A_0 \cdot \left( P_A - \frac{1}{2} P_A^2 \right) \quad (3-5)$$

式中  $A_0$  为初始 A 官能团数； $P_A$  为 A 官能团的转化率，端基单元含有未反应的  $AB_2$  单体的 B 官能团。

以  $AB_2$  单体为例，作  $P_A$  与 T, D, L 的关系曲线，见下图（图 3-10，图 3-11，图 3-12）

由图 3-10，3-11，3-12 可知，随着转化率的提高，端基单元（T）减少速度较快，线形单元（L）增长速度较树形单元（D）快。当  $P_A$  等于 1 时有最大的 DB 值。而实验中  $P_A$  小于 1，故支化度小于 0.5，

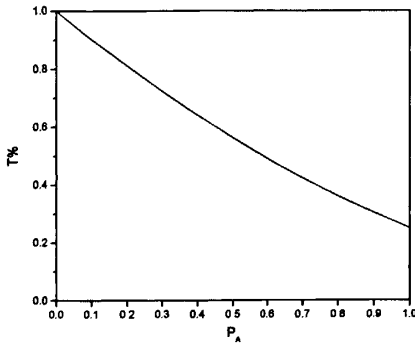
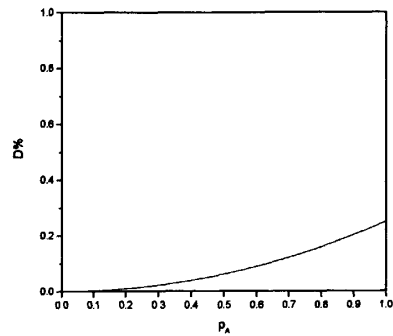


图 3-10 端基单元 (T) 随  $P_A$  的关系图



3-11 数形单元 (D) 随  $P_A$  的关系

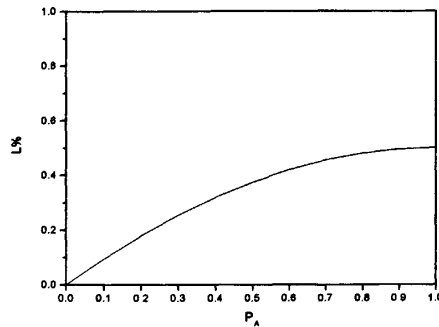


图 3-12 线形单元 (L) 随  $P_A$  的关系

### (2) 单体对 DB 的影响

在很多合成超支化聚合物的反应中， $AB_x$  既能与聚合物进一步反应又能与  $AB_x$  单体反应，而  $AB_x$  间形成的新的单体又能与聚合物反应，也能与  $AB_x$  反应，他们之

间也能相互反应,这样就不能形成我们所描绘的理想的结构式,这对 DB 有很大影响。Hanselmann 等<sup>[57]</sup>认为 AB<sub>2</sub> 型单体在聚合过程中,由于 A 官能团的失活,使 B<sub>2</sub> 成为新的核,生成了较低分子量的聚合物,从而使整个分子量分布加宽,从而影响支化度。

### 3.2.5 分子量的测定

表 3-9 是 GPC 测定数据,从表中知 HPAE-2 的  $M_z/M_w=2.112$ ,HPAE-3 的  $M_z/M_w=2.706$ , HPAE-3 较 HPAE-2 的分子量分散些。

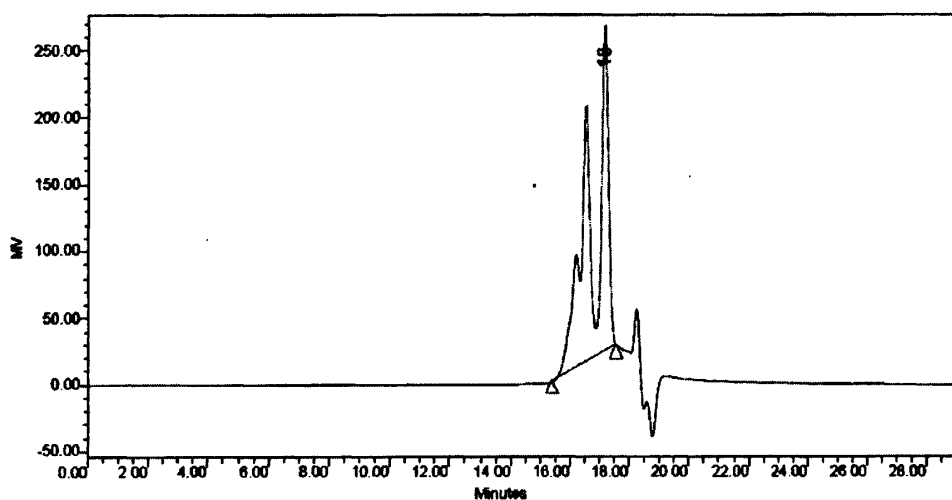


图 3-13 HPAE-2 的凝胶渗透色谱图

Fig.3.13 The GPC of HPAE-2

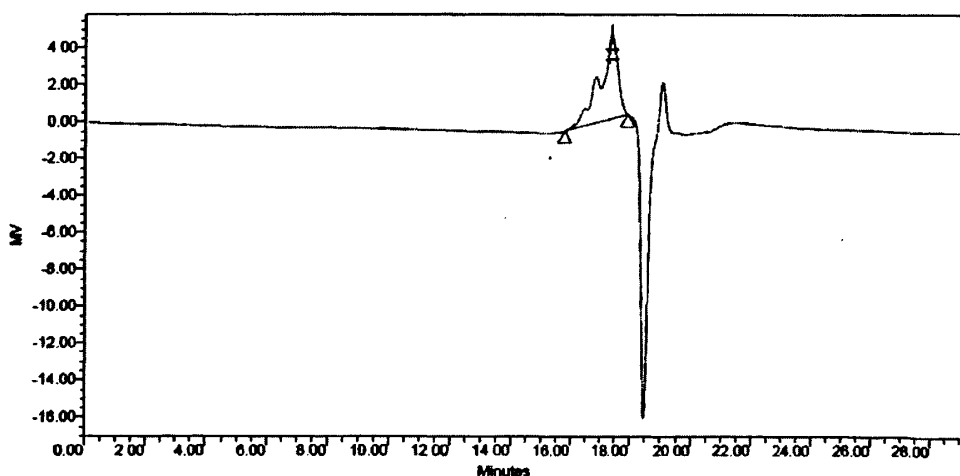


图 3-14 HPAE-3 的凝胶渗透色谱图

Fig.3.14 The GPC of HPAE-3

表 3-9 GPC 对应峰值表(单位: Daltons)

Table 3-9 the information of GPC/ Daltons

sample	Mn	Mw	Mp	Mz+1	polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
HPAE-2	32	91	18	282	2.869172	2.111889	3.088122
HPAE-3	13	36	11	169	2.752948	2.706467	4.708932

### 3.2.6 不同代数超支化聚合物的羟值测定

不同繁衍代数的超支化聚(胺-酯)的羟值如表 3-9 从表中可见,随着繁衍代数的增加,其理论羟值和实验羟值都随之而减小。这是因为超支化分子的分子量和端羟基数目都随繁衍代数增加而同时增大,但是增加幅度前者略大于后者,因而超支化分子的羟值随着分子量的增加反而略有减小。另一方面从表中可见,实验上测得羟值相比理论计算羟值大,这意味着实际所得分子量小于理论分子量,说明了生成的超支化分子不是理想的球形结构,其结构内部存在着不规整性和缺陷。

表 3-10 超支化聚(胺-酯)羟值测定

Table 3-10 Hydroxyl value of hyperbranched poly(amine-ester)

Generation	1	2	3
Theoretical value			
(mg KOH/g)	550	420	387
Experimental value			
(mg KOH/g)	600	450	410

### 3.2.7 不同代超支化聚(胺-酯)粘度与温度的关系

图3-15是超支化大分子第一、二、三代的粘度与温度的关系。对于线形大分子来说,其粘度随着分子量的增大而迅速增加。而本工作合成的超支化分子具有球形空间分布,所以尽管HPAE-3 的理论分子量是HPAE-2 的两倍,但分子的流体力学半径变化不大,则在同等温度下动态粘度相差也不大<sup>[66]</sup>;而且从图可见,HPAE-1的粘度明显小于HPAE-2与HPAE-3,温度每升高10℃,超支化齐聚物的粘度下降幅度较大。这是由于超支化分子所具有的特殊分子结构特征所决定,超支化分子具有类似球形的分子结构,相比同等分子量的线性分子其支化度高,分子链缠绕少,所以分子量增加,粘度变化较小;而超支化齐聚物体系温度升高时,所增加的热能使粘度迅速下降。



