

具有光引发活性腰果酚衍生物的合成及其 UV 固化

程传杰 查吉伟 刘忠彬 申亮* 孙剑 刘英佳

(江西科技师范学院化学化工学院 南昌 330013)

摘 要 以腰果酚与 4-溴甲基二苯甲酮为原料,合成了具有光引发活性的腰果酚衍生物,收率 86%。该衍生物的光引发活性优于普通的二苯甲酮。在不加其它光引发剂的情况下,UV 光照 30 s 该液体衍生物即可固化。该衍生物与腰果酚不同比例的混合物,也可进行 UV 固化,腰果酚含量越高,所需固化时间越长。膜的硬度为 3H-5H,且具有较好的耐溶剂与耐酸碱性能,可望用于防腐漆中。

关键词 腰果酚,溴甲基二苯甲酮,UV 固化,光引发,防腐漆

中图分类号:O647.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)04-0392-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00254

腰果酚是一种丰富、价廉的可再生资源,可用于涂料、粘合剂、表面活性剂和复合材料等领域^[1-4]。例如,Mythili 等^[5]制备了刚性的腰果酚基聚氨酯, Yadav 等^[6]合成了丁二烯-丙烯腈共聚物改性的腰果酚基环氧树脂。腰果酚的光固化机理及固化膜性能已有研究报道^[7]。但是,传统的光固化过程需要小分子光引发剂,残留在聚合物中的小分子光引发剂,将因其挥发、迁移而影响产物的电学、光学和表面性质等^[8]。因此,研究各种新型的反应性大分子光引发剂,以克服小分子光引发剂的不足已成为近年来的热点^[9-12]。本研究利用腰果酚与 4-溴甲基二苯甲酮合成了一种具有光引发活性的腰果酚衍生物,该衍生物可作为一种反应性光引发剂用于光固化中。

1 实验部分

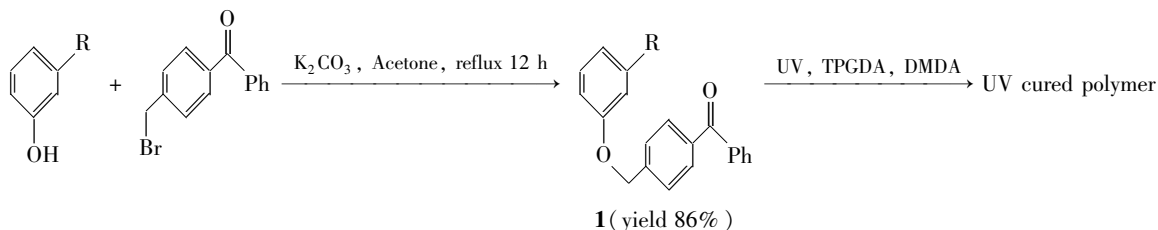
1.1 仪器和试剂

Bruker V70 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司),KBr 压片;Bruker AV400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司);RW-UV AH400a 手提式 UV 固化机(广东东莞),紫外灯 400 W,波长 365 nm;BDG-507 型台式铅笔硬度计(广州产标格达)。

腰果酚(化大赛高(北京)科技股份有限公司),工业品;4-溴甲基二苯甲酮按照文献[11]方法制备;*N,N*-二甲基正十二烷基胺(DMDA)、四氢呋喃(THF)、无水乙醇、对二甲苯、无水 K_2CO_3 、无水 Na_2SO_4 均为分析试剂,未经处理直接使用。

1.2 实验方法

腰果酚衍生物的合成路线如 Scheme 1 所示。



$R = C_{15}H_{31-n}$ ($n = 0, 2, 4, 6$); TPGDA = tripropylene glycol diacrylate; DMDA = *N,N*-dimethyl dodecyl amine

Scheme 1 Synthesis and UV-curing of photo-active cardanol derivative(**1**)

2011-06-14 收稿,2011-07-21 修回

国家自然科学基金(51063002)、江西省自然科学基金(2009GZH0035)、江西科技师范学院大学生创新科研基金资助项目

通讯联系人:申亮,教授; Tel:0791-3823357; Fax:0791-3823357; E-mail:shenliang00@tsinghua.org.cn; 研究方向:有机功能分子合成

