

· 研究简报 ·

含氧光敏引发体系的研究

VI. 二苯酮/三乙胺体系引发光聚合过程中的再次引发效应*

王尔鉴 董利明 李妙贞 常志英

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

关键词 光聚合、二苯酮/三乙胺/MMA 体系、再次光引发作用

过去,作者曾发表了多种光敏引发体系引发烯类单体光聚合的工作^[1-4],在研究 2, 2-二甲氧基苯乙酮在氧存在下引发甲基丙烯酸甲酯光聚合时,结合在聚合物链端的引发剂碎片具有光化学活性,在光聚合反应中产生高分子自由基,发生再次聚合,出现高分子量 PMMA 产物^[5]. Otsu 应用 S-苄基 N, N-二乙基二硫碳酸酯引发 MMA 光聚合时,也发现了聚合物的分子量随转化率而增长的现象^[6]. 以上发表的结果均是在使用裂解型光引发剂时所观察到的现象. 本文则研究双分子反应类型的二苯酮/三乙胺光敏引发体系在光聚合过程中的再次光引发效应.

聚合方法:光源采用国产 300W (GGZ-300) 高压汞灯,滤去小于 300nm 的紫外光,聚合反应体系的照射光强 I_0 为 8.1×10^{16} 光子/厘米²分^[7]. 光聚合在硬质玻璃试管中 ($\Phi 10\text{mm}$) 进行,反应温度 35°C,单体转化率按重量法测定. 聚合速度取转化率在 10% 以下的数据计算.

所得聚合物 (PMMA) 用甲醇经三次重沉淀、纯化,聚合物分子量用粘度法测定, M_n 值按 Fox 公式计算^[8],分子量分布 (MWD) 用美国 Waters 公司 201 型 GPC 测定,溶剂为四氢呋喃,聚合物胺值用高氯酸的冰醋酸溶液滴定.

1. 聚合反应过程中的再次光引发作用

二苯酮 (BP)/三乙胺 (TEA) 的光化学反应已十分清楚,光照下生成的 TEA 自由基具有很高的引发活性,聚合时以链端基形式结合在聚合物链上,这一点已在过去的工作中得到证实^[1]. 这种以链端基形式存在的高分子叔胺含有活性 $\alpha\text{-H}$, 它们将同样具有和二苯酮光反应的能力,在聚合过程中会引起聚合物的分子量变化,这和一般自由基引发聚合不同,后者链增长按链锁反应进行,聚合物分子量 (M_n) 不随单体转化率而变化.

然而表 1 的实验结果表明, BP/TEA/MMA 体系聚合物分子量随单体转化率的增长而增大. 即使在转化率比较低的情况下,聚合物分子量也显著增长,并随单体转化率而逐步增大.

进一步分析聚合物分子量分布 (MWD), 如图 1 所示, 聚合过程中随着单体转化率的增加,峰形逐步变宽,峰值不断向保留时间短的区域移动,说明聚合物高分子量组分不

* 1989年2月27日收到.

自由基的光化学反应加快, 初级自由基浓度增加, 引发速度加快, 高分子胺浓度亦增加. 这样, 高分子胺参加反应的机会增加, 同时初级自由基的链终止速度也加快, 在这种情况下, 聚合物胺值迅速升高.

图 3 是聚合过程中不同三乙胺浓度下聚合物分子量与单体转化率的关系. 比较图 3 和图 2, 可看到聚合物分子量和胺值与单体转化率的关系很相似, 聚合物分子量随单体转化率增长而增大, 当 TEA 浓度小时(曲线 1), 初级自由基浓度较低, 链自由基不易被终止, 反应初期聚合物分子量较大. 而 TEA 浓度增大时(曲线 2、3), 由于链终止作用增强, 聚合物分子量较小. 在这种条件下, 高分子胺的浓度较大, 高分子胺参加引发反应的比重增加, 这样, 随着单体转化率的升高, 聚合物分子量增加很快. 可见, TEA 浓度的大小直接影响再次光引发效应发生的程度.

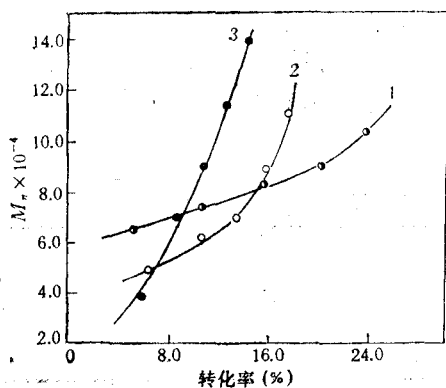


图 3 聚合物分子量和单体转化率关系
[BP]: $2 \times 10^{-3} \text{M}$, [TEA]: (1) $3.1 \times 10^{-2} \text{M}$;
(2) $1.3 \times 10^{-1} \text{M}$; (3) $3.1 \times 10^{-1} \text{M}$; N_2 .

