

# 光固化丙烯酸化异氰酸酯的合成 及聚合反应动力学

杜秀英 梁兆熙

(中山大学材料科学研究所/高分子研究所, 广州 510275)

**摘要** 以2,4-二异氰酸甲苯, 丙烯酸 $\beta$ -羟丙酯、正戊醇, 正壬醇为原料, 合成了2种不饱和丙烯酸化异氰酸酯单体(AAT, NAT), 并用自动记录膨胀计测定了2种单体在2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(Darocur1173),  $\alpha, \alpha$ -二甲氧基苯乙酮(DEAP),  $\alpha, \alpha$ -二甲氧基- $\alpha$ -苯基苯乙酮(DMPA)为光引发剂时的聚合速率. 结果表明, 单体的活性 $NAT > AAT$ , 引发剂的引发活性为 $DEAP \geq DMPA > Darocur1173$ , 单体的聚合速率受溶剂影响.

**关键词** 丙烯酸化异氰酸酯, 光聚合反应动力学, 光引发剂

**分类号** O644.1

聚氨酯(PU)是由二异氰酸酯或多异氰酸酯与二元醇, 多元醇进行加成反应得到的, 而光固化聚氨酯是由含不饱和键的异氰酸酯经光能辐射聚合而得, 它在纤维, 弹性和刚性泡沫, 粘合剂, 涂料等方面有广泛的应用. 含不饱和键的异氰酸酯近来有不少发展, Nagarajan等人<sup>[1]</sup>报道了梳型甲基丙烯酸聚氨酯的合成方法; Chiang<sup>[2]</sup>用齐聚酯, TDI, 丙烯酸羟乙酯合成了一系列活性PU齐聚体.

本文以2,4-TDI、丙烯酸 $\beta$ -羟丙酯, 正戊醇, 正壬醇为原料, 合成了2种新单体. 选择不同光引发剂, Darocur 1173, DEAP, DMPA, 测定它们在2种活性单体中的引发活性, 并对聚合速率与单体浓度的关系以及单体结构对聚合速率的影响进行了深入的研究. 有关这方面的工作较少报道.

## 1 实验部分

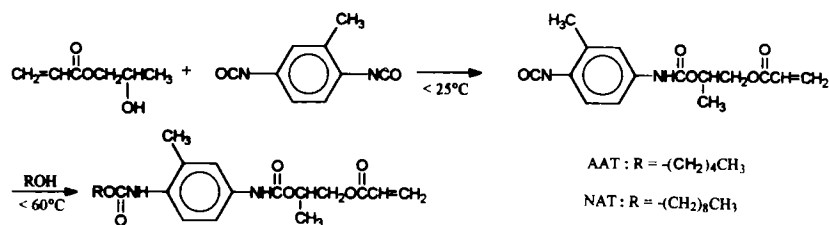
### 1.1 试剂和仪器

2,4-TDI, 正戊醇, 正壬醇, CP; DMF, 丙酮, AR; 丙烯酸 $\beta$ -羟丙酯, 减压蒸馏, 收集 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 馏份; DMAP, AR; Darocur 1173, E. Merck产品; DEAP, Aldrich Chemical Company Inc,  $>98\%$ ; 西德KNAUER公司VAPOUR PRESSURE DSMOETE测量量; 美国P-E公司240C型元素分析仪.

收稿日期: 1993-03-18

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 AAT, NAT 的合成 合成路线为:



将 2, 4-TDI 放入三颈瓶中, 加入 0.2% ( $w/w$ ) 的 stannous octoate 催化剂及丙酮溶剂, 滴加与 2, 4-TDI 等摩尔的丙烯酸  $\beta$ -羟丙酯, 控制反应温度低于  $25^{\circ}\text{C}$ , 搅拌. 滴加完毕后, 再滴加与 2, 4-TDI 等摩尔的正醇类, 升温到  $60^{\circ}\text{C}$ , 加入 0.1% 的阻聚剂, 搅拌, 检查无 NCO 基团后, 减压除去丙酮, 得白色粘稠液体.

1.2.2 单体 AAT, NAT 及其聚合物密度测定 单体密度  $D_M$ , 聚合物密度  $D_P$  由比重瓶法测得. 表 1 列出了  $D_M$ ,  $D_P$ , 最大收缩率  $(1-D_M/D_P)$  和 AAT, NAT 的分子量 ( $M_w$ ), 元素分析结果.

表 1 AAT, NAT 的表征及密度

Tab. 1 Characterization and density of AAT, NAT

单体	$M_w$	元素分析			密度		
		$w_C/\%$	$w_H/\%$	$w_N/\%$	$D_M$	$D_P$	$(1-D_M/D_P)/\%$
AAT	490 (380)	59.76 (63.83)	7.44 (7.44)	6.94 (7.44)	1.121	1.250	10.3
NAT	499 (436)	63.72 (66.67)	8.46 (8.33)	6.16 (6.48)	1.134	1.321	14.1

\* 括号内为计算值

1.2.3 单体 AAT, NAT 的光聚合速率测定 以 DMF 为溶剂, 将单体配成 5 个不同的浓度, 然后将配制好的试样装封于聚乙烯小袋中, 聚合反应温度在  $40 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$  下进行. 光源为 150W 的高压汞灯, 灯距 34cm, 聚合速率用自动记录膨胀计测定. 聚合速率以转化率 0~10% 期间的平均聚合速率计算, 具体方法参见文献 [3].

