

二芳基碘鎓氟硼酸盐的合成与环氧聚硅氧烷 阳离子光固化的研究^{*}

荣家成 屈秀宁 孙群珍 姜涛 余万能

(湖北省化学研究所 武汉 430074)

摘 要 合成了三种二芳基碘鎓氟硼酸盐,并用 IR, NMR, 紫外光谱及元素分析进行了结构表征,研究了它们引发环氧聚硅氧烷的阳离子光固化及光敏剂浓度、结构及促进剂等因素对光固化速度的影响。

关键词 二芳基碘鎓氟硼酸盐, 光敏引发剂, 阳离子光固化, 环氧聚硅氧烷

碘鎓盐作为一种新型阳离子光聚合及光固化的引发剂,自70年代以来获得了很大发展^[1]。它既可引发乙烯基类、还可引发环氧类单体和预聚物进行光聚合或光固化反应,具有引发速度快,不受氧阻聚影响的优点。光固化有机硅树脂具有低温性能好,耐热,抗湿,耐化学试剂,抗环境老化的优点。研究碘鎓盐引发环氧聚硅氧烷光敏树脂的阳离子光固化可望获得在惰性气体保护条件下固化速度快,表干性好,物理化学性能优良的上光、封装、涂层等材料,在电子、光纤通信等高科技领域获得广泛应用,在感光高分子学术研究和实用价值上均具有重要的意义。本文用氟硼酸钠与合成的二芳基碘鎓酸式硫酸盐进行复分解反应,制得三种二芳基碘鎓氟硼酸盐,并通过 IR、NMR、UV 测定及元素分析对其微观结构进行了表征,还用不饱和环氧化合物与含氢硅油在氯铂酸催化下通过硅氢加成反应制得光敏预聚物——环氧聚硅氧烷(EPS)。进一步研究了二芳基碘鎓氟硼酸盐引发环氧聚硅氧烷进行阳离子光固化反应的各种影响因素。

1 实验部分

1.1 二芳基碘鎓氟硼酸盐的合成

二苯基碘鎓氟硼酸盐(DPI),二(4-甲基苯基)碘鎓氟硼酸盐(DMPI),二(4-叔丁基苯基)碘鎓氟硼酸盐(DTBPI)等三种光敏引发剂的合成见文献[1]。

1.2 有机硅环氧光敏预聚物的合成

环氧聚甲基硅氧烷(EPS)的合成见文献[2]。

1.3 光固化

将含有一定量碘鎓氟硼酸盐的光敏预聚物(EPS)胶液用涂布器在玻璃板上涂膜(0.5 mm)在500W高压汞灯下15 cm处曝光,一定时间后得固化膜。

1.4 分析测试

粘度用上海天平仪厂生产的NDJ-2G型旋转粘度仪测定;红外光谱分析用英国

^{*} 1993-08-10 收稿; 1994-07-31 修稿

PB-580D 型红外光谱仪, 样品按溴化钾压片, PE 涂膜法测定; 核磁共振谱分析采用美国 EML-360 型核磁共振谱仪, TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂; 元素分析采用 Perkin-Elmer 204B 型元素自动分析仪测定; 凝胶率测定: 固化膜用抽提液回流后, 干燥、称重, 用下式计算凝胶率:

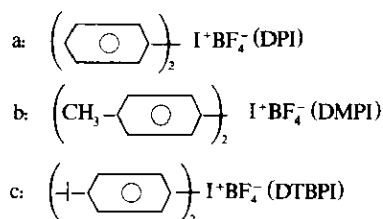
$$\text{凝胶率} = (g_3 - g_1) / (g_2 - g_1) \times 100\%$$

g_1 = 样品袋重 (g); g_2 = 抽提前样品袋加样品重 (g); g_3 = 抽提后样品袋加样品重 (g)

2 结果讨论

2.1 芳基碘𨭎氟硼酸盐的合成与结构表征

分别以苯、甲苯、叔丁基苯为原料合成了二苯基碘𨭎氟硼酸盐 (DPI), 二(4-甲基苯基)碘𨭎氟硼酸盐 (DMPI) 和二(4-叔丁基苯基)碘𨭎氟硼酸盐 (DTBPI) 三种光敏引发剂, 结构如下:



用 NaIO_3 代替文献中的 KIO_3 与芳烃进行氧化还原反应, 得到化合物 $\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \text{I}^+ \text{HSO}_4^-$ 的水溶液, 再与 NaBF_4 进行复分解反应则得到易纯化的 $\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \text{I}^+ \text{BF}_4^-$, 且产率为 65% 高于文献中的 60%.