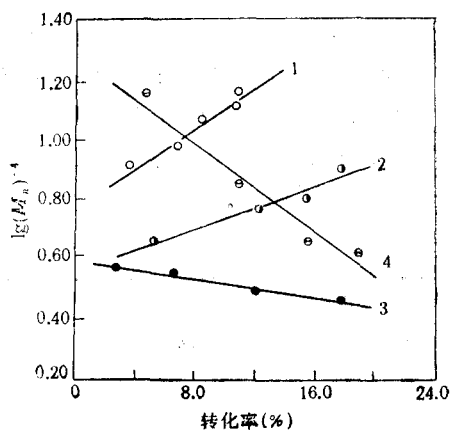


图 4 不同 BP 浓度下聚合物分子量和
单体转化率的关系
[TEA]: $2 \times 10^{-2} \text{M}$ [BP]. (1) $5 \times 10^{-4} \text{M}$;
(2) $2 \times 10^{-3} \text{M}$; (3) $5 \times 10^{-3} \text{M}$;
(4) $5 \times 10^{-2} \text{M}$.

(2) 二苯酮浓度的影响

图 4 是聚合过程中不同二苯酮浓度下聚合物分子量与单体转化率的关系. 当 BP 浓度较小时, 由于高分子胺的再次引发作用使得聚合物分子量随单体转化率增长而增大(曲线 1、2), 当 BP 浓度较高时(曲线 3、4), 聚合物分子量反而随着单体转化率的增长而减小, BP 浓度越大, 下降的速度越快. 这种现象是由光敏剂的浓度效应造成的. 当 BP 的浓度较高时, 由于光敏剂的阻光作用, 形成一个不均匀的反应体系, 激发态的自淬灭作用、活性中间体的脱活反应都随 BP 浓度增大而急剧上升, 使得光化学反应变慢, 引发自由基的浓度比较低, 故初始生成的聚合物分子量比较大. 随着反应的进行, BP 不断消耗, 体系回复到低浓度状态, 导致生成聚合物的分子量下降.

(3) 氧的作用

不同气氛下, 聚合物分子量、聚合物胺值和单体转化率的关系从图 5 可以看到, 空气下聚合物分子量的增长速度小于氮气下分子量的增长速度, 聚合物胺值随单体转化率的

增长速度也减小。关于 BP/TEA/MMA 体系中氧的作用,过去的工作已有报道^[1]。

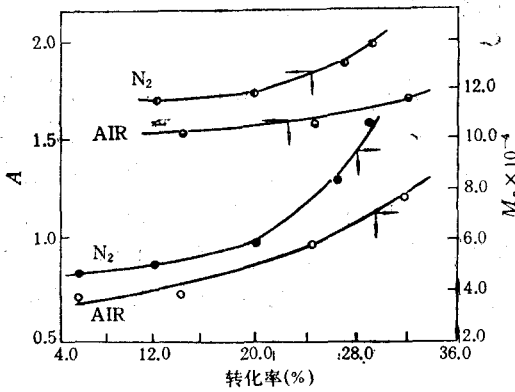


图 5 氧对聚合物分子量和胺值的影响

[BP]: $2 \times 10^{-3} M$; [TEA]: $3.1 \times 10^{-2} M$; $35^\circ C$.

3. 作用机理的探讨

(1) 高分子胺的作用

为了解导致上述现象的原因,采用相同的方法制备了含不同活性胺基的聚合物 (PA),用于与 BP 组成引发体系,实验结果列于表 3,可以看出, PA/BP 组成的引发体系可以引发 MMA 进一步聚合,使聚合物分子量增大。表 4 结果表明,随着聚合反应的进行,聚合物胺值没有发生变化,表明聚合过程中没有发生高分子自由基之间的复合终止。

(2) 高分子胺与小分子胺的比较:

采用高分子胺与小分子胺与 BP 组成引发体系,引发 MMA 本体聚合,实验结果列于表 5,可以看到, PA/BP 体系的聚合反应速度远远小于 TEA/BP 体系,而且分子量增长速度也小于后者。

表 2 链调节剂(二乙胺)对聚合反应的影响*

[DEA](M)	0	2×10^{-2}	5×10^{-2}	2×10^{-1}	5×10^{-1}
转化率 (%)	15.5	16.0	14.8	12.7	12.0
$M_n \times 10^{-4}$	8.2	5.7	5.5	4.2	3.7
A	1.5	1.7	1.8	2.4	2.9

* [BP]: $2 \times 10^{-3} M$; [TEA] $3.1 \times 10^{-2} M$; N_2 ; $35^\circ C$; 反应时间: 90 min.

