

• 研究论文 •

巯基化合物结构对巯基/乙烯基共聚体系紫外光固化反应活性的影响

王亚洲 陈立新* 宋家乐 曹 魏

(西北工业大学理学院应用化学系 教育部空间物理与化学重点实验室 西安 710072)

摘要 运用 FTIR 原位跟踪方法, 以巯基和碳碳双键官能团转化率做为检测指标, 研究了巯基化合物的结构对紫外光固化巯基/乙烯基共聚体系固化行为的影响. 在相同的反应条件下, 苯硫酚的反应活性明显低于硫醇的反应活性; 巯基化合物中吸电子基团(酯基)会使反应活性降低, 而推电子基团(异丙撑基)会使反应活性提高. 采用量子化学中密度函数理论 B3LYP/6-31G*的方法和基组对巯基化合物中 S 与 H 的净电荷和键长计算结果表明: 吸电子基团使 S 上的净电荷减少, 其与 H 的共价键键长缩短; 而推电子基团的作用则相反. 此结果佐证了 FTIR 的实验结果, 揭示了巯基化合物结构对巯基/乙烯基共聚体系紫外光固化反应活性的影响机理.

关键词 巯基/烯基体系; 紫外光固化; FTIR 原位跟踪; 电荷数; 键长

Structural Effect of Thiol-Compounds on the Activity of Thiol/ene System Cured by Ultraviolet

WANG, Ya-Zhou CHEN, Li-Xin* SONG, Jia-Le CAO, Wei

(Key Laboratory of Applied Physics and Chemistry of Ministry of Education, Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract The effect of the structures and functionality of thiol-compounds on the curing behavior of thiol/ene systems cured under ultraviolet was measured by using the conversion of thiol and C=C groups by real-time FTIR. Under the same conditions, activity of thiophenol is much lower than that of thiols. An electron withdrawing group on the benzene ring (ester group) can decrease the reaction activity, but an electron donating group on the aliphatic compound (isopropyl group) can increase it. The charge and bond length of the hydrosulfide group were calculated using the B3LYP/6-31G* of DFT. It was found that the electron withdrawing group on the benzene ring decreased the charge of S atom and shortened the SH bond length; the electron donating group on the aliphatic compound increased the charge and the bond length. These facts support the result of real-time FTIR, which discloses the mechanics to affect the reaction activity by the structures of thiols sufficiently.

Keywords system of thiol/ene; ultraviolet curing; real-time FTIR; charge; bond length

紫外光固化树脂以其低污染、低能耗、快固化、高生产效率等优点得到迅猛发展^[1]. 传统的紫外光固化体系分为自由基型和阳离子型, 但其共同的缺点是固化深度浅、固化速率低以及双键转化率不高^[2]. 为了解决这些问题, 向体系中添加含有巯基的共聚单体, 使聚合机

理由乙烯基链锁聚合转变为巯基/乙烯基逐步共聚. 共聚体系聚合反应速率不受氧的阻碍, 固化时不需要通入惰性气体保护. 这就大大节约了成本, 提高了生产效率.

国内外学者对巯基/乙烯基共聚体系的紫外光固化行为进行了广泛的研究^[2~11], 明确了共聚体系的反应机

* E-mail: lixin@nwpu.edu.cn

Received January 4, 2008; revised April 5, 2008; accepted June 1, 2008.

国家自然科学基金(No. 20574056)、装备预研基金(No. 9140A12070106HK0338)和西北工业大学博士论文创新基金(No. CX200614)资助项目.

