

单体性质对樟脑醌/胡椒环光引发活性的影响^{*}

史素青^{1**} 张 琴¹ 高 娜¹ 张守花³ 官永宽¹ 聂 俊^{2**}

(¹ 西北大学 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室 化学与材料科学学院 西安 710069)

(² 北京化工大学材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

(³ 鹤壁职业技术学院化工与材料工程学院 鹤壁 458083)

摘 要 采用实时红外光谱仪(RT-FTIR)研究了单体结构、单体配比以及活性稀释剂结构对樟脑醌(CQ)/胡椒环(BDO)引发的光聚合动力学的影响,结果发现,UDMA虽然黏度较低,但是易发生链转移反应且在聚合体系中含量较高(70 wt%),可作为氢给体猝灭激发态 CQ,从而影响 CQ 和 BDO 之间的相互作用. Bis-GMA 虽然黏度大,但是反应活性高,当其与少量具有给氢能力的活性稀释剂 TEGDMA 配合使用时,不仅对聚合体系的反应活性影响较小,而且可显著降低体系的黏度,大大提高自由基的活动能力,有利于改善 CQ/BDO 的引发活性.

关键词 樟脑醌, 胡椒环, 单体, 引发活性

樟脑醌基光引发体系是齿科修复用光固化充填复合树脂一个关键组分,其引发活性和引发效率的高低关系到甲基丙烯酸酯类单体能否快速形成满足临床使用要求的、高度交联的聚合物网络结构,是影响临床操作时间和固化程度的主要因素之一.

胡椒环(BDO)类衍生物广泛存在于自然界中(如芝麻、胡椒、胡萝卜等),具有抗肿瘤、抗氧化、抗菌、杀菌等生理活性^[1,2],其分子结构中两个氧原子间的亚甲基上含有可提取的活泼氢.为减少小分子光引发体系被饮用流体萃取进入人体循环后诱发炎症、癌变等毒副作用发生的几率,Shi 等^[3,4]和 Wang 等^[5]基于胡椒环化合物的结构特点,用其替代胺类助引发剂用于齿科修复用光固化体系,以改善牙科材料的生物相容性,研究发现,相同固化条件下,樟脑醌(CQ)/BDO 的引发活性与 CQ/胺的引发活性相当,由其引发形成的固化膜细胞毒性较小,在生物医用领域表现出良好的应用前景.

Xiao 等^[6]发现 CQ/BDO 引发体系的引发机理与 CQ/胺类似,即由激发态 CQ 与给氢化合物(BDO 或单体)发生相互作用产生自由基活性种,引发双甲基丙烯酸酯类单体的可见光聚合反应.

对于高黏度反应体系,光引发过程中引发体系的引发活性和引发效率受扩散控制过程影响.单体的性质(如反应活性、浓度、黏度、给氢能力等)不仅对激发态 CQ 的猝灭效果和自由基加成到双键上的含量有直接影响,而且对扩散引起的“笼蔽效应”、“凝胶效应”和“玻璃化效应”影响较大,进而引起引发体系引发效率的改变.

本文基于单体的性质(如反应活性、浓度、黏度、给氢能力等),采用实时傅立叶变换红外光谱仪(RT-FTIR)研究了单体结构、单体配比及稀释剂结构对 CQ/BDO 光引发体系引发效率的影响,以提高 CQ/BDO 光引发体系的引发活性.

1 实验部分

1.1 原料

单体为氨基甲酸双甲基丙烯酸酯(UDMA, Eesstech)和双酚 A 缩水甘油双甲基丙烯酸酯(Bis-GMA, Aldrich);活性稀释剂为二缩三乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDMA, Sartomer)、1,6-己二醇双甲基丙烯酸酯(HDDMA, Sartomer).樟脑醌(CQ, Aldrich)为可见光引发剂,胡椒环(BDO, Acrös Organics)为助引发剂.上述试剂在使用前均未进行进一步纯化处理.单体和引发体系物种

^{*} 2011-11-16 收稿,2011-11-24 修稿;陕西省教育厅专项科研计划(项目号 09JK767)、陕西省自然科学基金研究计划(项目号 2010JQ2004)和中国博士后科学基金(基金号 20100471629 和 201104673)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: shisq@nww.edu.cn; niejun@mail.buct.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11359

的化学结构见图 1.

