

研究简报

阳离子光引发剂[CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 光聚合活性及增感的研究

柳冀，王涛，黄毓礼

(北京化工大学 材料科学与工程学院 105 号信箱，北京 100029)

摘要：研究了阳离子光引发剂[CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 引发脂环族环氧树脂 ERL-4221 阳离子光聚合的活性。其响应峰在 374 nm 和 450 nm 处，大于二甲苯基碘盐的 240 nm，具有更高的感度。同时，研究了一些不同种类的过氧化物对 [CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 的增感作用，敏化效果与其氧化性一致：过氧化羟基异丙苯 (CHP) ≈ 过氧化苯甲酰 (BPO) > 过氧化二异丙苯 (DCP)，研究了光敏体系的紫外吸收光谱和荧光发射光谱，对增感机理作出初步解释。

关键词：芳茂铁盐；紫外光固化；脂环族环氧树脂；增感作用

文章编号：1000-3231(2002)03-0177-08 中图分类号：TQ57 文献标识码：A

自从 70 年代 Crivello 等人成功地研究了二芳基碘盐和三芳基硫盐的阳离子光聚合引发活性^[1]以来，阳离子光聚合的研究与应用获得了很大的发展。阳离子光聚合引发剂可以引发乙烯基醚类、环氧类齐聚物和单体反应^[2]，具有引发速度快、内应力小、厚膜固化等显著优点。但二芳基碘盐与三芳基硫盐在芳基未取代或不使用增感剂时，其主要吸收带在远紫外区，通常 $\lambda_{max} < 300$ nm^[3]，使其应用受到很大限制。80 年代中 Lohse 等人发现二茂铁或芳茂铁盐在紫外光辐射下可以脱除茂环或芳环，与合适的配体络合^[4]，在此过程中形成的 Lewis 酸具有引发阳离子聚合的活性^[5]。通常芳茂铁盐的主要吸收峰 $\lambda_{max} > 360$ nm^[6]，甚至延伸至可见光区，这对光聚合应用非常有利。本文以二茂铁与甲苯在三氯化铝的存在下进行复合反应，合成了阳离子光引发剂甲苯茂铁四氟硼酸盐，研究了甲苯茂铁四氟硼酸引发脂环族环氧化合物的光聚合反应，使用增感剂提高感度，并对增感机理作出初步解释。

1 实验部分

1.1 试剂

收稿日期：2001-03-27；修回日期：2001-11-15；通讯联系人：黄毓礼

基金项目：国家自然科学基金资助项目（29776002）

作者简介：柳冀（1975-），男，硕士研究生，从事阳离子型光敏聚合研究。

二甲苯基碘盐按照参考文献^[1]的方法合成; 二氯甲烷和丙酮为分析纯级且经蒸馏处理; 其余试剂均为分析纯级, 未经后处理。光敏体系的成分为: 脂环族环氧树脂 HZ92-21 (ERL-4221) 天津合成材料工业研究所产品, 脂肪族环氧树脂 EPON-812 为德国 Serva 公司产品, 均经脱水处理。

1.2 甲苯茂铁四氟硼酸盐[CpFe(η^6 -tol)] BF₄

甲苯茂铁四氟硼酸盐[CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 参照文献^[4]合成, 并有所改进, m. p.: 156—158 °C, ¹H-NMR(CD₃COCD₃): δ 6.38(5H), 85.16(5H), 82.54(3H)。

1.3 仪器测试条件

紫外吸收光谱用日本岛津 UV-260 型紫外分光光度计测试; 熔点用 XT4A 型显微熔点仪测定; 核磁共振¹H-NMR 用 AC-80 型核磁共振仪测定。

1.4 凝胶率(GEL YIELD)的测定

凝胶(剩余膜)率法是一种以重量法测定固化产化含量的方法, 即固化产物与固化前光敏体系的重量比。凝胶率与曝光时间的关系曲线为感光特性曲线, 50% 凝胶率对应的曝光时间即为光敏体系的感度^[7]。

