

## 二苯基碘鎓盐引发乙烯基醚热聚合研究\*

鹿来兴 张振祥 杨建文\*\* 曾兆华 陈用烈

(中山大学化学与化工学院高分子研究所 广州 510275)

**摘 要** 合成了一种液态聚氨酯乙烯基醚预聚物(PUE)并对其进行了表征. 研究发现二苯基碘鎓六氟磷酸盐(PI810)能够引发 PUE 和三缩乙二醇二乙烯基醚(DVE-3)进行阳离子热聚合, 热聚合温度远低于 PI810 的纯态热分解温度, 且聚合转化率较高. 热聚合的机理初步认为是电子转移机理. 研究了乙烯基醚化合物、环氧树脂、二苯基碘鎓六氟磷酸盐混合体系的热聚合.

**关键词** 聚氨酯乙烯基醚, 二苯基碘鎓六氟磷酸盐, 热聚合, 阳离子聚合

乙烯基醚类化合物具有固化速度快、粘度低、不怕氧气阻聚、无臭、无毒的优点. 在强酸的作用下, 可以发生阳离子聚合, 也可与缺电子单体发生自由基共聚. 因此, 乙烯基醚类化合物或低聚物既可以用做环氧树脂的活性稀释剂, 也可与不饱和聚酯匹配用于混杂固化体系中.

二芳基碘鎓盐是一种高效阳离子光引发剂, 由 Crivello 和 Lam 首次发现<sup>[1,2]</sup>, 其在粘合剂、油墨、涂料、密封材料等方面的实际应用已有很大发展. 目前, 二芳基碘鎓盐的光解机制已比较深入<sup>[3-7]</sup>, 但对其热分解及热引发性能的报道则相对较少. 有报道称, 在较低温度下芳基碘鎓盐不能引发乙烯基醚类的热聚合<sup>[8]</sup>, 但 Crivello 等<sup>[9]</sup>曾报道在还原剂如抗坏血酸存在下, 某些二芳基碘鎓盐在室温下即可引发乙烯基醚类化合物的聚合. McEwen 等<sup>[10]</sup>也曾报道二芳基碘鎓盐在苯甲醛或硝基苯存在下, 其热分解温度可从纯态的 239℃ 降至 150℃.

本文利用差示扫描量热法(DSC)考察二芳基碘鎓盐引发乙烯基醚预聚物 PUE 和 DVE-3 的热聚合行为. 我们以乙烯基醚和芳基碘鎓盐组成混合引发体系, 研究其对环氧树脂的热聚合引发性

能, 探讨其用作环氧树脂“潜固化剂”的可能性.

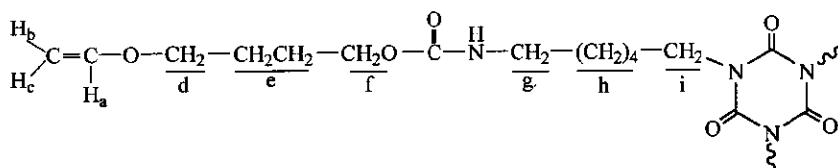
### 1 实验部分

#### 1.1 原料

己二异氰酸酯三聚体, Duranate TSS-100, 日本旭化成会社; 4-羟丁基乙烯基醚(HBVE), Aldrich 化学公司; 二月桂酸二丁基锡, C.P. 级, 上海试剂一厂; 三缩乙二醇二乙烯基醚(DVE-3), 国际特殊化学品公司; 二苯基碘鎓六氟磷酸盐(简称 PI810), 北京英力化工有限公司; 环氧树脂 UVAcure1500(简称 E1500), UCB 公司; 环氧树脂 827 # (简称 E827), 壳牌化学品有限公司. 以上所列原料试剂未经纯化, 直接使用.