化合物 **1** 的合成:将 0.55 g (2.0 mmol) 4-溴甲基二苯甲酮、1.06 g (c. a. 3.5 mmol) 腰果酚溶于 25 mL 丙酮中,然后加入 0.35 g (2.5 mmol) 无水 K_2CO_3 。回流 12 h 后,冷却,过滤除去 K_2CO_3 ,滤液蒸去溶剂,残余物加水,用乙酸乙酯萃取,有机相用无水 Na_2SO_4 干燥,最后蒸去乙酸乙酯得淡黄色油状物,即为产物 **1**,可直接用于光固化。将上述粗产物用硅胶柱纯化 (V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 20:1),得近于无色的液体,产率 86%。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3059 (C=C—H), 3008 (C=C—H), 1661 (Ar—CO—Ar), 1585 ~ 1413 (aryl ring), 1275 (C—O—C), 783 ~ 699 (CH_2); 1H NMR, δ : 7.81 (m, 4H, Ph—H of aryl ketone), 7.63 ~ 7.56 (m, 3H, Ph—H of aryl ketone), 7.52 ~ 7.47 (m, 2H, Ph—H of aryl ketone), 7.26 ~ 7.19 (m, 1H, Ph—H, Ph—H of cardanol), 6.84 ~ 6.79 (m, 3H, Ph—H of cardanol), 5.43 ~ 5.34 (m, 3H, vinyl H), 5.15 (s, 2H, Ph—CH₂—O—Ph), 2.83 ~ 2.78 (m, 2H, Ph—CH₂—CH₂), 2.61 ~ 2.57 (m, 2H, allyl H), 2.04 ~ 2.00 (m, 4H, allyl H), 1.32 ~ 1.26 (m, 14H, alkyl H), 0.90 (t, 3H, J = 3.80 Hz, CH_3)。

化合物 **1** 的光固化:将 0.18 g 化合物 **1**、0.06 g 活性稀释剂 TPGDA、0.04 g 叔胺 DMDA 混合均匀,涂布于洁净的玻璃片上,在 UV 固化仪上进行光固化,每次辐照 10 s,重复 3 次,得到近无色的膜,厚度约 50 μm 。用指触法确定试样固化成膜的时间,用铅笔硬度法测定固化膜的硬度。

其它样品的固化按照类似的步骤进行,其中 UV 光照时间由样品的固化时间确定。

膜的耐介质测试:称取约 1 g 的膜,浸泡在相应的 10 mL 介质中,一定时间后,对浸泡前后膜的性能进行对比。

2 结果与讨论

2.1 化合物 **1** 的特征

由红外谱图(图 1 谱线 *a*)可知,特征峰为 1661 cm^{-1} ,即二苯甲酮的羰基峰,加上 3059 和 3008 cm^{-1} 处的不饱和碳氢键、1585 ~ 1413 cm^{-1} 处的苯环峰、1275 cm^{-1} 处的醚键,表明 4-溴甲基二苯甲酮与腰果酚通过 Williamson 醚合成法生成了产物 **1**。此外,根据 1H NMR 谱图(图 2A),化合物 **1** 的二苯甲酮芳环上的氢位于低场 δ 7.81 ~ 7.47,共 9 个氢;腰果酚苯环上的氢在较低场 δ 7.26 ~ 6.79,共 4 个氢;腰果酚不饱和侧链 R 上的乙烯基氢在 δ 5.43 ~ 4.34 处,共 3 个氢,这说明侧链 R 上平均有 1.5 个 C=C,即 $R = C_{15}H_{28}$;与氧原子相连的苄基在低场 δ 5.15 处出现单峰;而普通的苄基氢位于 δ 2.83 ~ 2.78,共 2 个氢;侧链 R 上的烯丙氢在 δ 2.61 ~ 2.00 出现,共 6 个氢,从而进一步证明侧链上共有 1.5 个 C=C,且不是端烯;侧链 R 上其它饱和碳上的氢在 δ 1.32 ~ 1.26,共 14 个氢;侧链末端为 CH_3 ,共 3 个氢,给出三重峰。这样,侧链上的氢共为 3 + 2 + 6 + 14 + 3 = 28 个,与前面根据 C=C 个数算出的侧链氢原子数相一致。对纯腰果酚的 1H NMR 谱图(图 2B)显示: δ 7.16 ~ 6.64 处的 4 个氢为芳环氢, δ 5.48 ~ 5.31 处的 3 个氢为侧链上的乙烯基氢,由此可推断侧链上共有 1.5 个 C=C;侧链上氢的总数为 3 + 2 + 6 + 14 + 3 = 28 个。