2 结果与讨论

2.1 甲苯茂铁四氟硼酸盐[CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 的光引发性能

图 1 给出了脂环族环氧齐聚物 ERL-4221 以 [CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 为阳离子光引发剂在二氯甲烷中的吸收光谱, 可以确定其主吸收峰 λ_{max} 为 374 nm($\epsilon_m = 75 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 450 nm($\epsilon_m = 59 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

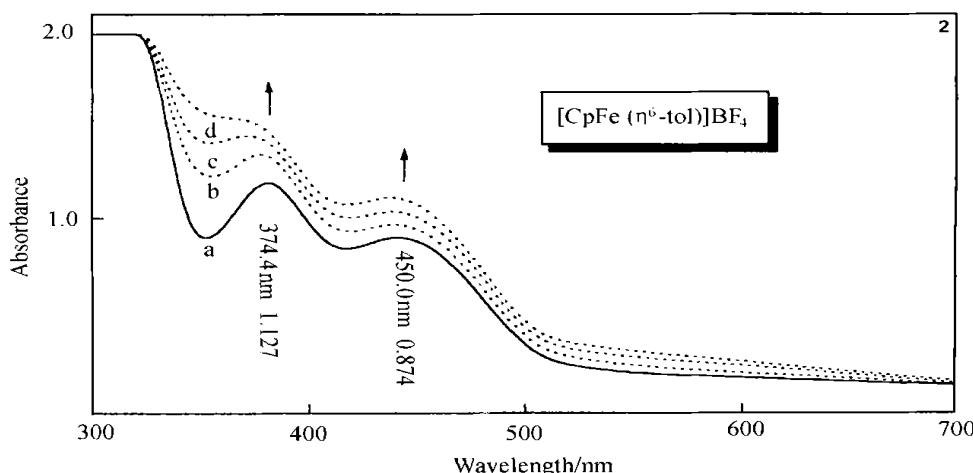


图 1 5% [CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 和 ERL-4221 在二氯甲烷中光解后的吸收光谱

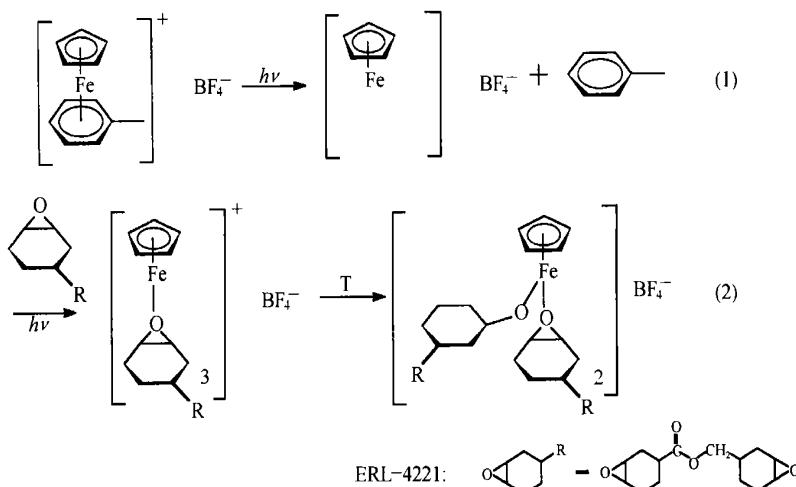
a) 原始光谱; b-d) 每隔 1 分钟光解后的吸收光谱

Absorption spectra obtained during the photolysis of 5% [CpFe(η^6 -tol)] BF₄+ ERL-4221 in dichloromethane solution

(a) initial spectrum, (b-d) obtained at 1 min photolysis intervals

采用高压汞灯作为辐射光源, 随着辐射时间的增加, 吸收峰有所增高(b-d)。这是由于

单核 $[CpFe(\eta^6\text{-arene})]^+$ 体系与二茂铁相似, 在紫外光辐射下脱去非电性甲苯配体, 形成 $FeCp^+$ 活性中间体(eq. 1)^[7], 暴露出有空轨道的中心铁离子, 从而与ERL-4221中的含孤对电子的环氧基团配合形成络合物(eq. 2), 形成电荷转移跃迁, 使吸收率增加。



