

电子束引发二乙烯基醚阳离子 聚合机理的初步研究

童永彭 姚思德¹ 俞方华 郑万辉 吴桂刚

(中国科学院核分析开放实验室 ¹中国科学院辐射化学开放实验室

中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 应用 10MeV 电子脉冲辐解研究了二乙烯基醚(DVE-3)-铁镧盐(IRGACURE 261)体系的阳离子聚合的瞬态过程。辐解后瞬间(0.1~80 μs 在 380 nm 处出现一个明显的倒峰, 而相应的三缩二乙二醇二丙烯酸脂(TEGDA)-铁镧盐体系经辐解在 380 nm 处未出现明显变化, 这表明富电子云双键的乙烯基醚类单体能与铁镧盐络合。经电子束辐照分解形成阳离子而引发聚合, 丙烯酸酯则不易经过这一途径形成阳离子聚合。在氮气或在空气或在氧气饱和情况下, 乙烯基醚(DVE-3)-铁镧盐体系经脉冲辐解在 380 nm 处的瞬态吸收值逐渐变小。这表明氧分子能与阳离子结合形成过氧阳离子继而引发聚合。

关键词 电子脉冲辐解, 二乙烯基醚, 阳离子聚合

近年来, 随着辐射固化及辐射交联工业化程度的不断提高, 作为低污染, 高速度的阳离子聚合体系的研究越来越多^[1,2], 亦有应用电子脉冲辐解研究其聚合机理的报道^[3]。其中对苯乙烯阳离子聚合的电子脉冲辐解研究较多^[4], 铁镧盐-二乙烯基醚体系的电子脉冲辐解还未见报道。由于胺类的单体能与铁镧盐形成络合物^[5], 具有极性的乙烯基醚单体与镧盐类很可能形成络合物而引发阳离子聚合。本文应用电子脉冲辐解对铁镧盐-二乙烯基醚体系的瞬态反应机理进行研究, 初步研究了这一体系的阳离子聚合机理。

1 实 验

1.1 材料

二乙烯基醚(D), DVE-3($\text{CH}_2 = \text{CHO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH} = \text{CH}_2$), 美国国际特品公司 (ISP) 提供; 铁镧盐 (I) IRGACURE 261, 瑞士汽巴加基公司 (Ciba-Geigy) 生产; 二丙烯酸酯 TEGDA ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CO}-\text{CH} = \text{CH}_2$), 北京东方化工公司生产, 含量 > 99%; 溶剂 1, 2-二氯甲烷为 AR 级; 三乙醇胺, 为 AR 级, 均未经纯化直接使用。

1.2 方法

室温、避光下配制以下溶液: 含 2%DVE-3、0.04%IRGACURE 261 的二氯甲烷溶液; 含 2%DVE-3、0.4%IRGACURE 261 的二氯甲烷溶液; 含 2%DVE-3 的二氯甲烷溶液; 含 0.04%IRGACURE 261 的二氯甲烷溶液; 含 2%DVE-3、0.04%IRGACURE 261、0.1%三乙醇胺的二氯甲烷溶液; 含 2%DVE-3、0.4%IRGACURE 261、0.1%三乙醇胺的二氯甲烷溶液。分别用岛津/UV 210 A 紫外可见双光束分光光度计测量紫外可见吸收光谱。并分别取上述溶液约 3 ml

上海市自然科学基金资助课题

收稿日期: 初稿 1996-02-01, 修改稿 1996-03-08

装入 1 cm 石英比色皿中, 通氮气或通氧气 1 min 或纯空气饱和下进行脉冲辐解实验。脉冲辐解使用中国科学院辐射化学开放实验室 10 MeV 电子直线加速器, 脉冲电子束宽度为 8 ns。单脉冲剂量用 KCNS 剂量计进行标定, 剂量为 15 Gy。瞬态产物的分析用 500 W 氙灯作分析光源, 其强度在分析时可瞬时加亮 100 倍。脉冲电子束与分析光成垂直通过, 分析光进入 44 W 型单色仪分光后由 IP 28 光电倍增管检测, 电讯息经 HPS 4510 B 数字示波器记录存储号, 转换成数字讯号送 san-486 计算机, 用自行设计的软件进行数据处理。详见文献[6]。