表 3 PA/BP 引发 MMA 聚合中,转化率/分子量与反应时间的关系*

反应时间(分)	40	90	150	220
单体转化率(%)	1.9	5.0	8.0	10.7
$M_n \times 10^{-4}$	27.2	34.4	37.4	41.0

* [BP]: $2 \times 10^{-3} M$; N_2 ; $35^\circ C$; PA: $M_n = 8.5 \times 10^4$; 胺值 (A) = 1.9; [PA]: $5 \times 10^{-4} M$.

表 4 PA/BP/MMA 体系聚合过程中聚合物胺值 (A) 的变化*

单体转化率(%)	0	0.3	2.3	5.0	7.7	11.4
A	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8

* [BP]: $2 \times 10^{-3} M$; [PA]: $2 \times 10^{-3} M$; M_n : 7.4×10^4 ; N_2 , $35^\circ C$.

根据以上结果,可以认为二苯酮 (BP)/三乙胺 (TEA)/MMA 光敏聚合反应体系中,再次光引发作用的反应过程可描述如下:

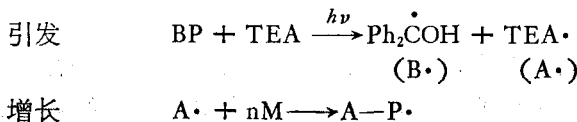
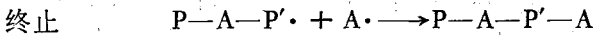
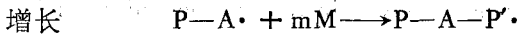
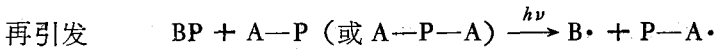
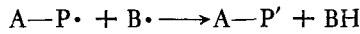
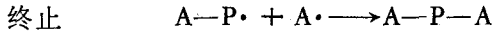


表 5 单体转化率/聚合物分子量与反应时间的关系*

光照时间(分)		25	55	100	150	200
P-A	转化率(%)	0.3	2.3	5.0	7.7	11.4
	$M_n \times 10^{-4}$	11.5	14.3	16.7	18.6	20.7
TEA	转化率(%)	5.0	8.6	11.8	13.9	21.0
	$M_n \times 10^{-4}$	3.3	6.5	7.9	12.1	14.3

* [BP] $2 \times 10^{-3}M$; [TEA]: $2 \times 10^{-3}M$; N_2 ; $35^\circ C$; [PA] ($M_n 7.4 \times 10^4$): $2 \times 10^{-3}M$.



随着光照时间的增长,上述反应过程多次反复进行,使聚合物分子量不断增加,同时聚合物中胺含量也逐渐增高。

参 考 文 献

- [1] 王尔鉴、李妙贞、康红、冯新德, 高分子通讯, 1981, (5), 379; (6), 418; 1986, (3), 168.
 [2] 王尔鉴、常志英、赵明亮、冯新德, 感光科学与光化学, 1983, (4), 45.
 [3] 李妙贞、常志英、王尔鉴、冯新德, 分子科学与化学研究, 1983, (4), 71.
 [4] 李妙贞、常志英、张耀坤、王尔鉴、冯新德, 感光科学与光化学, 1984, (4), 46.
 [5] 王尔鉴、常志英、冯新德, 感光科学与光化学, 1985, (4), 48.
 [6] Otsu, T. Yoshida, M. and Tazaki; T. Makromol. Chem., Rapid. Commun, 1982, 3, 133.
 [7] 李妙贞、康红、王尔鉴, 化学通报, 1982, (5), 25.
 [8] Polymer Handbook, 2nd ed. IV-12. Burrell, H. and Immergut, B., John Wiley & Sons, 1966.

STUDY OF THE PHOTOSENSITIZED INITIATION SYSTEM CONTAINING OXYGEN

VI. The Sequential Photoinitiation Effect in the Photopolymerization

Process Initiated by Benzophenone/Triethylamine System

WANG Erjian, DONG Liming, LI Miaozhen and CHANG Zhiying

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

A sequential photoinitiation phenomenon was found in the benzophenone/triethylamine/MMA radical photopolymerization system, which leads to increase of molecular weight, amine content of polymer formed with progressive irradiation time. The results obtained demonstrate that the sequential photoinitiation originates from the photoreaction of active amine groups at the polymer chains with excited benzophenones producing a polymer radicals, which induce sequential polymerization. The effects of benzophenone and amine concentrations, oxygen content and chain regulator were studied. Reaction mechanism was also discussed.

Key words Photopolymerization, Benzophenone/Amine/MMA system, Sequential photoinitiation