这三种化合物的熔点和元素分析的测定结果列于表 1.

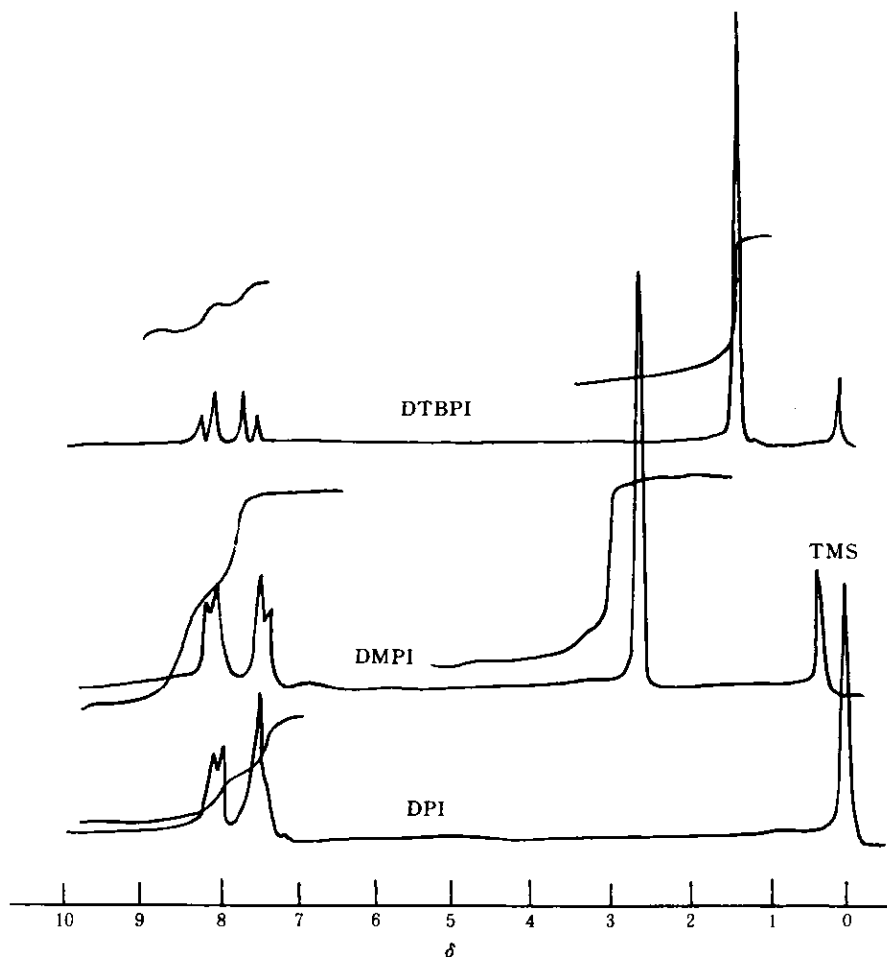
Tab.1 Element analysis of iodonium salts

Compounds	Melt point (°C)	Found (%)			Calculated (%)		
		C	H	I	C	H	I
DPI	136	38.92	2.67	34.21	39.17	2.74	34.49
DMPI	94 ~ 97	42.46	3.56	32.05	42.72	3.76	32.15
DTBDI	80 ~ 83	50.03	5.46	26.43	50.33	5.87	26.72

用红外、紫外、核磁共振对合成的三种碘𨭎盐进行了微观结构表征. 图 1 是 DPI、DMPI、DTBPI 的核磁共振谱. 由图可看出, DPI 只显示了苯环氢因取代而产生的裂分峰, $\delta = 7.8 \sim 8.2$. 而 DMPI 则显示了与苯环相连的 $-\text{CH}_3$ 上的 $\text{C}-\text{H}$ 峰, 这和设计结构 $(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{I}^+ \text{BF}_4^-$ 相一致. 在 DTBPI 中显示了叔丁基上的 $\text{C}-\text{H}$ 峰 ($\delta = 1.5$), 这也与其化学式相符合.