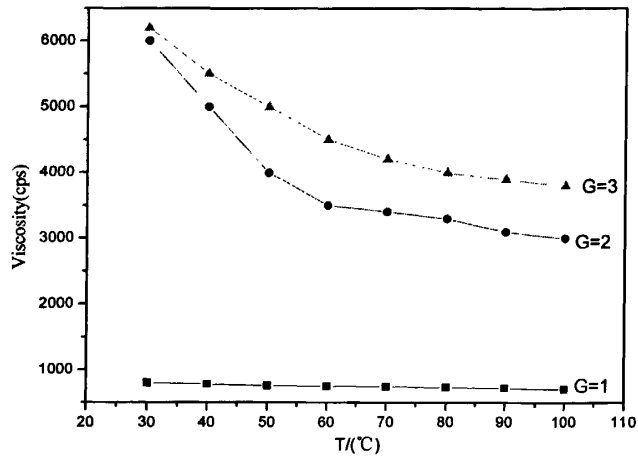


图 3-15 超支化聚(胺-酯)黏度测定

Fig. 3.15 Viscosity hyperbranched poly(amine-ester)

### 3.3 本章小结

以三羟甲基丙烷为核，与 N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯反应，用“准一步法”合成了三代超支化聚(胺-酯)(HPEA-1、HPEA-2、HPEA-3)，优化反应条件为：温度 120℃，0.5%（质量百分量）对甲苯磺酸作催化剂，反应时间为 HPAE-1: 2.5h，HPAE-2:5.0h， HPAE-3:7.5h。

## 第四章 超支化大分子光引发剂的合成与表征

### 4.1 实验部分

#### 4.1.1 实验药品

所用实验药品见表 4-1。

表 4-1 实验药品表  
Table 4-1 Experimental reagents

药品名称	规格	生产厂家
丁二酸酐	AR	国药集团化学试剂有限公司
HMPP	CP	美国沙多玛公司产品
TMPTA	CP	美国沙多玛公司产品

#### 4.1.2 实验仪器

所用实验仪器见表 4-2。

表 4-2 实验仪器  
Table 4-2 Experimental Equipment

名称	型号	生产厂家
热重分析仪	NETZSCHSTA449C型	美国
紫外分光光度计	Specode 75 紫外分光光度	日本SHIMADZU公司
凝胶渗透色谱仪	WyattGPCPViscometer	美国Waters公司
荧光仪	F-2500	日立公司生产

#### 4.1.3 酸值的测定

酸值的测定方法：称取适量聚合物加入到 250mL 锥形瓶中，用移液管加入 20mL 乙醇溶剂，缓慢搅拌使其溶解，加入 2-3 滴 0.1%的酚酞溶液作为指示剂，用 0.1mol/L 的 KOH 标准溶液滴定至浅粉红色在 15 内不褪色，用相同的方法进行空白实验。

$$A = (V - V_0) * M / W \quad (4-1)$$

式中：A—酸值，mol/g

V—样品消耗 KOH 体积，mL

V<sub>0</sub>—空白实验消耗 KOH 体积，mL

M—KOH 物质的量浓度, mol/L

W—被测物质量, g

## 4.2 结果与讨论

### 4.2.1 丁二酸酐改性超支化聚(胺-酯)反应条件的探讨

#### (1) 反应温度的确定

根据参考文献<sup>[67]</sup>, 确定酸酐与羟基的反应温度在60℃。

#### (2) 反应时间的确定

含羟基反应物的结构对反应条件有不同要求。HMPP为叔醇化合物, 对其羟基而言, 空间位阻较大。图4-1是在60℃下, HPAE-SA 合成中酸值变化, 丁二酸酐改性端羟基超支化聚合物时, 可以根据酸值变化来反映反应是否发生和反应程度。图4-1可知HPAE与SA反应, 酸值呈下降趋势, 说明反应发生, 酸酐开环。4h后反应的酸值变化不大, 可知反应基本完成。

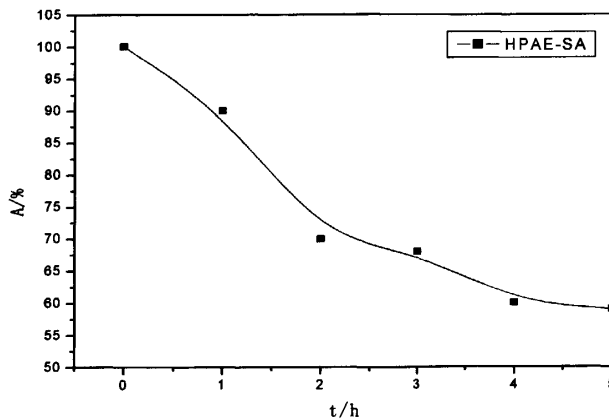


图 4-1 HPAE-SA 合成中酸值变化与反应时间关系图

Fig.4.1 acidity on reaction time of HPAE-SA

### 4.2.2 超支化大分子光引发剂合成反应条件的探讨

#### (1) 反应温度的影响

为防止 HMPP 发生热分解, 反应温度不宜过高, 而 HMPP 中的羟基属于仲羟基, 反应温度不宜过低, 故温度讨论范围在 60-100℃, 图 4-3 是 HPAE-1-SA-HMPP 合成

中温度与酸值的关系图，从图中可知随着温度的增加，有利于反应的发生，在 90℃时反应了 70%，100℃反应了 72%，温度升高 10℃，反应转化率只提高 2%。

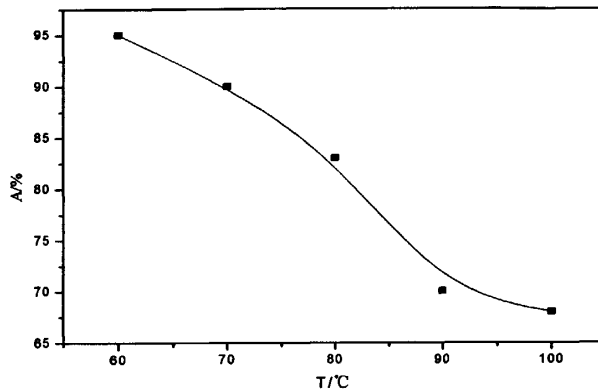


图 4-2 HPAE-1-SA-HMPP 温度与酸值的关系  
Fig.4.2 the effect of temperature

### (2) 反应时间的确定

图 4-3 是 HPAE-SA-HMPP 在 90℃合成中酸值变化与反应时间关系。HMPP 与端羧基超支化聚合物时，可以根据酸值变化来反映反应是否发生和反应程度。图 4-2 可知 HMPP 与 HPAE-SA 反应，酸值呈下降趋势。4h 后反应的酸值变化不大，可知反应基本完成。另 HPAE-3-SA-HMPP 反应酸值下降最小，HPAE-1-SA-HMPP 最大。说明接枝第一代效果最好，可能是因为 HPAE-3-SA 黏度较大，影响其与 HMPP 的相溶性造成的。

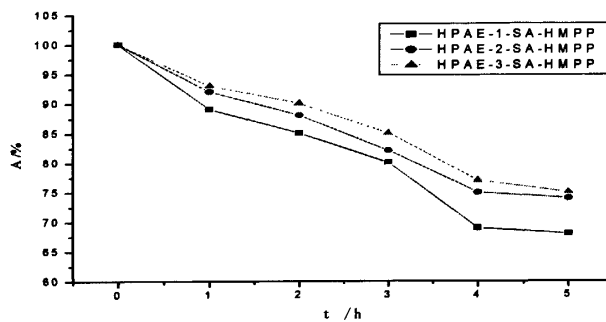


图 4-3 HPAE-SA-HMPP 合成中酸值与反应时间的关系  
Fig. 4.3 acidity on reaction time of HPAE-SA-HMPP

### (3) 带水剂的选择

带水剂的影响由反应动力学原理可知：如果将某1种生成物在反应过程中不断的

分离出,则会促进反应向正向进行,进而提高反应物的转化率和产物的收率。本实验采用带水剂目的就是不断的将水从产物中分离出来,以提高超支化聚合物的收率。通过比较甲苯、三氯甲烷和环己烷,在90℃下反应,以环己烷做带水剂为宜。

### 4.2.3 HPAE-SA-HMPP 红外分析

#### (1) HPAE-1-SA-HMPP 红外分析

表 4-3 是 HPAE-1-SA-HMPP 红外各峰值的归属表。

表 4-3 红外图谱解析

吸收峰 (cm <sup>-1</sup> )	峰的归属	强度
3434.66	-OH 的伸缩振动	s
1731.91,1673.64	-C=O 的伸缩振动	w
2977.47, 2935.06	-CH <sub>3</sub> 的伸缩振动	s
1163.22, 1259.9	C-O-C 的伸缩振动	w
1365.20	-C-N-的伸缩振动	m