2 结果与讨论

如图 1 所示 DVE-3 加 IRGACURE 261 体系的 UV 吸收谱与单独 DVE-3 溶液和 IRGACURE 261 溶液的吸收谱的叠加谱相比向红区增宽了很多, 并且在 380 nm 附近有一新吸收峰。而滴加 0.1% 的三乙醇胺有机碱后的吸收谱接近叠加谱。这说明极性的且富含电子云双键的二乙烯基醚与极性光引发剂铁盐 IRGACURE 261 形成了络合物, 强烈地影响了双键的吸收谱。由于碱性的三乙醇胺能强烈地与酸性的铁盐竞争络合, 抑制了铁盐与乙烯基醚形成络合物, 从而使得吸收谱接近叠加谱, 而铁盐与胺类形成电荷转移络合物的类似结果已有报道^[5]。图 2 示出了相同的脉冲辐解状态下, 2% TEGDA、0.04% IRGACURE 261 二氯甲烷溶液, 以及只有 0.04% IRGACURE 261 二氯甲烷溶液在脉冲辐解于 2 μ s 记录到的瞬态吸收谱, 可见在紫外区、可见区观测不到任何特征的瞬态吸收。而 2% DVE-3、0.04% IRGACURE 261 二氯甲烷溶液经脉冲辐解后于 380 nm 处观察到明显的倒峰。这是由于二氯甲烷经脉冲辐解后会产生二氯甲基阳离子自由基和二氯甲基阴离子自由基或溶剂电子, 二者重合产生二氯甲烷激发单重态, 其单重激发态极易经分子内迁移形成三重态, 由于此速度远大于分子间转移, 由此只能三重激发态将能量转移给乙烯基醚与铁盐形成的络合物, 生成了激发络合物。激发络合物内进一步发生分子内电荷转移, 最终生成了阴离子自由基和乙烯基醚阳离子自由基。后者能与基态的乙烯基醚形成二聚体。二聚阳离子又进一步与基态乙烯基醚聚合, 从而引发了乙烯基醚的聚合。其反应机理可归纳如下:

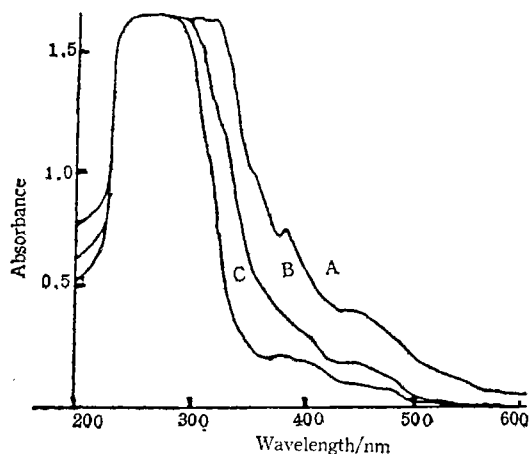


Fig 1. The UV absorption spectra of dichloromethane solution
(A) 2%D and 0.4%I solution
(B) 2%D, 0.4% I and 0.1% triethylamine
(C) The sum peaks of 2%D solution and 0.4%I solution

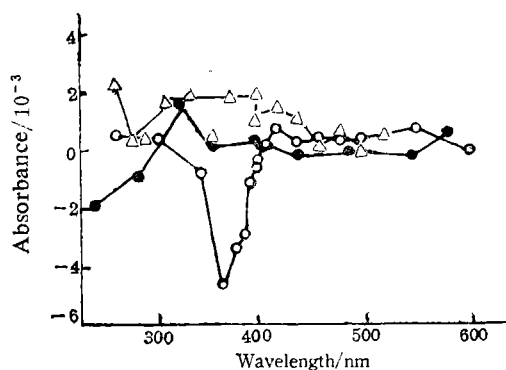


Fig 2. Transient absorption spectra, (2 μ s) obtained in the pulse radiolysis of dichloromethane solution saturated with nitrogen
(Δ) 2%TEGDA and 0.04%I solution
($\circ$) 2%D and 0.04%I solution
($\bullet$) 0.04%I solution

nm 处 DVE-3-铁盐络合物分解形成的倒峰消失了, 在 300 nm 处出现一新倒峰, 这一结果和图 5 中所示的不含 DVE-3 的体系的脉冲辐解结果一致, 这是因为三乙醇胺同 DVE-3 相比更易与铁盐形成络合物, 此络合物在脉冲辐解中同样经由激发络合物内电荷转移过程使三乙醇胺-铁盐络合物分解成三乙醇胺阳离子。且三乙醇胺铁盐络合物的稳态吸收峰与 DVE-3 铁盐络合物的不同。