2.2 光敏预聚物-环氧聚甲基硅氧烷 (EPS) 的合成

用含氢硅油与含有双键的环氧化合物进行催化硅氢加成反应, 反应终点用氟化高汞

Fig.1 ^1H NMR spectra of DPI, DMPI, DTBPI

法检查, 无白色沉淀物. 产物为无色透明粘性液体. 测定粘度为 1600 厘泊, 环氧值为 0.5.

EPS 为侧基上含有环氧基的多官能预聚物, 其化学结构如下式表示:

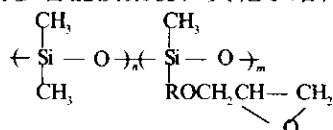
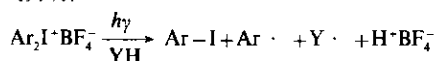


图 2 是 EPS 的红外光谱, 图中显示了 SiCH_3 (800 cm^{-1} 、 1260 cm^{-1}), SiH (1100 cm^{-1}) 等硅氧烷的特征吸收峰, 在 910 cm^{-1} 处显示了环氧化合物与 SiH 加成后环氧基的变角振动吸收峰, 这与上述 EPS 化学结构相符.

2.3 环氧聚硅氧烷 (EPS) 的阳离子光固化

碘鎓盐见紫外光按下式分解^[1]



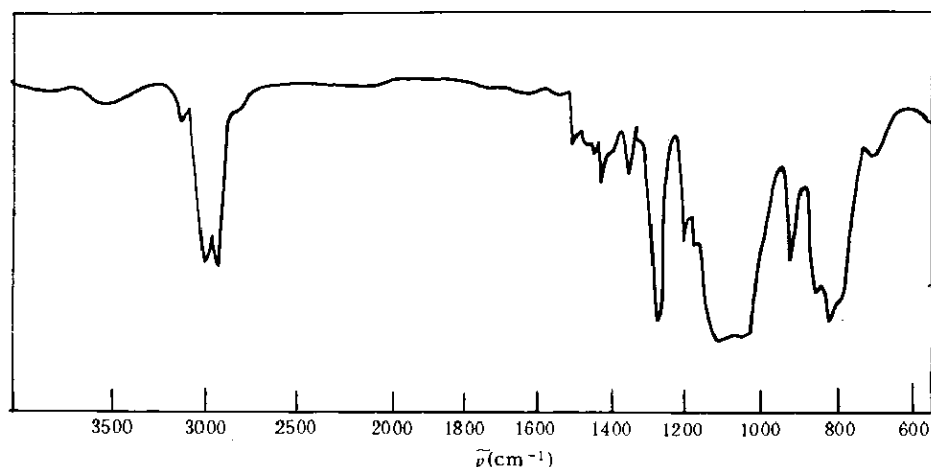
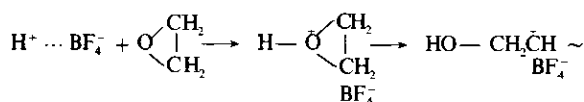


Fig.2 IR spectrum of epoxypoly-siloxane

其中 YH 是含活性氢的化合物, 光解生成强酸 H^+BF_4^- 可在室温下引发 EPS 的环氧基进行阳离子开环聚合, 由其链引发反应, 首先生成氧鎓离子或碳鎓离子两种活性种^[3]:



其后的链增长反应便可按氧鎓离子和碳鎓离子两种机理进行使 EPS 交联成体型固化物。

采用红外光谱跟踪含 DPI 的 EPS 在固化过程中环氧基吸收强度随光照时间的变化, 见图 3, 可以看到, 随着光照时间的增加, 环氧基团特征峰 910 cm^{-1} 和 768 cm^{-1} 处的吸收强度逐渐减弱, 说明环氧基浓度因光固化反应不断消耗而减小, 这与其固化机理是一致的。