在此过程中形成的 Lewis 酸是具有引发阳离子聚合的活性种, 这种机理与二芳基碘盐的光引发机理有所不同, 后者形成的 Brønsted 酸是活性中心^[1]。此光敏体系引发剂用量 5%, 感度值为 646.8 mJ/cm²。

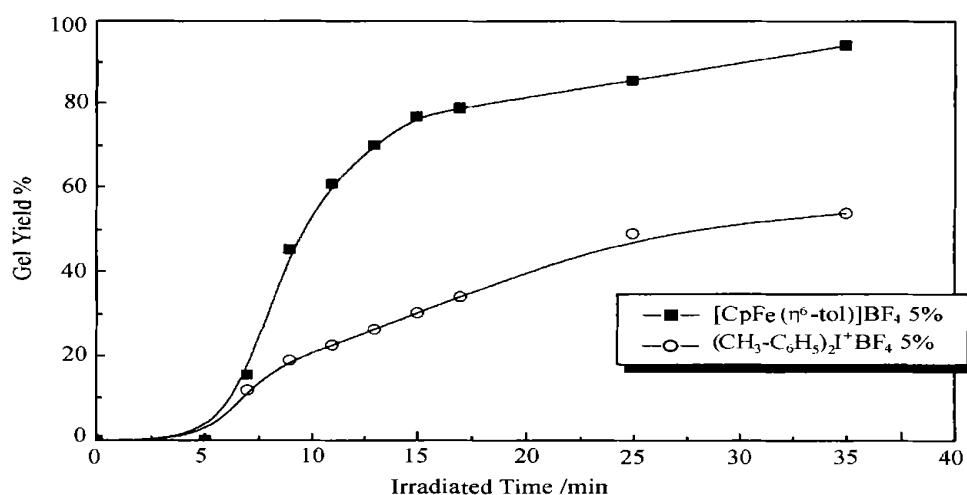


图2 ERL-4221 与 EPON-812 和不同的光引发剂的光聚合

Photoinitiated polymerization of ERL-4221 + EPON-812 with different photoinitiators

当用二甲苯基碘盐引发 ERL-4221 时, 其主要吸收带 $\lambda_{max} \approx 240$ nm^[3]。图 2 是 $[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4^-$ 和二甲苯基碘盐在相同光源(高压汞灯)下引发光敏体系的感光特性曲线, 表明 $[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4^-$ 引发速度明显高于二甲苯基碘盐, 在长波长紫外光聚合具有活性上的优势。

2.2 [CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 引发光聚合的影响因素

2.2.1 引发剂用量的影响

与一般自由基型光引发剂不同, [CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 引发时不易发生偶合终止的反应, 因此随着引发剂用量的增加, 引发速度加快.

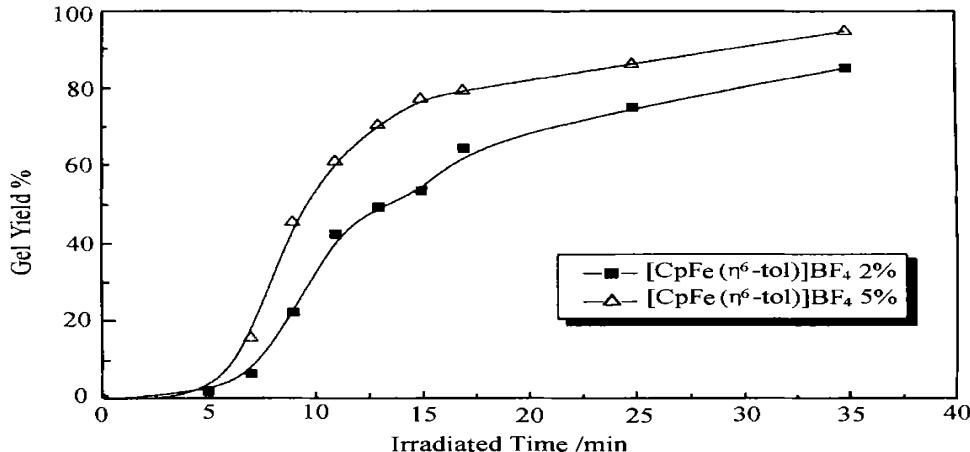


图 3 ERL-4221 与 EPON-812 和[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 光引发剂在 45 °C 时的光引发本体聚合

