

含氧光敏引发体系的研究

IV. 硫杂蒽酮/叔胺/氧体系的研究*

李妙贞 常志英 魏润江** 王尔鉴

冯新德

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

(北京大学化学系, 北京)

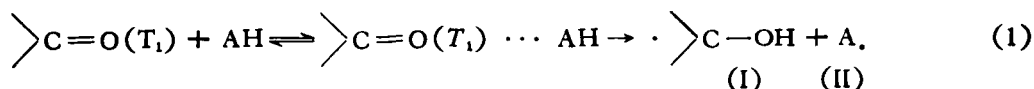
摘 要

本文研究了硫杂蒽酮 (TX)/三乙胺 (TEA)/氧体系引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 光聚合的动力学及影响聚合速度的各种因素。结果表明, 聚合速度和 $[TX]^{0.1}[TEA]^{0.3}$ 及 $[MMA]$ 成正比, 同时, 由于 TX 的 $n\pi^*$ 和 $\pi\pi^*$ 激发态能级接近, 溶剂的性质对聚合速度有显著的影响。体系中的氧对聚合反应有明显的加速作用, 特别在硬脂酸存在时, 使量子收率增加 2.3 倍。

作者曾报道过二苯甲酮/叔胺含氧光敏引发体系, 在合适的条件下, 氧气具有加速 MMA 聚合反应和提高量子收率^[1]。但是, 由于二苯甲酮的光吸收能力不很高, 特别是用于某些有色涂层的光固化时并不适合。因此, 一些具有高克分子吸收系数的杂原子芳酮引起了人们的注意, 其中硫杂蒽酮及其衍生物已经用于钛白颜料涂层的光固化^[2]。

硫杂蒽酮 (Thioxanthone) 的光化学性质: $\lambda_{max} = 380(\text{nm})$, $\epsilon_{380} = 6.6 \times 10^3 (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$, $E_T = 65.5(\text{kcal/mol})$, 溶剂为 C_6H_6 , $[TX] = 5 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$ 。

TX 分子中含硫原子, 它的最低电子激发态为 $\pi\pi^*$, 克分子吸收系数较高, 它的三线态是由于分子中硫原子上未成键电子向羰基上氧原子转移, 使之具有电荷转移结构的特性, 故它的光还原活性比二苯甲酮(T_1 为 $n\pi^*$)低, 不易与醇和醚类发生提氢反应, 但容易和胺类反应, 经过形成相遇络合物 (encounter complex) 或激基复合物 (exciplex) 中间态, 生成 ketyl 自由基(I)和胺自由基 (II)^[3]:



其中(II)能引发烯类单体聚合。

实 验 部 分

药品

硫杂蒽酮是西德 SERVA 公司产品, 经乙醇/丙酮(4:1)二次重结晶, 熔点 209℃; 二苯

* 1984年2月7日收到; **天津轻工业学院。

甲酮、苯甲醛、MMA 和其它药品的纯化见文献[1]。

聚合方法

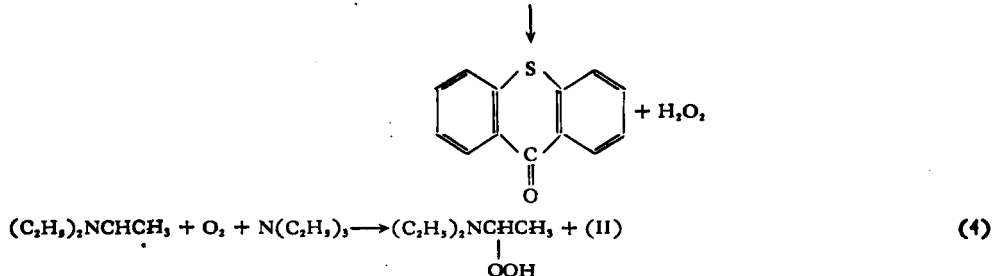
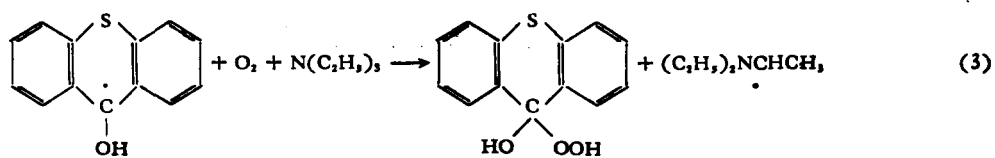
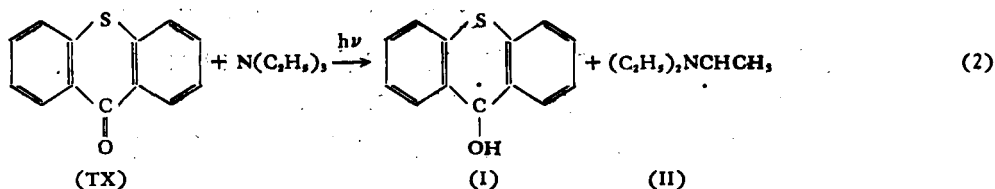
光源采用 375 瓦高压汞灯, 聚合速度用硬质玻璃膨胀计测定, 聚合前分别以高纯氮和氧通入反应溶液中饱和 20 分钟, 比较氧对聚合反应的影响。反应温度为 30℃, 分子量用粘度法测定, 按 Fox 公式计算^[2]。荧光光谱用日立 MPF-4 型荧光光谱仪测定; 紫外光谱用日立 340 型分光光度计测定。