理^[3,4], 以及固化工艺参数对共聚体系固化行为的影响规律^[3,5]. 但由于巯基化合物种类繁多, 不同化合物结构对共聚体系的固化行为有明显的影响. 因此, 本课题组研究了乙烯基单体中加入不同结构巯基化合物(硫醇和硫酚)对共聚体系固化行为的影响规律, 并采用量子化学的方法揭示了巯基化合物的结构对其反应活性的影响机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四(α -巯基丙酸)季戊四醇酯(Tetrathiol), (3-巯基丙酸酯)三(α -巯基丙酸)三羟甲基丙烷酯(Trithiol), 二(α -巯基丙酸)1,3-丙二醇酯(Dithiol), 4,4'-二巯基二苯基丙烷(4,4'-dithioldiphenyl sulphone), 自制^[12]; 1,6-己二硫醇(HDT), 分析纯, 由美国 Aldrich 公司提供; 苯硫酚(thiolbenzene), 由浙江寿尔福化学有限公司提供; 安息香二甲醚(DMPA)为引发剂, 分析纯, 由美国 Acros Organics 公司提供; 乙烯基硅氮烷预聚物(VL20)^[9], 数均分子量 560, 平均官能度 1.7, 由美国 KiON 公司提供; 三羟甲基丙烷二烯丙基醚(TMPDE), 由深圳市飞扬实业有限公司提供. 图 1 为各自制巯基化合物结构式.

1.2 实验过程

将不同结构的巯基化合物, 乙烯基化合物等官能度配比, 并将其与光引发剂按照一定比例充分混合后, 均匀涂抹在 KBr 窗片上制成试样. 利用红外光谱原位跟踪的方法, 检测不同的紫外光辐照时间后, 巯基基团和烯基基团的转化率.

1.3 量子化学计算

利用 Gaussian 98 和 GView 等软件, 用 B3LYP 方法, 以 6-31G(d) 为基组, 对不同结构的巯基化合物进行结构优化和频率计算, 得到其中巯基基团的 S 与 H 的电荷数和键长.

2 结果与讨论

2.1 不同脂肪族巯基的影响

采用 FTIR 原位跟踪了 1,6-己二硫醇/VL20 体系和 1,3-丙二醇巯基丙酸酯/VL20 体系在紫外光照射下官能团的转化率. 研究酯类巯基化合物与烷烃类巯基化合物的反应活性, 即是分析酯类化合物中的 C=O 基团对 SH 活性的影响. 为了消除其它因素的干扰, 两体系选择了相同的配比和工艺. 两个体系中官能团转化率随时间变化的关系如图 2 和 3 所示.

从图 2 和 3 中可以看出在相同的时间 1,6-己二硫醇/VL20 体系官能团的转化率高于 1,3-丙二醇巯基丙酸酯/VL20 体系官能团的转化率. 1,3-丙二醇巯基丙酸酯和 1,6-己二硫醇都是脂肪族的二官能巯基化合物. 其原因可能如下: 前者属于酯类化合物, 后者为烷烃类巯基化合物. 对巯基来讲, 其中的硫原子由于受到烷基基团的推电子作用, 降低了其对氢的束缚能力, 这就使得 β -硫醚的碳自由基更容易从另一巯基中通过提氢而生成新的巯基自由基^[4]; 而酯基对硫原子产生的吸电子作用, 提高了其对氢的束缚能力, 则使这一提氢反应更难发生. 但是在所选用的酯类巯基化合物的分子结构中, 巯基与酯基间被烷基隔离开, 弱化了酯基的吸电子作用, 所以从图中可以看出两种巯基化合物官能团的转化率差异并不大.

为了验证以上的推论, 利用量子化学的方法, 优化出 1,6-己二硫醇和 1,3-丙二醇巯基丙酸酯的分子结构, 并计算出巯基基团中 S 和 H 的电荷数和键长. 结果见表 1.

从表 1 中可以明显地看出 1,3-丙二醇巯基丙酸酯和 1,6-己二硫醇上巯基基团原子的电荷数差异, 后者可能受到烷基的推电子作用使得 S 原子上的电荷数增加, 导致 H 原子上的电子偏向 S 原子的趋势增加, 导致键长增大, 反应活性更高.

