

樟脑酮/过氧化物复合体系引发丙烯酸酯可见光聚合反应*

聂 俊 周文慧 李妙贞 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

LINDEN L. A. RABEK J. F.

(Department of Dental Biomaterials Science, Karolinska Institute, S14104 Huddinge, Stockholm, Sweden)

摘 要 采用差热扫描方法(DSC)研究了樟脑酮(CQ)/过氧化物(PO)复合体系引发三缩乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDM)的可见光聚合. 与 CQ 单一引发体系相比, CQ 和 PO 组成的复合体系更为有效. 实验结果指出, 加入过氧化物, 如 DCPO 和 DBPO, 使聚合速率显著增加, 最大速率到达时间明显缩短, 然而它们对应的过氧化氢化合物, 如 TBHP、CMHP 却效果不佳, 复合体系的增效作用表明, 激发态 CQ^* 通过能量传递机制, 使过氧化物发生有效的光解生成活性自由基, 同时发现在含氧的条件下聚合反应速率得到增加.

关键词 樟脑酮, 过氧化物, 光聚合反应, 齿科材料

可见光光敏体系不仅大量应用于激光成像系统^[1], 同时在齿科材料方面, 亦倍受人们的关注^[2]. 但是齿科光固化材料的要求有别于一般光固化体系. 首先在临床上, 为了减少过敏、癌变、组织损伤和其它毒性副作用, 对树脂、填料、光源和引发剂选择均有严格的限制. 其中感可见光的光敏聚合反应体系是重要的条件, 因为聚合反应是在特定的口腔环境条件下进行, 要求这类反应体系具有聚合反应速度快、反应物残留率小和良好的抗氧性等特点. 目前樟脑酮(CQ)是齿科材料中较为常见的光敏剂^[3,4], 它在可见光区 400~500nm 范围内有良好的光响应能力和光源匹配性. 活化剂一般采用各种叔胺类化合物^[5], 但是胺类活化剂最大的缺点是它们较高的毒性和变异性. 为此寻找其它安全、高效的活化剂已成为发展齿科材料非常迫切的问题, 本文采用樟脑酮和不同过氧化物(PO), 组成复合引发体系, 以三缩乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDM)作为模拟树脂, 用差热扫描方法(DSC)研究它们光聚合反应的过程.

1 实验部分

樟脑酮(1, 7, 7-三甲基双环[2, 2, 1]-2, 3-环己二酮)(CQ)、二异丙苯过氧化物(DCPO)、二叔丁基过氧化物(DBPO)和异丙苯过氧化氢(CMHP)购自 Aldrich 公司, 叔丁基过氧化氢(TBHP)和三缩乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDMA)购自 Fluka 公司.

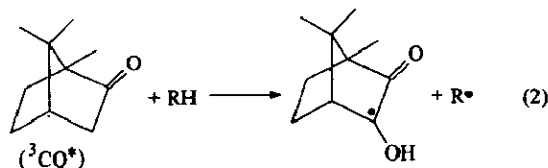
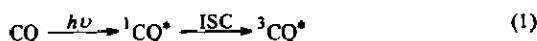
光聚合反应以 500W Philips 灯(PF 318E/49)为光源, 发光波长为 400nm 以上可见光, 照射光强为 60mW/cm². 光聚合样品(~20mg)置于直径为 6.5mm DSC 铝盘上, 光聚合反应温度 40℃(接近于人体温度 37℃). 采用差热扫描仪(Perkin-Elmer DSC-4)监测光

