

# 四苯基硼季铵盐的合成和光引发性能

于学亚 曾兆华\* 杨建文 陈用烈

(中山大学化学化工学院高分子研究所 广州 510275)

**摘 要** 合成了含六亚甲基四胺和三乙二胺的 2 种四苯基硼季铵盐, 通过元素分析、核磁共振、紫外光谱等对其进行了结构表征; 其引发三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)紫外光固化时是氧阻聚的, 发生的是自由基反应; 进行了不同温度下引发 TMPTA 的光照 DSC 实验, 发现光引发效率随温度升高而增强, 计算出光引发聚合反应的活化能为 44.4 kJ/mol; 热重实验表明, 二者均有很好的热稳定性。

**关键词** 四苯基硼季铵盐, 自由基聚合, 光引发活性

中图分类号: O631.22

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)05-0450-05

四烷基硼季铵盐在光照下能产生碱(胺), 作为光产碱剂引发环氧树脂固化已经得到广泛研究<sup>[1,2]</sup>。这种季铵盐在光照下也能够产生自由基, 通常认为<sup>[3~6]</sup>, 三苯基丁基硼季铵盐自由基链引发是基于硼阴离子向激发态的发色团发生光激发的电子转移历程。三芳基烷基硼自由基在 C-B 键处快速裂解, 生成了三芳基硼和烷基自由基, 烷基自由基能有效地引发丙烯酸或乙烯单体自由基光聚合反应。四苯基硼季铵盐中的芳基自由基是弱活性种, 容易发生反电子转移, 很难从硼盐中得到, 所以有效的有机硼盐至少要有 1 个烷基和硼原子相连, 以生成烷基自由基。事实上, 四芳基硼盐也有光引发活性。Neckers 等<sup>[7~9]</sup>发现三苯基丁基硼季铵盐和四苯基硼季铵盐光照后都能生成胺和自由基, 而且量子产率和发色团的还原电势有关, 只要选择合适的发色团, 四苯基硼季铵盐可以和三苯基丁基硼季铵盐达到同样高的量子产率。本文工作表明, 在较高的温度下, 四苯基硼季铵盐也具有很好的光引发活性, 可以引发三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的光聚合反应。由于四芳基硼盐比相应的三芳基烷基硼盐有更好的稳定性, 更易合成和纯化。因此, 四芳基硼季铵盐具有较好的实际应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\alpha$ -溴代苯乙酮, 三乙二胺, 六亚甲基四胺, 四苯硼钠, 无水乙醇, 丙酮, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 以上试剂均为市售分析纯试剂, 直接使用。

X-6 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司), 温度经过校正; 德国 Elementar 公司 Vario EL 型元素分析仪; 美国 Varian Unity Inova 500 型核磁共振谱仪; 德国 Netzsch 公司 TG 209 型热重分析仪; 日本岛津 UV-240 型紫外分光光度计; CDR-1 型 DSC 仪(上海天平仪器厂)改装的光差动热分析仪(DPC), UV-A 型紫外辐照计; TG 332 型微量分析天平(上海天平仪器厂), 分度值为 0.01 mg。

### 1.2 溴代季铵盐(QA Salt-Br)的合成

I. 含六亚甲基四胺溴代季铵盐(QA Salt I-Br)的合成: 将  $\alpha$ -溴代苯乙酮溶液(1.9977 g  $\alpha$ -溴代苯乙酮溶于 20 mL 无水乙醇中)搅拌下慢慢地逐滴加入置于冰水冷却(0 °C)装置中的六亚甲基四胺溶液(1.3986 g 六亚甲基四胺溶于 50 mL 无水乙醇中)反应 2 h, 滴加过程中有白色沉淀生成。