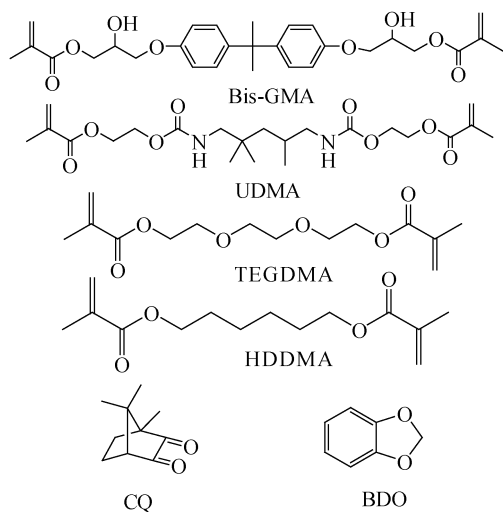


Fig. 1 Chemical structures of monomers and initiators

1.2 光聚合及动力学监测过程

将单体与不同浓度的光引发剂及助引发剂配制聚合体系,超声震荡 2 min 保证体系混合均匀,然后,在室温下用可见光点光源(EFOS Lite,配有 400 ~ 500 nm 滤光片,光纤直径为 5 mm,加拿大)定向照射样品,可见光聚合所用的光强为 100 mW/cm² (UV-A 光强计,400 ~ 1000 nm,北京师范大学). 配有水平样品台的实时傅立叶变换红外光谱仪(RT-FTIR) (Nicolet 5700, KBr 分束器, MTC/A 检测器,数据采集间隔为 0.3985 s,分辨率 4 cm⁻¹,美国热电公司)通过监测近红外区 6164 cm⁻¹ 附近甲基丙烯酸酯双键特征吸收峰面积的变化直观地反映聚合进行的程度. 双键转化率(DC)-光照时间和聚合速率(R_p)-光照时间曲线(图 2)由 OMNIC 7.1 红外软件和 Excel 数据处理软件结合计算得到^[7].

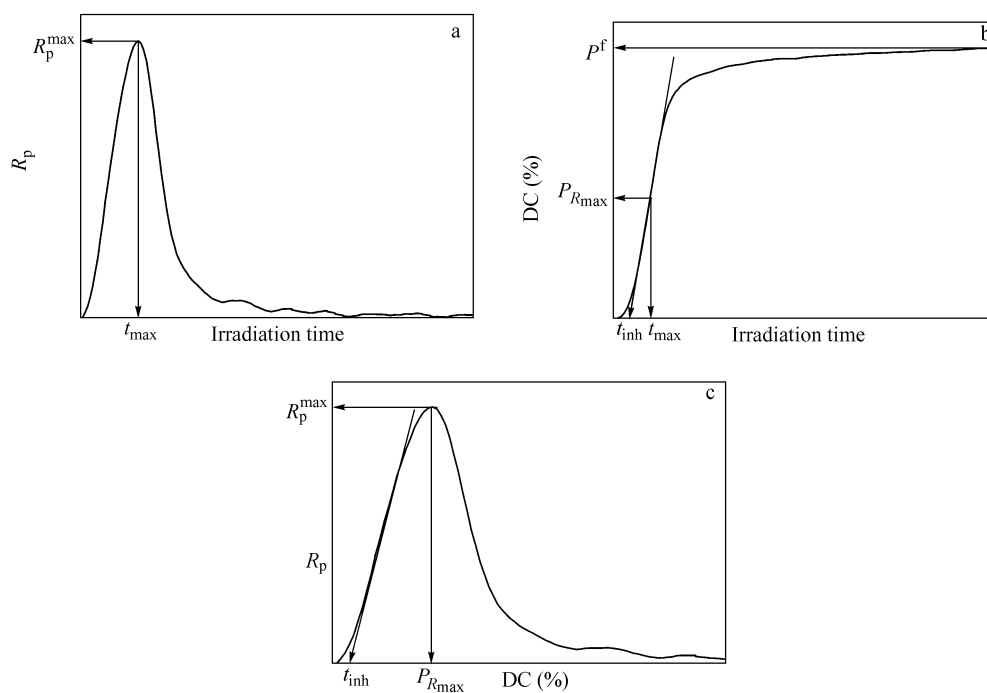


Fig. 2 Typical kinetics curves for polymerization of dimethacrylates: (a) polymerization rate as a function of irradiation time, (b) double bond conversion as a function of irradiation time and (c) polymerization rate as a function of double bond conversion