* 1998-03-03 收稿, 1998-11-26 修稿

照下聚合过程,聚合反应的数据采用 Perkin-Elmer 3600 Data Station 处理。

2 结果与讨论

樟脑酮(CQ)是一种刚性 α -苄二酮结构,它具有两种吸收带,紫外区 $200 \sim 300\text{nm}$ ($\epsilon_{\max} \sim 10^4 \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$) 的吸收为 $n-\pi^*$ 跃迁,可见区 $400 \sim 500\text{nm}$ ($\epsilon_{\max} \sim 50 \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$) 的吸收则为 $\pi-\pi^*$ 跃迁。而二异丙苯过氧化物(DCPO)、二叔丁基过氧化物(DBPO)、异丙苯过氧化氢(CMHP)和叔丁基过氧化氢(TBHP)吸收光谱范围均在紫外的短波区($200 \sim 250\text{nm}$)。在可见光作用下,基态的 CQ 受激生成激发单线态 $^1\text{CQ}^*$,通过系间窜跃(ISC),很快转换成激发三线态 $^3\text{CQ}^*$,在活性氢给体(RH)存在下 $^3\text{CQ}^*$ 容易和 RH 发生抽氢反应,生成对应的碳自由基(Ketyl radical)($\text{CQH}^\cdot$)和氢给体自由基($\text{R}^\cdot$)^[2](见式 1、2)。对于 CQ 和过氧化物(PO)复合体系,除了有可能发生如上的光抽氢反应以外,还可以发生光敏化反应,即激发态的 CQ^* 将能量传递给 PO 分子,生成激发态 PO^* ,而自己回到基态 CQ,接着 PO^* 分解生成自由基(式 3、4)^[6,7]。不同的 CQ/PO 体系,它们的主要光反应取决于 PO 化合物的化学性质。



CQ/PO 复合体系引发三缩乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDMA)光聚合反应的动力学研究,采用差热扫描法(DSC)跟踪监测聚合反应的绝热放热过程。依据丙烯酸酯聚合反应双键的放热值 $\Delta H_0 56 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[8],从而获得聚合反应速率(R_p)、最大聚合反应速率($R_{p\max}$)、双键转化率(P)、极限双键转化率(P^{lim})、达到($R_{p\max}$)所需时间($t^{\max}$)以及聚合反应诱导期(t^{inh})等。图 1 列举了在氮气条件下,由 DSC 测得的 CQ/DCPO 体系引发 TEGDMA 光聚合反应动力学曲线。

由图 1 可以看到,单一 CQ 体系也能引发 TEGDMA 光聚合反应。这是因为 TEGDMA 链中三缩乙二醇单元上存在醚键的 α -活泼氢,激发态 CQ^* 与其发生抽氢反应,生成引发自由基的缘故。然而在同样的 CQ 浓度条件下,随着向体系中添加过氧化物 DCPO,TEGDMA 树脂的光聚合反应速率(R_p)显著地增加。到达 $R_{p\max}$ 所需时间($t^{\max}$)明显缩短,而极限转化率 P^{lim} 有所下降。这种现象是由于 TEGDMA 是一种双官能团丙烯酸酯树脂,光聚合过程中不断发生交联,使反应体系粘度很快增加,导致聚合速率减慢,后期曲线呈现弯曲,当反应达到玻璃化状态以后,聚合反应基本停止,曲线上出现平台,此时的转化率即极限转化率(P^{lim})。然而随着交联反应速度加快,使得反应链来不及松弛,反应基团过早被“冻结”,因此聚合速率加快极限转化率 P^{lim} 反而下降,但 TEGDMA 树脂具有柔性链

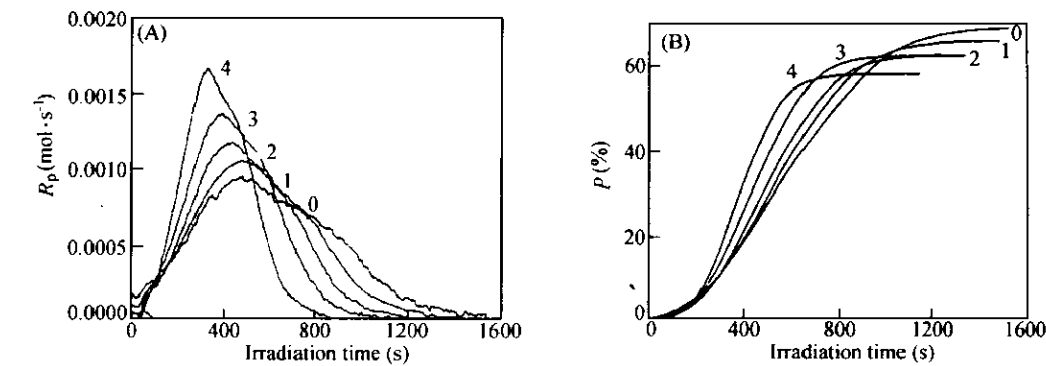


Fig. 1 Photopolymerization of TEGDMA initiated by CQ/DCPO in N₂
(A) R_p -time, (B) p -time; [CQ]: 6×10^{-2} mol/L; [DCPO] (wt %): 0; 1) 0.5; 2) 1.0; 3) 2.0; 4) 3.0

结构, 使得其光聚合反应仍可以达到较高的程度, 它们的极限转化率 (P^{lim}) 保持在 60% ~ 70% 左右.