图4-4表明,在1615.13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。说明接枝上了小分子光引发剂。

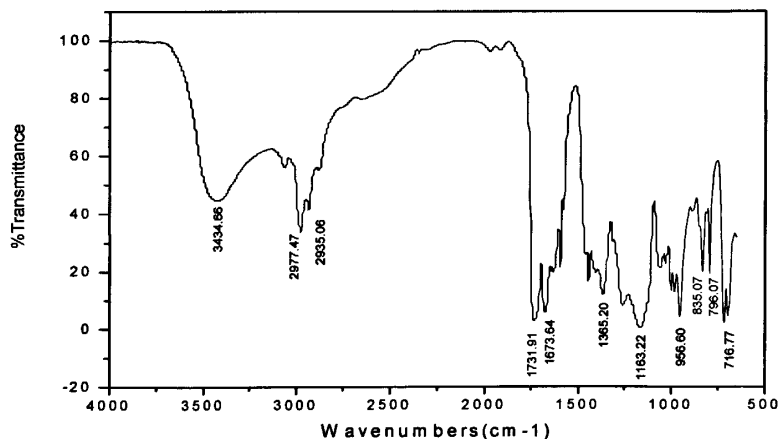


图 4-4 HMPP-1-SA-HMPP 红外光谱图

Fig.4.4 IR spectrum of HMPP-1-SA-HMPP

#### (2) HPAE-2-SA-HMPP 红外分析

表 4-4 是 HPAE-2-SA-HMPP 红外各峰值的归属表。

表 4-4 红外图谱解析

Table4-4 IR spectrum analysis

吸收峰 (cm <sup>-1</sup> )	峰的归属	强度
3449.50	-OH 的伸缩振动	w
1735.62, 1676.49	-C=O 的伸缩振动	w
2980.84	-CH <sub>3</sub> 的伸缩振动	w
1367.11, 835.85	-C-H 的伸缩振动	m
1170.57	-C-N-的伸缩振动	w
1049.06	-C-C-的伸缩振动	m

图 4-5 显示, 在 3300-3400cm<sup>-1</sup> 间-OH 峰明显变宽, 强度增大, 可知端羟基增多。在 1600-1700cm<sup>-1</sup> 间 C=O 键强度增强, C=O 含量增大。

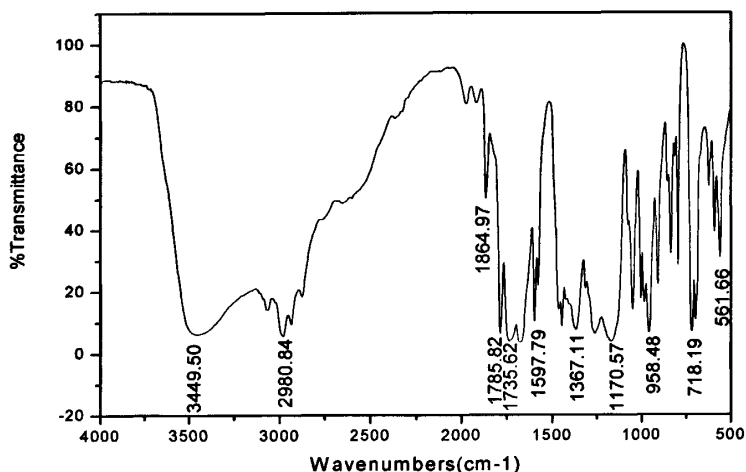


图 4-5 HPAE-2-SA-HMPP 红外光谱图

Fig.4.5 IR spectrum of HMPP-1-SA-HMPP

(3) HPAE-3-SA-HMPP 红外分析

表 4-5 是 HPAE-3-SA-HMPP 红外各峰值的归属表。

表 4-5 红外图谱解析

Table4-5 IR spectrum analysis

吸收峰 (cm <sup>-1</sup> )	峰的归属	强度
3430.53	-OH 的伸缩振动	m
731.49, 1621.12	-C=O 的伸缩振动	w
2976.46	-CH <sub>3</sub> 的伸缩振动	s
1409.20, 836.35	-C-H 的伸缩振动	m
1168.45	-C-N-的伸缩振动	w
1064.30	-C-C-, 的伸缩振动	s

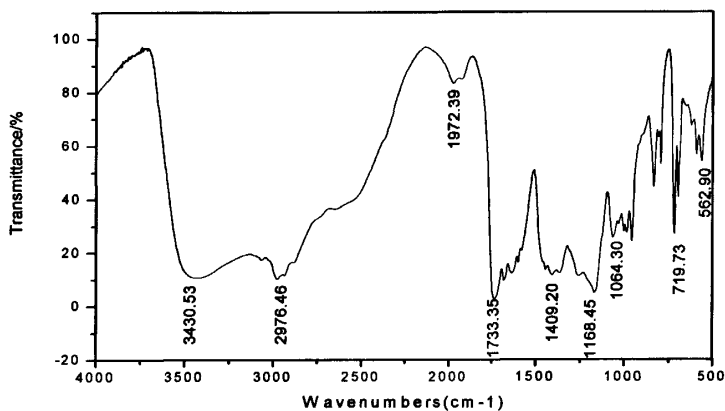


图 4-6 HPAE-3-SA-HMPP 红外光谱图

Fig.4.6 IR spectrum of HMPP-3-SA-HMPP

(4) HMPP 红外分析

表 4-6 是 HMPP 红外各峰值的归属表

表 4-6 红外图谱解析

Table4-6 IR spectrum analysis

吸收峰 (cm <sup>-1</sup> )	峰的归属	强度
3441.97	-OH 的伸缩振动	s
1667.95, 1597.41	-C=O 的伸缩振动	w
2978.66	-CH <sub>3</sub> 的伸缩振动	s
1446.32, 795.19	-C-H 的伸缩振动	m
954.43	-C-C-的伸缩振动	w
3061.56	苯环的伸缩振动	s

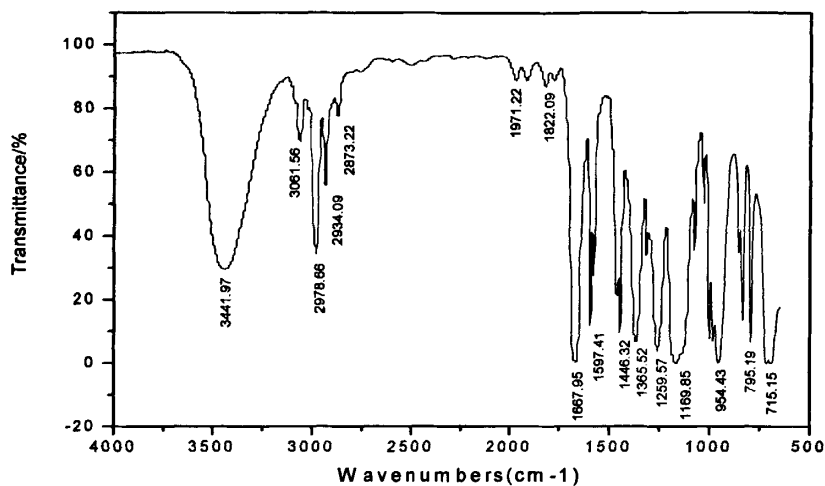


图 4-7 HMPP 红外光谱图

Fig.4.7 IR spectrum of HMPP-3-SA-HMPP

#### 4. 2. 4 HPAE-1-SA-HMPP 的 <sup>1</sup>H-NMR 分析

表 4-7 是 HPAE-1-SA-HMPP 的 <sup>1</sup>H-NMR 各峰值的归属表。

表 4-7 <sup>1</sup>H-NMR 数据

Table 4-7 <sup>1</sup>H-NMR spectrum data of HPAE-1-SA-HMPP

No.	<sup>1</sup> H-NMR 谱数据 (ppm)	所属基团
a (3H)	0.800	-CH <sub>3</sub>
b (18H)	5.733	-CH <sub>2</sub> N-
c (30H)	1.405	-C-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
d (6H)	1.751-1.775	-CH <sub>2</sub> O-
e (12H)	7.457	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-
f (18H)	7.577	-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
g (12H)	8.149	Ph



