

文章编号: 0529-6579 (2000) 03-0122-03

铁—芳烃配合物引发环氧化合物阳离子光聚合反应机理

陈旭东, 陈用烈

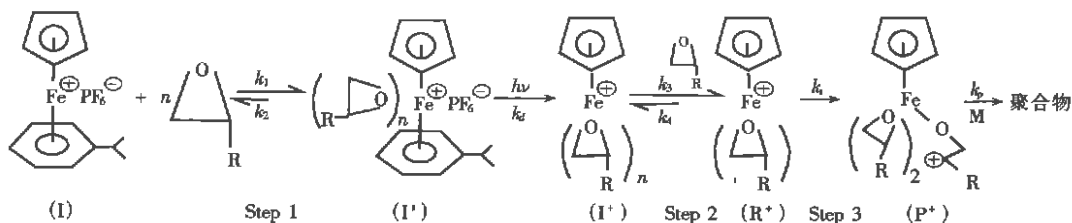
(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了铁—芳烃配合物引发环氧化合物阳离子光聚合反应机理, 讨论了反应条件对聚合反应的影响. 结果表明, 该聚合反应为 $n+1$ 级反应, n 为环氧化物与引发剂形成的配合物的配位数.

关键词: 铁—芳烃配合物; 环氧化合物; 光聚合; 反应机理

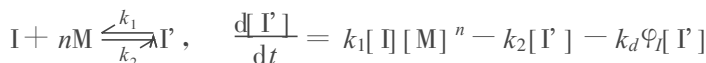
中图分类号: O631 **文献标识码:** A

铁—芳烃配合物作为一种新型的阳离子聚合光引发剂, 已引起人们的关注^[1]. 我们曾报道了环戊二烯芳烃铁配合物的合成以及它们对环氧化物光聚合的引发活性^[2], 然而, 有关此类化合物引发环氧化合物阳离子光聚合的反应机理, 迄今尚无文献系统报道. 本文是在已有的工作基础上, 对铁—芳烃配合物引发环氧化合物光聚合反应历程进行了理论推导, 并讨论了聚合物反应条件对反应历程的影响.

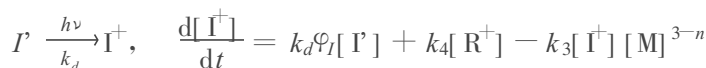


1 聚合反应历程

光照时, 铁—芳烃配合物光解产生的不饱和铁阳离子与 3 个环氧化物配体形成配合物, 然后环氧化物开环聚合^[3]. 最近的研究表明^[4], 常温下, 铁—芳烃配合物与环氧化物形成配合物, 且光照时此配合物的光解速率比铁—芳烃配合物的光解速率大, 根据已有的研究结果, 提出如下聚合反应历程



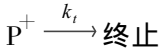
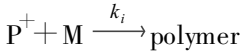
ϕ_l 包括引发效率和辐照度.



* 收稿日期: 1999-07-19; 作者简介: 陈旭东 (1969~), 男, 博士后.

$$I^+ + (3-n)M \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} R^+, \quad \frac{d[R^+]}{dt} = k_3[I^+][M]^{3-n} - k_4[R^+] - k_i[R^+]$$

$$R^+ \xrightarrow{k_i} P^+, \quad \frac{d[P^+]}{dt} = k_i[R^+] - k_t[P^+]$$



$$\text{在稳态条件下} \quad \frac{d[P^+]}{dt} = k_i[R^+] - k_t[P^+] = 0 \quad (1)$$

$$\text{化简得} \quad [P^+] = \frac{k_i}{k_t}[R^+] \quad (2)$$

$$\text{由于} \quad \frac{d[I^+]}{dt} = k_1[I][M]^n - k_2[I^+] - k_d\varphi_I[I^+] = 0 \quad (3)$$

$$\text{得} \quad [I^+] = \frac{k_1}{k_2 + k_d\varphi_I}[I][M]^n \quad (4)$$

$$\text{另由} \quad \frac{d[I^+]}{dt} = k_d\varphi_I[I^+] + k_4[R^+] - k_3[I^+][M]^{3-n} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_3[I^+][M]^{3-n} - k_4[R^+] - k_i[R^+] = 0 \quad (6)$$

$$\text{得} \quad [R^+] = \frac{k_d\varphi_I}{k_i}[I^+] \quad (7)$$

$$\text{由式(4)和(7)得} \quad [P^+] = \frac{k_1 k_d\varphi_I}{k_t(k_2 + k_d\varphi_I)}[I][M]^n \quad (8)$$

$$\text{因此} \quad R_p = k_p[P^+][M] = \frac{k_p k_i k_d\varphi_I}{k_t(k_2 + k_d\varphi_I)}[I][M]^{n+1} \quad (9)$$

