

鎗盐阳离子光敏聚合*

洪啸吟

(清华大学化学系, 北京)

冯汉保

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 本文介绍了硫鎗盐和碘鎗盐引发的阳离子光敏聚合的发展与特点, 对其光敏引发机理及影响引发效率的各种因素作了讨论, 相应的紫外光固化树脂的组成与应用也作了介绍。还发表了一些新的研究结果。

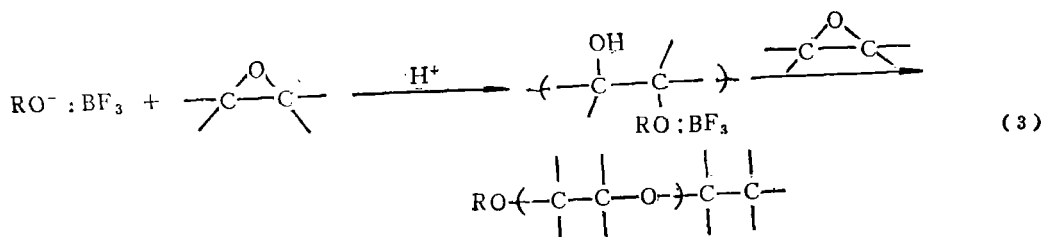
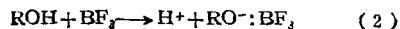
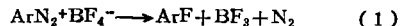
关键词 阳离子聚合、光敏聚合、硫鎗盐、碘鎗盐、紫外光固化树脂

尽管阳离子型光敏聚合早已有报道, 但具有商业意义的鎗盐阳离子光敏聚合体系却是70年代末才发展起来的, 而且愈来愈受到人们的重视。

一、鎗盐阳离子光敏聚合的发展

在1965年Licari和Crepeau曾利用芳基重氮盐作为环氧化合物光敏聚合的引发剂^[1], Dreyfuss报告了重氮盐作为四氢呋

喃开环聚合的光敏引发剂的研究^[2~3]。而后, 在1973~1974年Schlesinger对重氮盐引发环氧化合物的光敏聚合作了详细介绍^[4~6], 芳基重氮盐(如四氟硼酸盐)在紫外光照下可分解产生氟代苯、氮气和三氟化硼。三氟化硼是一种路易斯酸, 可直接引发阳离子聚合, 也可和水或其他化合物反应生成质子, 由质子引发聚合, 如环氧化物的开环聚合, 其过程表示如下:



由上面的表达式可知, 除重氮盐光解产生出酸性物质具有特殊性以外, 其他步骤与一般阳离子聚合相同, 因此研究光敏引发体系是非常重要的。一般阳离子聚合需要在低温下进行以减缓链终止作用。要使阳离子聚合能在室温下进行, 相应于阳离子的抗衡离子必须是亲核性非常弱的负离子, 如 PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- 等。因为亲核性强的负离子很容易使反应链终止(或转移)。重氮盐的光敏聚合体系和一般的游离基聚合体系相比, 有两个明显的特点: 一是生成的阳离子是长

命的, 在光熄灭后仍可继续引发聚合, 而游离基是短命的, 光熄灭后反应也随即停止了; 二是阳离子与氧无作用, 不需用 N_2 气保护, 而这是游离基型光敏聚合的一大问题。但重氮盐作为光敏引发体系有两个缺点: 一是光解时有 N_2 气生成, 对聚合物成膜材料来讲, 针眼与气泡的存在限制了实际的应用; 二是不稳定, 重氮盐易分解或发生其他反应, 因此含重氮盐的光敏聚合物不能长期贮