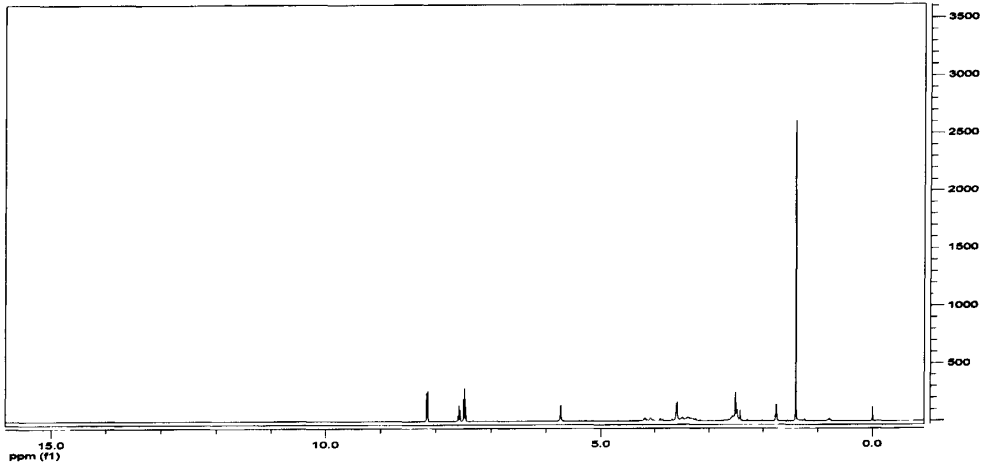


图 4-8 HPAE-1-SA-HMPP <sup>1</sup>H-NMR 图

Fig. 4.8 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of HPAE-1-SA-HMPP

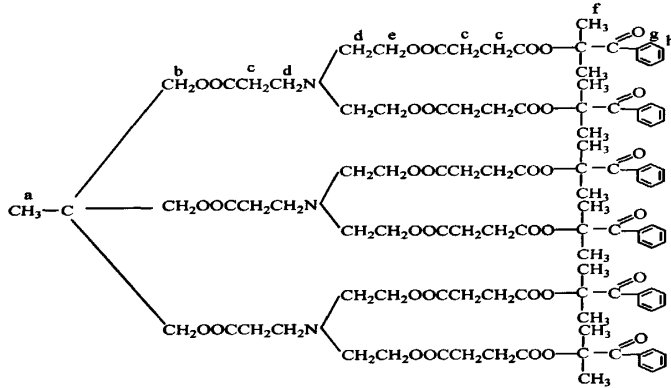


图 4-9 HPAE-1-SA-HMPP <sup>1</sup>H-NMR 目标结构图

Fig. 4.9 <sup>1</sup>H-NMR analysis of HPAE-1-SA-HMPP

#### 4.2.5 黏度的测定

图 4-10 显示：黏度随代数的增加而增大，随温度的升高而降低。这可能是由自由体积变化所引起的。Fox 和 Flory 提出：液体或固体物质的体积是由两部分组成的，一部分是被分子占据的体积，另一部分是未被占据的自由体积，后者空穴的形式分散于整个物质中。只有存在足够自由体积时，分子链才可能进行各种运动。当聚合物冷却时，自由体积逐渐减少，到某一温度时，自由体积将达到一最低值，这时聚合物将达到最低值，这时聚合物进入玻璃态，在玻璃态下由于链段运动被冻结，只有原子团和小链段的短程振动，自由体积，即“空穴”的大小及其分布也将基本维持固定。因此玻璃化温度就是自由体积达到某一临界值的温度。在玻璃态以下，聚合物随温度升高而发生的体积膨胀是由于正常的分子膨胀过程所造成的，包括分子振动幅度的增加和

链长的变化,这种膨胀和晶体的膨胀有相同的性质。到玻璃化转变点时,分子热运动已具有足够的能量,再进一步升温时,自由体积开始解冻并参加到整个膨胀过程中去,这样链段获得了足够的能量和必要的自由空间,因而从冻结进入运动。在高弹态的聚合物分子,链段的运动,链节的内旋转及构象的变化都较容易,在力的作用,链段可进行长程运动。自由体积与黏度的关系是:当体系未受到外力作用时,分子或分子链段不断地进行布朗运动,即可在分子间的空穴中跳跃,一旦加上外力,跳动便按力的方向进行,这种带有方向性跳动积累的综合结果便是流动。黏度是抵抗这种流动作用的量度,因此黏度即和提供跳跃的自由体积有关,也和应力作用下的综合效果有关。

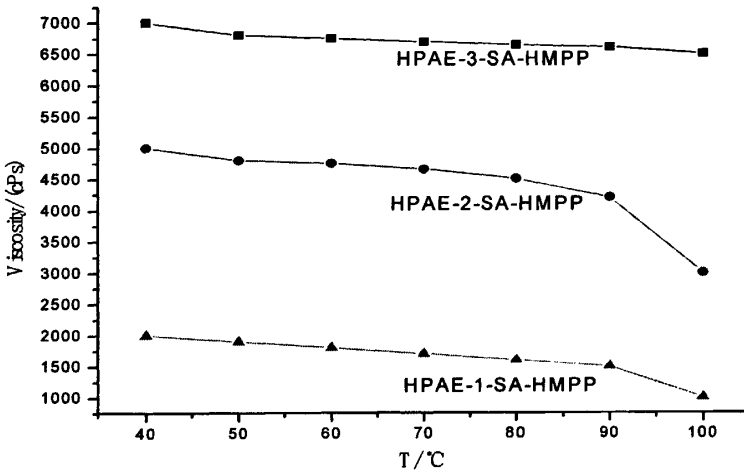


图 4-10 HPAE-SA-HMPP 黏度与温度的关系

Fig. 4.10 viscosity of HPAE-SA-HMPP

#### 4.2.6 DSC-TGA 分析

环境氛围为N<sub>2</sub>, 升温速率为10K/min。

图 4-11,4-12 为合成产物的 DSC 和 TG 图。图中可以看到,含光敏剂结构的超支化聚合物玻璃化转变温度在 200℃左右,同时在 20-180℃有一吸热峰,是聚合物分子中光敏结构分解所致。聚合物在同时在 180-300℃有一吸热峰,350-420℃有一吸热峰。TG 图显示在 200℃左右物质失重明显增大。到 300℃仍有 25%剩余,热稳定性好。