Table 1 Comparison of photopolymerization of TEGDAM initiated by CQ/DCPO in air and in N₂

DCPO (wt) %	Air			N ₂		
	$R_p^{max} \times 10^{-3}$ (mol·s ⁻¹)	P^{lim} (%)	t^{inh} (s)	$R_p^{max} \times 10^3$ (mol·s ⁻¹)	P^{lim} (%)	t^{inh} (s)
0	1.51	37.8	257	0.94	69.1	238
0.5	2.17	36.8	254	1.03	66.3	235
1.0	2.39	37.0	258	1.14	63.7	229
2.0	2.63	38.5	264	1.37	61.8	223
3.0	3.04	36.9	269	1.54	60.9	216

CQ(wt):1%

考虑到齿科光固化材料在临床实际应用中, 光聚合反应通常是在空气下进行, 因此进一步研究了在空气中 CQ/DCPO 引发 TEGDMA 光聚合反应情况, 并在同一条件下和 N₂ 中引发聚合结果进行比较, 如表 1 所示, 可以看到氧产生一定的诱导期 t^{inh} 外, 同时也加速了 R_p^{max} , 在同样 DCPO 浓度条件下, R_p^{max} 值在空气下比氮气下要高出近一倍, 另外也带来了 P^{lim} 下降的结果.

为了进一步了解不同条件下 CQ 光敏反应情况, 采用吸收光谱跟踪光聚合反应过程中 CQ 浓度的变化, 测定 CQ 的光密度 (OD_{458nm}) 的结果如图 2 所示, 可以看到在氮气条件下光反应过程中, 单一 CQ 体系的 CQ 浓度逐步下降 (曲线 1), 然而 CQ/DCPO 体系的 CQ 浓度基本不变

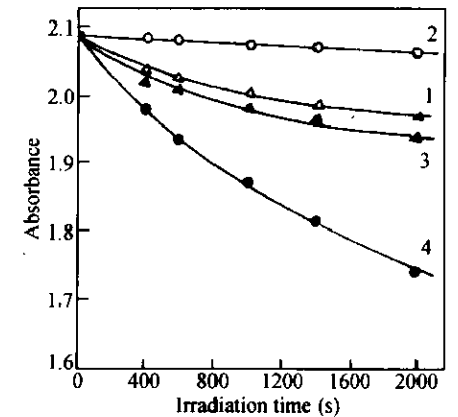


Fig.2 Changes in absorption (458nm) of CQ and CQ/DCPO systems with irradiation time in N₂ or in air
[CQ]: 6×10^{-2} mol/L; [DCPO]: 6×10^{-2} mol/L;
1, 3: CQ in N₂ and air, 2, 4: CQ/DCPO in N₂ and air

(曲线 2). 这是由于前者属于抽氢反应, CQ 本身被还原成羧自由基产物(CQH)(式 2), 而后者则主要通过能量传递过程使过氧化物发生敏化光解反应, CQ 分子本身并不消耗(见式 3、4). 在空气条件下, 无论单一 CQ 体系或 CQ/DCPO 体系, 随着光照时间延长, CQ 的浓度都有不同程度的下降. 这是由于 CQ 发生了光氧化反应, 它们是通过产生过氧化自由基中间态, 然后进一步转化为相应的酸、酸酐和酯类产物^[9], 这些自由基中间态化合物具有加速聚合反应的作用, 使得聚合速度显著提高, 同时自身不断地被氧化反应消耗, 这种情况导致出现表 1 的结果.

另外, 我们还比较研究了 CQ 与其它过氧化物组成的可见光复合体系引发 TEGDMA 光聚合反应, 实验结果列于表 2.