2.2 化合物 **1** 的 UV 固化与成膜性能

化合物 **1** 既含二苯甲酮光引发基团,同时又有腰果酚所带的不饱和侧链,因此,理论上可发生自由基聚合,无需再加其它光引发剂。用 UV 光照 30 s 内即可固化成膜,硬度为 4H。光固化前后的 IR 谱图表明,光照后 3008 和 3059 cm^{-1} 处的信号消失,表明侧链的不饱和键发生了反应;同时,光照前分子中二苯甲酮的羰基(1661 cm^{-1}) 在光照后也基本消失,说明二苯甲酮作为光引发剂引发了聚合反应。

固化膜的耐溶剂测试结果表明,膜的耐水性非常好,且对常用溶剂 THF 和二甲苯具有较好的耐受

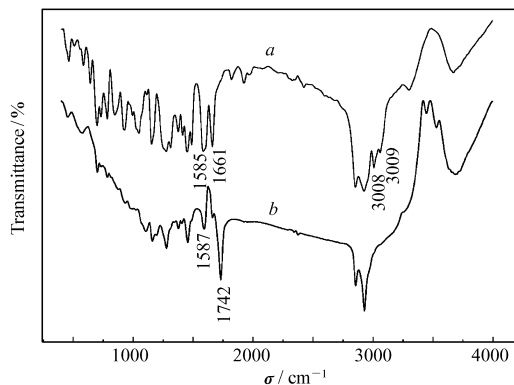


图 1 化合物 **1** 在 UV 固化前(*a*)和固化后(*b*)的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of compound **1** before(*a*) and after(*b*) UV curing

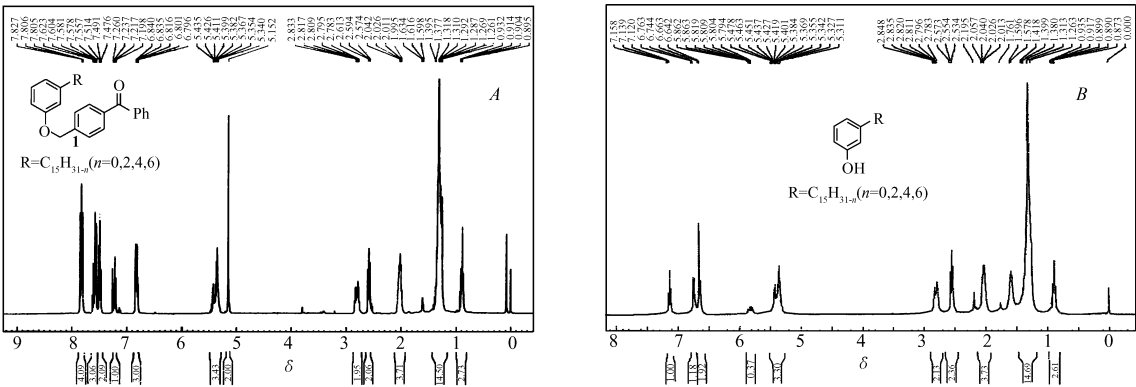


图 2 化合物 1(A)和腰果酚(B)的¹H NMR 谱图

Fig. 2 ¹H NMR spectra of compound 1(A) and cardanol(B)

性,但不太耐乙醇溶剂(表 1)。这说明所得固体膜是热固性树脂,不溶于一般溶剂。将膜分别在 1 mol/L 的 NaOH 和盐酸溶液中浸泡 7 d 后,碱浸泡的膜:部分发白,不龟裂,不变色;酸浸泡的膜:不变色,不龟裂,不起皱。说明膜具有较好的耐酸碱性能。

