

含氧光敏引发体系的研究

III. 二苯甲酮/叔胺/氧/羧酸引发体系的研究*

王尔鉴 李妙贞 康 红 冯 新 德
(中国科学院感光化学研究所) (北京大学化学系)

摘 要

本文研究了含氧的二苯甲酮/叔胺引发体系中添加羧酸的作用,实验结果表明:体系中添加羧酸可以大幅度加快聚合反应.聚合速度与使用羧酸的浓度、体系中氧的含量、羧酸的碳链长度以及酸性等因素有关,并讨论了羧酸的加速机理.采用此体系引发 MMA 本体聚合时,量子收率达 8.7×10^2 .

前文已经报道^[1],采用二苯甲酮 (BP)/三乙胺 (TEA)/O₂ 体系引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的光聚合反应,由于氧参与了光化学作用,使聚合反应速度提高至 1.4 倍,量子收率达 4.4×10^2 . 在 BP/TEA 体系中,氧的增效作用主要是由于光敏氧化反应,产生了活泼的过氧化物,然后进一步光解形成自由基,使引发初级自由基得到增殖.从过氧化物值分析结果知道,光氧化的收率是很高的,但体系引发聚合的量子收率仅提高一倍左右,与光氧化效率相比,并不高.为提高初级自由基的增殖幅度,在不影响引发剂系统光化学初级反应及光氧化反应的基础上,加快系统内过氧化物的光敏分解反应,可能是一种有效的途径.本文主要报道采用添加有机羧酸的方法,获得了较好的效果.

实 验 部 分

单体、羧酸及其它试剂按常法精制,沸点和熔点符合文献值,聚合反应时采用新蒸的中间馏分,聚合方法同前文^[1].

结 果 与 讨 论

1. 添加有机羧酸的效果

在氮气下,羧酸对于 BP/TEA 引发 MMA 的光聚合反应没有影响,但在氧气存在下,对引发聚合却有明显的加速作用,如图 1 所示.聚合速度随羧酸浓度的增加而加快.对于高级脂肪酸(如十八酸)聚合速度 R_p 与羧酸浓度存在一定指数关系: $R_p \propto [\text{RCOOH}]^m$. 酸浓度的指数值 m 和体系中氧含量相关,如表 1 所示,在纯氧中,指数 m 最高,而在氮气下

* 曾在全国第一次光化学会议(1980年12月)上宣读,本刊于1981年3月26日收到.

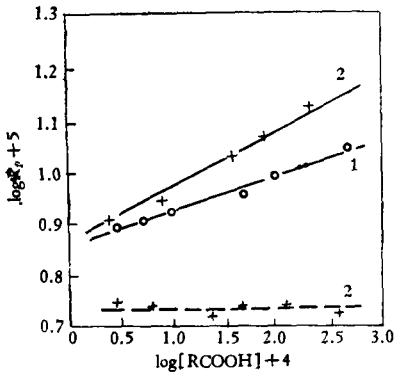


图 1 不同气体中羧酸浓度对聚合速度的影响
1. 十四酸; 2. 十八酸
——空气下; ---氮气下

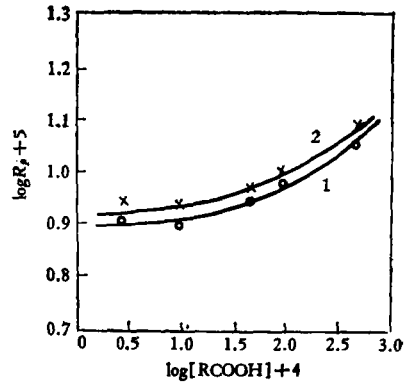


图 2 羧酸的浓度对聚合速度的影响
1. 乙酸 (CH_3COOH)
2. 丙酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)

表 1 十八酸的加速作用与氧含量的关系

| 氧的分压值 (atm.) | 酸浓度指数值 m |
|--------------|------------|
| 0 | 0 |
| 0.2 | 0.09 |
| 0.6 | 0.11 |
| 1.0 | 0.13 |

为零,这说明体系中羧酸加速聚合反应的效果与氧含量有关,在氧饱和的体系中,羧酸的加速作用最强,而在氮气下羧酸不起作用。

2. 羧酸烷基大小的影响

采用不同的直链羧酸 $n\text{-RCOOH}$ 进行试验,发现它们对聚合速度的影响有所不同,对于高级脂肪酸(如十二酸、十四酸、十八酸等)浓度与聚合速度的对数值之间有良好的线性关系(如图 1),而低级脂肪酸(图 2)只有在高浓度时,才表现出较为明显的加速作用。在同一浓度下,无论奇数碳或偶数碳的直链羧酸,聚合速度均随着酸的碳链长度的增加而加快(表 2),但碳链太长时,如二十二酸,聚合速度反而下降。