Photoinitiated bulk polymerization of ERL-4221 + EPON-812 with
[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ as the photoinitiator (45 °C)

图 3 是[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 用量分别为 2% 和 5% 的感光特性曲线, 表明 5% 用量比 2% 的引发速度快. 但[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 是有色物质, 在综合考虑体系的透光性和引发剂的溶解度时, 用量以 5% 为宜.

2.2.2 聚合温度的影响

[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 在光分解过程中, 形成阳离子活性种是吸热过程 (eq. 2), 因此温度的影响至关重要. 图 4 是[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 在不同温度下的感光特性曲线, 表明光敏体系在 20 °C 时, 即使曝光 30 min, 转化率仍低于 50%; 45 °C 时, 不但降低了光引发的诱导期, 而且引发速率有明显提高.

此外, 由于不易发生链终止反应, 我们发现, 光引发形成的活性阳离子中心在引发后很长时间保持着聚合活性, 具有“活性”聚合(和称为黑暗聚合)的能力. 温度是黑暗聚合的主要影响因素.

2.3 [CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 的增感研究

[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 在长波紫外具有较高的引发活性, 但相对于大多数自由基型光引发剂和已商品化的阳离子型光引发剂而言, 引发活性还有待提高. 长期以来, 人们已经发现二茂铁对 BPO 等过氧化物的热引发有促进作用, 由于二者形成基态络合物, 易于氧化还原反应的进行^[8].

借鉴与此, 我们研究了一些种类的过氧化物对[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 的增感效果(表 1). 其中过氧化羟基异丙苯(CHP)和过氧化苯甲酰(BPO)对[CpFe(η^6 -tol)]BF₄ 有明显的

促进作用,使其感度达到了与 SR1012 相当的程度。下页图 5 是几种过氧化物增感的感光特性曲线。

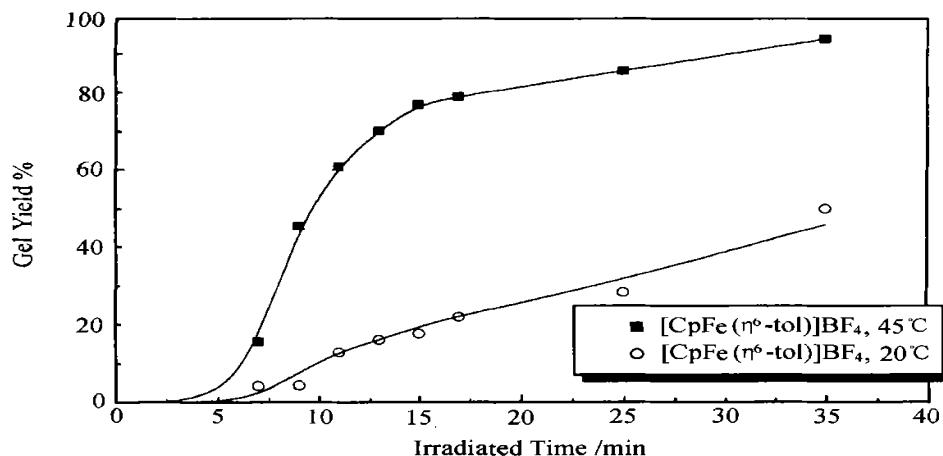


图 4 ERL-4221 与 EPON-812 在不同温度下的光引发本体聚合

$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4$ 为光引发剂

Photoinitiated bulk polymerization of ERL-4221+ EPON-812 at different temperature