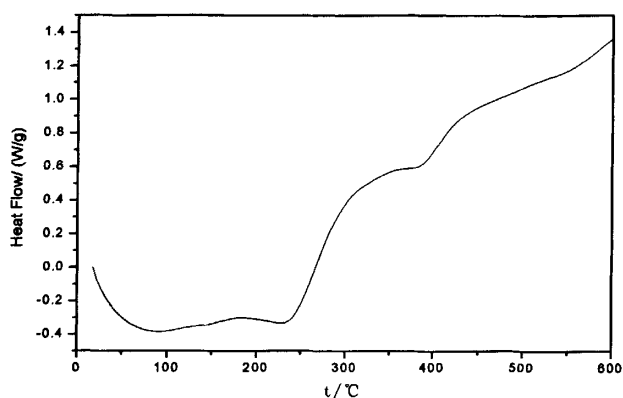


图 4-11 HPAE-1-SA-HMPP 的 DSC 曲线

Fig. 4.11 DSC of HPAE-1-SA-HMPP

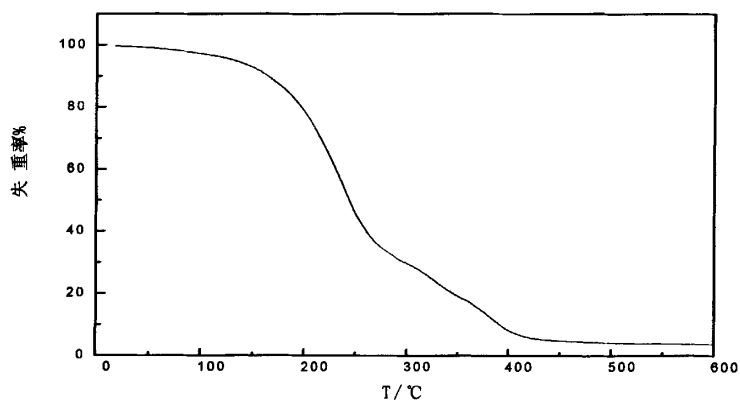


图 4-12 HPAE-1-SA-HMPP TG 曲线图

Fig. 4.12 TG of HPAE-1-SA-HMPP

#### 4.2.7 紫外光谱分析

大分子光引发剂和小分子光引发剂的紫外吸收特性在紫外分光光度计上进行测定, 溶剂为THF, 检测浓度为 $10^{-6}$ mol/L。

##### (1) HMPP 紫外光谱图

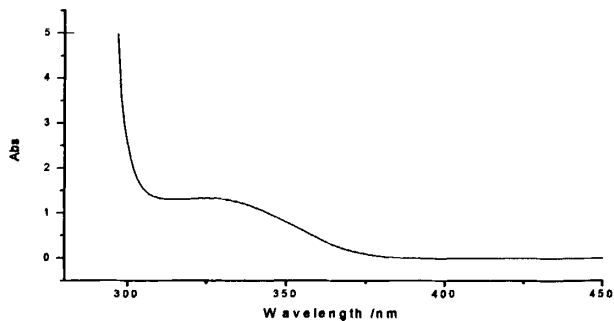


图 4-13 HMPP 紫外光谱图

Fig. 4.13 Ultraviolet spectrum of HMPP

(2) HPAE-1-SA-HMPP 紫外光谱图

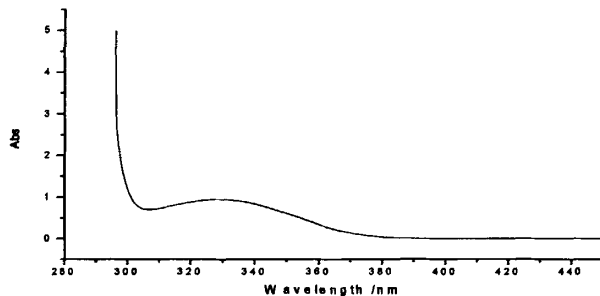


图 4-14 HPAE-1-SA-HMPP 紫外光谱图

Fig. 4.14 Ultraviolet spectrum of HPAE-1-SA-HMPP

(3) HPAE-2-SA-HMPP 紫外光谱图

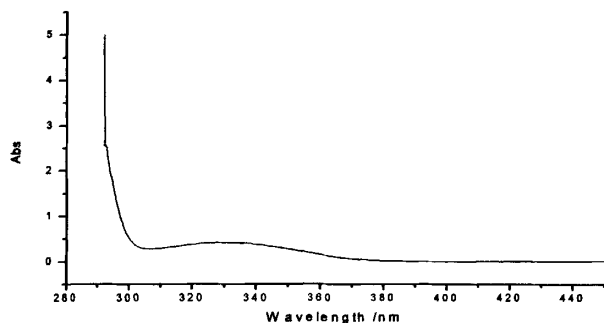


图 4-15 HPAE-2-SA-HMPP 紫外光谱图

Fig. 4.15 Ultraviolet spectrum of HPAE-2-SA-HMPP

(4) HPAE-3-SA-HMPP 紫外光谱图

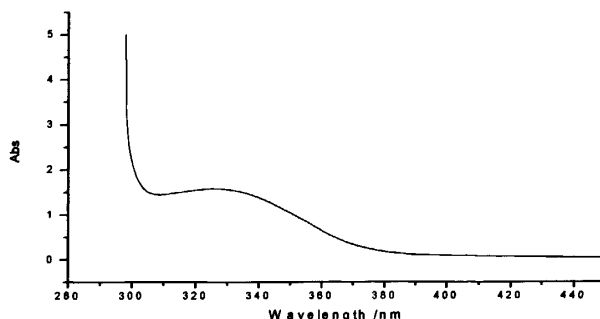


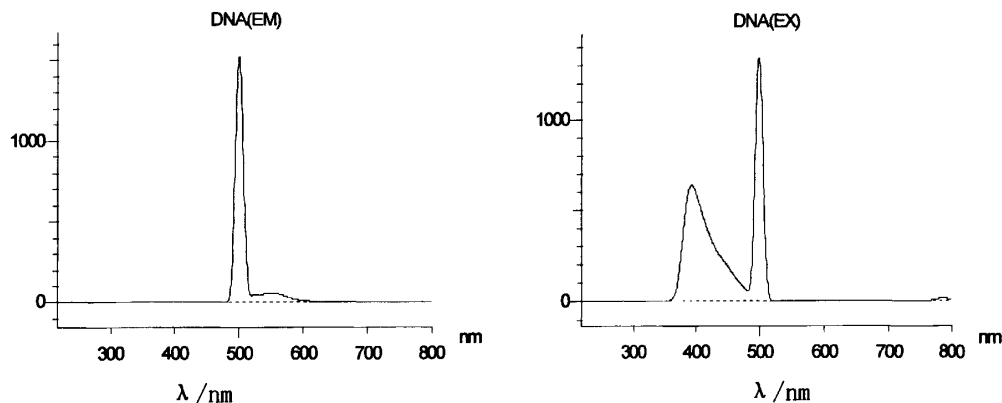
图 4-16 HPAE-3-SA-HMPP 紫外光谱图

Fig. 4.16 Ultraviolet spectrum of HPAE-3-SA-HMPP

HMPP 的最大吸收峰在 320nm, HPAE-1-SA-HMPP 的最大吸收峰在 328nm, HPAE-2-SA-HMPP 的最大吸收峰在 329nm, HPAE-3-SA-HMPP 的最大吸收峰在 325nm, 该系列光引发剂中含有生色团 C=O 和 COOH, 这些基团含有  $\pi$  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 -OH、-OR 等助色团, 他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。