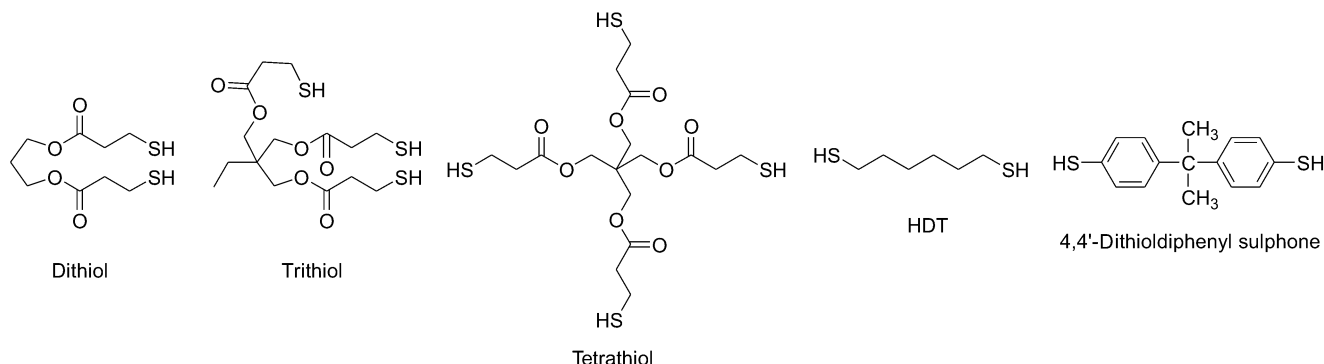


图 1 自制巯基化合物结构式
Figure 1 Structural formula of thiol compounds

表 1 1,3-巯基丙酸酯与 1,6-己二硫醇的净电荷和硫氢键长
Table 1 Charges and bond length of hydrosulfide group in Dithiol and HDT

Dithiol				HDT			
Charge/a.u.		Bond length/nm		Charge/a.u.		Bond length/nm	
S(1)	-0.084	H(1)	0.099	S(1)	-0.096	H(1)	0.138
S(2)	-0.080	H(2)	0.101	S(2)	-0.105	H(2)	0.139

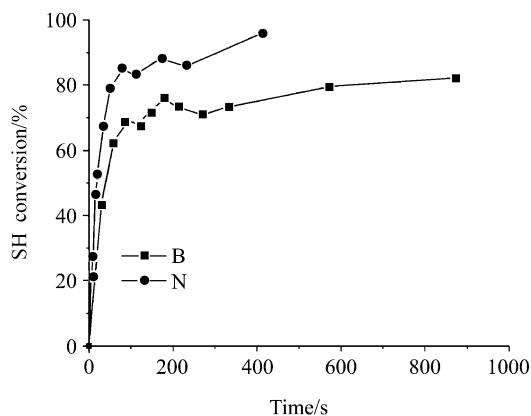


图 2 巯基转化率与辐照时间的关系

Figure 2 Conversion-time plots of SH

N is HDT/VL20; B is Dithiol/VL20; 0.1 wt% DMPA; irradiation 3.0~3.4 mW•cm⁻²

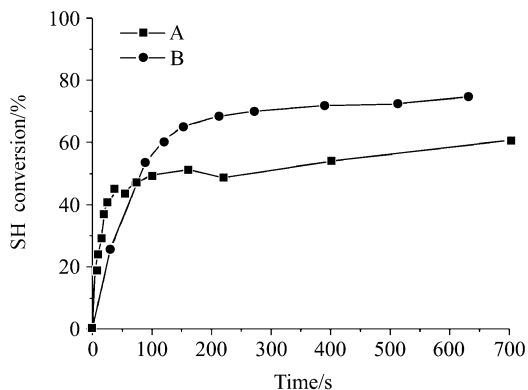


图 4 巯基转化率与辐照时间的关系

Figure 4 Conversion-time plots of SH

A is Tetrathiol/VL20; B is Dithiol/VL20; 0.1 wt% DMPA; irradiation 3.0~3.4 mW•cm⁻²