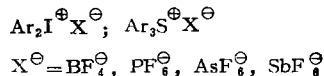
* 国家自然科学基金资助项目。

存。由于这些缺点重氮盐的阳离子光敏聚合体系的发展较慢。

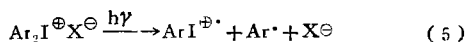
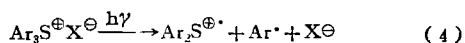
1975~1976年通用电气公司的 Crivello 和 Lam^[7~9], 3M公司的 Smith^[10] 以及 ICI公司^[11]分别报导了二芳基碘鎗盐作为阳离子光敏引发剂的研究与应用, 1978年 Crivello 和 Lam又发表了关于三芳基硫鎗盐作为光敏引发剂的研究^[12]。二芳基碘鎗盐及三芳基硫鎗盐在光解时没有 N₂ 气析出, 又非常稳定, 克服了重氮盐的缺点。从此阳离子光敏聚合无论在理论研究与实际应用上均得到了较快的发展^[13~14]。

二、二芳基碘鎗盐与三芳基硫鎗盐的光引发作用^[15~18]

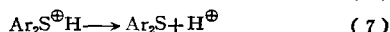
热稳定的阳离子光敏引发剂主要是二芳基碘和三芳基硫的六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐和四氟硼酸盐:



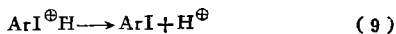
当紫外光照射这些盐时, Ar-S(或 Ar-I) 键断裂生成一个活泼的游离基阳离子和一个芳基游离基^[19~21], 如下式所示:



Ar₂S[⊕]或 ArI[⊕] 可直接与相应的单体(如环氧化合物)反应, 引发聚合。游离基也可以从溶剂或单体上夺取一个氢生成质子, 由质子引发聚合, 表示如下:



或

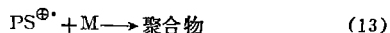


碘鎗盐或硫鎗盐也可和光敏剂(PS)组合, 在光照下按电子转移方式产生活泼的游离基

阳离子或质子。光敏剂与鎗盐间的电子转移反应有两种形式:

1. 直接电子转移^[21, 22]

以二苯基碘鎗盐为例, 其过程如下所示:



即光敏剂首先被激发, 然后由激发的光敏剂将电子转移给鎗盐, 生成活泼的光敏剂游离基阳离子, 由它引发单体聚合或夺取氢生成质子引发聚合。显然, 为了使上述电子转移反应实现, 光敏剂的激发能必须大于光敏剂与鎗盐之间进行氧化还原反应的自由能(ΔG), 因此 ΔG 应为负数, 根据扩散的要求 ΔG 约为 -40kJ/mol 反应才可发生^[17]。

$$\Delta G = 97(E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}) - E(\text{PS}^*) \quad (19)$$

式中 $E_{1/2}^{\text{ox}}$ 和 $E_{1/2}^{\text{red}}$ 分别为光敏剂与鎗盐的氧化还原半波电位, $E(\text{PS}^*)$ 为光敏剂的激发能, 97是将电位(V)转换成能量 kJ/mol 的转换因子。光敏剂可以是苝、蒽、噻嗪, 也可以是硫杂蒽酮和氧杂蒽酮, 但后两者只可以与碘鎗盐配合。因二苯基碘鎗盐的氧化还原半波电位为 -0.2V , 而三苯基硫鎗盐的为 -1.2V , 因而前者容易被还原。一些光敏剂的激发能与半波电位如表1^[17]。

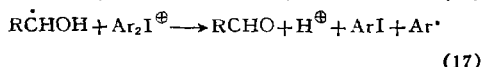
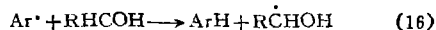
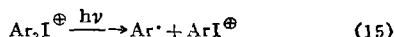
表 1 某些光敏剂的半波电位

	半波电位(V)	激发能(kJ/mol)
苝	0.6	277
蒽	1.1	319
噻嗪	0.6	239
硫杂蒽酮	1.7	277
氧杂蒽酮	1.8	311
二苯酮	2.7	290
乙酰苯酮	2.9	311

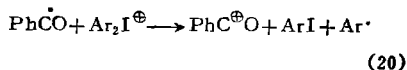
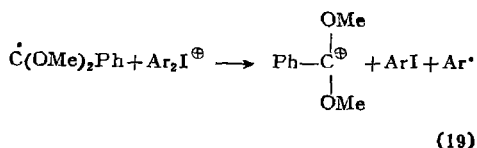
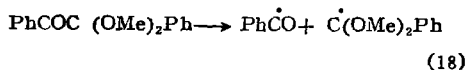
2. 间接电子转移^[22~25]