将反应液过滤, 用冰水冷却的无水乙醇洗涤, 滤饼为白色沉淀, 经真空干燥, 得白色固体粉末, mp: 175~176 °C, 产率 62.2%。

2003-07-06 收稿, 2003-11-22 修回

广东省自然科学基金(011104)资助项目

通讯联系人: 曾兆华, 男, 1962 年生, 副教授; E-mail: ceszh@zsu.edu.cn; 研究方向: 高分子光化学

II. 含三乙二胺溴代季铵盐(QA Salt II-Br)的合成: 将  $\alpha$ -溴代苯乙酮溶液(1.991 9 g  $\alpha$ -溴代苯乙酮溶于 20 mL 丙酮中)慢慢地逐滴加入到三乙二胺溶液(1.118 9 g 三乙二胺溶于 20 mL 丙酮中), 立刻有大量白色沉淀生成。再用 30 mL 丙酮稀释, 在室温下搅拌 24 h。

将反应液过滤, 用丙酮洗涤, 滤饼为白色沉淀, 经真空干燥, 得白色固体粉末。产物用无水乙醇重结晶, 得白色针状晶体, 237  $^{\circ}\text{C}$  开始分解, 分解前不熔, 产率 42.3%。

### 1.3 四苯基硼季铵盐(QA Salt-BPh<sub>4</sub>)的合成

I. 含六亚甲基四胺四苯基硼季铵盐(QA Salt I-BPh<sub>4</sub>)的合成: 称取 QA Salt I-Br 0.850 7 g (0.02 mol)溶于 40 mL 蒸馏水中, 四苯硼钠 0.851 4 g(0.02 mol)溶于 20 mL 蒸馏水中, 将 NaBPh<sub>4</sub>溶液逐滴加入 QA Salt I-Br 溶液中, 立刻有大量白色沉淀生成, 在室温下反应 2 h。

将反应液减压抽滤, 用蒸馏水洗涤滤饼, 真空干燥, 得白色固体粉末, mp: 147 ~ 149  $^{\circ}\text{C}$ , 产率 76.8%。

II. 含三乙二胺四苯基硼季铵盐(QA Salt II-BPh<sub>4</sub>)的合成: 称取 QA Salt II-Br 0.384 9 g(0.001 2 mol)溶于 20 mL 蒸馏水中, 四苯硼钠 0.431 3 g(0.001 2 mol)溶于 15 mL 蒸馏水中, 将 NaBPh<sub>4</sub>溶液逐滴加入 QA Salt II-Br 溶液中, 立刻有大量白色沉淀生成, 在室温下反应 2 h。

将反应液减压抽滤, 用蒸馏水洗涤滤饼, 真空干燥, 得白色、质轻、带金属光泽的固体。产物用无水乙醇重结晶, 得白色片状晶体, mp: 195 ~ 197  $^{\circ}\text{C}$ , 产率 60.3%。

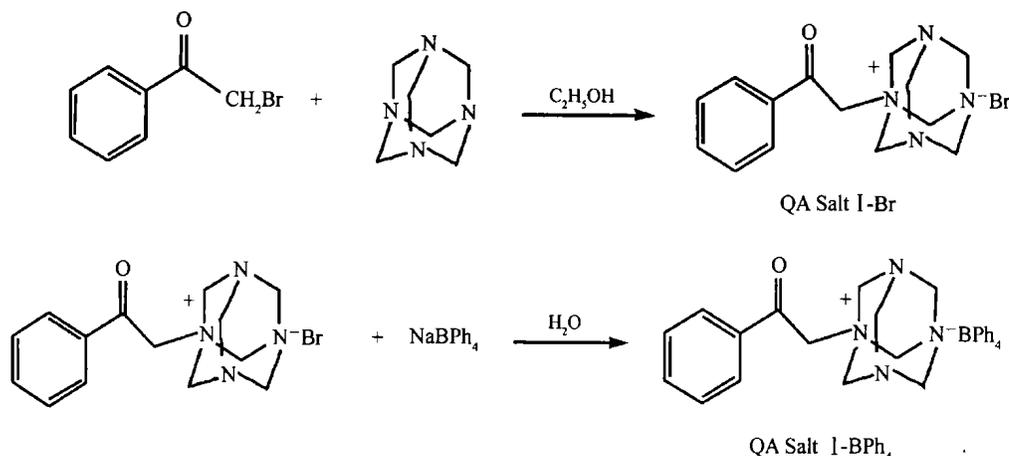
### 1.4 反应活性的测定

用光差动热分析仪(DPC)检测被辐照样品的反应放热速率。辐照光强用紫外辐照计测量, 其敏感波长范围为 360 ~ 420 nm。在等温条件下, 连续检测 1 个辐照周期内辐照反应的放热速率, 获得放热速率随辐照时间的函数关系, 由此得到 QA Salt-BPh<sub>4</sub>的反应活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的表征与分析