结果与讨论

硫杂蒽酮和二苯甲酮(BP)不同, 它的最低能级三线态(T_1)为 $\pi\pi^*$, 并具有电荷转移特性^[3]。尽管它的 $S_1 \rightarrow T_2$ 系间窜跃量子收率比 BP 稍低 ($\phi_{isc} = 0.85$), 但克分子吸收系数非常高。所以硫杂蒽酮/三乙胺/氧引发体系有它本身的特点, 采用这种体系引发 MMA 光聚合的动力学研究结果如下:

1. 氧的作用

图 1 比较了硫杂蒽酮在氮和氧气条件下引发 MMA 聚合速度。结果表明, 硫杂蒽酮/三乙胺的含氧体系比非含氧体系反应速度快。其聚合反应作用与二苯甲酮相似^[4], 即 TX/TEA 光反应生成自由基(I)和(II)很容易和氧相结合生成过氧化氢物:



光还原光氧化反应所生成的过氧化氢物 ROOH 发生光敏分解, 生成新的自由基, 增加了体系内起引发作用的初级自由基数量, 从而加速了聚合反应。

2. 浓度的影响

图 2 表示在氧和氮气下硫杂蒽酮浓度对 MMA 聚合速度的影响。氧的加速作用在

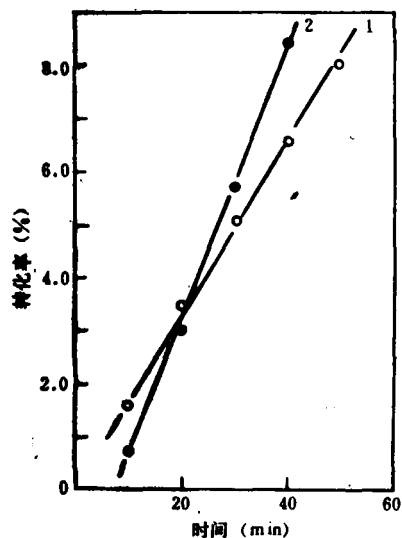


图1 MMA光聚合转化率曲线

1—N₂; 2—O₂; [TX] = 5×10^{-3} M; [TEA] = 2×10^{-1} M; [MMA] = 4.2M; 苯溶液。

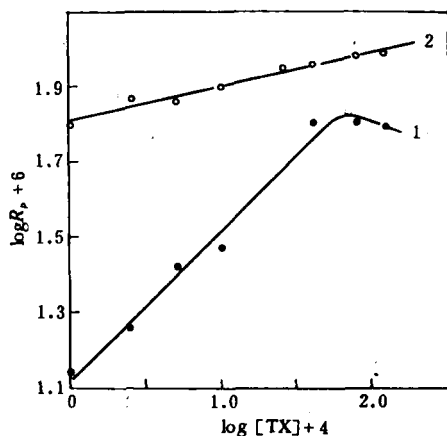


图2 聚合速度和硫杂蒽酮浓度的关系

1—N₂; 2—O₂; [MMA] = 2.8M; 其它条件同图1。

TX 低浓度时比高浓度显著, 聚合速度和 TX 的浓度之间具有一定的指数关系, 指数值分别为 0.4 (氮气下 $[TX] < 5 \times 10^{-3}$ M) 和 0.1 (氧气下 $[TX] < 1 \times 10^{-2}$ M)。在氧气条件下, 聚合速度达到 9.60×10^{-5} mol/s ($[MMA] = 2.6$ M), 比相应条件下二苯甲酮/三乙胺体系的最大速度值 5.7×10^{-5} mol/s 要大, 说明该体系具有较高的引发 MMA 聚合的能力。