Table 2 Effects of photopolymerization of TEGDMA initiated by different CQ/PO combination systems

System	Air		N ₂	
	$R_p \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$	$P_i (\%)$	$R_p \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$	$P_i (\%)$
CQ	1.42	14.3	0.80	14.6
CQ/DCPO	2.81	29.3	1.64	25.3
CQ/DBPO	2.57	24.3	1.17	17.5
CQ/CMHP	0.36	8.0	0.85	19.4
CQ/TBHP	0.18	2.5	0.64	10.1

CQ: 3.0 (wt) %; PQ: 3.0 (wt) %; $i = 350\text{s}$ (irradiation time)

由表 2 中数据可以发现 CQ 和过氧化物 DCPO、DBPO 组成的体系具有较好的引发聚合效果, 而 CQ 和过氧化氢 CMHP、TBHP 组成的体系效果则不好, 这可能是由于过氧化氢化合物具有活泼氢, 它和 $\text{CQ}^{\cdot}$ 发生抽氢反应, 生成不活泼的过氧化物自由基($\text{ROO}^{\cdot}$)和 $\text{CQH}^{\cdot}$ 自由基的缘故^[6]. 在氮气条件下, 它们引发 TEGDMA 光聚合的速率为 $\text{DCPO} > \text{DBPO} > \text{CMHP} > \text{单一 CQ} > \text{TBHP}$. 在氧气存在的条件下, CQ/过氧化物体系的 R_p 均有明显的增加, 而 CQ/过氧化氢体系, 引发效果也不佳, 它们引发光聚合的速度 $\text{DCPO} > \text{DBPO} > \text{单一 CQ} > \text{CMHP} > \text{TBHP}$.

REFERENCES

- 1 Davis T P. J Photochem Photobiol Chem, 1994, 77: 1~7
- 2 Monroe B M. In: Pitts J N, ed. Adv in Photochem-8, New York: Wiley Interscience, 1971. 77~108
- 3 Linden L A. In: Fouassier J, Rabek J F, eds. Radiation Curing in Polymer Science and Technology, IV. London: Elsevier Applied Science, 1993. 382~398
- 4 Munksguard E C, Iire M, Asmussen E. J Dent Res 1986, 64: 1409~1415
- 5 Ledwith A. In: Hauard R N, ed. Developments in Polymerization-3. London: Applied Science, 1982. 55~57
- 6 Walling C, Gibian M J. J Am Chem Soc, 1965, 87: 3413~3417
- 7 Smith W F. Tetrahedron, 1969, 25: 2071~2079
- 8 Sawada H J. Macromol Sci, 1969, C3: 313~395
- 9 Meinwald J, Kingele H O. J Am Chem Soc, 1966, 88: 2071~2073

VISIBLE LIGHT POLYMERIZATION OF ACRYLATE INITIATED BY CAMPHORQUINONE/PEROXIDE COMBINATION SYSTEM

NIE Jun, ZHOU Wenhui, LI Miaozen, WANG Erjian *

(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

LINDEN L. A., RABEDK J. F.

(*Department of Dental Biomaterials Science, Karolinska Institute, S14104 Huddinge, Stockholm, Sweden*)

Abstract Visible light photopolymerization of triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA) initiated by camphorquinone(CQ) and peroxide (PO) combination systems were studied with photocalorimetry for the purpose on dental materials. As comparison with CQ alone, the systems composed of CQ and peroxides PO are more effective. The results obtained indicated that the peroxide added, such as dicumyl peroxide (DCPO), di-tertbutylperoxide(DBPO) greatly accelerates the polymerization rate(R_p) and shortens the time of $R_p^{\max}$ reached ($t_{\max}$), however their corresponding hydroperoxide, such as tert-butylhydroperoxide (TBPO) and cumyl-hydroperoxide (CHHP) appears a less efficient. The reaction mechanism of the synergistic effect for CQ/PO system was suggested to be a energy transfer process from excited CQ^* to peroxide, which results in a significant facilitation of the active radical generation from peroxide. The rate-enhancement of polymerization was also found in the presence of oxygen.

Key words Camphorquinone, Peroxide, Photopolymerization, Dental Material