以六亚甲基四胺四苯基硼季铵盐的合成为例, 反应方程式如下:



QA Salt I-Br(C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>OBr): <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 4.61(d, 2H), 4.78(d, 2H), 5.21(s, 2H), 5.34(s, 2H), 5.82(s, 6H), 7.64(t, 2H), 7.98(t, 1H), 8.10(d, 2H)。其中在  $\delta$ 4.61 ~  $\delta$ 5.82 之间有六亚甲基四胺中亚甲基和苯乙酮中亚甲基的吸收峰,  $\delta$ 7.64、 $\delta$ 7.98、 $\delta$ 8.10 为苯乙酮中苯环上的吸收峰, 各化学位移值与预期产物结构基本对应。

元素分析实测值(计算值)/%: C 49.60(49.57), H 5.703(5.606), N 16.58(16.52)。元素分析实测值与按预期产物的计算值基本吻合。

QA Salt I-BPh<sub>4</sub>(C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub>O): <sup>1</sup>H NMR(Acetone),  $\delta$ : 4.74(s, 2H), 4.78(d, 2H), 4.83(s, 2H), 4.85(s, 2H), 6.79(t, 4H), 6.92(t, 8H), 7.34(s, 8H), 7.58(t, 2H), 7.73(t, 1H), 7.99(d, 2H)。<sup>1</sup>H NMR 在  $\delta$ 6.79、 $\delta$ 6.92、 $\delta$ 7.34 处增加了四苯基硼中 4 个苯环上的特征峰, 说明四苯基硼阴离子置换了溴离子, 接到了季

铵盐中。

元素分析实测值(计算值)/%: C 78.91(78.92), H 6.871(6.750), N 9.583(9.692)。元素分析实测值与按预期产物的计算值基本吻合。

三乙二胺四苯基硼季铵盐的合成类此,核磁和元素分析结果如下:

QA Salt II-Br( $C_{14}H_{19}N_2OBr$ ):  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 3.26(t, 6H), 4.14(t, 6H), 5.85(s, 2H), 7.48(t, 2H), 7.62(t, 1H), 8.12(d, 2H)。元素分析实测值(计算值)/%: C 54.18(54.04), H 6.291(6.111), N 9.192(9.006)。

QA Salt II-BPh<sub>4</sub>( $C_{38}H_{39}N_2OB$ ):  $^1H$  NMR(Acetone),  $\delta$ : 3.30(t, 6H), 3.81(t, 6H), 5.17(s, 2H), 6.78(t, 4H), 6.92(t, 8H), 7.34(s, 8H), 7.58(t, 2H), 7.73(t, 1H), 7.99(d, 2H)。元素分析实测值(计算值)/%: C 82.59(82.94), H 7.113(7.093), N 4.933(5.093)。

以上 $^1H$  NMR 以及元素分析结果表明,在 2 步的合成反应中,均得到了预期产物。

## 2.2 紫外吸收光谱

从图 1 中可以看到,QA Salt I-Br 的乙醇溶液(0.1 mmol/L)在 205 和 240~250 nm 处分别有中等强度的吸收峰,是发色团苯乙酮的紫外吸收峰。而 QA Salt I-BPh<sub>4</sub> 的乙醇溶液(0.1 mmol/L)只有 1 个圆而宽的强吸收峰(200~300 nm)。这是因为四苯基硼季铵盐的结构中比溴代季铵盐多了 4 个苯环,增加了吸收范围和吸收强度。图 2 中分别为 QA Salt II-Br 和 QA Salt II-BPh<sub>4</sub> 乙醇溶液(0.1 mmol/L)的吸收峰,与图 1 相类似。

