

光引发阳离子聚合反应的研究

Ⅲ. 硫鎓盐 BDS 引发环氧化合物光聚合的 DSC 研究

陈用烈* 郑 牧** 梁兆熙

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用改装的国产 CDR-1 型 DSC 仪研究了苯基缩水甘油醚(PGE)和环氧树脂(E-51)以双-[4-(二苯硫鎓基)苯基]硫-二-六氟化磷引发的光聚合. 研究了引发剂浓度、光强、温度等因素对聚合反应的影响. 对于 PGE, 聚合速率与引发剂浓度的 0.90 次方、与光强的 0.78 次方成比例. 对于 E-51, 聚合速率与引发剂浓度的 0.87 次方成比例, 而与光强的关系则比较复杂. 温度分别超过 70℃(对 PGE)或 80℃(对 E-51)后, 对提高聚合反应速率的作用已不明显. 作为活性稀释剂, PGE 可以较大地提高 E-51 的聚合速率.

关键词 苯基缩水甘油醚, 环氧化合物, 硫鎓盐, 光聚合, DSC

自 70 年代中 Crivello 等发现芳香碘、硫鎓盐是一类阳离子聚合的优良光引发剂以来, 这个领域有了引人瞩目的发展^[1,2]. 环氧树脂的光固化是其最重要的应用之一^[3]. 用 DSC 法研究光聚合反应, 不仅具有试样用量少(如较薄涂层)、快速、直接的优点, 并可研究粘稠的交联体系(如环氧树脂)^[4]. Perkin Elmer 公司的 DSC-7 型仪器上已带有光照附件 DPA-7. 我们在国产 CDR-1 型 DSC 仪上安装光照系统, 用 DSC 法研究了苯基缩水甘油醚(PGE)和环氧树脂(E-51)以双-[4-(二苯硫鎓基)苯基]硫-二-六氟化磷[BDS(PF₆)₂]引发的光聚合反应, 探讨了引发剂浓度、光强、温度等因素对聚合的影响. 此外, 也研究了 PGE 作为活性稀释剂对 E-51 光聚合的影响.

1 实验部分

1.1 BDS 的合成

参照文献[5]进行. 合成产物的元素分析结果、最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 及消光系数 ϵ 如下: C 50.77%(49.9%), H 3.38%(3.23%) (括号内为计算值). $\lambda_{\max}(\epsilon)$: 312nm(1.9×10^4); 298nm(2.1×10^4); 210nm(7.2×10^4). 文献值^[5] 286nm(1.31×10^4), 316nm(1.22×10^4).

1.2 DSC 仪的改装

在上海天平仪器厂 CDR-1 型 DSC 仪的上方安装一支 300W 高压汞灯, 汞灯放入石英套管内并通冷却水以除去辐射热. 将 DSC 仪中原来用以保温的瓷盖换为石英玻璃盖. 光源以透镜聚焦并可用铜网调节光强. 光强以 UV-A 型紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂)测定, 其探头之光谱灵敏区为 320~400nm. 所用样品池经压制出一定厚度的凹槽以消除试样(约 10mg)表面张力所引起的弯月面. 图 1 为装置的示意图.

1993-03-16 收稿, 1993-08-30 修回

国家自然科学基金资助项目

* 现址: 中国科学院广州化学研究所

测定光聚合放热量时以空盘作参比, 试样(约 10mg)称准到 $\pm 0.05\text{mg}$. 以 Sn 和 Zn 的熔融热校正. 用微机以均差插值法求出 DSC 曲线的模拟函数形式后由梯形公式计算曲线下的面积, 计算结果与剪纸法结果相差小于 4%.

我们测定了三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)等温光聚合时的放热总量(Q_{∞}) 35°C : 92.6cal/g (387.4J/g), 50°C : 95.5 (399.6), 60°C : 104.2 (436). 考虑到实验条件(试样厚度, 光引发剂种类、单体纯度等)的差异, 可以认为, 与 Schultz 等^[4]的结果: 30°C : 91.8cal/g , 50°C : 103cal/g 是相近的. 我们的实验平均误差在 5% 以内.

1.3 聚合转化率的测定

以 PGE 光聚合 90 分钟得到的放热总量求得每摩尔环氧基开环聚合的放热量为 75.2kJ/mol . 假定此值同样适用于 E-51, 则可由测定的放热量(Q)计算 E-51 的反应转化率为 $Q/Q_{\infty} \times 100\%$; 聚合速率达到极大值的时间($t_{\max}$)可由 DSC 曲线上的放热峰直接读出.