由于 $k_p, k_d, k_1, \varphi_I, k_2, [I]$ 为常数, 所以反应速率与单体浓度是 $n+1$ 次方关系。

2 结果与讨论

铁-芳烃配合物引发环氧化合物光解聚合反应历程较为复杂。步骤 1 和步骤 2 中, 低温有利于环氧化物与引发剂络合, 高温下环氧络合困难, 且络合不稳定。步骤 3 中, 低温下环氧化合物开环困难, 而高温有利于环氧化物开环^[2]。最近的研究表明^[3,9], 苯基缩水甘油醚的最低开环聚合温度为 38 °C, 氧化环己烯最低开环聚合温度为 20 °C。实验表明, 苯基缩水甘油醚的最高络合温度为 30 °C, 环氧丙烷的最高络合温度为 26 °C。本文分 2 种情况讨论聚合反应动力学方程。

(1) 在络合温度以下光照, 在开环聚合温度以上聚合时, 步骤 1 中环氧化物与引发剂形成配合物, $n \neq 0$, 此时, 反应动力学方程为:

$$R_d = \frac{k_p k_i k_d\varphi_I}{k_t(k_2 + k_d\varphi_I)}[I][M]^n$$

反应速率与单体温度是 $n+1$ 次方关系, 即聚合反应为 $n+1$ 级反应。实验证实, 如环氧丙烷为配体时, 配位数 n 为 1, 即当聚合单体为环氧丙烷时, 反应体系在络合温度以下光照, 在开环聚合温度以上聚合, 其反应为 2 级反应。

(2) 在高于最低开环聚合温度条件下光照聚合时, 步骤 1 中环氧化合物与引发剂不形成配合物, 这时 $n = 0$, 式(3)中 $[I^+] = [I]$, 即得 $k_1/(k_2 + k_d\varphi_I)$, 此时, 聚合反应动力学方程为

$$R_d = \frac{k_p k_d \Phi_I}{k_t} [I] [M]$$

此时, 反应速率与单体浓度是一次方关系, 即反应级数为 1, 这与文献 [3] 的结果一致. 不同环氧化合物配位数 n 不同, 有关配位数 n , 最高络合温度和最低开环聚合温度与环氧化合物结构的关系的系统研究还有待进一步深入.

参考文献:

- [1] LOHSE F. Cationic photopolymerization of epoxides[J] . Makromol Chem Macromol Symp. 1987, 7: 1.
- [2] CHEN X D, CHEN Y L Studies on active center concentration in photopolymerization of cyclohexene oxide initiated with iron-arene complex[J] . J Appl Polym Sci. 1997, 66: 2551.
- [3] 陈旭东, 陈用烈, 梁兆熙. 铁芳烃化合物引发氧化环己烯光聚合反应动力学研究[J] . 高等学校化学学报. 1993, 14(11): 1605.
- [4] 陈旭东, 李康业, 陈用烈. 环戊二烯异丙基铁六氟磷酸盐光引发剂的光解反应研究[J] . 科学通报. 1995, 40(3): 284.
- [5] 陈用烈, 陈旭东, 梁兆熙. 铁芳烃化合物引发甲基苯基缩水甘油醚光聚合[J] . 感光科学与光化学. 1994, 12(2): 140.

Mechanism of Photoinitiated Polymerization of Epoxides Initiated with Iron-arene Complexes

CHEN Xu-dong^{*}, CHEN Yong-lie

Abstract: The mechanism of photoinitiated polymerization of epoxides initiated with iron-arene complexes was studied. The effects of polymerization conditions on photopolymerization were discussed. The results show that the coordination compounds formed by epoxides and iron-arene complexes.

Keywords: iron-arene complex; epoxide; photopolymerization; reaction mechanism

^{*} Institute of Polymer Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China