由上述数据可知三芳基硫鎗盐($E_{1/2} = -1.2\text{V}$), 特别是二芳基碘鎗盐($E_{1/2} =$

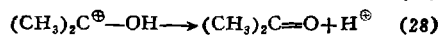
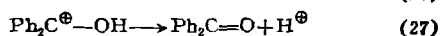
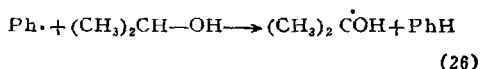
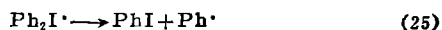
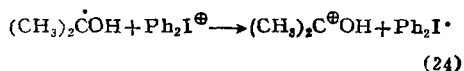
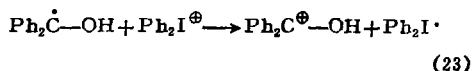
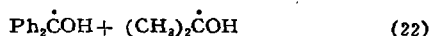
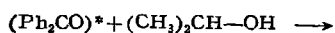
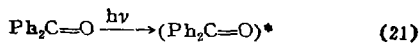
-0.2V)是一个有氧化性的阳离子,因此可能和一种游离基发生单电子转移反应。二芳基碘鎓盐与羟烷基游离基之间的反应早已有报导^[10]:



Ledwith首先将这类反应推广到由光敏引发剂产生的游离基^[25]。例如2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA)的吸光范围在300~600nm,吸光后产生游离基,进而得到活性阳离子和质子,反应式如下:



Pappas等人^[22]以二苯酮为光敏剂,对这一反应作了详细的研究,提出如下的反应机理



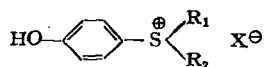
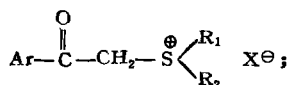
该过程包括夺氢反应,因而体系中要求有一个氢给予体,上式中的异丙醇即是氢给予体。光敏剂二苯酮受光激发后从异丙醇上夺取氢

原子从而生成两个酮(Ketyl)游离基,它们可以还原二苯基碘鎓盐,从而得到质子化的二苯酮和质子化的丙酮以及二苯基碘游离基。二苯基碘游离基很易分解为碘苯和苯基游离基,苯基游离基又可从氢给予体(异丙醇)中夺氢,重新产生酮(Ketyl)游离基,它们可再还原碘鎓盐。从上述过程可知生成质子和碘苯的量子效率将超过1,光子的增值来自式(24)~(26)的链式反应。

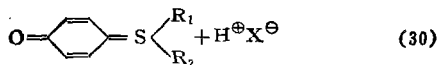
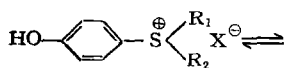
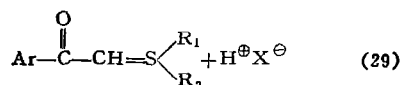
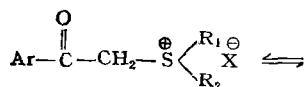
上述过程中,光敏剂除二苯酮之外,还可以是硫杂蒽酮和氧杂蒽酮;而鎓盐只能是碘鎓盐,硫鎓盐并不合适,因为前者的氧化还原电位较高。

三、二烷基苯酰甲基硫鎓盐与二烷基羟苯基硫鎓盐的光引发作用

在对二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐研究的基础上,Crivello等又对两类新的鎓盐,即二烷基苯酰甲基硫鎓盐和二烷基-4-羟苯基硫鎓盐进行了研究^[23,24,26]。