表 2 不同直链羧酸对聚合速度的影响*

| 偶数碳直链羧酸 | $R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | 奇数碳直链羧酸 | $R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|---------|---|---------|---|
| 乙 酸 | 6.90 | 甲 酸 | 6.35 |
| 己 酸 | 6.91 | 丙 酸 | 7.40 |
| 辛 酸 | 7.76 | 戊 酸 | 7.60 |
| 十二酸 | 8.28 | 庚 酸 | 8.23 |
| 十四酸 | 8.61 | 壬 酸 | 8.39 |
| 十八酸 | 9.53 | | |
| 二十二酸 | 7.85 | | |

* 羧酸浓度: $2 \times 10^{-2} \text{ M}$; 空气下。

3. 羧酸酸性强弱的影响

采用带不同取代基的羧酸进行试验,结果表明,羧酸的酸性越强,聚合速度越慢。以乙酸为例,当乙酸中甲基上的H被Cl取代后, K_p 值从 1.75×10^{-5} 增加到 2.3×10^{-1} ,而聚合速度 R_p 则从 $12.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 减少到 $9.01 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但H被 CH_3 取代后, K_p 值变化不大, R_p 值也无多大改变,如表 3。

表 3 RCOOH 的酸性强弱对聚合速度的影响 (O_2 中)

| RCOOH | $K_p \times 10^5$ | $R_p \times 10^5$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | |
|--------------------------------------|-------------------|---|---------------------------------------|
| | | [RCOOH]: $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ | [RCOOH]: $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{COOH}$ | 1.32 | 12.2 | 8.1 |
| $\text{H}-\text{CH}_2\text{COOH}$ | 1.75 | 12.4 | 8.5 |
| $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOH}$ | 152 | 12.1 | 8.4 |
| Cl_3-CCOOH | 23200 | 9.01 | 7.9 |

4. 聚合反应的量子收率

采用量子收率综合衡量 BP/TEA/ O_2 体系引发 MMA 光聚合的效果,结果如表 4 所示,引发聚合的量子收率 ϕ_i 通过氧的增效作用提高 2.1 倍,当体系中进一步添加羧酸可提高至 5.4 倍,该体系的引发量子收率 ϕ_i 值高达 2.0,大大高于一般的光引发剂体系,如安息香醚类,在类似条件下, ϕ_i 值为 0.4—0.65^[2,3]。同样,聚合反应的量子收率 ϕ_m 也得到大幅度提高,增殖系数从单纯氧的 1.4 上升至添加羧酸后为 3.3。在本体聚合条件下,聚合量子收率可达 8.7×10^2 ,由于系统中产生的初级自由基具有一定的链终止作用,因此 ϕ_m/ϕ_{m_0} 值低于 ϕ_i/ϕ_{i_0} 值。

表 4 各种 BP/TEA 体系引发 MMA 聚合的效果

| 引发体系 | $R_p \times 10^5$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | 引发量子收率** | | 聚合量子收率** | |
|------------------------------|---|----------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| | | ϕ_i | ϕ_i/ϕ_{i_0} | $\phi_m \times 10^{-2}$ | ϕ_m/ϕ_{m_0} |
| BP/TEA/ N_2 | 4.15 | 0.37 | 1.0 | 1.01 | 1.0 |
| BP/TEA/ O_2 | 5.75 | 0.77 | 2.1 | 1.40 | 1.4 |
| BP/TEA/ O_2 /RCOOH* | 13.7 | 2.0 | 5.4 | 3.33 | 3.3 |

[MMA]: 2.6M 苯溶液, 30°C。

* 以十八酸为例。

** ϕ_i 和 ϕ_m 的含义分别为吸收一个光子产生的动力学链数和参加聚合的单体分子数。

5. 羧酸的加速作用机理

在 BP/TEA/ O_2 体系的光化学反应中,主要包括光还原反应(式 1),光氧化反应(式 2)和光分解反应(式 3)三个过程:



B 代表 BP, B* 代表 BP 的激发态, RH 代表 TEA, R'· 代表 ·BH 和 R·.

如上所述,在氮气下羧酸并不影响聚合反应速度,说明它对 BP/ETA 的光化学初级反应(式 1)没有影响. 因此羧酸的作用主要和氧化过程(式 2 和 3)有关. 为此从以下两方面观察.