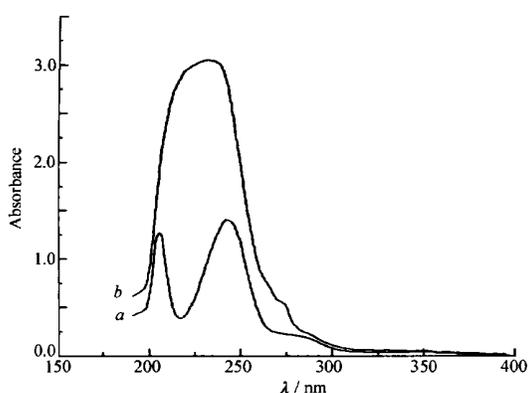


图 1 QA Salt I-Br(a)和 QA Salt I-BPh<sub>4</sub>(b)UV 光谱

Fig.1 UV spectra of (a)QA Salt I-Br and  
(b)QA Salt I-BPh<sub>4</sub>

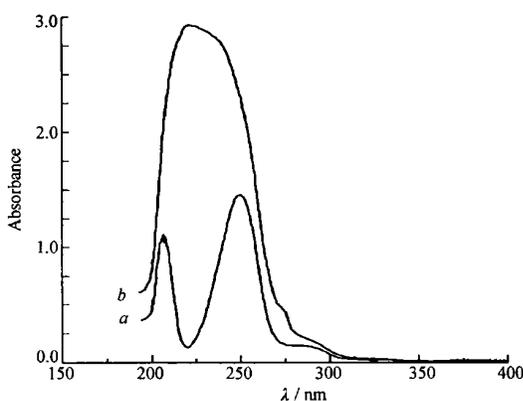


图 2 QA Salt II-Br(a)和 QA Salt II-BPh<sub>4</sub>(b)UV 光谱

Fig.2 UV spectra of (a)QA Salt II-Br and  
(b)QA Salt II-BPh<sub>4</sub>

以上结果说明,四苯基硼阴离子的引入,有效地增加了吸收范围和吸收强度,有利于季铵盐的光分解。

图 3 和图 4 分别是 QA Salt I-BPh<sub>4</sub> 和 QA Salt II-BPh<sub>4</sub> 的乙醇溶液(0.1 mmol/L)在空气中用紫外灯辐照前后的 UV-可见光谱图,每一次光照时间为 3 min。从图中可以看到,辐照后二者的单吸收峰(图中虚线)都变为双吸收峰(图中实线),而且 250 nm 处的吸收峰随光照时间增加逐渐变弱,这说明在紫外光的照射下,四苯基硼季铵盐发生了光分解。

## 2.3 紫外光固化

将质量分数分别为 99%TMPTA 和 1%的光引发剂的混合物在室温下均匀涂敷在 1.5 cm×4.0 cm 的玻璃板上,分别在空气中和除氧的条件下进行紫外光辐照固化,所用紫外灯为 1 000 W 中压汞灯,在紫外区的发射波长主要是 254 nm、313 nm 以及 365 nm,光强为  $1.5 \times 10^{-4} W/cm^2$ 。

在空气中进行紫外光固化时,辐照 10 min,涂层尚未固化。而在除氧条件下进行紫外光固化时,只要辐照 30 s,涂层就能固化。说明涂层的紫外光固化是氧阻聚的,这是光引发自由基聚合的特征。显然,四苯基硼季铵盐引发了 TMPTA 的自由基光聚合。