4.2.8 荧光分析

(1) HPAE-1-SA-HMPP 荧光分析



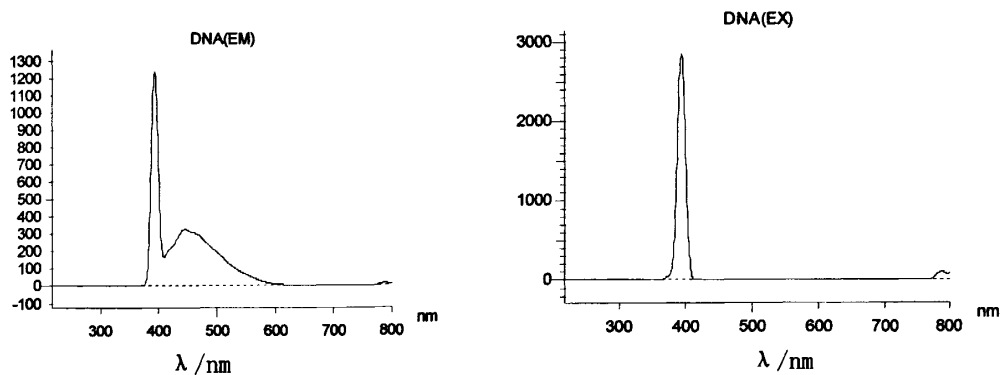


图 4-17 HPAE-1-SA-HMPP 荧光分析

Fig.4.17 Fluorescence analysis of HPAE-1-SA-HMPP

(2) HPAE-2-SA-HMPP 荧光分析

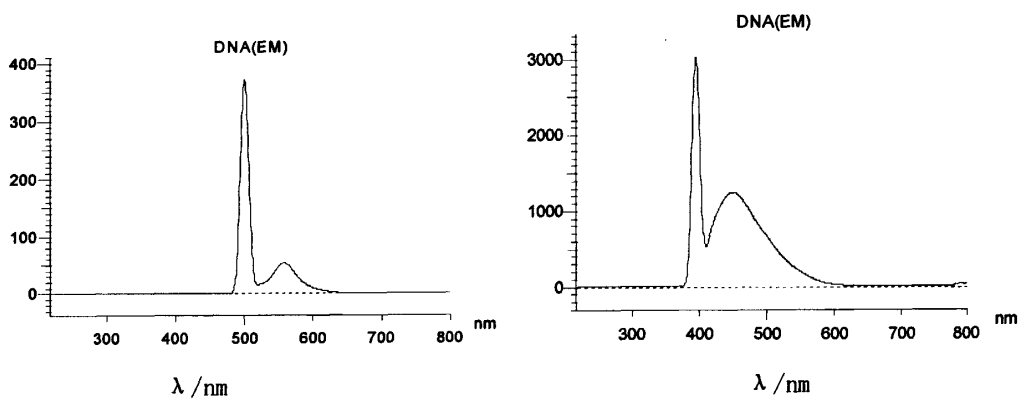


图 4-18 HPAE-2-SA-HMPP 荧光分析

Fig. 4.18 Fluorescence analysis of HPAE-2-SA-HMPP

(3) HPAE-3-SA-HMPP 荧光分析

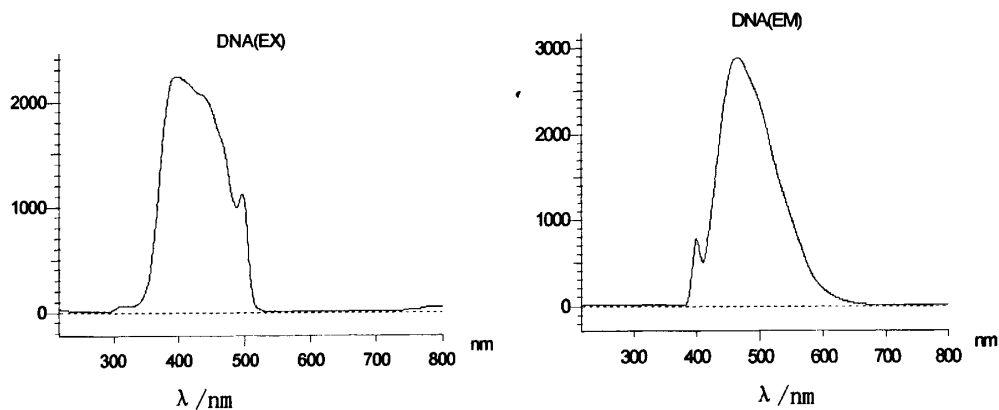


图 4-19 HPAE-3-SA-HMPP 荧光分析

Fig. 4.19 Fluorescence analysis of HPAE-3-SA-HMPP

(4) HMPP 荧光分析

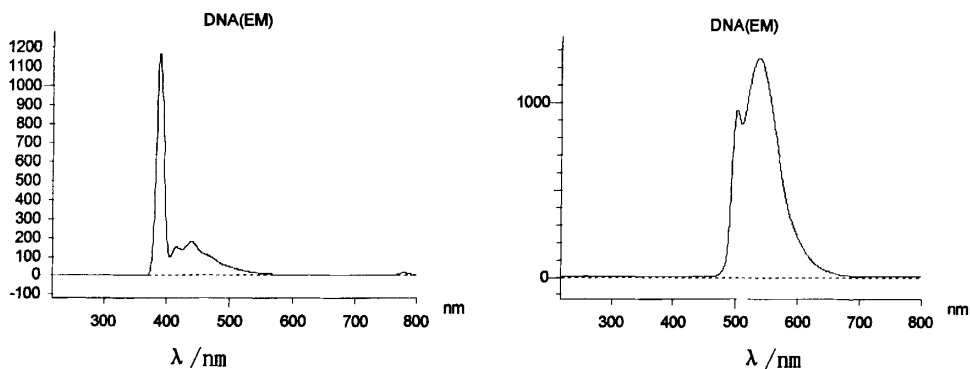


图 4-20 HMPP 荧光分析

Fig. 4.20 Fluorescence analysis of HPAE-1-SA-HMPP

该系列化合物在 400nm 和 500nm 附近有荧光产生。主要是由于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-OH 和-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。

表 4-8 荧光分析

Table 4-8 fluorescence analysis of HPAE-SA-HMPP

	激发波长/nm	发射波长/nm
HPAE-1-SA-HMPP	498	500
	392	394.5 (449.5)
HPAE-2-SA-HMPP	391	393
	498	500
HPAE-3-SA-HMPP	396	463 (398.5)
	496	537 (501)
HMPP	386	388.5
	498	500

4.2.9 大分子光引发剂引发 TMPTA 的研究

将不同质量百分含量的光引发剂加入到 TMPTA 中，在紫外光固化仪中进行固化，用指触法测定其固化程度，记录完全固化所需时间。灯管功率：1000W/h。

HPAE-1-SA-HMPP, HPAE-2-SA-HMPP, HPAE-3-SA-HMPP和小分子光引发剂HMPP引发TMPTA光聚合动力学关系如图3-20所示。由图可知,与HMPP相比,这三种可聚合大分子光引发剂开始进行聚合反应的时间延迟,这是因为大分子光引发剂的光解产物首先要逃逸出大分子的环境,与丙烯酸酯双键接触才能引发聚合。这三种可聚合大分子光引发剂的最大反应速率也较低,因为它们的分子量远高于HMPP,在相同质量分数(5%)下,可聚合大分子光引发剂的活性成分要少得多。这三种可聚合大分子光引发剂达到最大反应速率的时间不相同。反应速率和最终转化率最大者为HPAE-3-SA-HMPP,最小者为HPAE-1-SA-HMPP。其原因可能是:有24个HMPP分子连接在一个HPAE-1-SA-HMPP分子上,光照时可在一个大分子上同时形成24个自由基,局部自由基浓度较高,使其相互偶合终止的几率增加,从而降低了最大反应速率和最终转化率。

如图4-21可知:在不同的可聚合大分子光引发剂浓度下,当可聚合大分子光引发剂的浓度增加时,达到最大反应速率的时间减少,超过一定浓度后固化时间增加。可能是由于此光聚合反应是在空气气氛中进行,可聚合大分子光引发剂的浓度越低,氧阻聚效应越明显。浓度为10%时,达到最大反应速率。这是因为当紫外光照射低浓度引发剂体系时,只产生少量的自由基,需较长时间使体系达到凝胶点,最大反应速率对应的时间也延长。由于产生的自由基很少,需较长时间才能使体系中的氧消耗完全,故氧阻聚时间较长。由图可知,随着可聚合大分子光引发剂浓度的增大,最大反应速率所对应的转化率和最终转化率都增加,这可能系自由体积效应所致。光固化体系的光引发和光聚合的速率非常快,光化学反应的速率远远大于固化体系的体积收缩速率,导致固化体系的体积不平衡,体积收缩出现延迟。这种短暂的过量的自由体积增加了自由基和丙烯酸酯双键的活动能力,使聚合反应进一步进行,转化率增大。超过一定浓度后,由于分子量增大,单位质量所含自由基数量减少,分子链段运动受阻,固化时间延长。

表4-9 光引发剂引发TMPTA完全固化所需时间表

Table 4-9 initiator efficiency by trigger TMPTA	
光引发剂	完全固化时间/S
HPAE-1-SA-HMPP	240
HPAE-2-SA-HMPP	210
HPAE-1-SA-HMPP	180
HMPP	150



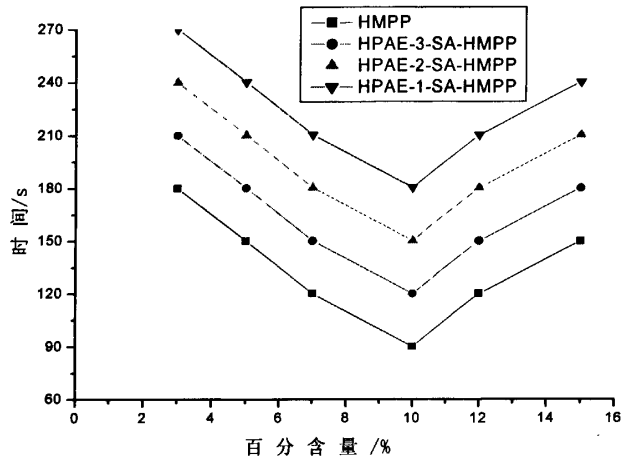


图 4-21 光引发剂用量与固化时间的关系

Fig.4.21 content and the curing time of photoinitiators

#### 4.2.10 超支化大分子光引发剂裂解机理

HMPP为无色透明液体，与低聚物和活性稀释剂溶解性良好，HMPP吸收光能后，经裂解产生苯甲酰自由基和 $\alpha$ -羟基异丙基自由基。该系列光引发剂引发原理同HMPP相似。

合成的超支化大分子光引发剂为裂解型自由基光引发剂。裂解如图4-22所示

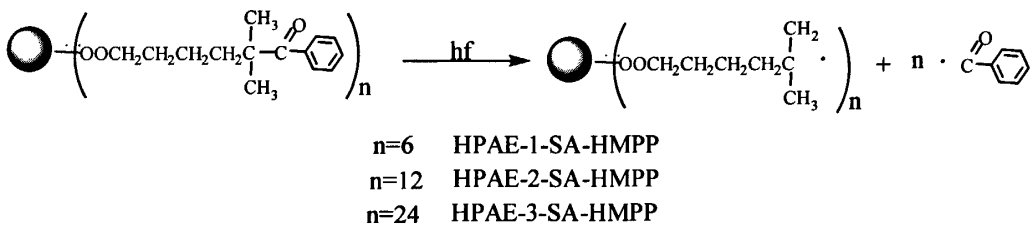


图 4-22 超支化大分子光引发剂裂解图

Figure4.22 Cracking of macromolecules

### 4.3 本章小结

(1) 丁二酸酐改性超支化聚(胺-酯)，优化反应条件为：四氢呋喃作溶剂，反应

温度为60℃，反应时间4小时。

(2) 端羧基与HMPP上的羟基进行酯化反应，获得超支化大分子光引发剂（HPAE-1-SA-HMPP, HPAE-2-SA-HMPP, HPAE-3-SA-HMPP）。优化HPAE-SA与HMPP反应温度为90℃，反应时间4小时，环己烷做带水剂。

(3) HPAE-1-SA-HMPP具有较好的热稳定性。UV最大吸收峰显示HPAE-1-SA-HMPP、HPAE-2-SA-HMPP、HPAE-3-SA-HMPP相对HMPP稍有红移。合成的3种大分子光引发剂在400nm与500nm附近处有荧光发生，且引发TMPTA聚合时间较HMPP稍有延迟。