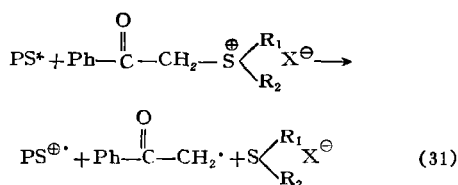


这两类鎓盐直接光解时以可逆的形式产生伊立德和质子酸

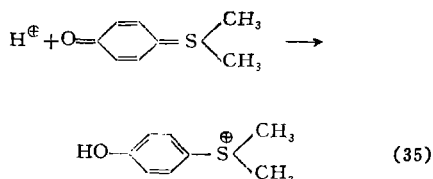
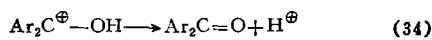
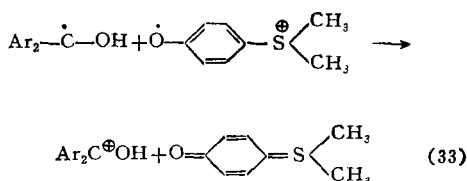
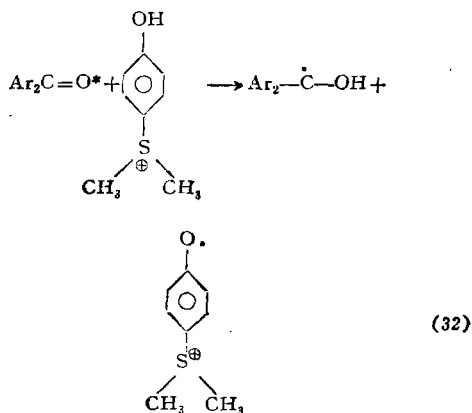


即光照时可以产生质子引发单体聚合,而光熄灭后不再产生质子,而且生成的伊立德是

一个链终止剂。使用光敏剂可增强光谱响应的范围,特别是二烷基苯酰甲基硫鎓盐和茈、葱、氮硫杂葱可发生直接电子转移的光敏反应



这是一个不可逆过程,因此有较重要的实用意义。二烷基苯基硫鎓盐不发生直接电子转移光敏化反应,可发生间接的电子转移光敏化反应,表示如下,其中 $\text{Ar}_2\text{C}=\text{O}^*$ 为激发态光敏剂



这也是一个可逆过程,在反应中硫鎓盐既是氢给予体又是电子接受体。

四、增加光敏引发效率的途径

二苯基碘鎓盐和三苯基硫鎓盐在中压或高压汞灯的光谱吸收很少,因而光的利用率很低,例如在313nm处的克分子消光系数,二苯基碘鎓盐为 $44\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$,三苯基硫鎓盐仅为 $5\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$;在366nm处,二苯基碘鎓盐的消光系数为 $1\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$,而三苯基硫鎓盐小于 $1\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。它们的最大吸收在230nm左右,显然,作为光引发剂的效率是很低的。因此,如何增加对光的吸收和提高量子效率是重要的研究课题。下面介绍4个增加光敏引发效率的主要途径:

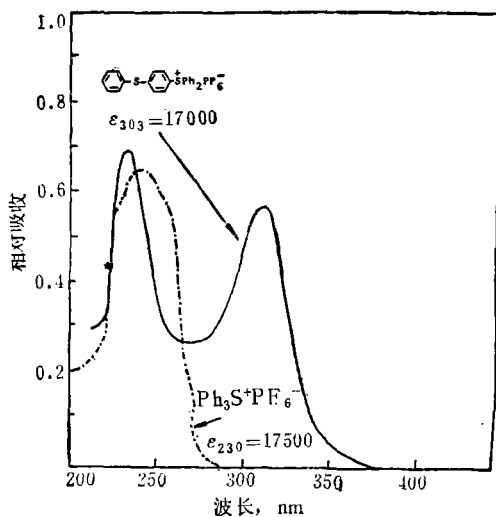
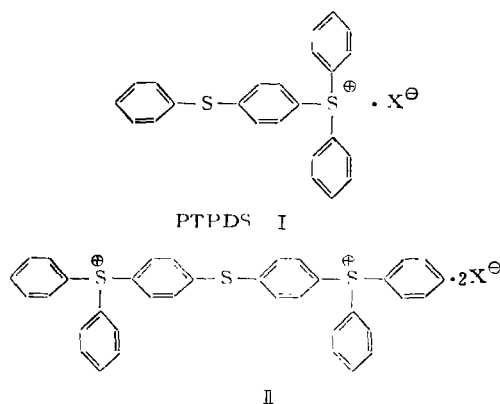