2 结果与讨论

由于 CQ/BDO 与 CQ/胺引发体系的引发机理类似,因此, CQ/BDO 引发(甲基)丙烯酸酯光聚合的动力学可表示为^[8]:

$$R_p = -\delta[M]/\delta t = (k_p/k_t^{1/2}) [M]$$

$$\{\Phi_i \varepsilon I_0 [CQ]\}^{1/2} \quad (1)$$

其中 Φ_i 为光引发量子产率 ($\Phi_i = \Phi \times (k_q/k_0)$) [BDO] $\alpha\beta$, α 是猝灭过程中产生自由基的分数, β 是加成到双键上自由基的分数, k_q 和 k_0 分别为有、无 BDO 存在情况下激发态 CQ 的猝灭速率常数), [BDO] 为氢给体 BDO 的浓度, I_0 为入射光强度.

由方程(1)可知,对于相同浓度的 CQ/BDO 引发体系,入射光强度 I_0 一定时,激发态 CQ 与猝灭剂(氢给体 BDO 或单体)之间发生相互作用产生自由基的分数以及生成的自由基加成到双键上的分数越大,聚合速率 R_p 越大,即单体的给氢能力和反应活性对引发体系的引发活性和引发效率影响较大,因此可以用聚合动力学参数的变化来研究单体性质对光引发活性的影响.此外,黏度不同引起的扩散程度的差异及单体浓度的变化也会影响引发体系的引发活性和引发效率.

2.1 单体结构的影响

Bis-GMA 和 UDMA 是齿科配方中常用的 2 种单体^[3-5, 9-12]. Bis-GMA 反应活性和黏度都很高(1×10^6 mPa·s, 23℃);UDMA 虽然分子量与 Bis-GMA 相近,但是黏度较低(1.1×10^4 mPa·s, 23℃),且分子结构中—N—H 易发生链转移反应,具有一定给氢能力.

为了研究单体结构对 CQ/BDO 光引发体系引发活性的影响,分别采用 UDMA/TEGDMA (70/30, W/W) 和 Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) 考察 CQ 质量分数为 0.5% 时, BDO 含量对光聚合动力学的影响,所得动力学参数见表 1.

由表 1 知,当聚合体系中不含助引发剂 BDO 时,TEGDMA 可以作为氢给体与激发态 CQ 相互作用,产生自由基活性种,引发聚合. Bis-GMA/TEGDMA 比 UDMA/TEGDMA 体系聚合速率和最终双键转化率(P^f)非常低的原因在于:(1)除了 TEGDMA 外,UDMA 还可以作为氢给体与激发态 CQ 发生相互作用,生成自由基活性种引发聚合^[13-15],而 Bis-GMA 因黏度太高使单体对激发态 CQ 的猝灭效果受到抑制;(2) Bis-GMA 的黏度远远高于 UDMA,存在严重的“笼蔽效应”,“凝胶效应”和“玻璃化效应”,使产生的自由基活性种难以扩散出去与单体中的双键发生加成反应,导致引发体系的引发效率降低.

当向体系中加入 BDO 助引发剂时,两个体系的 P^f 和 $R_p^{\max}$ 都显著增加, $t_{\max}$ 值也显著降低,但是 Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) 的变化幅度更大,而且 BDO 含量为 1.0 wt% 和 2.0 wt% 时的 P^f 与 UDMA/TEGDMA (70/30, W/W) 体系的 P^f 相当,这表明由于 Bis-GMA 的高活性和对激发态 CQ 低猝灭活性等特点,使各动力学参数随 BDO 浓度变化较大,从而有利于改善 CQ/BDO 的引发活性.