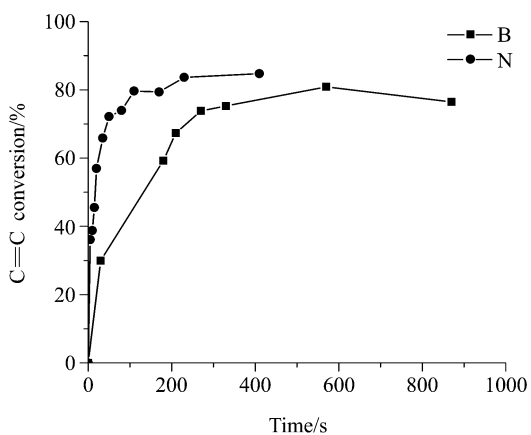


图 3 碳碳双键转化率与辐照时间的关系

Figure 3 Conversion-time plots of C=C

N is HDT/VL20; B is Dithiol/VL20; 0.1 wt% DMPA; irradiation 3.0~3.4 mW•cm⁻²

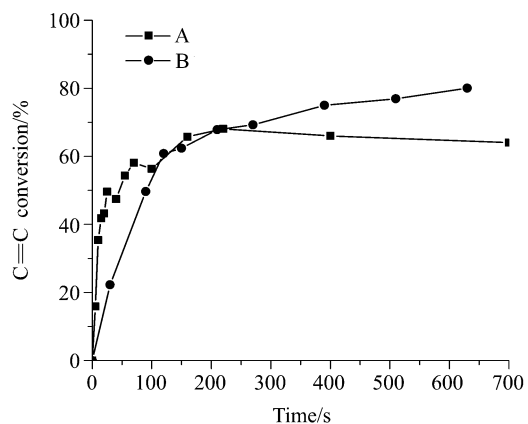


图 5 碳碳双键转化率与辐照时间的关系

Figure 5 Conversion-time plots of C=C

A is Tetrathiol/VL20; B is Dithiol/VL20; 0.1 wt% DMPA; irradiation 3.0~3.4 mW•cm⁻²

2.2 不同官能度的影响

官能度对于聚合物网络结构、固化反应凝胶的快慢、反应的程度和活性等都有直接的影响. 采用 FTIR 原位跟踪了季戊四醇巯基丙酸酯/VL20 体系和 1,3-丙二醇巯基丙酸酯/VL20 体系在紫外光照射下官能团的转化率. 两个体系中官能团转化率随时间变化的关系如图 4 和 5 所示. 巯基基团中 S 和 H 的电荷数见表 2.

由表 2 中可以看到两种单体中巯基基团的电荷数以

及键长相差微弱, 因此可以认为官能度对巯基的活性没有影响. 而之所以图 4 与图 5 的转化率会有区别是因为单位体积内四官能度的单体所含的巯基官能团浓度高, 因此与乙烯基单体分子间发生碰撞的几率高, 导致初期反应速率较快, 但是由于三维结构的初凝胶的过早生成, 会限制或阻碍巯基和乙烯基单体进一步反应, 导致反应速率大幅度下降, 甚至影响了最终的转化率.

表2 1,3-巯基丙酸酯与季戊四醇巯基丙酸酯的净电荷和硫氢键长
Table 2 Charges and bond length of hydrosulfide group in Dithiol and Tetrathiol

Dithiol					Tetrathiol				
Charge/a.u.		Bond length/nm			Charge/a.u.		Bond length/nm		
S(1)	-0.084	H(1)	0.099	0.13494	S(1)	-0.081	H(1)	0.098	0.13500
					S(2)	-0.080	H(2)	0.098	0.13500
S(2)	-0.080	H(2)	0.101	0.13499	S(3)	-0.081	H(3)	0.099	0.13501
					S(4)	-0.080	H(4)	0.098	0.13500

2.3 硫醇与硫酚的活性比较

硫醇与硫酚同为巯基化合物, 但经实验发现其官能团活性有着很大的区别. 其碳碳双键的转化率随时间的关系曲线如图6所示.

如图所示, 硫醇体系的反应速率和最终转化率都明显高于硫酚体系. 这是由于硫醇单体上的巯基基团的硫原子受到烷基基团的推电子作用, 降低了其对氢的束缚能力, 从而使其具有较高的反应活性. 与之对应的, 硫酚单体上的巯基基团的硫原子受到苯环的强烈共轭作用, 增加了其对氢的束缚能力, 从而使其参与反应的活性大大降低.