图 1 在 CH_2Cl_2 中的吸收光谱

1. 通过引入发色基团或将芳基的共轭体系加大

使鎓盐的光谱吸收向长波方向移动。引入硫酚基^[27-29,31]就是方法之一,如二苯基-4-苯硫基苯硫鎓盐 (PTPDS) (I) 和 4,4'-双(二苯基硫)-二苯基硫鎓盐 (II)



它们的吸收区扩展到 300~400nm, 图 1 表示了 PTPDS 和三苯基硫鎓盐的光谱吸收, PTPDS 在 300 nm 的摩尔消光系数可达 $18000\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。利用向长波扩展的方法提高效率受到吸收波长能量的限制, 因所吸收光波的能量必须大于鎓盐中 Ph-I 和 Ph-S 键断裂所要求的能量。

2. 加入光敏剂

光敏剂可使碘鎓盐或硫鎓盐利用 300~400nm 的紫外光, 甚至可以利用可见光, 即可以利用能量较低的光来产生活泼的阳离子, 其敏化机构前面已经讨论过了。由于敏化反应是双分子反应, 当光固化体系的粘度随反应的进行而增高时, 分子间碰撞的机会愈来愈小, 分子的扩散速度将决定敏化速度, 这是很大的缺点。

3. 分子内敏化的鎓盐^[30]

洪啸吟与 Pappas 设计并合成了一些具有分子内敏化作用的新鎓盐。其敏化作用发生在分子内, 有单分子反应的特点, 不受扩散速度的影响。目前这些新鎓盐的结构尚未公开, 但可用下式表达:



在硫鎓盐中 R_1 、 R_2 和 R_3 可以是芳基, 也可是烷基或苯酰甲基等, 在碘鎓盐中 R 和 R' 为芳基, D 为给电子基团。当上述鎓盐受紫外光照射时, 可能发生分子内的电子转移, 从

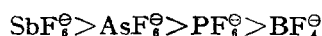
而使光引发效率大小提高。如两种名为 DA PS (六氟锑酸盐, m. p. 201~203°C, 淡黄色结晶), BMPAPS (六氟锑酸盐, m. p. 198~200°C, 淡黄色结晶), 和一种结构与 PTPDS 结构相似的新鎓盐 BPTPDS (m. p. 168~170°C, 白色结晶), 与二苯基丙基硫鎓盐 DPS (六氟锑酸盐, m. p. 78~78.5°C, 白色结晶) 相比较, 它们对脂肪族二环氧化物 (ECC, 3,4-环氧环己甲酸-3',4'-环氧羧酸酯) 的光固化反应 (用凝胶化时间表示) 的影响, 见表 2。其中 DAPS 比 BPTPDS 的引发效率高了一倍, 比 DPS 快了六倍多。若在更为粘稠的体系中应用, 效率将更加显著。

表 2 不同鎓盐的引发效率

鎓 盐	凝胶化时间, s
DAPS	4.3
BMPAPS	6.7
BPTPDS	8.5
DPS (加有光敏剂)	28

4. 选用效率高的抗衡离子

虽然在改变鎓盐的抗衡离子时, 其光谱不变, 光分解速度也不变, 但引发效率却相差很大。一般情况下, 引发效率的顺序具有下述规律:



五、混合聚合体系^[14,32,33]

如前所述, 硫鎓盐与碘鎓盐作为光敏引发剂在产生阳离子 (或质子) 同时, 还有游离基产生, 它们既是阳离子聚合的引发剂又是游离基聚合的引发剂。因此可以设计一个鎓盐为引发剂的混合单体的聚合体系, 如用丙烯酸酯与环氧化物为混合单体。这类聚合体系的优点很多, 如环状单体进行阳离子聚合时, 体积收缩很少甚至有膨胀, 而自由基聚合总有明显的体积收缩, 从而导致内应力, 混合聚合体系可利用两者的特点制成无收缩的聚合物; 此外, 当体系中有碱性杂质时,

