

# 光引发阳离子聚合反应的研究\*

## I. 铀盐光引发剂的合成 引发活性及活性中心浓度

陈用烈 关永坚 梁兆熙  
(高分子研究所)

### 摘 要

合成了7种具有不同阳离子结构和不同配阴离子的芳基碘、硫铀盐,并测定了它们的光谱特征。其中以双[4-(二苯硫基)苯基]硫铀盐(BDS)在甲基丙烯酸缩水甘油酯光聚合中的引发活性最高。用苯酚钠终止氧化环己烯光聚合中的活性中心,从而测得活性中心浓度,发现至少在低转化率(10%)以内,活性中心浓度随聚合时间而线性增加;在相同转化率时,溶液聚合的活性中心浓度高于本体聚合者,表明溶剂可能参与引发作用。

**关键词** 光引发剂,铀盐,合成,活性

光引发阳离子聚合,在近十几年来得到了广泛的注意和相当大的进展。作为该技术关键的光引发剂虽可有多种,例如环戊二烯-芳烃铁络合物<sup>[1]</sup>、有机铝-硅醚络合物<sup>[2]</sup>等,但迄今较成熟且已工业化的仍是G.H.Smith及J.V.Crivello等人于70年代中提出的芳香碘和硫铀盐<sup>[3,4]</sup>。此类铀盐合成较简单,在200~300nm内有较强吸收,热稳定性好。此外,它们亦可引发自由基聚合。

我们合成了几种不同结构的芳基碘和硫铀盐,测定了其光谱特征,研究了它们对甲基丙烯酸缩水甘油酯光聚合的引发活性。此外,还测定了在氧化环己烯光聚合中的活性中心浓度及其变化情况。

## 1 实 验

### 1.1 铀盐光引发剂的合成

见表1。实验中所用KPF<sub>6</sub>为Fluka试剂,KSbF<sub>6</sub>则按文献[5]方法制备。

### 1.2 单体

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为Aldrich产品;乙烯基正丁基醚(VBE)和氧化环己烯(CHO)均为Fluka产品。三种单体均按常规方法精制,收取中间馏份。

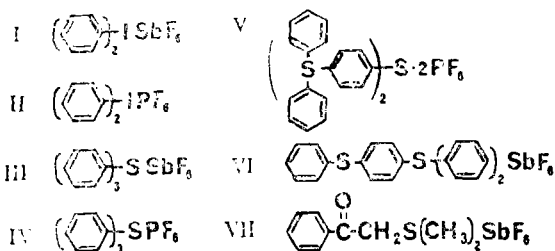
本文1989年11月1日收到

●国家自然科学基金资助项目

表1 鎗盐光引发剂的合成

Tab.1 The synthesis of onium salt photoinitiators

鎗盐	合成方法	m. p. (°C)
I	[5]	144~145(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 重结晶)
II	[5]	134~138(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 重结晶)
III	a.[7,8]	165~200(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 重结晶)
	b.[9,10]	174~175(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 重结晶)
IV	[7,8]	133~160(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 重结晶)
V	[11]	237~260
VI	[12,13]	81~86(95%乙醇重结晶)
VII	[14]	98~104(乙醇/水=1/1重结晶)



### 1.3 测定方法

元素分析用 Perkin-Elmer 240-C 元素分析仪测定。紫外可见光谱用岛津 UV-240 紫外-可见分光光度计在室温测定。单体和聚合物密度均用比重瓶法测定。聚合物经用索氏抽提器以丙酮抽提 4 h, 干燥至恒重。GMA、VBE 和 CHO 的密度( $d_m$ )和相应均聚物密度( $d_p$ )如下(单位 g/ml): GMA:  $d_m^{30}$  1.066,  $d_p^{30}$  1.30; VBE:  $d_m^{30}$  0.770,

$d_p^{30}$  0.948; CHO:  $d_m^{30}$  0.964,  $d_p^{30}$  1.18.