$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4$ as the photoinitiator

CHP 和 BPO 的加入明显地加速了引发过程, 同时明显地降低了引发诱导期。增感体系的紫外吸收光谱表明没有生成 CT C, 但其主吸收峰向长波移动, 并且 450 nm 处的吸收峰在曝露 5 min 内有下降的趋势(与没有增感剂时趋势相反), 说明体系进行了不同的光化学反应。

表 1 一些种类的过氧化物对 $[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4$ 的增感效果

The influences of some kinds of peroxide on the photosensitivity of $[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4$

引 发 体 系	50% 转化率曝露时间/ min	感 度/ $mJ \cdot cm^{-2}$
Sartomer SR1012 ^①	3. 9	257. 4
$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4$	9. 8	646. 8
$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4 \cdot BPO = 1: 1$	5. 5	363
$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4 \cdot BPO = 3: 1$	8	528
$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4 \cdot CHP = 1: 1$	4. 3	283. 8
$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4 \cdot CHP = 3: 1$	6	396
$[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4 \cdot DCP = 3: 1$	25	1650

注: 5% 引发剂用量, 45 °C, 700 W 高压汞灯, 测试厚度 0.1 mm, 照度为 1.10 mW/cm²

① SR1012 是美国 Sartomer 公司生产的一种碘盐 (SbF_6^-)

荧光光谱分析(见图 7)也表明, Fe-A 能强烈地降低 BPO 的荧光强度。此外, 发射光谱的峰位也有所变化, 说明荧光猝灭可能是通过光诱导电子转移过程发生的, 其可能的机理为 CHP 和 BPO 与 $[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4$ 络合, $[CpFe(\eta^6-tol)]BF_4$ 经辐射暴露出中心铁离子为二价 Fe(II) 离子, 被 CHP 和 BPO 氧化成更强的 Lewis 酸 Fe(III) 离子, 具有更高的引发活

性。此外, Fe Ar 光解还有可能生成二茂铁, 而二茂铁与 BPO 有形成 CTC 的趋势^[8]。

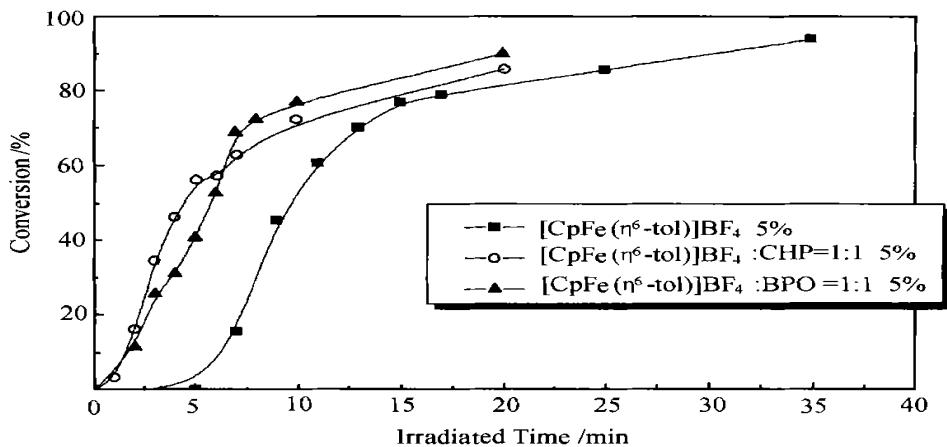


图 5 在有 CHP 和 BPO 存在下的光聚合

ERL-4221 与 EPON-812 以 $[CpFe(\eta^6\text{-tol})]BF_4$ 为光引发剂

Photoinitiated polymerization of ERL-4221 and EPON-812

$[CpFe(\eta^6\text{-tol})]BF_4$ as the photoinitiator, in the presence of CHP and BPO

从表 1 还可以发现过氧化二异丙苯(DCP)并没有提高感度, 反而使固化速度下降。这是由于 DCP 有两个苯环, 有较大的空间阻碍, 不易与 $[CpFe(\eta^6\text{-tol})]BF_4$ 络合, 没有起到增感作用。