2 结果与讨论

2.1 引发剂浓度的影响

图 2 和图 3 分别表示引发剂浓度[PI]对 PGE 和 E-51 光聚合的影响. 图 4 为[PI]和 $t_{\max}$ 的关系. 由图 4 可知, 对于 PGE, [PI]在 $\sim 0.5\%$ (w/w) 时即已对 $t_{\max}$ 影响不大, 但对 E-51 则 [PI]在 $\sim 2\%$ (w/w) 时才对 $t_{\max}$ 影响不大. 这个差别可能是由于 PGE 的粘度比 E-51 的小得多, 聚合速率快且其动力学链长也大得多之故.

在低转化率($<10\%$)下, 分别由图 2 和图 3 可求出聚合速率 R_p 与 [PI] 的关系(图 4). 由

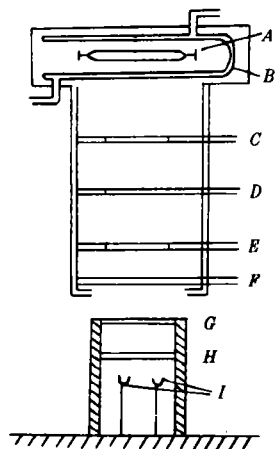


图 1 CDR-1 型 DSC 仪中自制光照装置的示意图

A. 高压汞灯; B. 冷却水夹套;
C, D. 铜网; E. 透镜; F. 光门;
G, H. 石英玻璃片; I. 样品池

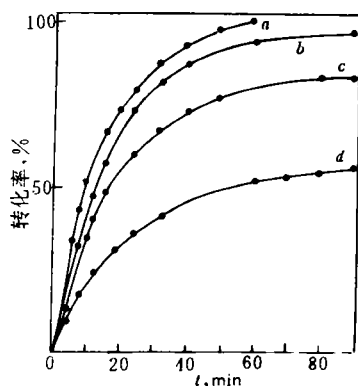


图 2 [PI]对 PGE 光聚合的影响
[PI]: a. 1.10%; b. 0.57%; c. 0.24%; d. 0.10%

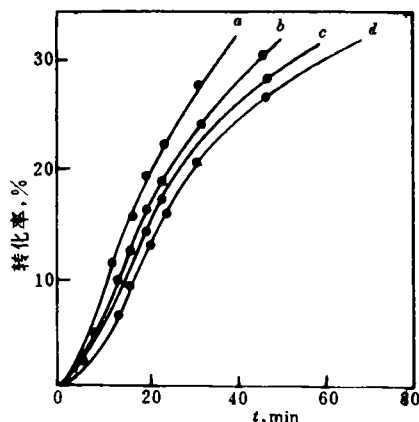


图 3 [PI]对 E-51 的光聚合的影响
[PI]: a. 2.95%; b. 1.00%; c. 0.74%; d. 0.17%

直线斜率得到

$$R_p \propto [PI]^{0.90} \quad (\text{对 PGE}), \quad R_p \propto [PI]^{0.78} \quad (\text{对 E-51})$$

对于 E-51, 引发剂级数偏离 1 较远, 可能是体系粘度大而且杂质较多的缘故.

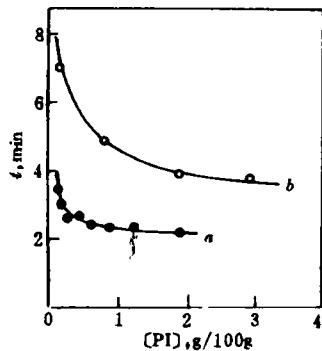


图 4 $[PI]$ 对 t_{max} 的影响
a. PGE; b. E-51

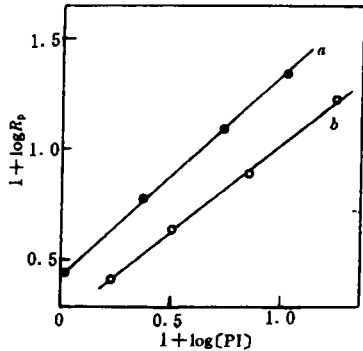


图 5 R_p 与 $[PI]$ 的关系
a. PGE; b. E-51

2.2 光强的影响

图 6 和图 7 分别表示在 PGE 和 E-51 体系中, 光强 I 对聚合的影响. 在低转化率下, 对于 PGE 体系以 $\log R_p$ 对 $\log I$ 作图可以得到直线关系, 斜率为 0.87. 对于 E-51 体系则结果比较复杂, 得不到线性关系.