聚合反应在自制的自动记录膨胀计<sup>[15]</sup>中进行。光源为 125 W 高压汞灯, 灯距 20 cm。

## 2 结果和讨论

### 2.1 鎗盐光引发剂的分析和吸收光谱

表 2 列出了所合成的 7 种鎗盐的元素分析结果, 其吸收光谱特征则列于表 3 中。

制取硫鎗盐时, 由于反应过程比较复杂, 副产物多, 分离比较困难。相对而言, 碘鎗盐的纯度要高得多。

表2 几种鎓盐的元素分析结果

Tab. 2 Results of elemental analysis for some onium salts

No. 鎓盐	计算值			测定值		
	C%	H%	C:H	C%	H%	C:H
I	27.90	1.93	1:0.83	27.75	1.91	1:0.83
II	33.80	2.35	1:0.83	32.40	2.25	1:0.83
III <sub>a</sub>	48.37	3.01	1:0.83	39.82	2.74	1:0.83
III <sub>b</sub>	48.37	3.01	1:0.83	43.57	3.48	1:0.83
IV	52.37	3.69	1:0.83	49.67	3.48	1:0.84
V	49.88	3.23	1:0.77	40.20	2.63	1:0.78
VI	47.52	3.14	1:0.79	50.37	3.33	1:0.79
VII	28.86	3.12	1:1.30	28.06	2.63	1:1.30

表3 几种鎓盐的吸收光谱特征

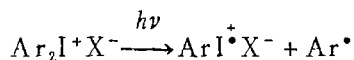
Tab. 3 The absorption characteristics of some onium salts

No.	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon$ ) (L/mol. cm)			
I	226( $2.02 \times 10^4$ )	210( $2.17 \times 10^4$ )		
II	226( $1.77 \times 10^4$ )			
III <sub>a</sub>	225( $1.89 \times 10^4$ )	205( $2.93 \times 10^4$ )		
III <sub>b</sub>	275( $4.30 \times 10^3$ )	268( $5.72 \times 10^3$ )	232( $2.11 \times 10^4$ )	217( $2.21 \times 10^4$ )
IV	305( $7.10 \times 10^3$ )	248( $1.42 \times 10^4$ )	204( $4.29 \times 10^4$ )	
V	305( $7.60 \times 10^3$ )	275( $1.12 \times 10^4$ )	248( $1.87 \times 10^4$ )	204( $5.34 \times 10^4$ )
VI	281( $1.80 \times 10^3$ )	256( $3.43 \times 10^3$ )	202( $6.65 \times 10^4$ )	
VII	290( $3.08 \times 10^3$ )	249( $9.27 \times 10^3$ )	213( $3.56 \times 10^3$ )	

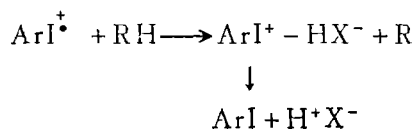
由表2可知,所有这些鎓盐的主要吸收峰都在300nm以下,其中只有共轭体系较大的V和VI在305nm处仍有一些吸收。

## 2.2 鎓盐对GMA本体光聚合的引发活性

鎓盐的光分解机理目前仍未有明确的结论。以碘鎓盐为例, J. V. Crivello等<sup>[16]</sup>认为产生了C—I键的均裂:



而后  $\text{ArI}^+$  与溶剂等反应,产生的Brønsted酸可引发阳离子聚合:



R. S. Davidson等<sup>[17]</sup>的实验表明可能发生C—I键的异裂:

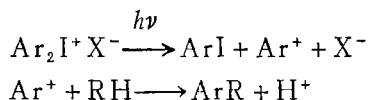


表4比较了7种鎧盐对GMA本体光聚合的引发活性。由于所用引发剂浓度不尽相同,表中比较了聚合速率与引发剂浓度之比( $R_p/[\text{I}]_0$ )。由表3可知, V具有最大活性。三苯基硫鎧盐(IV)的活性大于相应的二苯基碘鎧盐(II)。由于实验所用的高压汞灯的主要发射波长在365和313nm,因此可以认为,鎧盐在300nm附近有无吸收对其光分解能力有极大影响,这也是V具有最大活性的主要原因。

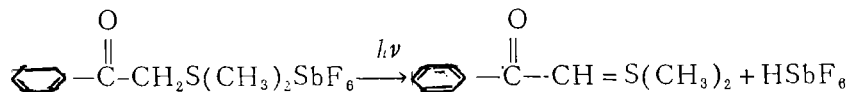
表4 几种鎧盐对GMA本体光聚合的引发活性

Tab. 4 The initiation activity of some onium salts in GMA bulk photopolymerization