图 6 显示了单体本身在氮气和氧气中的脉冲辐解瞬态光谱。其中丙烯酸酯和乙烯基醚类在无引发剂情况下的图谱相近, 并且在氧气饱和和情况下, 动态吸收光谱吸收峰随时间基本上都增加, 这说明形成了过氧化物而增加了光谱吸收值。在 N_2 中主要形成了在 320 nm 处的吸收峰, 这对应于双键断裂的自由基。这和苯乙烯自由基峰(310 nm)相近^[8]。在氧饱和下形成过氧自由基继而形成过氧化物的吸收峰约在 410 nm 处, 且有明显吸收峰。而在图 4 中氧气饱和情况下乙烯基醚-引发剂铁盐体系在 410 nm 处未发现吸收峰的变化, 这也说明过氧阳离子能引发单体聚合而不是终止形成过氧化物。

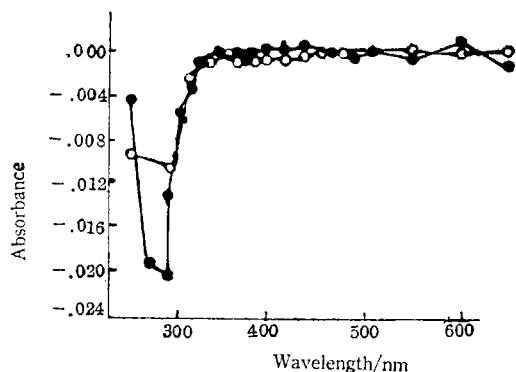


Fig 5. Transient absorption spectra(0.5 μ s) observed in the pulse radiolysis of dichloromethane solution saturated with air.

(●) 0.4%I, 0.1% triethylamine solution
(○) 2%D, 0.4%I and 0.1% triethylamine solution