Table 1 P^f , $R_p^{\max}$, $t_{\max}$ and $P_{R_{\max}}$ for polymerization of UDMA/TEGDMA (70/30, W/W) and Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W)

	[BDO] (wt%)	P^f (%)	$R_p^{\max}$ (s ⁻¹)	$t_{\max}$ (s)	$P_{R_{\max}}$ (%)
Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W)	0	44.7 ± 1.2	—	—	—
	0.2	63.5 ± 0.7	0.0060 ± 0.0009	64.1 ± 0.8	30.6 ± 0.5
	0.5	67.9 ± 0.4	0.0103 ± 0.0002	35.3 ± 1.1	29.2 ± 1.9
	1.0	70.2 ± 0.5	0.0164 ± 0.0005	21.3 ± 1.5	26.9 ± 1.2
	2.0	73.4 ± 0.1	0.0243 ± 0.0001	14.3 ± 0.4	26.2 ± 0.8
UDMA/TEGDMA (70/30, W/W)	0	70.9 ± 0.9	0.0387 ± 0.0003	13.6 ± 0.4	29.3 ± 0.5
	0.5	74.2 ± 0.5	0.0647 ± 0.0001	10.1 ± 0.2	33.1 ± 0.7
	1.0	75.8 ± 0.2	0.0729 ± 0.0009	8.9 ± 0.5	33.7 ± 0.3
	2.0	77.4 ± 0.3	0.0818 ± 0.0004	8.1 ± 0.1	33.1 ± 0.2

CQ = 0.5 wt%, exposure for 4 min

2.2 Bis-GMA/TEGDMA 配比的影响

Bis-GMA 单体具有较高的反应活性,其在 Bis-GMA/TEGDMA 体系中含量的多少直接影响自由基加成到双键上的分数.

由于单纯 Bis-GMA 或 TEGDMA 在临床应用时使用较少,因此,本实验选择了 3 种不同 Bis-GMA/TEGDMA 配比来研究 Bis-GMA/TEGDMA 对比对聚合动力学影响(见表 2).由表 2 知,随着 Bis-GMA/TEGDMA 体系中 TEGDMA 含量的减少, $R_p^{\max}$ 显著提高,而且 $t_{\max}$ 大大缩短.这是因为

向 Bis-GMA 中加入一定量低黏度的 TEGDMA 不仅可保持 Bis-GMA 的高反应活性而且还可大大降低体系的黏度,如 Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) 的黏度为 1375 mPa·s (25℃).但是,由于低黏度的 TEGDMA 具有一定给氢能力,可以作为氢给体猝灭激发态 CQ,因此,体系中 TEGDMA 含量过多致使溶剂效应显著增大,从而大大降低引发体系的引发效率,影响 CQ 和 BDO 之间的协同作用.

Table 2 P^f , $R_p^{\max}$, $t_{\max}$ and $P_{R_{\max}}$ for three Bis-GMA/TEGDMA mixtures

	Ratio (W/W)	P^f (%)	$R_p^{\max}$ (s^{-1})	$t_{\max}$ (s)	$P_{R_{\max}}$ (%)
Bis-GMA/TEGDMA	30/70	74.7 ± 0.4	0.0068 ± 0.0008	112.9 ± 0.6	45.3 ± 0.9
	50/50	73.3 ± 0.1	0.0079 ± 0.0002	69.0 ± 1.3	35.6 ± 0.7
	70/30	70.2 ± 0.5	0.0164 ± 0.0005	21.3 ± 1.5	26.9 ± 1.2

CQ = 0.5 wt% , BDO = 1.0 wt% , exposure for 4 min

图 3 为 3 种不同 Bis-GMA/TEGDMA 配比对 CQ/BDO 引发活性的影响,从图中可以看出,随着 Bis-GMA/TEGDMA 中给氢型活性稀释剂 TEGDMA 含量的增多,CQ/BDO 引发活性的引发活性降低,这可能是由于:(1)TEGDMA 含量增多带来的溶剂效应使 Bis-GMA/TEGDMA 聚合时更

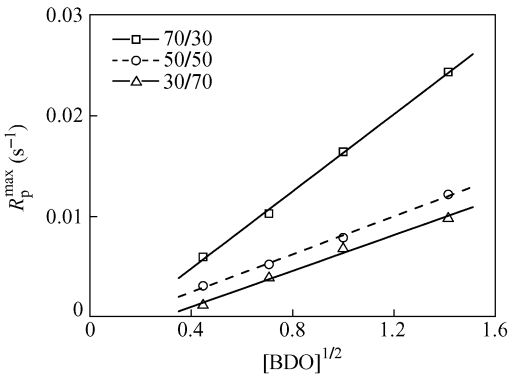


Fig. 3 Effect of Bis-GMA/TEGDMA ratio on the initiating reactivity of CQ/BDO initiating system
CQ = 0.5 wt% , BDO = 1.0 wt%