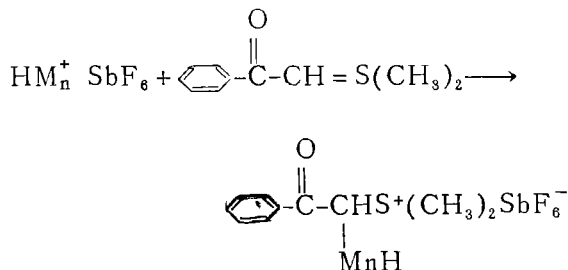
	$[\text{I}]_0 \times 10^3 (\text{mol/L})$	$R_p \times 10^2 (\text{mol/L} \cdot \text{min})$	$R_p/[\text{I}]_0$
I	7.32	5.22	7.13
II	14.2	3.13	2.20
III	7.33	5.32	7.26
IV	7.26	5.77	7.95
V	3.94	5.35	13.6
VI	7.82	3.45	4.41
VII	23.3	1.34	0.58

30℃, VI为引发剂

较为特别的是VII,由于它分解产生共振稳定的内鎧盐<sup>[18]</sup>



而内鎧盐可通过以下反应而终止活性键:



因此,尽管它在300nm附近有吸收,但引发活性仍较低。

### 2.3 不同结构单体的聚合活性

以VI为引发剂,研究了结构不同的GMA, VBE, CHO的聚合活性。结果(图1)

表明，单体活性顺序为 VBE>GMA>CHO。

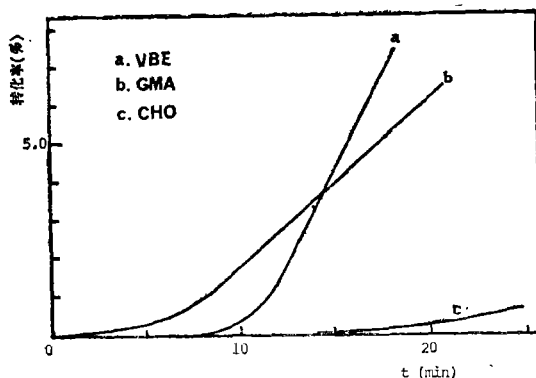
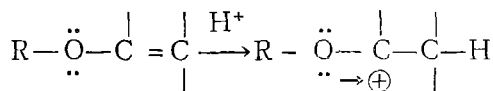


图 1 三种单体的本体聚合曲线 (30℃, VI 为引发剂)

Fig. 1 The bulk polymerization curves for monomers(30℃, VI as initiator)

VBE分子中，氧原子的电负性较大，且带有未共用的电子时，因此氧原子易受质子的攻击，且生成的碳阳离子中，氧原子的未公用电子对能与正碳原子共轭成为稳定的阳离子，故易发生引发反应。



GMA和CHO作为环氧化合物，其阳离子聚合活性不如乙烯基醚类。GMA与CHO相比，由于前者尚有乙烯基，而翁盐可能引发自由基聚合，故其活性较大。

### 2.4 聚合中活性中心浓度的测定

T. Saegusa<sup>[20]</sup>在研究THF的阳离子聚合时提出了测量活性中心浓度的方法，即以苯酚钠与碳阳离子(活性中心)反应而终止增长链。

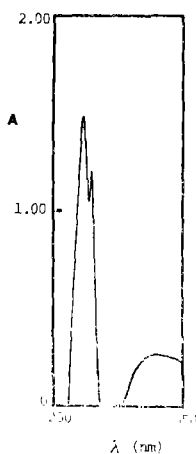
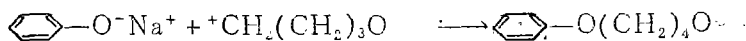


图 2 CHO反应体系加入苯酚钠后的紫外光谱

Fig. 2 UV spectra of the CHO polymerization system after adding sodium phenoxide

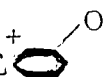
产物在272nm处有特征吸收( $\epsilon = 1.93 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ )而苯酚钠则无此吸收,故可用紫外光谱定量测定.在CHO体系中,应有相应的活性中心  存在.图2是CHO反应体系中加入苯酚钠后产物的紫外谱图,其吸收峰在271.2nm,与文献值相符.

图3是CHO的 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 溶液以VI为引发剂的光聚合中,活性中心浓度 $[\text{P}^*]$ 随聚合时间( $t$ )的变化. $[\text{P}^*]$ 随 $t$ 增加而呈线性增长,计算得 $\frac{d[\text{P}^*]}{dt} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M/min}$ .

图4比较了相同起始引发剂浓度下、在相同单体转化率时,CHO本体聚合与溶液聚合的活性中心浓度.结果表明,溶液聚合时 $[\text{P}^*]$ 较大,此外,其聚合速率也比本体聚合高.溶剂 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 除了其极性因素外也可能参与引发反应,因而提高了鎗盐的光分解速率.详细机理有待进一步探讨.