表 1 化合物 1 的固化膜对溶剂的耐受性测试结果^a

Table 1 Solvent tolerance of the cured films of compound 1^a

Media	m_1/g^b	m_2/g^b	Loss ^c /%	Media	m_1/g^b	m_2/g^b	Loss ^c /%
EtOH	0.983 5	0.951 5	3.25	THF	0.986 0	0.985 8	0.02
H ₂ O	1.027 8	1.027 8	0.00	<i>p</i> -xylene	0.956 1	0.955 9	0.02

a. soaking time is 24 h; *b.* m_1 is the mass of cured film before dispersion in different media, while m_2 means that after dispersion; *c.* loss of mass is calculated as follows: $[(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%$.

2.3 腰果酚的 UV 固化

腰果酚是一类在间位含有不饱和侧链的苯酚衍生物,在高温或较强的辐射条件下,也可能发生类似于干性油的自身氧化聚合,其难易程度与侧链的结构有关。含有共轭双键或较多活泼亚甲基(即同时与 2 个碳碳双键相连的亚甲基:—CH=CH—CH₂—CH=CH—)的腰果酚更易聚合^[7]。本研究所用的腰果酚在不加其它光引发剂时,即使用 UV 照射 60 min,也不能固化完全。可见该腰果酚侧链上平均仅有 1.5 个双键,孤立的双键在无引发剂的情况下不易发生自身的固化。

2.4 化合物 1 与腰果酚混合物的 UV 固化与成膜性能

将不同比例的化合物 1 与腰果酚的混合物进行 UV 固化,固化膜的耐介质性能列于表 2。混合物中化合物 1 的含量越小,则固化越慢,这是因为化合物 1 越少,相当于光引发剂越少。由于引发中心的减少而使聚合速率变慢。所有膜的硬度均在 3H-5H 之间,这是因为树脂的主体均是腰果酚,因此在完全固化的情况下,硬度变化不大。同样,不同的膜对介质的耐受性规律变化也不大,依次为 H₂O > THF > xylene > EtOH(最耐水,最不耐乙醇)。

表 2 化合物 1 与腰果酚混合物的 UV 固化及成膜性能^a

Table 2 UV curing of the mixtures of compound 1 and cardanol and the properties of the resulting films^a

Entry	$n(1):n(\text{Cardanol})$	Time/min ^b	Hardness	Medium	m_1/g^c	m_2/g^c	Loss/% ^d
1	0:100	>60 ^c	—	—	—	—	—
2	1:1	5	H	EtOH	0.966 3	0.964 1	0.23
				H ₂ O	0.995 8	0.995 8	0.00
				THF	0.926 8	0.926 1	0.07
				<i>p</i> -xylene	0.942 6	0.941 2	0.15

continued on next page

continued from previous page

Entry	<i>n</i> (1): <i>n</i> (Cardanol)	Time/min ^{<i>b</i>}	Hardness	Medium	<i>m</i> ₁ /g ^{<i>c</i>}	<i>m</i> ₂ /g ^{<i>c</i>}	Loss/% ^{<i>d</i>}
3	1:10	20	3H	EtOH	1.168 0	1.164 0	0.34
				H ₂ O	0.958 0	0.958 0	0.00
				THF	0.988 3	0.987 6	0.07
				<i>p</i> -xylene	0.923 6	0.922 5	0.12
4	1:50	30	3H	EtOH	1.005 3	0.994 0	1.12
				H ₂ O	0.993 0	0.993 0	0.00
				THF	0.993 5	0.992 4	0.11
				<i>p</i> -xylene	1.198 6	1.196 4	0.18
5	1:50 ^{<i>f</i>}	45	<1	HEtOH	1.294 8	1.273 7	1.63
				H ₂ O	0.958 8	0.957 2	0.17
				THF	0.951 0	0.936 5	1.52
				<i>p</i> -xylene	0.991 7	0.988 3	0.34

a. soaking time is 24 h; *b.* the UV curing time; *c.* *m*₁ is the mass of cured film before soaking in different media, while *m*₂ means that after soaking; *d.* loss of mass is calculated as follows: $[(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%$; *e.* the sample will become very yellow or even brown and black if the UV irradiation time is longer than 60 min; *f.* the molar ratio of benzophenone and cardanol.