#### 1.2 PUE 的合成与表征

在装有电动搅拌、恒压滴液漏斗、温度计的三口瓶中加入 25.23 g (0.05 mol) 三聚己二异氰酸酯, 通入氮气, 控温 60℃, 缓慢滴加 17.43 g (0.15 mol) HBVE, 滴加完后再加入催化剂适量, 缓慢升温至 100℃ 保温反应 2 h, 反应过程中以盐酸二正丁胺滴定法跟踪滴定反应物的一NCO 值, 当滴定值与空白值相同时结束反应. PUE 的结构式如下图所示:



PUE 外观为无色透明的粘稠液体, 未进行处

理, 直接进行 FTIR、<sup>1</sup>H-NMR 及热固化表征.

\* 2003-11-09 收稿, 2004-02-08 修稿; 广东省科委重大科技专项(粤财企[2001]367号)资助项目; \*\* 通讯联系人

FTIR 谱图表明产物中不含有  $\text{-NCO}$  ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{-OH}$  ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) 的吸收峰, 而出现氨基甲酸酯的  $\text{-NH-}$  特征吸收峰 ( $3341\text{ cm}^{-1}$ ,  $1535\text{ cm}^{-1}$ )、乙烯基醚的  $\text{C-H}$  伸缩振动峰  $3118\text{ cm}^{-1}$  和  $\text{C=C}$  特征振动峰  $1618\text{ cm}^{-1}$ , 表明合成试验投料准确, 产物为目标产物。

PUE 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图中主要化学位移信号 ( $\delta$ ):  $6.46(\text{m, d-d, H}_a)$ ,  $4.17(\text{m, d-d, H}_b)$ ,  $3.96(\text{m, d-d, H}_c)$ ,  $4.16(\text{m, H}_f)$ ,  $3.87 \sim 3.14$  (多组峰,  $\text{H}_d, \text{H}_e, \text{H}_i$  及 HDI 三聚体工业原料中副产物与 N、O 原子相邻的  $\text{CH}^{(11)}$ ),  $1.72 \sim 1.28$  (多组峰,  $\text{H}_g, \text{H}_h$ )。

### 1.3 仪器测试

DSC 测试使用 TA 公司的 MDSC-2910 型差示扫描量热仪. 升温速率为  $10\text{ K/min}$ , 氮气流量  $40\text{ mL/min}$ . FTIR 采用 Nicolet 210 红外光谱仪, 用 KBr 片涂膜法制样.  $^1\text{H-NMR}$  采用 UNITYINOVOY 500 NB, 以氘代氯仿做溶剂。

## 2 结果和讨论

### 2.1 DSC 法考察二苯基碘鎓盐引发 PUE 和 DVE-3 的热聚合

在 PUE 和 DVE-3 中加入不同含量的 PI810, 配制系列样品, 以相同条件进行 DSC 测试. 结果如图 1 和图 2 所示. 全部测试样品的 DSC 曲线上都有强放热峰出现, 对样品进行二次升温, 放热峰则完全消失. 该放热峰应源于乙烯基醚的聚合热, 放热峰的面积就是聚合反应放出的热量, 后者与发生聚合的乙烯基醚双键的数量成正比。

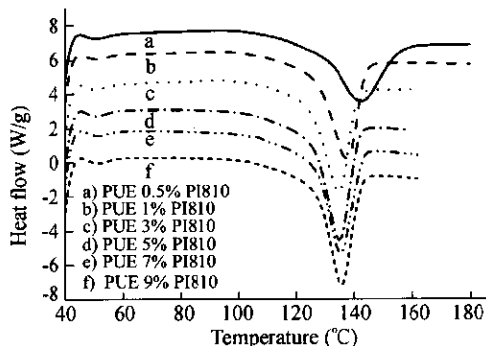


Fig. 1 The DSC curves showing thermal curing of PUE initiated with PI810

PI810 的用量从 9% 减少到 0.5% (均为质量分数), 都能引发 PUE 和 DVE-3 的热聚合. PI810 的用量越少聚合转化率越低, 聚合放热峰的峰顶