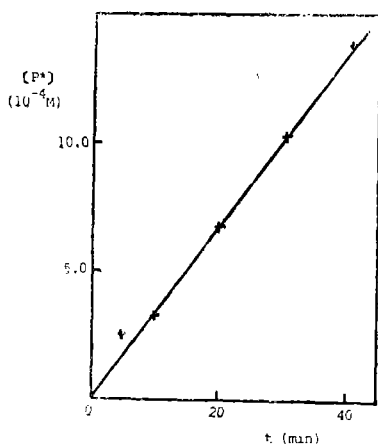


图3 以 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 为溶剂,CHO聚合过程中活性中心浓度 $[\text{P}^*]$ 的变化

Fsg. 3 The changes of the active center concentration  $[\text{P}^*]$  during CHO polymerization,  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  as solvent

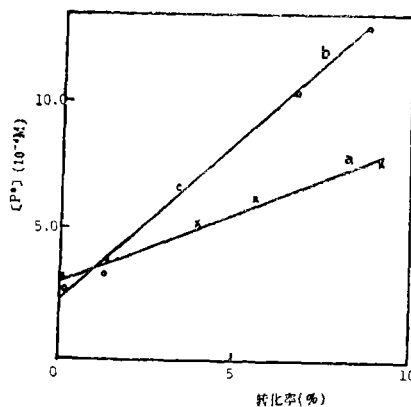


图4 CHO本体聚合(a)与溶液聚合(b)的活性中心浓度 $[\text{P}^*]$ 的比较

Fig. 4 Comparison of the active center concentration  $[\text{P}^*]$  in CHO bulk (a) and solution (b) polymerization

### 参 考 文 献

- [1] Lohse F et al., *Advances in Polymer Science*, 78 (1986), 62
- [2] 早濑修二, *高分子*, 35 (1986), 2, 116
- [3] Smith G H, *Belg. Patent*, 1975, 828~841
- [4] Crivello J V et al., *Macromolecules*, 10 (1977), 1307
- [5] Crivello J V et al., *J. Polym. Sci.*, C56 (1976), 383
- [6] Lange W et al., *Z. Anorg. Chem.*, 223 (1935), 369
- [7] Pitt H M, *US Patent*, 2,807, 648

- [8] Crivello J V et al., *Polym. J.*, 17 (1985), 173  
[9] Crivello J V et al., *Synth. Commun.*, 9 (1979), 3, 151  
[10] Criqello J V et al., *J. Org. Chem.*, 43 (1978), 15, 3055  
[11] Watt W R et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22 (1984), 1789  
[12] Crivello J V et al., *ibid.*, 18 (1980), 3, 2687  
[13] Crivello J V et al., *ibid.*, 18 (1980), 8 2697  
[14] Crivello J V et al., *ibid.*, 17 (1979), 9, 2877  
[15] 陈用烈等, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 3, 114  
[16] Crivello J V, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17 (1979), 4, 997  
[17] Davidson S S et al., *Eur. Polym. J.*, 18 (1982), 7, 589  
[18] Crivello J V et al., *Macromolecules*, 16 (1983), 6, 864  
[19] Saegusa T et al., *J. Polym. Sci.*, A-1,6 (1968), 6, 1559

## Study on Photoinitiated Cationic Polymerization

### I. The Synthesis of Onium Salt Initiators, Their Activity and Determination of the Concentration of Active Centers

Chen Yonglie\* Guan Yongjian Liang Zhaoxi

#### Abstract

Seven aromatic iodonium and sulfonium salts, with hexafluoroantimonate and hexafluorophosphate as anions, were synthesized. The activity in initiating the bulk photopolymerization of glycidyl methacrylate was examined. Bis-[4-(diphenylsulfonio) phenyl]-sulfide-bis- hexafluorophosphate was found to be the most effective photoinitiator. The concentration of active centers ( $[P^*]$ ) in cyclohexene oxide polymerization was determined by using sodium phenoxide as terminating agent. It was found that  $[P^*]$  increased linearly during the early stage of polymerization; at the same monomer conversion, the  $[p^*]$  in solution polymerization was higher than that in bulk polymerization, indicating possible involvement of solvent (1, 2-dichloroethane) in the initiation step.

**Keywords** photoinitiator, onium salt, synthesis, activity

\*Institute of Polymer Science