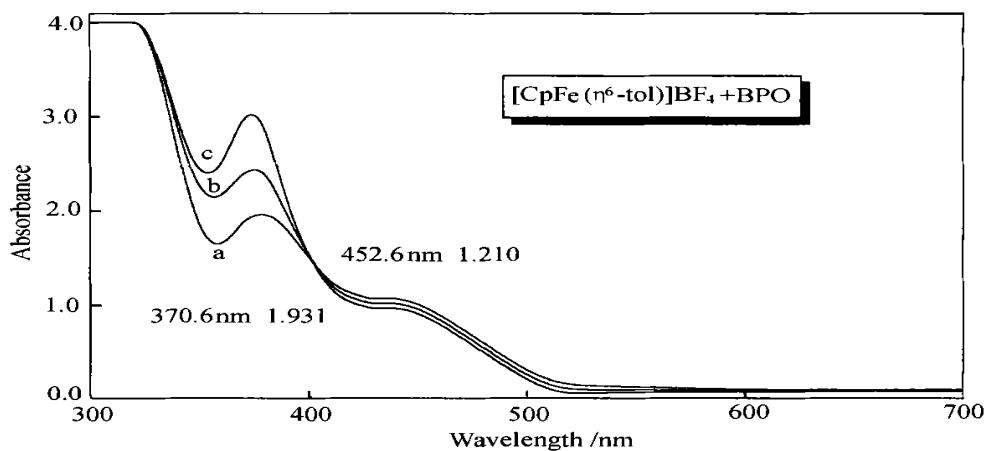


图 6 5% $[CpFe(\eta^6\text{-tol})]BF_4$ 和 BPO 在二氯甲烷中光解的吸收光谱

a) 原始吸收光谱; b-c) 隔 3 min 光解后的吸收光谱

Absorption spectra obtained during the photolysis of 5% $[CpFe(\eta^6\text{-tol})]BF_4$ and BPO in dichloromethane solution

a) initial spectrum, b-c) obtained at 3 min photolysis intervals

3 结论

$[CpFe(\eta^6\text{-tol})]BF_4$ 在波长 $\lambda=300\text{--}400\text{ nm}$ 光照下脱去芳环配体, 与脂环族环氧化

合物 ERL-4221 络合, 形成 Lewis 酸, 具有引发阳离子光聚合的能力。[CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 在合适过氧化物如 BPO 和 CHP 增感下可以获得较高的引发活性, 感度值从 646.8 mJ/cm²

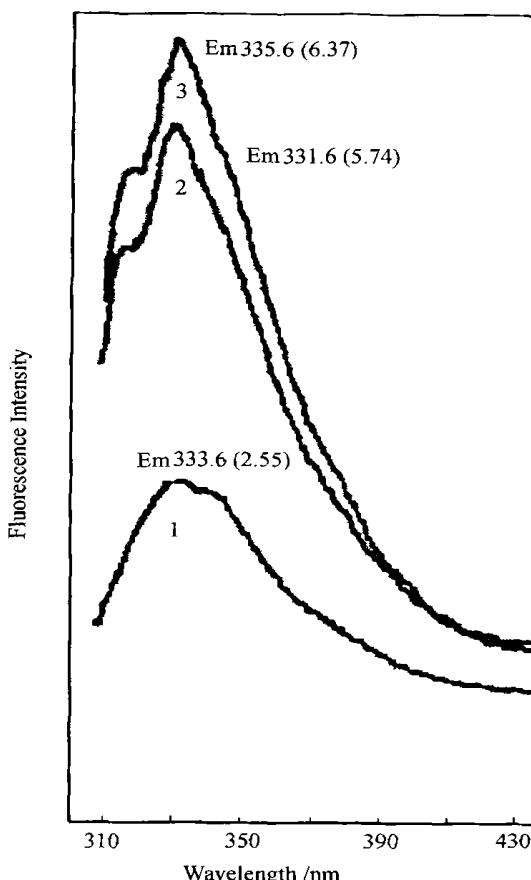


图 7 BPO 和 [CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 在二氯甲烷中的荧光光谱

Fluorescence spectra of BPO and [CpFe(η^6 -tol)] BF₄ in CH₂Cl₂

1. 5×10^{-5} mol•dm⁻³ BPO and 5×10^{-4} mol•dm⁻³ [CpFe(η^6 -tol)] BF₄,
2. 5×10^{-5} mol•dm⁻³ BPO and 5×10^{-5} mol•dm⁻³ [CpFe(η^6 -tol)] BF₄,
3. 5×10^{-5} mol•dm⁻³ BPO