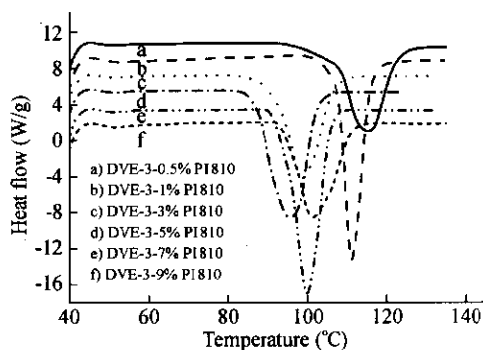


Fig. 2 The DSC curves showing thermal curing of DVE-3 initiated with PI810

温度越高. 当 PI810 浓度达到 3% 时, 热聚合放热量和放热峰的峰顶温度几乎不再改变. 在 PI810 不同用量条件下, DVE-3 放热峰的峰顶温度都低于 PUE 的放热峰峰顶温度, 并且其热聚合的规律性也比较差. 这可能因为 DVE-3 的乙烯基醚双键含量较高, 粘度很小, 对 PI810 的溶解性要好很多, 样品长时间室温避光保存可发生自聚, 稳定性太差. 而 PUE 的乙烯基醚双键含量较低, 粘度大, 室温暗储存稳定性很好。

由合成实验投料量计算出乙烯基醚双键的浓度, 根据乙烯基醚正丁醚的理论聚合热焓  $\Delta H_p$  为  $60\text{ kJ/mol}^{[12]}$ , 可以得到 PUE 和 DVE-3 热聚合反应的转化率曲线, 如图 3 和图 4 所示. PI810 的用量过少, 聚合速率较慢且转化率也较低. PUE 的最大聚合转化率为 90%, DVE-3 的最大聚合转化率可达 96%. 这可能是由于 PUE 的分子量大, 官能度高, 粘度大, 不利于聚合反应的链增长。

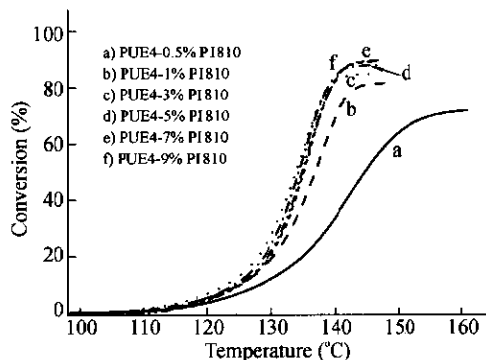


Fig. 3 The conversion curves of PUE with PI810

### 2.2 PUE 和 DVE-3 及其固化产物的 FTIR 表征

含 5% 质量分数 PI810 的 PUE 红外谱图如图 5 谱线 a 所示. 图中没有发现  $\text{-OH}$  的伸缩振动峰 ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{-NCO}$  特征峰 ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ), 而出现了  $\text{-NH-}$  的伸缩振动峰 ( $3341\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{C=O}$  的

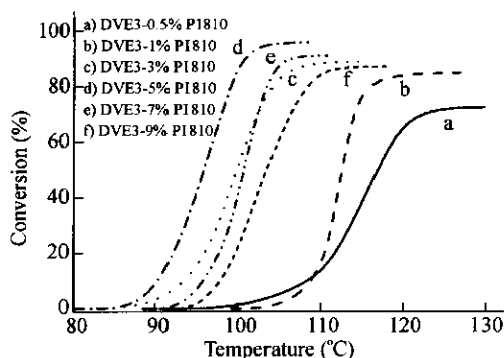


Fig. 4 The conversion curves of DVE-3 with PI810

特征峰( $1716, 1691 \text{ cm}^{-1}$ ), 这表明 NCO 与 OH 发生加成反应形成了氨酯键. 此外,  $3118 \text{ cm}^{-1}$  是乙烯基醚  $=\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰,  $1618 \text{ cm}^{-1}$  为乙烯基醚  $\text{C}=\text{C}$  特征振动峰, 说明乙烯基醚预聚物中含有乙烯基醚双键. 将含有 5% PI810 的 PUE 于  $140^\circ\text{C}$  加热 5 min, 产物的 FTIR 谱如图 5 谱线 b 所示,  $3118 \text{ cm}^{-1}$  处的双键  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰,  $1618 \text{ cm}^{-1}$  乙烯基醚双键特征峰全部消失, 说明乙烯基醚双键发生了聚合, 且转化接近完全.