## 2 结果及讨论

### 2.1 聚合速率 $V_p$ 分单体浓度的关系

不饱和单体的光聚合过程比较复杂, 但在反应初期, 其反应动力学方程可以利用游离基浓度稳态这一假设进行推导.

已知: 在稳态下,

$$V_p = k_p \left( \frac{V_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (1)$$

式中  $V_i$  为光引发速率,  $k_p$  为链增长速率常数,  $k_t$  为链终止速率常数.

在光强和引发剂浓度一定时, 同一光引发剂在不同单体中的  $V_i$  可以作常数.

参照文献〔3〕的方法,假设溶剂对聚合速率链增长速率常数的影响可以忽略,而仅对终止速率常数有影响,真实的 $k_t$ 应是单体浓度的一个函数,

$$k_t' = k_t [M]^x \quad (2)$$

将(2)代入(1)

$$V_p = k_p (V_i/2k_t')^{1/2} [M]^{1-x/2} \quad (3)$$

在转化率 $<10\%$ 时,假设反应处于稳态,聚合速率与单体浓度的关系可按(3)式处理.作 $\lg V_p \sim \lg [M]$ 的关系图,其斜率即为 $1-x/2$ , $x$ 的大小就可以表征溶剂对聚合速率影响的大小.据此可求得AAT, NAT在DEAP为光引发剂的体系中, $V_p \sim [M]$ 关系.图1为AAT, NAT的 $\lg V_p \sim \lg [M]$ 关系图,得到在AAT体系 $V_p \propto [M]^{1.43}$ ,近以1.5级反应.在NAT体系, $V_p \propto [M]^{1.89}$ ,近似2级反应.

## 2.2 溶剂对单体聚合速率的影响

在稳态下,(3)式中 $x$ 的大小即反映出溶剂对聚合速率影响的大小.以Darocur 1173(简称1173), DEAP, DMPA为光引发剂, DMF为溶剂,测定了单体聚合速率与浓度的关系,从而求出 $x$ ,见表2,以比较溶剂对单体AAT, NAT聚合速率影响的大小.

表2 1173, DEAP, DMPA为引发剂时,单体的反应级数

Tab. 2 Reaction order of monomer with 1173, DEAP, DMPA as initiators

单体	1173		DEAP		DMPA	
	$1-x/2$	$x$	$1-x/2$	$x$	$1-x/2$	$x$
AAT	1.38	-0.76	1.43	-0.86	1.42	-0.84
NAT	1.50	-1.0	1.89	-1.78	1.63	-1.26

$[1173] = 0.961 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ,  $[DEAP] = 1.45 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ,  $[DMPA] = 0.948 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ;

溶剂: DMF; 反应温度:  $40^\circ\text{C}$

从表2可得,在任一引发剂下,反应级数均为 $\text{NAT} > \text{AAT}$ .由此可得,溶剂对单体聚合速率的影响 $\text{NAT} > \text{AAT}$ .这是由于NAT聚合物侧链上具有比AAT长的软链, NAT侧链上有一个9个C的软链, AAT侧链上为5个C的软链,而DMF是C-C链结构化合物的不良溶剂,导致DMF对NAT的影响比AAT大.

## 2.3 单体聚合活性

单体的活性与单体的结构有很大关系,单体结构不同,其聚合速率就不同,单体的活性也就不同.在这里,选择较高浓度与较低浓度下,测定在同一引发剂引发时单体的聚合速率,以比较AAT, NAT的活性.表3列出单体的聚合速率与浓度的关系.从表3

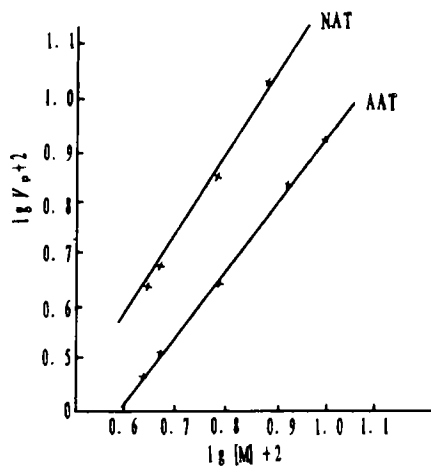


图1  $\lg V_p \sim \lg [M]$  的关系曲线

Fig. 1 A plot of  $\lg V_p \sim \lg [M]$  with DEAP as photoinitiator at  $40^\circ\text{C}$

溶剂: DMF;  $[DEAP] = 1.145 \times 10^{-2} \text{mol/L}$

中可以看出,无论在任一引发剂中,还是在高、低浓度下聚合,聚合速率总是  $\text{NAT} > \text{AAT}$ . 这是由于 NAT 链游离基侧基比 AAT 的链游离基侧基要大,因而 NAT 的空阻也就比 AAT 的空阻大,这样 NAT 链游离基之间不易碰撞而发生终止,导致 NAT 链终止速率常数  $k_t$  比 AAT 要小,  $V_p$  则增大.