阳离子聚合的诱导期较长,而游离基聚合的诱导期短,混合体系可提供诱导期短而聚合速度稳定的聚合体系;又因为在光照消失后阳离子仍可引发聚合,则混合体系将能克服光照消失后自由基迅速失活使聚合终止的缺点,如此等等。因而如能选择合适的单体,可提高固化速度,改善粘流性能、附着力及机械性能,从而得到物理与化学性能皆优的光固化树脂和具有互穿网络结构的聚合物材料,这是单一聚合体系所办不到的。

五、镨盐阳离子光敏聚合体系的应用与配方设计

以碘镨盐或硫镨盐和环氧化合物为主要成份组成的光敏聚合体系的研究,及其在粘合剂、光刻胶、封装材料、阻焊剂、油墨和涂料等方面的实际应用在国外已得到较大的发展^[34~44]。在设计配方时,应根据最终的目的选择适当的引发剂和单体。二芳基碘镨盐和硫镨盐在国外均有商品供应^[45],硫镨盐最为普遍,如3M公司的FC-508,在室温下非常稳定。碘镨盐与光敏剂配合后,特别适用于含有填料的体系,如3M公司的FC-509。凡能进行阳离子聚合的单体均可作为光敏聚合的单体^[46,47],像双酚A环氧树脂这类环氧化合物,由于其性能良好和便宜,仍是常用的单体,为克服其粘度大光诱导交联慢的不足,可加入一些活性高、粘度低的环氧化合物。为改善物理性能还可以加入增塑剂(如环氧大豆油)等。不同用途的配方设计在上述文献中均可找到参考。

阳离子光敏聚合体系代表着紫外光固化技术的一个新方向,正在迅速地发展。当然,镨盐不仅可用聚合或固化体系,凡是对酸敏感或用酸为催化剂的反应(如酸降解,酸催化水解等)都可用它来发展新的光敏体系。阳离子光敏聚合的研究在我国起步较晚,但已引起了很多人的注意,并开展着深入的研

究。

参 考 文 献

- [1] Licari, J. J. and Crepean, P. C., US, 1965, 3, 205, 157.
- [2] Dreyfuss, M. P. and Drevfuss, P., *Polymer*, 1965, 6, 93.
- [3] Drevfuss, M. P. and Dreyfuss, P., *Polymer Reprint*, 1965, 6(2), 608.
- [4] Schlesinger, S. I., *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, 18, 387.
- [5] Schlesinger, S. I., US, 1973, 3, 708, 296.
- [6] Schlesinger, S. I., *Polymer Eng. & Sci.*, 1974, 513.
- [7] Crivello, J. V. and Lam. T. H. W., *J. Polymer Sci. Symposium*, 1976, 56, 383.
- [8] Crivello J. V. and Lam. J. H. W., *Macromolecular*, 1977, 10(6), 1307.
- [9] Crivello, J. V., US, 1976, 981, 987. (GE)
- [10] Smith, G. H., Belgian Pat., 1975, 828, 841. (3M)
- [11] Smith, G. H., Belgian Pat., 1976, 837, 782. (ICI)
- [12] Crivello, J. V., Lam. J. H. W., Moore, T. and Schroeter, S. H. J., *Radiation Curing*, 1978, 5(1), 2.
- [13] Pappas, P. S. ed., "UV Curing, Science and Technology", Vol. 1, Technology Marketing Corporation, Norwork, 1980.
- [14] Pappas, P. S. ed., UV Curing Science and Technology, Vol. 2, Technology Marketing Corporation, Norwork, 1985.
- [15] Davison, R. S. and Goodin, J. W., *Eur. Polymer J.*, 1982, 18, 589.
- [16] Ledwith, A., Al-Kass, S. and Hulme-low, Cationic Polymerization and Related Processes (Edited by E. J. Goethals), Academic Press, 1984.
- [17] Pappas, S. P., Pappas, Betty. C., Gatechair, L. R., *Polymer Photo-Chemistry*, 1984, 5, 1.
- [18] Pappas, S. P., "new Trend in the Photo Chemistry of Polymer" (Edited by N. S. Allen) 1985.
- [19] Knapciyk, J. W., et. al., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 1529.
- [20] Knapciyk, J. W., *Tetrahedron Lett*, 1972, 3739.
- [21] Pappas, S. P., Jilek, J. H., *Photogr., Sci. Eng.*, 1979, 23, 140.
- [22] Gatechair, L. R. and Pappas, S. P., *ACS Org. Coating Appl. Polymer Sci., Proceeding*, 1982, 46, 701.
- [23] Crivello, J. V. and Lee, J. C., *Macromolecular*, 1981, 14, 1141.
- [24] Ledwith, A., *Makromol. Chem. Suppl.*