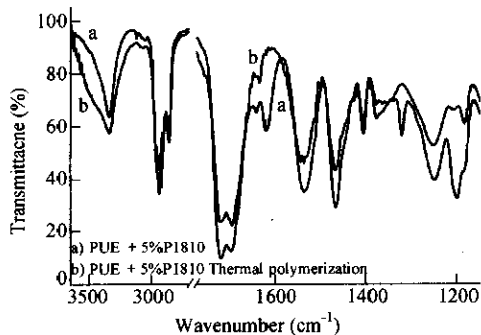


Fig. 5 The FTIR curves of PUE with PI810 before and after thermal polymerization

图 6 为含 5% PI810 的 DVE-3 及其在后热固化产物的 FTIR 谱图, 同样可以发现乙烯基醚的  $=\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰 ( $3114 \text{ cm}^{-1}$ ) 以及乙烯基醚  $\text{C}=\text{C}$  特征振动峰 ( $1618 \text{ cm}^{-1}$ ). 在  $120^\circ\text{C}$  加热 5 min, 与乙烯基醚相关的吸收峰均消失, 说明 DVE-3 中的乙烯基醚双键在二苯基碘鎓六氟磷酸盐的作用下发生了热聚合, 转化也较为完全.

以上研究显示, 二苯基碘鎓六氟磷酸盐可以非常有效地引发乙烯基醚类单体发生阳离子热聚合.

### 2.3 乙烯基醚/二苯基碘鎓盐体系引发环氧树脂热聚合研究

乙烯基醚化合物 (PUE 和 DVE-3) 分别以

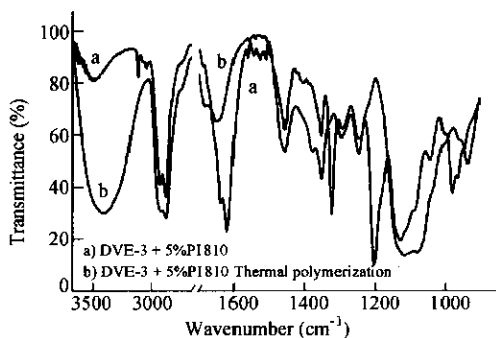


Fig. 6 The FTIR curves of DVE-3 with PI810 before and after thermal polymerization

20%、40%、60% 的质量比与环氧树脂 (E1500 和 E827) 混合, 再加入 3% 的 PI810, 样品充分搅匀后测试.

PUE 中加入 E1500 和 PI810 的 DSC 曲线如图 7 所示. 混合样品的 DSC 曲线上都有放热峰, 但放热峰的峰顶温度比纯态 PUE 的聚合放热峰峰顶温度 ( $134^\circ\text{C}$ ) 高, 样品中 E1500 的含量越多, 热聚合温度升高的也就越多. 对样品进行二次升温, 放热峰消失, 如图 7(e) 所示. E1500 中加入 3% 的 PI810, 热聚合要比纯 PUE 的热聚合困难的多, DSC 曲线  $170^\circ\text{C}$  以后才有放热峰出现, 如图 7(d) 所示. 实验测得混合样品的热焓值高于样品中所含 PUE 的理论热焓值, 表明环氧官能团参与了阳离子热聚合反应.