膜的耐酸碱性能结果示于表 3。所有膜的耐酸性能均较好,均不龟裂、不变色、不起皱。耐碱性虽然不如耐酸性好,但也均不变色、不起皱;不过龟裂情况与组成有关,腰果酚摩尔分数在 0 ~ 90% 范围内时,膜均不龟裂,但是,当此值为 98% 时,出现龟裂,这可能是因为化合物 **1** 含量太小,聚合引发中心减少,造成交联密度下降所致。

表 3 化合物 **1** 与腰果酚混合物的 UV 固化膜的耐酸碱性能^{*a*}

Table 3 Acids and bases resistance of UV cured film of the mixtures of compound **1** and cardanol^{*a*}

<i>n</i> (1): <i>n</i> (Cardanol)	1 mol/L aq. HCl	1 mol/L aq. NaOH
100:0	no alligating, no color change, no wrinkling	partially white, no color change, no wrinkling
1:1	no alligating, no color change, no wrinkling	no alligating, no color change, no wrinkling
1:10	no alligating, no color change, no wrinkling	no alligating, no color change, no wrinkling
1:50	no alligating, no color change, no wrinkling	alligating, no color change, no wrinkling
1:50 ^{<i>b</i>}	alligating, no color change, no wrinkling	alligating, no color change, no wrinkling

a. the dispersion time in acids or bases is seven days; *b.* the molar ratio of benzophenone and cardanol.

2.5 腰果酚添加普通二苯甲酮的 UV 固化与成膜性能

化合物 **1** 与普通的二苯甲酮光引发剂的对比结果列于表 2(4,5)。在化合物 **1** 与二苯甲酮摩尔分数均约为 2% 的情况下,化合物 **1** 的混合物固化时间只需要 30 min,且成膜的硬度为 3H;而用二苯甲酮则需要 45 min,且膜的硬度小于 1H。这充分说明化合物 **1** 作为光引发剂,性能优于普通的二苯甲酮。这是因为化合物 **1** 同时含有二苯甲酮与腰果酚基团,分子内含更多的共轭结构,因此吸收光线的谱带更宽,对光的吸收效率更高。从膜的耐介质性能来看,普通二苯甲酮与腰果酚所成的膜除对乙醇的耐受性较好外,耐其它介质的能力均不如用化合物 **1** 与腰果酚所成的膜。由耐酸性数据(表 3)可见,普通二苯甲酮与腰果酚所成的膜出现龟裂,而化合物 **1** 与腰果酚所成的膜不龟裂;而在耐碱性上没有明显区别。

3 结 论

以价廉易得的可再生资源腰果酚为原料,通过一步 Williamson 醚合成反应,以高产率得到新型化合物 **1**,化合物 **1** 既有较好的光引发活性(优于普通二苯甲酮),又可参与自由基聚合反应,因此化合物 **1** 作为反应性光引发剂可有效克服小分子光引发剂的不足。分别对化合物 **1**、腰果酚及二者的混合物进行 UV 固化,结果表明,只用腰果酚无法固化成膜,而化合物 **1** 的摩尔分数在 2% ~ 100% 范围内,均可固化成膜,膜的硬度为 3H-5H,且化合物 **1** 的含量越高,固化速度越快。所成的膜具有较好的耐溶剂性能,优异的耐酸性与较好的耐碱性,有望用于防腐漆中。

参 考 文 献

[1] Ikeda I, Tanaka H, Uyama H, et al. A New Crosslinkable Polyphenol from a Renewable Resource[J]. *Macromol Rapid*