下降到 283.8 mJ/cm², 适用于长波紫外光固化。同时由于 [CpFe(η^6 -tol)] BF₄ 价格较低, 在齐聚物中的溶解性较好, 具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Crivello J V, Lam J H W. Diaryliodonium salts. A new class of photoinitiator for cationic polymerization[J]. *Macromolecules*, 1977(10): 1307-1315.
- [2] Abdellah L, Boutevin B, Youssef B. Synthesis and applications of photocrosslinkable polysiloxane[J]. *Prog. in Org. Coat.*, 1994(23): 201-236.
- [3] Crivello J V, Lam J H W. Dye sensitized photoinitiated cationic polymerization[J]. *J. Polym. Sci. Part A*, 1978(16):

2441-2451.

- [4] Roman E, Astruc D. Ligand exchange in ferrocene with a η^1 ligand: CO. A bridge between ferrocene and cyclopentadienyl-iron-dicarbonyl chemistry [J]. *Inorg. Chem.*, 1979(11): 3284-3285.
- [5] Lohse F, Zweifel H. Recent advances in cationic photopolymerization of epoxides [J]. *Advances in Polymer Sci.*, 1998(78): 69-76.
- [6] McNair M, Schrenk J L, et al. Effect of arene substituents and temperature on the arene replacement reactions of $[\eta^5\text{C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\eta^6\text{arene})^+$ and $[\eta^5\text{C}_5\text{H}_5]\text{Ru}(\eta^6\text{arene})^+$ [J]. *Inorg. Chem.*, 1984(23): 2633-2640.
- [7] 永松元太郎. 感光性高分子 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1984.
- Hirohito Gentero. *Photosensitive Polymers* [M]. Beijing: Science and Technic Press, 1984.
- [8] Gill T P, Mann K R. Photochemical generation of a reactive transition-metal fragment. Photochemically induced arene replacement reactions of the cyclopentadienyl(p-xylene) iron(II) ion [J]. *Inorg. Chem.*, 1980(19): 3007-3010.
- [9] 刘日新, 周晓红, 吴世康. 二茂铁/过氧化苯甲酰引发体系光谱行为对研究 [J]. 高分子学报, 1994(6): 374.
Liu R X, Zhou X H, Wu S K. A study on the spectral behavior of initiation system of ferrocene/benzoyl peroxide [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1994(6): 374.

STUDY ON THE PHOTOSENSITIVITY AND SENSITIZATION OF CATIONIC PHOTINITIATOR [$\text{CpFe}(\eta^6\text{-tol})\text{BF}_4$]

LIU Ji, WANG Tao, HUANG Yu-li

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: The photosensitivity of cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxyde oligomer ERL-4221 initiated by photoinitiator $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-tol})\text{BF}_4]$ has been studied. The main absorptions λ_{\max} are 374 nm and 450 nm which are longer than those of diaryliodonium salts. The optimized photosensitivity is 283.8 mJ/cm² when irradiated by 365 nm UV-ray, which is better than $\text{tol}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$. Meanwhile, the promotion of some kinds of organic peroxides on polymerization of alicyclic diexopoxide oligomer which initiated by $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-tol})\text{BF}_4]$ have been studied. It shows that BPO and CHP could promote the initiation of $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-tol})\text{BF}_4]$ significantly, in accordance with the oxidability and concentration of the peroxide. The mechanism of the sensitization has been discussed preliminarily.

Key words: iron arene complex; cationic polymerization; cycloaliphatic epoxide; sensitization