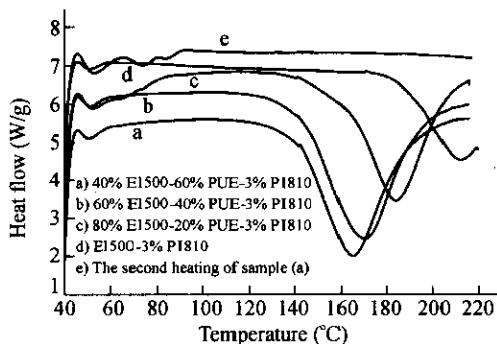


Fig. 7 The DSC curves showing thermal curing of E1500/PUE/PI810

混合样品在  $160^\circ\text{C}$  加热 5 min, 其 FTIR 谱图中与乙烯基醚相关的特征吸收峰全部消失, 环氧基团特征峰明显减弱. 虽然环氧/乙烯基醚混合体系的阳离子聚合与它们各自单独聚合的情况有所不同, 但为了说明问题, 本文做了一些近似简化处理. 假定 E1500 环氧树脂的存在不影响碘鎓盐作用下 PUE 的最终聚合转化率, 即引用 PUE/3%

PI810 体系的最终转化率(84.9%)作为环氧/PUE/3%PI810 混合体系中 PUE 组分的最终转化率。

根据文献[13] 环己烯氧化物的聚合热焓  $\Delta H_p$  54.8 kJ/mol, 计算得 E1500 的  $\Delta H_p$  为 409.0 J/g; 由乙烯基醚双键的  $\Delta H_p$  为 60 kJ/mol<sup>[12]</sup>, 计算得 PUE 的  $\Delta H_p$  为 211.0 J/g. 由此可得混合样品热聚合总转化率和其中环氧 E1500 的转化率, 结果

Table 1 Polymerization conversion of E1500/PUE system in the presence of diphenyl iodonium salt

Sample and its component	$a_{total}$	$b_{total}$	$c_{total}$	$a_{E1500}$	$b_{E1500}$	$c_{E1500}$	PUE
E1500/PUE(wt ratio)	4/6	6/4	8/2	4/6	6/4	8/2	0/10
$\Delta H(J/g)$	201.2	212.4	184.6	242.4	238.2	187.3	179.1
$\Delta H_p(J/g)$	281.1	319.0	359.0	158.2	237.0	316.0	211.0
Polymerization conversion(%)	71.6	66.5	51.4	61.3	60.3	47.4	84.9

PUE/PI810 引发缩水甘油醚类环氧 E827 热聚合的 DSC 表征曲线如图 8 所示. 在本研究条件下, 如无乙烯基醚组分参与, 二苯基碘鎓盐难以引发 E827 的热聚合, 如图中曲线(d). 环氧/乙烯基醚混合样品的 DSC 曲线上出现放热峰, 但聚合的放热量较低, 低于样品中所含 PUE 聚合理论放热量. 显然, 样品所含环氧基团没有参与阳离子热聚合. 随样品中 E827 含量增多, 热聚合温度逐渐升高. 对样品进行二次升温, 未出现聚合放热峰, 如图中曲线(e)所示. 显示 E827 对乙烯基醚的二苯基碘鎓盐热引发聚合有抑制作用, 使聚合温度更高, 乙烯基醚的热聚合更难发生.

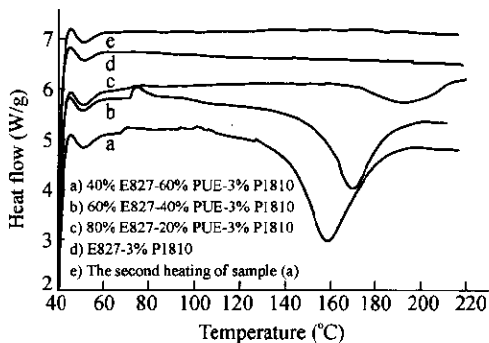


Fig. 8 The DSC curves showing thermal curing of E827/PUE/PI810

图 9 显示, E1500 使 DVE-3 的热聚合温度向高温转移, 加入的 E1500 越多, 混合样品的热聚合温度向高温转移的也就越多; 混合样品的 DSC 曲线存在明显的基线漂移现象, 可能由于混合试样所含 DVE-3 分子量过低, 较高温度下易吸热挥发, 使聚合反应的焓值计算失去意义.