(a) 在聚合反应的不同阶段加入羧酸,观察对聚合反应初速度的影响,结果如图 3 所

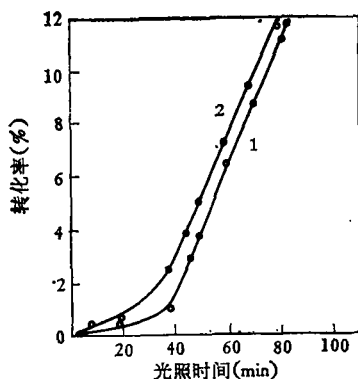


图 3 羧酸存在下的聚合时间与转化率曲线

[C₁, H₃, COOH]: 8 × 10⁻³ M, O₂ 中;
1. 反应前加酸; 2. 诱导期后加酸

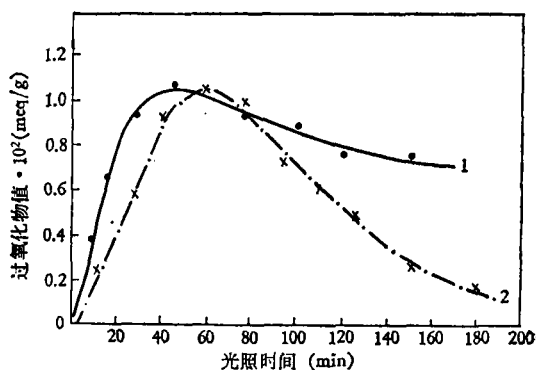


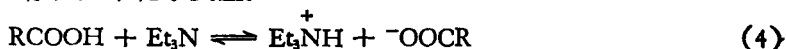
图 4 聚合反应过程中过氧化物含量

1. BP/TEA/O₂ 体系
2. BP/TEA/O₂/RCOOH 体系

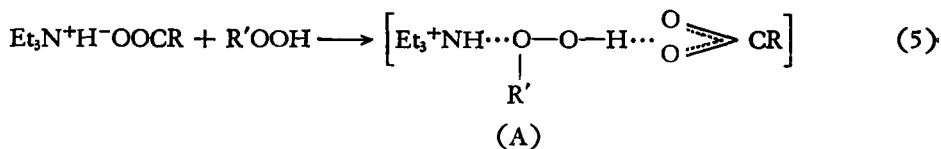
示. 从图可见,反应前加酸(曲线 1)引起了诱导期延长,主要是由于羧酸的存在,束缚了叔胺分子中氮原子上未共用电子的活泼性,使叔胺淬灭三线态二苯甲酮的能力有所下降,减慢了氧化反应(式 2),而聚合速度无论在反应前,还是诱导期后加酸,均无变化. 即羧酸的加速作用主要表现为加速过氧化物的分解作用(式 3).

(b) 进一步分析聚合反应过程中过氧化物含量的变化(图 4),可以看到,羧酸存在的体系虽然氧化反应(即氧化合反应,式 2)的速度稍慢,但体系中一旦氧气消耗完毕,此时过氧化物含量达到最大值,过氧化物的光敏分解反应(式 3)速度明显加快.

综上所述,可以认为在 BP/TEA/O₂ 体系中添加有机羧酸引起加速聚合反应的主要作用是由于羧酸与 TEA 存在如下化学反应:



在光照下, Et₃N⁺H⁻OOCR 和体系中的光氧化产物 (R'OOH) 通过中间状态 (A), 进一步促进氧化产物 (R'OOH) 的光分解反应^[4,7]:



所以,羧酸对过氧化物光敏分解反应的加速作用,使体系中引发聚合的初级自由基增殖幅度加大,从而使整个聚合反应速度显著增加.

参 考 文 献

- [1] 王尔鉴、李妙贞、康红、冯新德, 高分子通讯, 1981(5), 379; 1981(6), 418.
[2] Carlblom, L. H., Pappas, S. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 21381 (1977).
[3] Schnabel, W., *Photogr. Sci. Eng.*, 23, 154(1979).
[4] Fendler, J. H., Medary, R. T. Woods, V. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 7288(1972).
[5] Augustine, R. L., Trecker, D. J. Ed. Oxidation, Vol. 1, Ch. 5, Dekker, New York, 1969.

STUDY OF THE PHOTOSENSITIZED INITIATION SYSTEM CONTAINING OXYGEN

III. Study on the Benzophenone/Tertiary Amine/Oxygen/Carboxylic Acid Initiation System

Wang Erjain, Li Miaozhen, Kong Hong
(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

Feng Xinde
(*Department of Chemistry, Beijing University*)

ABSTRACT

The effect of the addition of carboxylic acids to the benzophenone/tertiary amine initiation system containing oxygen was studied. The experimental results show that the polymerization can be accelerated to a greater extent by the addition of carboxylic acids to the system. The rate of polymerization is dependent on the concentration of acids, content of oxygen in the system, chain length and acid value of the carboxylic acid etc. The mechanism of promoting effect of carboxylic acids in this system are discussed. Using this system to initiate bulk polymerization of MMA results in an increase of the quantum yield to 8.7×10^3 .