2.4 光敏剂用量对光固化速度的影响

选择 DPI 作光敏剂, 对不同光敏剂用量的 EPS 固化进行了研究, 结果见图 4。从图 4 可以看出, 光敏剂用量越大, 光固化速度越快, 由不同曲线求出各自达到 50% 固化转化率所对应光照时间, 再以此光照时间对光敏剂用量作图, 见图 5, 可以看到光敏剂用量在 4% 以内对 EPS 光固化速度的影响较大, 当用量增至 5% 以上时, 光固化速度增加不大, 而光敏剂用量过大会对产物性能产生影响, 综合考虑其用量在 3 ~ 5% 之间为宜。

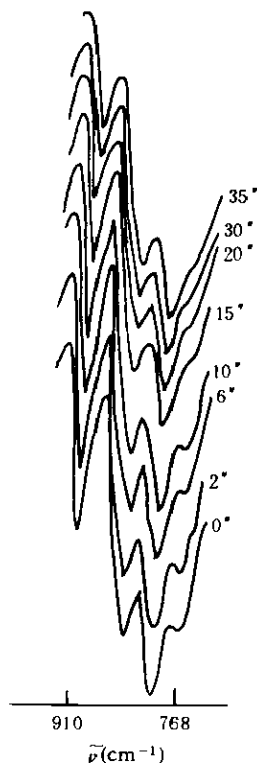
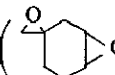


Fig.3 IR spectrum of EPS with different curing time

文献[5]曾报道用 DPI 为光敏剂对二氧化-4-乙烯基环乙烯()的固化, 其

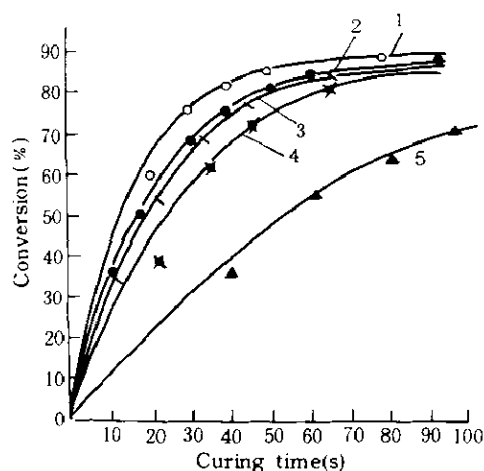


Fig.4 Effect of photoinitiator concentration on
EPS curing rate

1. 8%; 2. 5%; 3. 3%; 4. 1%; 5. 0.5%

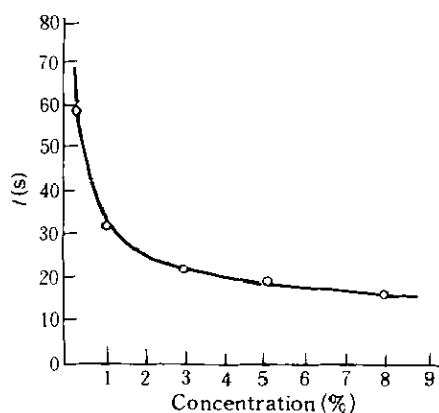


Fig.5 Effect of photoinitiator concentration on
EPS cured to 50%

组成物在 450W 中压汞灯距离 15 cm 处曝光, 指触干燥时间为 30 秒。我们采用 500W 高压汞灯在同样条件下固化 EPS, 指触干燥时间仅为 10 ~ 15s, 这表明 EPS 是活性相当高的阳离子光敏预聚物。

2.5 光敏剂结构对光固化速度的影响

我们在相同条件下考察了三种结构不同的芳基碘鎓盐对 EPS 固化速度的影响, 得出芳基碘鎓盐阳离子的结构对 EPS 固化速度影响很小, 这是由于它们光解出的都是同一种强酸 $H^+BF_4^-$ 。

2.6 促进剂对光固化速度的影响

为了提高光固化速度, 添加促进剂是常用的有效方法。根据文献[4], 我们研究了二苯甲酮、安息香醚以及 2, 2-二乙氧基苯乙酮等自由基型光敏剂作为促进剂对 EPS 光固化速度的影响, 结果列于表 2。