图 10 为 E827/DVE-3/碘鎓盐混合体系的热聚

如表 1 所示. 混合试样中 E1500 的含量由 40% 增加到 80%, 热聚合总转化率及 E1500 的聚合转化率逐步降低. 混合体系中乙烯基醚的聚合活性比环氧基团的聚合活性高, 更易发生阳离子聚合, 随着 PUE 乙烯基醚组分含量降低, 体系总的聚合转化率下降, 而 PUE 含量增加, 可促进环氧 E1500 的热聚合转化率升高.

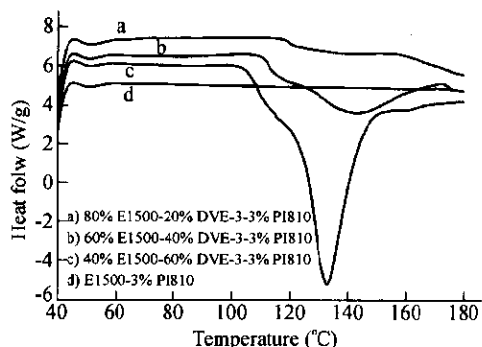


Fig. 9 The DSC curves showing thermal curing of E1500/DVE-3/PI810

合 DSC 结果. E827 使 DVE-3 的热聚合温度升高, E827 含量越高, 混合试样的热聚合温度也越高; E827/DVE-3/PI810 混合样品的聚合放热量远低于 DVE-3/PI810 的放热量, 而 E827/PI810 体系的 DSC 曲线没有出现聚合放热峰, 表明 DVE-3/PI810 体系也难以引发 E827 进行热聚合. 本研究显示, 以 PI810 为阳离子热引发剂, 缩水甘油醚型环氧树脂的阳离子热聚合反应活性低于脂环族环氧, 这与

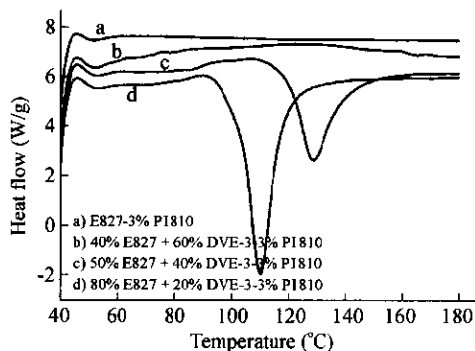
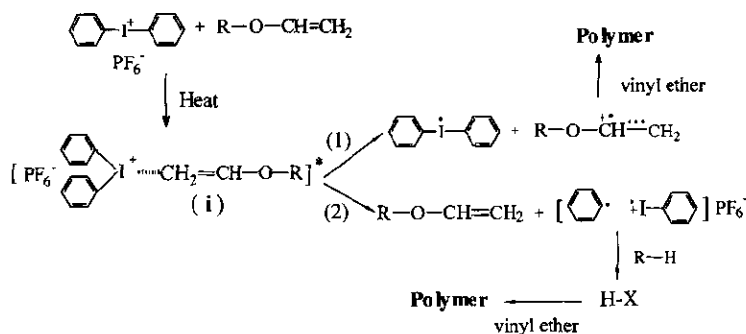


Fig. 10 The DSC curves showing thermal curing of E827/DVE-3/PI810

它们的阳离子光聚合反应活性大小是一致的。

#### 2.4 二苯基碘鎓盐引发乙烯基醚阳离子热聚合的机理探讨

二苯基碘鎓盐引发乙烯基醚的热聚合机理比较复杂,其可能机理:富电子的乙烯基醚双键和缺电子的二苯基碘鎓离子首先形成中间态电荷转移复合物,如下图中(i)所示,其分解可能有两种方式.一种方式是直接发生电子转移,生成二苯基碘鎓自由基和乙烯基醚阳离子自由基,乙烯基醚阳离子自由基作为活性种可引发乙烯基醚和脂环族