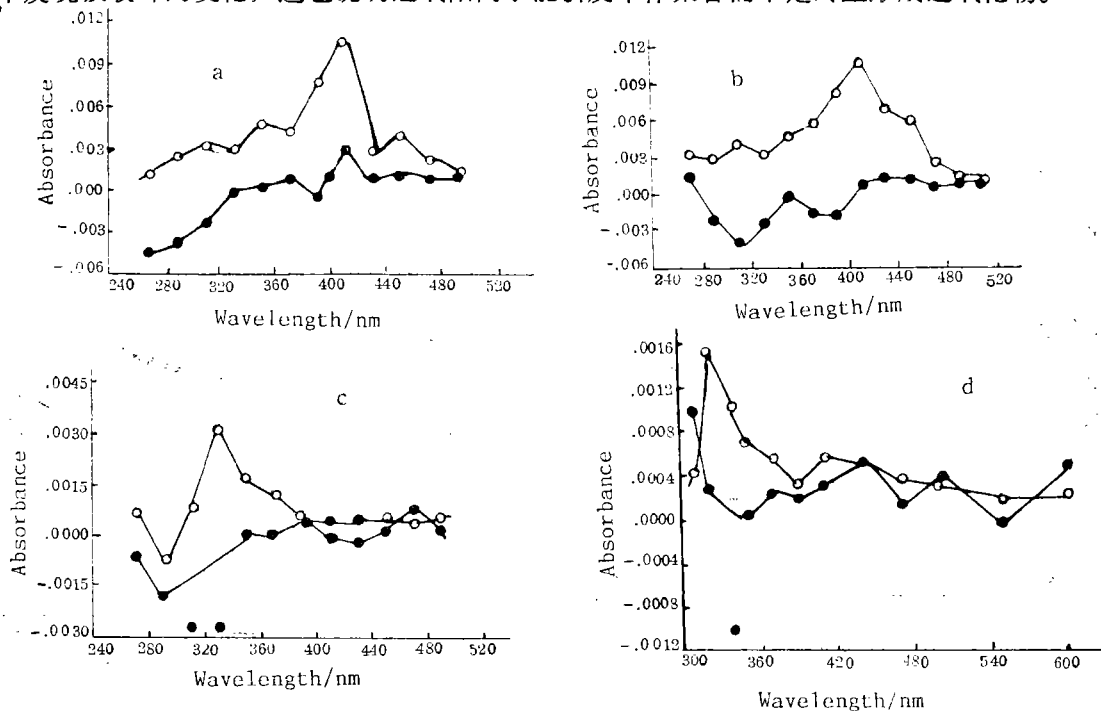


Fig 6. Transient absorption spectra observed in the pulse radiolysis of monomer TEGDA and DVE-3 saturated with nitrogen or oxygen (●) 0.5 μ s (○) 5 μ s

(a) TEGDA saturated with O_2 (b) DVE-3 saturated with O_2
(c) TEGDA saturated with N_2 (d) DVE-3 saturated with N_2

总之, 上述的实验结果揭示了二乙烯基醚在铁盐铈存在下与二丙烯酸酯具有不同的辐射聚合机理。尽管阳离子引发聚合途径有多种机理报道^[9,10], 但二乙烯基醚与铁铈盐能通过形成电荷转移络合物继而分解形成阳离子而聚合, 并且氧分子能与阳离子作用形成过氧阳离子, 而过氧阳离子同样能引发单体聚合。

国际特品公司(ISP)、3 M 公司和 Ciba-Geigy 公司为本工作提供样品, 特此感谢。

参 考 文 献

- 1 Rocky J F Jr. Cationics and UV-for the nineties. Rad. Tech'92 North Am. UV/EB Conf. Expo, Xonf. Proc., 1992, 1: 646
- 2 Yukio Yamamoto and Koichiro Hayadshi. Mem Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 1986, 43: 67
- 3 Ogasawara M. Advances in Polymer Science, 1993, 105: 37
- 4 Brede O, Bos J, Helmstreit W and Mehnert R. Radiat. Phys. Chem., 1982, 19: 1
- 5 李妙贞, 贺军辉, 李军等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, 13(1): 58
- 6 Yao Side et al. Radiat. Phys. Chem., 1995, 46(1): 105
- 7 Yoshida H, Noda M, Irie M, J. Polymer, 1971, 2: 359
- 8 Silverman J, Tagawa S, Kobayashi H et al. Radiat. Phys. Chem., 1983, 22: 1039
- 9 Brede O, Bos J, Helmatreit W et al. Radiat. Phys. Chem., 1982, 19: 1
- 10 Stephen C. Lapin. Proceedings of Conference, Radcure Rep., 1987: 15

MECHANISMIC STUDY OF ELECTRON-BEAM-RADIATION INDUCED CATIONIC POLYMERIZATION OF DIVINYL ETHER

Tong Yongpeng Yao Side¹ Yu Fanghua Zheng Wanhui Wu Guigang
(Nuclear Analysis Lab., ¹Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy, Shanghai 201800)

ABSTRACT The transient progress of cationic polymerization of divinyl ether DVE-3 (D) and iron onium salt IRGACURE 261(1) was studied by 10 Mev EB pulse radiolysis. In the transient spectra, a clear updown peak in 380 nm (0.1~80μs) appeared in divinyl ether-iron onium salt dichloromethane solution but not appeared in diacrylic ester-iron onium salt dichloromethane solution. Furthermore, the updown peak at 380 nm was getting small as the divinyl ether-iron onium salt solution saturated in nitrogen, air, oxygen respectively. It might suggested that divinyl ether containing rich electron bond may contact with iron onium salt to form charge transfer complex and then decomposed to form cation ions to initiate polymerization as radiated, also, that oxygen can contact with cation ions to form cation hyperoxide to initiate polymerization.

KEYWORDS EB pulse radiolysis, Divinyl ether, Cationic polymerization