## 第五章 结论

本论文基于高分子光引发剂体系低毒、低迁移、气味小、引发效率高和高分子设计上灵活多变的特点将小分子自由基型光引发剂HMPP引入到超支化聚(胺-酯)上制备出一系列的高分子型光引发剂。本文通过四步反应合成了三种超支化大分子光引发剂,总结如下:

(1) 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。按二乙醇胺和丙烯酸甲酯物质的量之比为 1:1.05, 以甲醇为溶剂, 在 35 °C 下恒温反应 4 h, 制得一种淡黄色油状液体 N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体 MB。

(2) 以 1,1,1-三羟甲基丙烷为核, 利用三羟甲基丙烷上的羟基与 MB 上的酯基发生酯交换反应, 用“准一步法”合成了三代超支化聚(胺-酯)(HPEA-1、HPEA-2、HPEA-3)。优化反应条件为: 温度 120°C, 0.5% (质量百分量) 对甲苯磺酸作催化剂, 反应时间为 HPAE-1: 2.5h, HPAE-2: 5.0h, HPAE-3: 7.5h。

(3) 将该端羟基超支化聚(胺-酯)用丁二酸酐改性, 获得端羧基超支化聚合物, 用酸值变化监测反应进程。该端羟基超支化聚(胺-酯)经丁二酸酐改性后, 具有大量端羧基。优化反应条件为: 物质的量之比为 -OH:-COOH=1:1, 以四氢呋喃为溶剂, 60°C 下反应 4h。

(4) 利用超支化聚(胺-酯)上的端羧基与 HMPP 上的羟基反应发生酯化反应, 获得超支化大分子光引发剂。优化合成条件为: 根据 HPAE-1-SA, HPAE-2-SA, HPAE-3-SA 的酸值, 定量加入 HMPP, 于 90°C 反应 4h, 以环己烷作带水剂。

(5) 合成的大分子光引发剂 HPAE-1-SA-HMPP 的热稳定性好。

(6) HPAE-1-SA-HMPP、HPAE-2-SA-HMPP 和 HPAE-3-SA-HMPP 其紫外最大吸收峰相对 HMPP 稍有红移。该系列化合物在 400nm 与 500nm 附近有荧光产生。

(7) 三种大分子光引发剂 HPAE-1-SA-HMPP、HPAE-2-SA-HMPP 和 HPAE-3-SA-HMPP 引发 TMPTA 达到最大反应速率的时间与最终转化率和相应的小分子光引发剂 HMPP 差别不大。

## 参考文献

- [1] Fouassier.J.P,Photoimitidtion polymerization and photocuring fundamental and applcations, Hanser,Now York,1995
- [2] Joosson. S., Sundel.P.E, Hultgren.J, Radiation chemistry aspects of polymerization and Corsslinking areview and future environmental trends in 'non-acrylate'chemistry. Prog Org.Coat. 1996,27(1-4):107-122
- [3] Mosmer.N,Salz.U,New developments of polymeric dental composites. Polym Sci. 2001,26 (4) :535-576.
- [4] Von C. G. Roffey. Photopolymerization of surface coatings, Chichester/New York/ Brisbane/Toronto/Singapore: John Wiley & Sons 1982. XVII, 353 S. Lwd..
- [5] Nguyen, Kytai Truong, West.J.L,Photopolymerzable hydrogels for tissue engineering applications. Biomaterials, 2002,23(22):4307-4314
- [6] Fouassim.J.E,Rabek.J.F,Radiaiton curing in polymer science and technology,London: Chapman& Hall,1993.
- [7] 张存林,李军,杨永源.光聚合引发剂研究进展.功能高分子学报,1998,11(4):573-579
- [8] 陈刚,光固化树脂的制备与涂膜性能的研究:[硕士学位论文],浙江大学,2003
- [9] Allen, N. S. Polymer Photochemistry.Photochemistry (Cambridge), 1996 (27) :303
- [10]Encinas,M.V.,Rufs,A.M,Corrales,T.,The influence of the photophysics of 2-substituted thioxanthenes on their activity as photoinitiators.Polymer,2002,43 (14) :3909-3914.
- [11] Corrales.T,Catalina.F,Peinado.C,Photochemical study and photoinitiation activity of macroinitiators based on thioxanthone.Polymer ,2002,43(17):4591-4597.
- [12] Rogrigues.M.R.,Neumann.M.G,Mechanistic study of tetrahydrofuran polymerization photoinitiated by a sulfonium salt/thioxanthone system. Macromol.Chem.Phys, 2001,202,2776-2787.
- [13] Orrales.T,Peinado.C, Catalina.F,Photopolymerization of methyl methacrylate initiated by thioxanthone derivatives:photoinitiation mechanism.Polymer,2000,41(26):9103-9108.
- [14] Allen.N.S.,Salleh.N.G, Edge.M,Photochemistry and photoinitiator properties of novel 1-chloro-substituted thioxanthenes Part I:Influence of 4-acyloxy substitution. Photochem.Potobiol.A:Chem.1997,103(1-2):185-189.
- [15] Dossot.M,Burget.D,Allonas.X,From Rehm-Weller to exciplex mechanisms by a

- structural effect: fluorescence quenching of a thioxanthone derivative by methoxy- and methyl-substituted benzenes in acetonitrile. *New J. Chem.* 2001, 25, 194-196.
- [16] Fouassier. J.P., Lougnot. D.J., Avar. L., Keto-sulfoxide derivatives as photoinitiators of polymerization. *Polymer*, 1995, 36(26): 5005-5010.
- [17] Decker. C., Moussa. K., Kinetic study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers. *Part A: Polym. Sci. Polym. Chem.* 1990, 28(12): 3429-3443
- [18] Decker. C., Moussa. K., Real-time monitoring of ultrafast curing by UV-radiation and laser beams. *Coat. Tech.*, 1990, 62(786): 55-61.
- [19] Decker. C., Kinetic study of light-induced polymerization by real-time UV and IR spectroscopy. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1992, 30(5): 913-928.
- [20] Muller. U., Utterodt. A., New insights about diazonium salts as cationic photoinitiators. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001, 140, 53-66.
- [21] Selvaraju. C., Sivakumar. A., Ramamurthy. P., Excited state reactions of acridinedione dyes with onium salts: mechanistic details. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001, 138, 213-226.
- [22] Crivello. J.V., Jang. M., Anthracene electron-transfer photosensitizers for onium salt induced cationic photopolymerizations. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2003, 159, 173-188.
- [23] Everett. J.P., Schmidt. D.L., Rose. G.D., Synthesis of some onium salts and their comparison as cationic photoinitiators in an epoxy resist. *Polymer*, 1997, 38(7): 1719-1723.
- [24] 邹菁, 刘安昌, 李蕾等. 新型阳离子紫外光引发剂碘盐的光谱表征及分析. *化学与生物工程*, 2006, 23 (6) : 58-60
- [25] 黄强, 熊万斌, 姜厚友. 新型阳离子光引发剂[4-(2-羟基-3-丁氧基-1-丙氧基)苯基]苯碘鎓-六氟锑酸盐的合成及光敏性能的研究. *感光科学与光化学*, 2006, 24 (1) : 61-66
- [26] 凌华招, 谢川. 阳离子型UV光引发剂—三芳基硫鎓盐的合成. *合成化学*, 2006, 14 (2) 170~171
- [27] 谢川, 李海燕. 二芳基碘鎓盐型阳离子光引发剂的合成和光引发性能测试. *四川大学学报(工程科学版)* 2006, 38 (6) : 68-72
- [28] Crivello, James V. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiator, *Journal of polymer science part: A*, 37(23): 1999, 4241-4254
- [29] 洪啸吟, *涂料化学(第一版)*, 科学出版社, 1997, 254
- [30] 王生杰, 范晓东, 庆法, 孔杰, 张国彬. 树状硅基大分子光引发剂的合成与表征. *高分*