- 1979, 3, 348.
- [25] Ledwith, A., *Polymers*, 1978, 19, 1217.
- [26] Crivello, J. V., "Cationic Polymerization and Related Processes" (Edited by E. J. Goethals), Academic Press, 1984, P. 298.
- [27] Crivello, H. V. and Lam, J. H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, 1980, 18, 2677.
- [28] Smith, G. H. and Olofson, P. M., US Patent, 1978, 4, 172, 476.
- [29] Chang, K-T., US Patent, 1980, 4, 197, 174.
- [30] Hong, Xiao-Yin, Pappas, S. P., Unpublished Research Results.
- [31] Lee, H. and Neville, "Hand Book of Epoxy Resins" Mc Graw-Hill Pub. Co. New York, N. Y., 1967, P 4~5.
- [32] Pappas, S. P., *Radiation Curing*, 1981, 8 (3), 28.
- [33] Perkins, W. C., *Radiation Curing*, 1981, 8(1), 16.
- [34] Watt, W., "UV Curing, Science and Technology," (Edited by S. P. Pappas), Technology Marketing Corporation, Norwalk, Ch. 6. 1985.
- [35] Pasternack, G., *Radiation Curing*, 1981, 8(5), 16.
- [36] Dubois, J. C., Eranian, A. and Datmanti, E., Proceeding of the Symposium on Electron and Ion Beam Science and Technology, 8th International Conference, 1978, 940.
- [37] Loleske, J. V., *Polymer Paint Colour J.*, 1986, 176 (4171), 546.
- [38] Crivello, J. V., *ACS Symp. Ser.* (Polym. Electron), 1984, 242.
- [39] Mitsubishi Electric Corp.
J. P. 59, 74103, (CA. 1984, 101, 112498);
J. P. 59, 232, 155, (CA. 1985, 102, 222320);
J. P. 60, 55069, (CA. 1985, 102, 186025).
- [40] Grosset, A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1985, 24(1), 113.
- [41] Gasternack, G., *Eur. Pat. Appl.*, EP 125 507. (CA. 1985, 102, 66293).
- [42] Herhold, H. H., Ger. Offen, DE. 1985, 3, 431, 440, (CA. 1985, 103, 55111).
- [43] Dudgeon, C. D., U. S., US, 1985, 4, 480, 059, (CA, 1985, 102, 114558).
- [44] Ahmed, H. and Cleaver J. R. A. ed., *Proceeding of Micro-Circuit Eng.*, 1983, 93, 281. (CA. 1984, 101, 161125).
- [45] 3M. Product Information:
a. UV. Activated Epoxy Curative, FC, 1982, 508.
b. UV. Activated Epoxy Cura-tive, FC. 1979, 509.
- [46] Union Carbide, Product Information, Cy-racure, 1983.
- [47] Dougherty, T. A., Vara, F. J. and Anderson, L. R., *Polym. Paint Colour J.*, 1987, 177(4297), 593.

Cationic Photopolymerization Initiated with Onium Salts

Hong Xiaoyin

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing)

Feng Hanbao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary This review covers the development, recent research progress and the major characteristics about the cationic photopolymerization initiated with Iodonium salts and sulfonium salts. The mechanism of the photoinniation and the factors which affect the efficiency of initiation, as well as the composition and application of the related UV-curable system are described.

Key words Cationic polymerization, Photopolymerization, Iodonium salt, Sulfonium salts, UV-curable resin