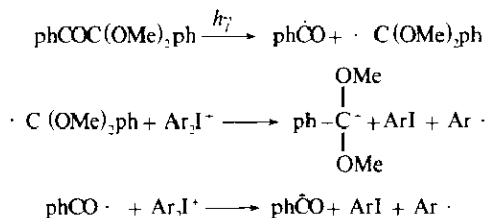
Tab.2 Effect of promotor on EPS photocuring rate

No.	Photosensitive prepolymer	Photoinitiator	Promotor	Tack-free Time (s)
1	EPS	DPI	/	20
2	EPS	DPI	Benzoin ethyl ether	5
3	EPS	DPI	Benzoin methyl ether	2
4	EPS	DPI	Benzophenone	15
5	EPS	DPI	Diethoxyacetophenone	10
6	EPS	/	Benzoin methyl ether	No curing observed during 120s

由表中可见, 安息香二甲醚、安息香乙醚、二苯甲酮、2, 2-二乙氧基苯乙酮对 EPS 阳离子光固化均有不同程度的促进作用。其中以安息香醚类最为有效, 但它们不能单独引发 EPS 进行光固化反应。图 6 是以安息香二甲醚为促进剂, DPI 为光敏剂, 对 EPS

进行光固化的曲线,可以看出,安息香二甲醚的量达到 7% 时, EPS 固化 50% 的时间从 18 秒缩短到 2 秒左右,其增感促进作用十分明显.

其机理可表示如下:



这种增感机理可以认为是促进剂吸收光能后,裂解成自由基,自由基与碘鎓盐正离子易发生氧化还原反应产生苯甲酰和苯二甲醚的阳离子^[4],同时促进了碘鎓盐的分解,增加了组成物中 H^+BF_4^- 的浓度,另外促进剂安息香醚类扩大了吸收紫外光的波长,提高了量子效率,因而加快了光固化速度.

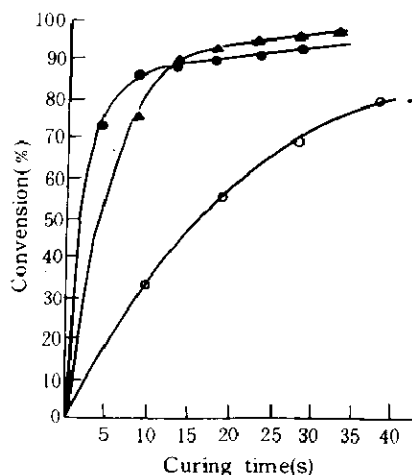


Fig.6 Effect of promotor concentration on EPS curing rate

参 考 文 献

- [1] Crivello J V. *Macromolecules*, 1976, **6**: 1307
- [2] 余万能, 屈秀宁, 沈革新等. 湖北省化学研究所学术论文集, 1988. 35
- [3] 大津隆行. 改性高分子合成の化学, 化学同人, 第二版, 1981. 173
- [4] Ledwith A. *Polymer*, 1978, **19**: 1217
- [5] US4126102, Crivello, J V, 1979

SYNTHESIS OF DIARYLIODONIUM FLUOROBORATES AND STUDY OF EPOXYPOLYSILOXANE CATIONIC PHOTOCURING BY THEM

RONG Jiacheng, QU Xiuning, SUN Qunzhen, JIANG Tao, SHE Wanneng

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074)

Abstract Three diaryliodonium fluoroborates were prepared with an improved method and their structures were characterized by IR, ^1H -NMR, UV and elemental analysis. A photosensitive prepolymer, epoxypolysiloxane (EPS), was prepared by reaction of silicon oil containing hydrogen with functional epoxy compound with diaryliodonium fluoroborates as photoinitiators, the cationic photocuring process of epoxypolysiloxane (EPS) and the influence of photoinitiator's concentration, structure and some promoters on EPS photocuring rates were studied. The results showed that epoxypolysiloxane (EPS) is highly photosensitive prepolymer, diaryliodoniums are effective photoinitiators for EPS's cationic photocuring, and Benzoin methyl ether can promote the cationic photocuring process of epoxypolysiloxane (EPS).

Key words Diaryliodonium fluoroborates, Photoinitiator, Cationic photocuring Epoxypolysiloxane