容易发生成环反应,凝胶化效应延迟;(2) TEGDMA 和激发态 CQ 发生相互作用,与 CQ/BDO 的电子/质子转移反应进行竞争,大大降低了 CQ/BDO 相互作用的机率;同时(3)反应活性高的 Bis-GMA 含量的减少也是造成引发活性较低的一个因素.因此,TEGDMA 的含量不宜过高,以保证其在不降低 Bis-GMA 反应活性的前提下,降低聚合体系的黏度,降低 CQ/BDO 引发体系的引发活性.

2.3 活性稀释剂结构的影响

Dulik 等^[12]在 1981 年就发现含 Bis-GMA 的树脂体系中稀释剂的类型和含量对体系的物理性质有重要影响.体系的表面张力越低,界面间的润湿性越好,填料的装载量越高,材料的机械性能也会随之增强.本实验选用表面张力和黏度相近的 2 种体系 Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) 和 Bis-GMA/HDDMA (70/30, W/W) 研究稀释剂结构对 CQ/BDO 引发活性的影响(见表 3、图 4 和图 5).

Table 3 Viscosity and surface tension of Bis-GMA/TEGDMA and Bis-GMA/HDDMA

Bis-GMA/diluent diluent type	Concentration (wt%)	Surface tension ^a ($\times 10^3$ (N/m))	Viscosity ^a (mPa·s)	
			25℃	37℃
TEGDMA	30	34.8 ± 0.5	1375	497
HDDMA	28	33.6 ± 0.3	1968	592

^a From Ref. [12]

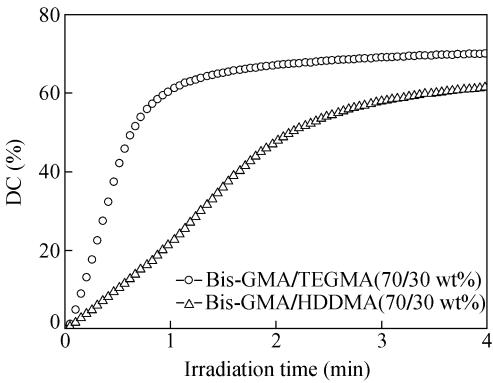


Fig. 4 Comparison of Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) and Bis-GMA/HDDMA (70/30, W/W) with 0.5 wt% CQ/1.0 wt% BDO

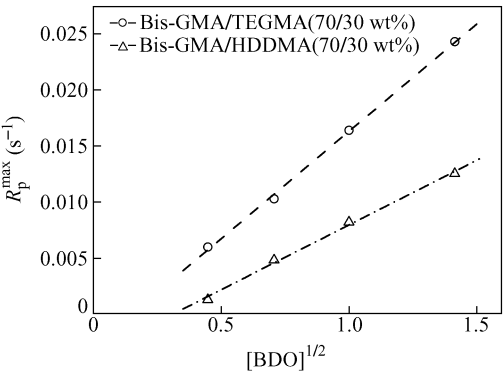


Fig. 5 Effect of chemical structure of reactive diluent on the initiating reactivity of CQ/BDO initiating system
CQ = 0.5 wt%

CQ 质量分数为 0.5%、BDO 质量分数为 1.0% 时, Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) 和 Bis-GMA/HDDMA (70/30, W/W) 聚合动力学见图 4 和图 5, 从图中可以看出, 相同聚合条件下, Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) 具有较高的反应活性, 而且 P^f 可以达到 70%, 比 Bis-GMA/HDDMA (70/30, W/W) 高出 10% 左右. 这可能与 TEGDMA 与 Bis-GMA 之间协同效应较好有关^[10], 因此 Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) 可以更好地改善 CQ/BDO 引发体系的引发活性.