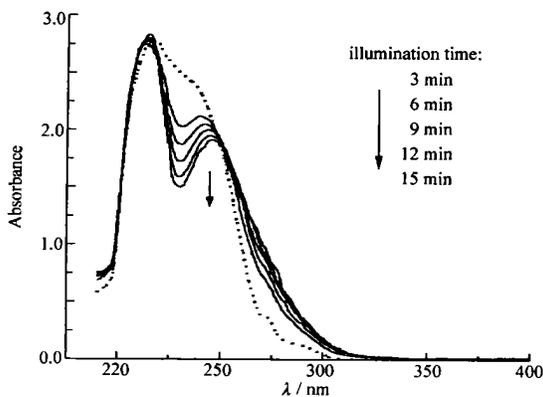


图 3 QA Salt I-BPh<sub>4</sub> 的 UV 光谱

Fig. 3 UV spectra of QA Salt I-BPh<sub>4</sub>

— before illumination; — after illumination

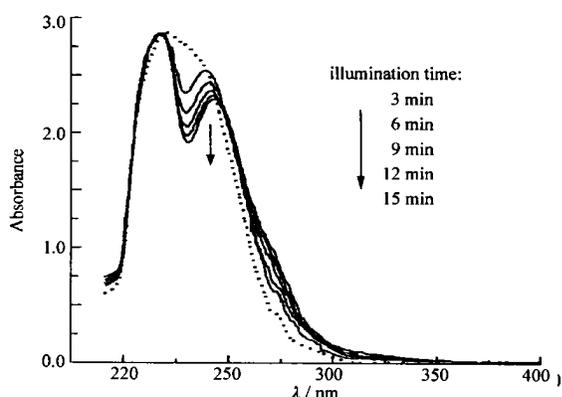


图 4 QA Salt II-BPh<sub>4</sub> 的 UV 光谱

Fig. 4 UV spectra of QA Salt II-BPh<sub>4</sub>

— before illumination; — after illumination

由 DPC 得到的不同温度下转化率随辐照时间的变化曲线(图 5)可以看到, 常温下 TMPTA 的双键转化率较低, 而且在反应初期有较长的诱导期。随温度升高双键转化率增加, 这说明四苯基硼季铵盐的自由基光引发活性是随温度升高而增强的。

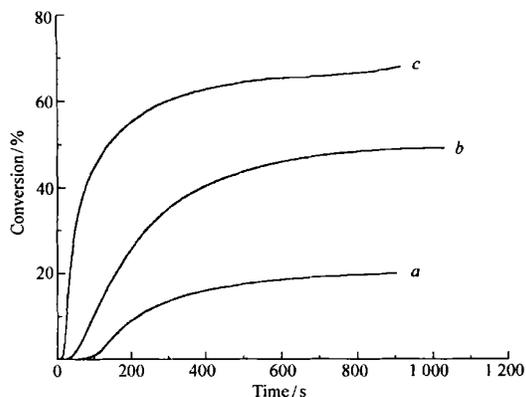


图 5 不同温度下 TMPTA 的双键转化率

Fig. 5 Double bond conversion of TMPTA at different temperature

(initiated by QA Salt II-BPh<sub>4</sub>)