- Commun,2000,**21**(8):496-499.
- [2] Vasapollo G, Mele G, Sole R D, *et al.* Use of Novel Cardanol-porphyrin Hybrids and Their TiO₂-based Composites for the Photodegradation of 4-Nitrophenol in Water[J]. *Molecules*,2011,**16**(7):5769-5784.
- [3] Calo E, Maffezzoli A, Mele G, *et al.* Synthesis of a Novel Cardanol-based Benzoxazine Monomer and Environmentally Sustainable Production of Polymers and Bio-composites[J]. *Green Chem*,2007,**9**(7):754-759.
- [4] WANG Jun, LIU Changhuan, HAN Jun, *et al.* Synthesis and Surface Property of Cashew-based Surfactants[J]. *Chinese J Appl Chem*,2010,**27**(7):866-868(in Chinese).
王俊,刘长环,韩军,等. 腰果基表面活性剂的合成及其表面性质[J]. *应用化学*,2010,**27**(7):866-868.
- [5] Mythili C V, Malar Retna A, Gopalakrishnan S. Synthesis, Mechanical, Thermal and Chemical Properties of Polyurethanes Based on Cardanol[J]. *Bull Mater Sci*,2004,**27**(3):235-241.
- [6] Yadav R, Srivastava D. Synthesis and Properties of Cardanol-based Epoxidized Novolac Resins Modified with Carboxyl-terminated Butadiene Acrylonitrile Copolymer[J]. *J Appl Polym Sci*,2009,**114**(3):1670-1681.
- [7] DENG Feng, LIN Jinhua. Ultraviolet Curing Mechanism of Cardanol and Properties of Cured Product[J]. *J Funct Polym*,2007,**19/20**(2):193-197(in Chinese).
邓丰,林金火. 腰果酚的紫外光固化机理和固化膜性能[J]. *功能高分子学报*,2007,**19/20**(2):193-197.
- [8] Rekha N, Asha S K. Synthesis and FTIR Spectroscopic Investigation of the UV Curing Kinetics of Telechelic Urethane Methacrylate Crosslinkers Based on the Renewable Resource-cardanol[J]. *J Appl Polym Sci*,2008,**109**(5):2781-2790.
- [9] JIANG Xuesong, YIN Jie. Novel Photoinitiator Systems and Their Applications[J]. *Chinese Polym Bull*,2010,(7):1-8(in Chinese).
姜学松,印杰. 新型光引发剂体系及其应用[J]. *高分子通报*,2010,(7):1-8.
- [10] Ajayaghosh A, Francis R. A Xanthate-derived Photoinitiator that Recognizes and Controls the Free Radical Polymerization Pathways of Methyl Methacrylate and Styrene[J]. *J Am Chem Soc*,1999,**121**(28):6599-6606.
- [11] QIU Yanxiu, CHENG Chuanjie, HUANG Haiqing, *et al.* Selective Synthesis of Photo-active ATRP Initiators[J]. *Chinese J Synth Chem*,2011,**19**(1):59-61(in Chinese).
邱艳秀,程传杰,黄海青,等. 具有光引发活性 ATRP 引发剂的选择性合成[J]. *合成化学*,2011,**19**(1):59-61.
- [12] Chen Y, Loccufer J, Vanmaele L, *et al.* Novel Multifunctional Polymeric Photoinitiators and Photo-coinitiators Derived from Hyperbranched Polyglycerol[J]. *Macromol Chem Phys*,2007,**208**(15):1694-1706.

Synthesis and UV Curing Properties of a Photo-active Cardanol Derivative

CHENG Chuanjie, ZHA Jiwei, LIU Zhongbin, SHEN Liang*, SUN Jian, LIU Yingjia

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract A cardanol derivative (**1**) with photo-initiating activity has been synthesized in 86% yield using cardanol and 4-bromomethyl benzophenone as precursors. The photo-initiating performance of the derivative **1** is better than common benzophenone according to the results of the controlled experiments. The derivative **1** can be completely cured within 30 s under UV irradiation without the presence of any photoinitiator. Furthermore, the mixtures of the derivative **1** and cardanol with various ratios can also be cured under UV irradiation that the UV-curing time is prolonged up to dozens of minutes with the increase of cardanol content. The resulting cured films show relatively high hardness(3H-5H), excellent solvent, acid and base resistance, which have potential application in anti-corrosion coatings.

Keywords cardanol, bromomethyl benzophenone, UV-curing, photo-initiating, anti-corrosion coatings