从图中还可以看出, 不同结构的硫酚同样有着不同的最终转化率. 这应该是由 4,4'-二巯基二苯基丙烷分子上的异丙撑基团对苯环有着供电作用, 从而削弱了苯环对硫原子的共轭作用, 使得其反应活性高于苯硫酚的反应活性所致.

对这三种巯基化合物的结构进行了优化, 并做相应

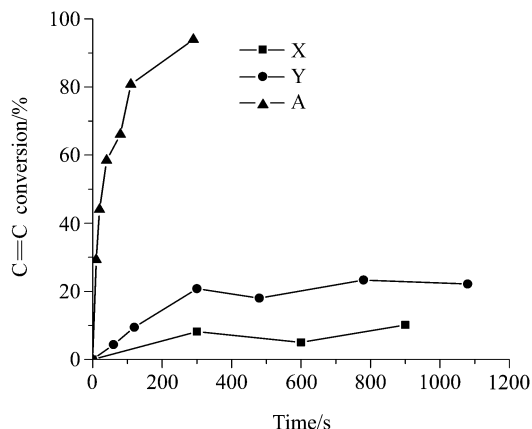


图6 碳碳双键与辐照时间的关系

Figure 6 Conversion-time plots of C=C

A is Tetrathiol/TMPDE; Y is 4,4'-dithioldiphenyl sulphone/TMPDE; X is thiolphenol/TMPDE; 1 wt% DMPA, irradiation $1.5\sim 1.6\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

的量子化学计算, 其电荷数数值和键长见表3和表2. 表中的数据充分验证了以上推论.

表3 苯硫酚与4,4'-二巯基二苯基丙烷的净电荷和硫氢键长

Table 3 Charges and bond length of hydrosulfide group in thiolbenzene and 4,4'-dithioldiphenyl sulphone

Thiolbenzene					4,4'-Dithioldiphenyl sulphone				
Charge/a.u.		Bond length/nm			Charge/a.u.		Bond length/nm		
S	-0.027	H	0.095	0.13487	S(1)	-0.029	H(1)	0.095	0.13487
					S(2)	-0.029	H(2)	0.096	0.13487

References

- Yang, J.-W.; Zeng, Z.-H.; Chen, Y.-L. *Light-Cured Coating and Its Application*, Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, pp. 5~6 (in Chinese). (杨建文, 曾兆华, 陈用烈, 光固化涂料及应用, 化学工业出版社, 北京, **2005**, pp. 5~6.)
- Wang, Y. *M.S. Thesis*, Tianjin University, Tianjin, **2003** (in Chinese). (王颖, 硕士论文, 天津大学, 天津, **2003**.)
- Charles, E.; Tai, Y. L.; Todd, R. *J. Polym. Sci.* **2004**, *42*, 5301.
- Neil, B. C.; Sirish, K. R.; Allison, K.; Christopher, N. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7964.
- Neil, B. C.; Tanner, D.; Allison, K.; Christopher, N. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4631.
- Neil, B. C.; Paul, J.; Christopher, N. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5361.
- Amber, E.; Sirish, K. R.; Kristi, S. A.; Christopher, N. B. *Polymer* **2007**, *48*, 4589.
- Roper, T. M.; Kwee, T.; Lee, T. Y.; Guymon, C. A.; Hoyle, C. E. *Polymer* **2004**, *45*, 2921.
- Sirish, K. R.; Neil, B. C.; Tsali, C.; Rishi, R.; Christopher, N. B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4257.
- Lalgudi, V.; Dean, P.; Jeremy, M. *Polymer* **2006**, *47*, 4411.
- Lu, H.; Jacquelyn, A. C.; Jeffery, W. S.; Christopher, N. B. *Dent. Mater.* **2005**, *21*, 1129.
- Chen, W.-W. *M.S. Thesis*, Northwest Polytechnical University, Xi'an, **2007** (in Chinese). (陈伟伟, 硕士论文, 西北工业大学, 西安, **2007**.)

(A0801043 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)