3 结论

单体的黏度、反应活性和给氢能力是影响

CQ/BDO 光引发活性的重要因素之一. 黏度较低且具有给氢能力的单体虽可提高配方体系的固化速率, 但会影响 BDO 和 CQ 之间协同的作用. 高反应活性单体 Bis-GMA 和少量具有给氢能力的活性稀释剂 TEGDMA 组成的聚合体系不仅具有较高反应活性, 而且黏度显著降低, 大大提高了链自由基的活动性, 从而有利于改善 CQ/BDO 引发体系的引发活性.

REFERENCES

- 1 Ames B N. Science, 1983, 221: 1256 ~ 1264
- 2 Joshi R, Sudheer Kumar M, Satyamoorthy K, Unnikrisnan M K, Mukherjee T. J Agri Food Chem, 2005, 53: 2696 ~ 2703
- 3 Shi S, Xiao P, Wang K, Gong Y, Nie J. Acta Biomater, 2010, 6: 3067 ~ 3071
- 4 Shi Suqing(史素青), Wu Gangqiang(吴刚强), Xiao Pu(肖浦), Wang Qingrong(王庆蓉), Nie Jun(聂俊). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (9): 857 ~ 861
- 5 Wang K, Yang D, Xiao M, Chen X, Lu F, Nie J. Acta Biomater, 2009, 5: 2508 ~ 2517
- 6 Xiao P, Lalevée J, Allonas X, Fouassier J P, Ley C, El-Roz M, Shi S Q, Nie J. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48: 5758 ~ 5766
- 7 Decker C, Moussa K. Macromolecules, 1989, 22: 4455 ~ 4462
- 8 Wu G Q, Shi S Q, Xiao P, Nie J. J PhotochPhotobio A: Chemistry, 2007, 188: 260 ~ 266
- 9 Lovell L G, Newman S M, Bowman C N. J Dent Res, 1999, 78(8): 1469 ~ 1476
- 10 Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Biomaterials, 2002, 23: 1819 ~ 1829
- 11 Peutzfeldt A. Eur J Oral Sci, 1997, 105: 97 ~ 116
- 12 Dulik D, Bernier R, Brauer G M. J Dent Res, 1981, 60(6): 983 ~ 989
- 13 Jakubiak J, Allonas X, Fouassier J P, Sionlpwska A, Andrzejewska E, Linden L A, Rabek J F. Polymer, 2003, 44: 5219 ~ 5226
- 14 Nie J, Zhou W H, Li M Z, Wang E J, Linden L A, Rabek J F. Chinese J Polym Sci, 1999, 17(5): 411 ~ 415
- 15 Nie Jun(聂俊), Zhou Wenhui(周文慧), Li Miaozhen(李妙贞), Wang Erjian(王尔鉴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (2): 205 ~ 209

EFFECT OF MONOMER CHARACTERISTICS ON PHOTOINITIATING ACTIVITY OF CAMPHORQUINONE/1,3-BENZODIOXOLE SYSTEM

Su-qing Shi¹, Qin Zhang¹, Na Gao¹, Shou-hua Zhang³, Yong-kuan Gong¹, Jun Nie²

(¹ Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education,

College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069)

(² State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(³ College of Chemical and Materials Engineering, Hebi Vocational and Technical College, Hebi 458030)

Abstract Real-time infrared spectroscopy (RT-FTIR) was used to study the effect of chemical structure of oligomer, reactive diluent and the ratio of oligomer and reactive diluent on the initiating activity of camphorquinone (CQ)/1,3-benzodioxole (BDO). The results showed that, urethane dimethacrylate (UDMA) with a low viscosity was prone to chain transfer reaction and had hydrogen donating ability. In the polymerization system with high content of UDMA, UDMA could be used as a competitive hydrogen donor to interact with the excited CQ, which significantly influenced the interaction of excited CQ and BDO. Another commercial oligomer 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (bis-GMA) with a high viscosity exhibited a high reactivity. When it combined with reactive diluent triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) in the formulation, a relatively less amount of TEGDMA, *i. e.* 30%, could greatly reduce the viscosity of the monomer system and have little influence on the reactivity of Bis-GMA. At the same time, the Bis-GMA/TEGDMA (70/30, W/W) system with a lower viscosity could greatly improve the mobility of the free radical active species, which was beneficial to improve the initiating activity of CQ/BDO.

Keywords Camphorquinone, Benzodioxole, Monomers, Initiating activity