- 子学报. 2006,8(5):707-711
- [31] Xuesong Jiang , Jie Yin. Dendritic Macrophotoinitiator Containing Thioxanthone and Coinitiator Amine. *Macromolecules*, 2004, 37(21):7850-7853
- [32] Xuesong Jiang, Jie Yin Study of macrophotoinitiator containing in-chain thioxanthone and coinitiator amines. *Polymer*,2004,45(15):5057-5063
- [33] Xuesong Jiang, Hongjie Xu, Jie Yin.Copolymeric dendritic macrophotoinitiators. *Polymer* .2005,46 (24):11079-11084
- [34] Xuesong Jiang, Wenfeng Wang , Hongjie Xu, et al. Water-compatible dendritic macrophotoinitiator containing thioxanthone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*,2006,181:233-237
- [35] 肖浦,吴刚强,史素青等.可聚合大分子光引发剂的合成及其引发二缩三丙二醇二丙烯酸酯光聚合动力学研究. *辐射研究与辐射工艺学报*. 2007,,25,(1).19-24
- [36] 肖浦,吴刚强,史素青等.基于 $\alpha$ -羟烷基苯酮(HAPK)可聚合大分子光引发剂的合成及其引发三丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)光聚合动力学研究. *感光科学与光化学*2006,24(3):204-210
- [37] Jun Wei,Hongyu Wang,Xuesong Jiang, Jie Yin.Novel Photosensitive Thio-Containing Polyurethane as Macrophotoinitiator Comprising Side-Chain Benzophenone and Coinitiator Amine for Photopolymerization. *Macromolecules* 2007, 40(7):2344-2351
- [38] Ajayaghosh.A. Macrophotoinitiator containing pendent xanthate chromophore: photopolymerization of methyl methacrylate and evaluation of kinetic parameters. *Polymer*. 1995,36 (10):2049-2053
- [39] Jacqueline H. de Groot,Keith Dillingham,Henk Deuring, et al.Hydrophilic Polymeric Acylphospine Oxide Photoinitiators/Crosslinkers for in Vivo Blue-Light Photopolymerization. *Biomacromolecules* 2001, 2, 1271-1278
- [40] 杨建文,陈永烈,水溶性光聚合引发剂研究进展. *高分子通报* 1997,9,154-161.
- [41] 钱蓁,王金娣,新型水溶性硫杂蒽酮类光引发剂的光引发性能研究. *功能高分子学报* 2000,13(2):154-156.
- [42] West, Robert , Wolff, Andrew R.; Peterson, Donald J. POLYSILANES AS PHOTOINITIATORS FOR VINYL POLYMERIZATION. *Journal of Radiation Curing*,1986 ,13( 1) : 35-40
- [43] Robert.L,Photoinitiators with functional groups.V.New water-soluble photoinitiators containing carbohydrate residues and copolymerizable derivatives there of. *Polym. Sci.Part A:Polym.Chem.*2002,40 (10): 1504-1518.
- [44] Zhang.C.L.,Tao .H.Y.,Mei .W.H.UV photopolymer materials and technique for making

- laser glass. *Applied Optics* 1997,36(20):4862-4865.
- [45] Allen N.S., Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties, *Photochem Photobiology, A: Chemistry*, 1996, 100(1-3):101-107
- [46] Stenson P.H., New developments in water-based UV/EB curable resins, *Rad. Tech. Report*, 1993, 7 (1), 18-23
- [47] Przyjazna.B, Kucybale.Z, Paczkowski.J.P., Development of new dyeing photoinitiators based on 6H-indolo[2,3-b]quinoxaline skeleton. *Polymer* 2004,45(8):2559-2566.
- [48] Segurols.J., Allen.N.S., Edge.M., Design of eutectic photoinitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings. *Progr. Org. Coat.* 1999,37(1-2):23-27.
- [49] Kawamura.K., Kato.K., Synthesis and evaluation as a visible-light polymerization photoinitiator of a new dye-linked bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine. *Polym. Advan. Techn.* 2004,15(6):324-328.
- [50] Ghosh.P, Pal.G., Photopolymerization of methyl methacrylate with the use of morpholine-chlorine charge transfer complex as the photoinitiator. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1997,35(9):1681-1687.
- [51] Kabatc.J, Jedrzejewska.B, Paczkowski.J., Kinetic study of free-radical polymerization photoinitiated by cyanine-borate salts. II. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* 2000,38(13): 2365-2374.
- [52] Chattejee.S, Davis.P.D., Photochemistry of carbocyanine alkyltriphenylborate salts: intra-ion-pair electron transfer and the chemistry of boranyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 1990,112(17):6329-6338.
- [53] Zdzislaw.K, Marek.P., Development of new dyeing photoinitiators based on azomethine dyes. *Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2003,41(19): 3048-3055.
- [50] 朱丹,张育川,曾宪玉,两种新型光敏剂吡啶酮类化合物的合成. *北京化工大学学报* 2000,27(2):15-17
- [54] 李立东,可见光敏引发聚合甲基丙烯酸甲酯的动力学研究. *感光科学与光化学* 1998,16(1):1-7.
- [55] Palazzott, Michae.C, Ternary photoinitiator system for addition polymerization. *US Pat* 5545676
- [56] Oxman, D. Joel, F. Andrew, Coated abrasive binder containing ternary photoinitiator system. *US Pat* 4828583
- [57] Fouassier.J. P., Erddalane.A, Photoinitiation processes of radical polymerization in the presence of a three-component system based on ketone-amine-bromo compound. *Macromolecules*, 1994; 27(12): 3349.

- [58] 张书文,焦会云,刘广田等.AB<sub>2</sub>型超支化聚(胺-酯)活性端羟基与乙酸酐的功能化反应.功能高分子学报,2002,15(3):286-290
- [59] 陆玉,林德,魏焕郁等.超支化聚(胺-酯)的分子设计及其制备.高分子学报,2000,4(4):411-414
- [60] 寇会光,施文芳.超支化聚(胺-酯)的合成及其光固化性能研究.高分子学报,2000,5(5):554-558
- [61] 王玉民,王岩,曹晓群等.超支化聚(胺-酯)分子的一步法合成.泰山医学院学报,2004,25(6):656-657
- [62] 郑亚萍,余利波,张爱波等.超支化聚(胺-酯)增韧环氧树脂.华东理工大学学报(自然科学版),2006,32(2):205-208
- [63] 肖玲,朱宝库.丁二酸酐交联羟基超支化聚(胺-酯)的反应及其交联膜的性质.华东理工大学学报(自然科学版),2006,32(10):1164-1168
- [64] 赵辉,韩迎娜,王果.羟端基超支化聚胺酯的合成与表征.中州大学学报,2004,21(4):116-118
- [65] Frey H, Hölter D. Degree of branching in hyperbranched polymers. 2. Enhancement of the DB: Scope and limitations. *Acta Polymerica*, 1997, 48(8): 298-309
- [66] Ralf Hanselmann, Dirk Holter, Holger Frey. Hyperbranched polymers prepared via the core-dilution/ low addition technique: computer simulation of molecular weight distribution and degree of branching, *Macromolecules*, 1998, 31(12): 3790 - 3801.
- [67] 肖玲,朱宝库,丁二酸酐交联羟基超支化聚(胺-酯)的反应及其交联膜的性质.华东理工大学学报(自然科学版), 2006,32(10):1164-1168



## 致 谢

本文是在导师潘春跃教授的悉心指导下完成的。从论文选题到论文完成都凝聚了导师的智慧和心血。在三年硕士学习中，我取得了一些学术成就，也积累了丰富的人生经验，然而所有这些都无不关联我的恩师——潘春跃教授。在这三年里，潘老师对我既严格要求又悉心指导，论文工作中从选题的创新性把握、实验的每个细节到论文的撰写与修改，他都倾注了大量的时间和精力，生活上也给予了我极大的关心和帮助。潘老师勤奋务实的工作作风，勇于开拓的创新精神，严谨治学的科研态度和任劳任怨的敬业精神，传授给我的基本思考方式，通用的研究方法，将使我受益终生。同时，潘老师严以律己、宽以待人的崇高风范，朴实无华、平易近人的人格魅力，也让我间接明白了许多待人接物与为人处世的道理。值此论文完稿之际，谨向恩师致以最诚挚的谢意！

衷心感谢马承银教授、陈国辉教授在实验设计和论文撰写过程中给予的大力指导和帮助。感谢功能有机高分子研究所各位教授、老师对我的教导和帮助！学院红外分析室的杨清老师，湖南大学测试中心的于老师和湘潭大学测试中心的刘敏娜老师帮助完成了样品的红外，核磁和 GPC 等检测，在此，对以上各位老师的帮助表示深深的谢意。

感谢实验室的全体同学在学习、工作和生活当中给予的支持、帮助和鼓励。尤其感谢冯庆师兄在实验过程中给予的指导和帮助。吴年强、杜鹏、于典、冯庆、陈立根、隆清德、高安安等同学也给予了不小的帮助。

感谢我的家人，是他们在二十多年的求学生涯中始终在精神上、经济上给予我倾力支持，默默无闻地做着我的坚强后盾。

最后，向所有给予我关心和支持的领导、老师、同学、亲人和朋友致以最衷心的感谢和最美好的祝福。

## 附录

### 攻读硕士学位期间主要的研究成果

- [1]陈明军,潘春跃,陈国辉等.UV 涂料对光纤附加光衰减的影响.热固性树脂. 2008,.23(1):30-32
- [2]陈明军,潘春跃.UV 固化超支化大分子光引发剂的合成与表征.涂料工业.(已接受)
- [3]陈明军,潘春跃.超支化大分子光引发剂的合成与表征.现代化工.(已接受)