在加热条件下,PI810 可以引发 PUE 和 DVE-3 进行阳离子聚合.热聚合机理初步认为是富电子的乙烯基醚双键和缺电子的二苯基碘鎓盐阳离子之间形成中间态电荷转移复合物,降低了二苯基碘鎓盐的热分解温度,进而生成引发活性种乙烯基醚阳离子自由基或质子酸引发乙烯基醚的阳离子聚合反应.二苯基碘鎓盐引发乙烯基醚热聚合过程中产生的活性种可促进脂环族环氧树脂 E1500 的阳离子热聚合.换句话说,对热引发效率

环氧树脂 E1500 的阳离子聚合;另外一种方式是分解生成乙烯基醚化合物、苯自由基和碘苯阳离子自由基,苯自由基和碘苯阳离子自由基再通过电子交换、笼中逸出和笼内重排等方式生成强质子酸及其相应化合物,强质子酸也可引发乙烯基醚和 E1500 的阳离子聚合.通过上面的电荷转移机制,可以有效降低二苯基碘鎓盐的热分解温度,生成的阳离子活性种对乙烯基醚有很高的引发活性,也能部分引发脂环族环氧树脂的阳离子聚合.

不高的脂环族环氧/碘鎓盐体系,加入乙烯基醚类单体可显著降低整个体系热固化所需的温度,且能通过乙烯基醚单体含量调节热固化温度.由于乙烯基醚/碘鎓盐体系本身可进行紫外光固化,在一定条件下,该体系可产生光/热双重固化的功能,并可通过环氧树脂调控热固化效能,能克服单纯光固化工艺存在的阴暗部位固化不完全的弊端,有可能获得更广泛的应用.

#### REFERENCES

- 1 Crivello J V, Lam J H W. *J Polym Sci Symposium*, 1976, 56: 383 ~ 395
- 2 Crivello J V, Lam J H W. *Macromolecules*, 1977, 10 (6): 1307 ~ 1315
- 3 Zhu Q Q, Schnabel W. *Polymer*, 1998, 39(4): 897 ~ 901
- 4 Dektar J L, Hacker N P. *J Org Chem*, 1991, 56(5): 1838 ~ 1844
- 5 Dektar J L, Hacker N P. *J Org Chem*, 1990, 55(2): 639 ~ 647
- 6 Peng C Z, She W N. *J Functional Polymers*, 1996, 9(2): 209 ~ 216
- 7 Crivello J V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 4241 ~ 4254
- 8 Zhu Q Q, Schnabel W. *Eur Polym J*, 1997, 33(8): 1325 ~ 1331
- 9 Crivello J V, Lam J H W. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1981, 19(2): 539 ~ 548
- 10 McEwen W E, DeMassa J W. *Heteroatom Chem*, 1996, 7(5): 349 ~ 354
- 11 Song Chunmei (宋春梅), Wang Dening (王得宁), Pan Tiejing (潘铁英), Shi Xinmei (史新梅), Sha Huixin (沙惠鑫), *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (3): 319 ~ 325
- 12 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook (II)*. New York: John Wiley and Sons, 1997. 425
- 13 Lohse F, Weifel H Z. *Advances in Polym Sci*, 1986, 78: 65 ~ 71

## STUDY ON THERMAL POLYMERIZATION OF VINYL ETHER INITIATED BY DIARYLIODONIUM SALT

PANG Laixing, ZHANG Zhenxiang, YANG Jianwen, ZENG Zhaohua, CHEN Yonglie

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

**Abstract** A liquid urethane prepolymer encapped with vinyl ether groups (PUE), was synthesized and characterized. PUE and triethylene glycol divinyl ether (DVE-3) can undergo rapid cationic thermal polymerization in the presence of diphenyliodonium hexafluorophosphate (PI810) at different temperatures. The polymerization conversion of vinyl ether is pretty high. Thermal polymerization temperature for these systems is much lower than the decomposition temperature of neat PI810. The initiation mechanism is presumably based on electron transfer from electron-rich vinyl ether to electron-deficient diphenyliodonium salt. The influence of vinyl ether on the thermal polymerization of epoxy resin/diphenyliodonium salt was also investigated.

**Key words** Urethane vinyl ether, Diphenyliodonium hexafluorophosphate, Thermal polymerization, Cationic polymerization