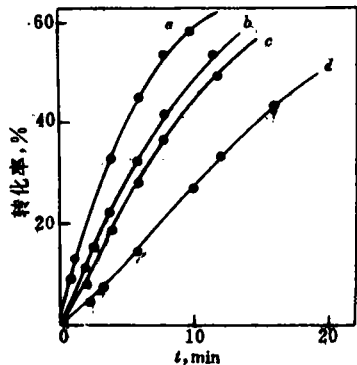


图 6 光强 I 对 PGE 光聚合的影响
 $I(\text{mW}/\text{cm}^2)$; a. 0.96; b. 0.50; c. 0.42; d. 0.24

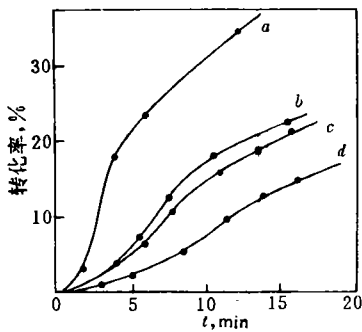


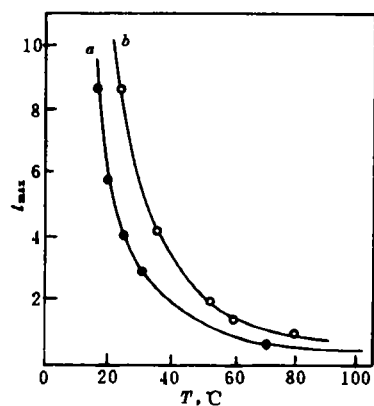
图 7 光强 I 对 E-51 光聚合的影响
 $I(\text{mW}/\text{cm}^2)$; a. 0.97; b. 0.50; c. 0.47; d. 0.24

2.3 温度的影响

图 8 表示在 PGE 和 E-51 体系中, 温度与 t_{max} 的关系. 可见在较低温度下, 升高温度使聚合速率增加较明显, 对 PGE 尤其如此. 从图 9 还可知, 对 PGE 和 E-51, 当温度分别高于 70°C 和 80°C 以后, 温度对 t_{max} 已无明显作用.

2.4 E-51 和 PGE 混合体系

作为活性稀释剂, 在环氧树脂中加入 PGE 不仅可降低体系的粘度, 而且可提高固化速率 (图 9).

图 8 温度对 $t_{\max}$ 的影响

a. PGE; b. E-51

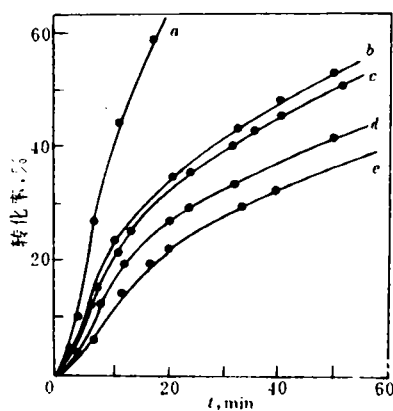


图 9 PGE 含量对 E-51 光聚合的影响

PGE%, a. 100; b. 41.4; c. 19.4; d. 14.3; e. 0

参 考 文 献

- 1 Crivello J V, Lam J H W. *J Polym Sci, C*, 1976; **56**: 383
- 2 Yagic Y, Schnabel W. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1988; **13~14**: 161
- 3 大川和夫. 接着, 1986; **30**(6): 245
- 4 Tryson G R, Shultz A R. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1979; **17**: 2059
- 5 Watt W R, Hoffman Jr H T, Pobiner H et al. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1984; **22**(8): 1789

Study on Photoinitiated Cationic Polymerization

Ⅲ. DSC Study on Photopolymerization of Epoxides Initiated with Sulfonium Salt BDS

Chen Yonglie*, Zheng Mu and Liang Zhaoxi

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The photopolymerization of phenylglycidylether (PGE) and an epoxy resin (E-51) initiated by bis-[4-(diphenylsulfonio)phenyl]sulfide-bis-hexafluorophosphate [BDS(PF₆)₂] has been studied using a modified home-made CDR-1 model differential scanning calorimeter. For PGE, the polymerization rate was proportional to the 0.90 power of the initiator concentration and to the 0.87 power of the light intensity. For E-51, the polymerization rate was proportional to the 0.78 power of the initiator concentration, whereas the influence of light intensity was rather complicated. The polymerization rate increased with temperature markedly at $\leq 70^\circ\text{C}$ (for PGE) or $\leq 80^\circ\text{C}$ (for E-51). PGE as a reactive diluent greatly increased the polymerization rate of E-51.

Keywords phenylglycidylether, epoxide, sulfonium salt, photopolymerization, DSC