*t*/°C: a. 20; b. 60; c. 120

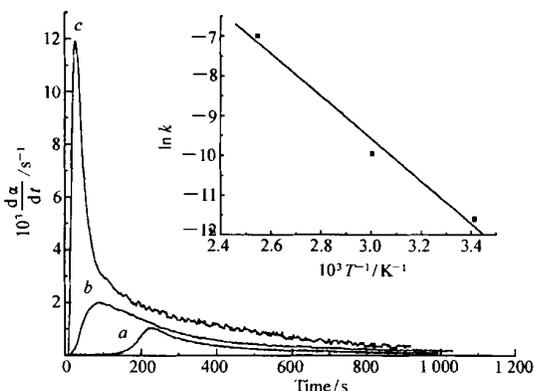


图 6 TMPTA 光照聚合速率曲线

Fig. 6 Photopolymerization rate of TMPTA

*t*/°C: a. 20; b. 60; c. 120

假设反应为一级反应, 根据光聚合速率曲线(图 6), 在反应初始阶段以  $-\ln(1-\alpha)$  ( $\alpha$  为转化率,  $\alpha = \frac{H}{H_\infty}$ , 式中,  $H$  为  $t$  时间内的反应热效应,  $H_\infty$  为无限长时间内的反应热效应) 对时间  $t$  作图, 求得不同温度下的速率常数  $k$ , 再以不同温度下的  $\ln k$  对  $1/T$  作图得一直线(如图 6 中所附小图所示), 由阿仑尼乌兹公式  $\ln k = \ln A - E/RT$ , 求得活化能  $E = 44.4 \text{ kJ/mol}$ 。而一般光聚合体系的活化能通常为  $21 \text{ kJ/mol}$  左右<sup>[10]</sup>。这是因为光聚合反应的活化能  $E = 1/2E_i + E_p - 1/2E_t$  ( $E_i$ 、 $E_p$ 、 $E_t$  分别为链引发、链增长和链终止活化能), 对于一般的光聚合体系来说,  $E_i$  接近于零, 但对于四苯基硼季铵盐来说, 苯乙酮发色团吸收紫外光处于激发态, 它和四苯基硼中的苯环形成激基复合物, 并发生离子对内电子转移反应, 此复合物离解生成苯自由基需要能量, 导致整个光聚合反应的活化能升高。这个过程的驱动力是高能量的激基复合物向稳定态的自由基的转换, 离解步骤是吸热的, 因此, 温度升高可以促进反应。

## 2.4 热重分析

热重分析结果表明, QA Salt I -BPh<sub>4</sub>和 QA Salt II-BPh<sub>4</sub>的起始热分解温度分别为 143.2 和 200.5 °C, 说明它们虽然在光的作用下易于放出自由基, 但有比较好的热稳定性。室温下长时间避光放置 1 年, 二者均不会分解, 说明储存稳定性很好, 有利于作为光引发剂使用。

## 参 考 文 献

- 1 Mejiński A, Sarker A M, Wheaton B, *et al.* *Chem Mater*[ J ], 1997, **9**: 1 488
- 2 Kaneko Y, Sarker A M, Neckers D C. *Chem Mater*[ J ], 1999, **11**: 170
- 3 Hassoon S, Sarker A M, Rodgers M A J, *et al.* *J Am Chem Soc*[ J ], 1995, **117**: 11 369
- 4 Polycarpov A Y, Hassoon S, Neckers D C. *Macromolecules*[ J ], 1996, **29**: 8 274
- 5 Sarker A M, Lungu A, Neckers D C. *Macromolecules*[ J ], 1996, **29**: 8 047
- 6 Sarker A M, Polycarpov A Y, Raaff A M D, *et al.* *J Polym Sci Part A: Polym Chem*[ J ], 1996, **34**: 2 817
- 7 Popielarz R, Sarker A M, Neckers D C. *Macromolecules*[ J ], 1998, **31**: 951
- 8 Sarker A M, Kaneko Y, Neckers D C. *J Photochem Photobiol A: Chem*[ J ], 1999, **121**: 83
- 9 Hu S, Sarker A M, Kaneko Y, *et al.* *Macromolecules*[ J ], 1998, **31**: 6 476
- 10 Odion G, Auths. *Principles of Polymerization* [ M ]. New York: Professor of Chemistry Richmond College and the City University of New York Staten Island, 1970: 244

# Synthesis and Photoinitiation Property of Quaternary Ammonium Tetraphenylborate

YU Xue-Ya, ZENG Zhao-Hua<sup>\*</sup>, YANG Jian-Wen, CHEN Yong-Lie

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275*)

**Abstract** Two kinds of quaternary ammonium tetraphenylborates (QA salt-BPh<sub>4</sub>) have been synthesized and characterized by elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and UV spectroscopy. The polymerization of tri-methylolpropane triacrylate (TMPTA) initiated by them under UV light illumination appeared to be radical polymerization and could be inhibited by oxygen. It was found from the results of photo-DSC of TMPTA at different temperature that the photoinitiation efficiency increased with polymerization temperature and the activation energy was calculated to be 44.4 kJ/mol. Thermogravimetry proved that the product had very good thermostability.

**Keywords** quaternary ammonium tetraphenylborate, free radical polymerization, photoinitiation efficiency