表3 不同引发剂下,单体聚合速率与浓度的关系

Tab. 3 Dependence of polymerization rate on the concentration of monomers with 1173, DEAP, DMPA as initiators

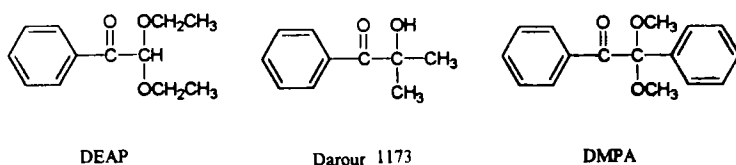
lg [M] + 2	1173		DEAP		DMPA	
	AAT	NAT	AAT	NAT	AAT	NAT
1.6	2.56	2.92	2.96	4.05	2.96	3.56
0.8	0.36	0.52	0.67	0.92	0.66	0.95

反应条件同表2

## 2.4 光引发剂活性

在光聚合体系中,光引发剂是必不可少的. 游离基光引发剂通常是芳香羰基化合物,它们在紫外区 300~400nm 的范围内有吸收,吸收 UV 光后,从基态跃迁到激发单线态,又通过系间窜跃变为激发三线态  $T_1$ ,  $T_1$  再进行光引发反应<sup>[4~7]</sup>.

本文以芳香羰基化合物 DEAP, 1173, DMPA 为引发剂,结构如下:



测定了它们在 AAT, NAT 体系中,单体的聚合速率,比较它们的引发活性,见表4.

表4 不同引发剂对单体聚合速率的影响

Tab. 4 Dependence of polymerization rate on initiators

lg [M] + 2	AAT			NAT		
	1173	DEAP	DMPA	1173	DEAP	DMPA
1.6	2.57	2.96	2.96	2.92	4.05	3.56
0.8	0.36	0.67	0.66	0.52	0.92	0.95

反应条件同表2

从表中可得,在 AAT 和 NAT 体系中,不同引发剂引发的单体聚合速率不同,顺序为  $\text{DEAP} \geq \text{DMPA} > 1173$ . 从结构上看,DEAP, DMPA 都有较强的强电子基团  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ , 较易发生断裂,形成游离基,引发活性较高,而 1173 具有吸电子基团  $-\text{OH}$ , 不易发生断裂,引发活性较低. 在引发活性上  $\text{DEAP} \geq \text{DMPA} > 1173$ , 这与文献报道<sup>[7]</sup>基本吻合.

## 参 考 文 献

- 1 Li C, Nagaralan R M, Chiang C C. Synthesis and characterization of radiation curable polyurethanes containing pendant acrylate groups. *Polym Eng and Sci*, 1986, 26 (20): 1442~1450
- 2 Chiang W Y. Preparation and properties of photocurable, unsaturated oligoester acrylourethanes. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34 (1): 127~141
- 3 梁兆熙等. 甲基丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯的感光聚合动力学研究. *高等学校化学学报*, 1982, 3 (3): 409~416
- 4 Young S E. The curing of organic coatings by high energy radiation processes. *Progr Org Coatings*, 1976, 4 (4): 225~250
- 5 Closs G L, Paulsen D R. Photolysis of benzaldehyde in solution studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 1970, 92 (6): 1772~1774
- 6 Labana S S. Kinetics of high- intensity electron- beam copolymerization of a divinyl urethane and 2-hydroxyethyl methacrylate. *J Polym Sci, Part-1*, 1970, 8 (1): 179~193
- 7 Vincent D M C Crinniss. Photoactive catalyst used in light induced photocuring of coating systems. *Photographic Science and Engineering*, 1979, 23 (3): 124~136

## Synthesis and Photopolymerization Kinetics of Acrylated Isocyanates

Du Xuying\* Liang Zhaoxi

**Abstract** In this paper, two unsaturated acrylated isocyanates (AAT, NAT) were synthesized from 2,4-TDI, equimolar  $\beta$ -Hydroxy propyl acrylate and aliphatic alcohol by addition reaction. The photopolymerization of monomers under UV light radiation at 40°C with the use of Darocur 1173, DEAP, DMPA as the photoinitiator have been studied by dilatometry. The study has shown that the activity of monomer NAT is higher than that of AAT. the efficiency of photoinitiator decreased in the order of DEAP>DMPA >Darocur1173 for both monomers, and the polymerization rate was greatly influenced by solvent.

**Keywords** acrylated isocyanates, photopolymerization kinetics, photoinitiator

\* Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275