图3表示聚合速度和叔胺浓度的关系。在氧气和氮气条件下, 浓度指数分别为 0.3 和

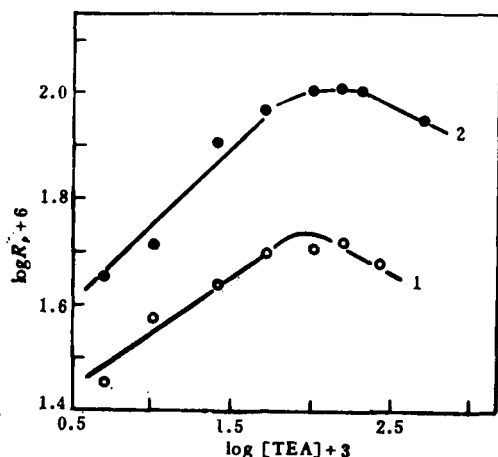


图3 聚合速度和三乙胺浓度的关系

1—N₂; 2—O₂; [TX]: 5×10^{-3} M; [MMA]: 2.8M。

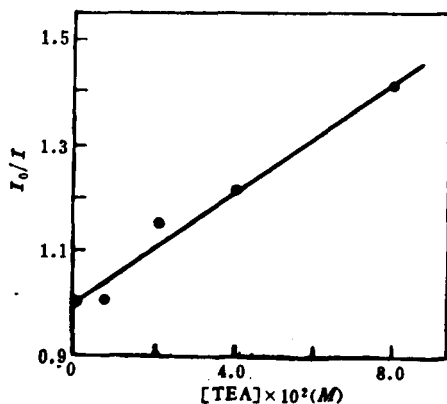


图4 相对荧光强度和三乙胺浓度的关系

[TX]: 4.7×10^{-4} ; 苯溶液; I_0 和 I 分别为没有 TEA 和不同 TEA 浓度时 TX 的相对荧光强度。

0.2 ($[\text{TEA}] < 1 \times 10^{-1} \text{M}$)。同时, 在胺浓度为 $\sim 1 \times 10^{-1}$ 时达到最大速度, 然后随着 TEA 浓度继续增加, R_p 逐步下降。这说明反应体系中, 胺还存在着不利于初级光反应的副作用, 并随胺浓度增加而加剧。荧光光谱的实验结果证明亦是如此。叔胺对硫杂蒽酮的单线态(S_1)具有很大的淬灭能力, 所得结果(图 4)用 Stern-Volmer 公式处理, 求得淬灭常数 K_q 为 $2.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($\text{TX}(S_1)$ 寿命为 $2 \times 10^{-9} \text{s}$)。所以随着胺浓度增加, TX 的激发态(S_1)被淬灭, 系间窜跃的量子收率 ϕ_{isc} 减小, 从而使得生成自由基的初级反应(1式)减弱。

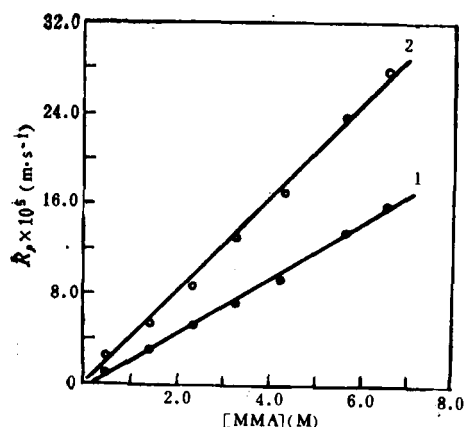


图 5 聚合速度和单体浓度的关系
1— N_2 ; 2— O_2 ; $[\text{TX}]$: $5 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{TEA}]$: $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 。

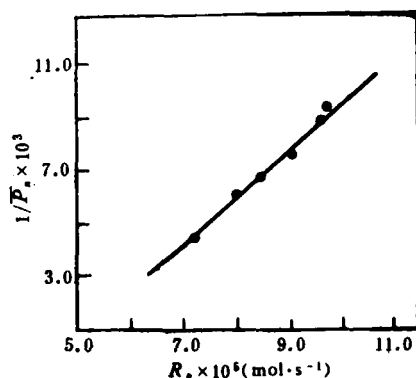


图 6 $1/\bar{P}_n$ 和 R_p 的关系

单体浓度对聚合速度的影响如图 5 所示。在氧气和氮气条件下, 聚合速度和 MMA 浓度成正比, 同时前者的单体浓度系数比后者高。

进一步测定了 $\text{TX}/\text{TEA}/\text{O}_2$ 体系引发 MMA 聚合的 $K_p/K_t^{1/2}$ 值, 从平均聚合度倒数 $1/\bar{P}_n$ 和速度 R_p 的线性关系(图 6)求得 $R_p/K_t^{1/2}$ 值为 0.025, 比相应的二苯甲酮/三乙胺/氧体系的 $K_p/K_t^{1/2}$ 值 0.042 为低^[3], 这说明硫杂蒽酮光还原生成的半片呐醇自由基(I)具有较强的链终止作用。结果与 Schnabel 用闪光光解技术测定半片呐醇自由基的反应常数一致^[4]。采用反应量子收率 ϕ 来综合评价 $\text{TX}/\text{TEA}/\text{O}_2$ 体系引发 MMA 光聚合的效果。如表 1 所示, 含氧体系的量子收率 ϕ_o 都比相应条件下无氧体系的量子收率 ϕ_{N_2} 高。若以相对量子收率 ϕ_o/ϕ_{N_2} 来表示氧在体系中的增效作用, 实验结果表明, 单体浓度的变化对 ϕ_o/ϕ_{N_2} 值影响不明显; 但是 ϕ_o/ϕ_{N_2} 值对敏化剂 TX 浓度的变化很敏感。反应体系中氧的增效作用, 在光敏剂 TX 低浓度时远比高浓度时显著。

3. 溶剂的影响

由于硫杂蒽酮的 $n\pi^*$ 和 $\pi\pi^*$ 激发态能级很接近^[5], 溶剂的性质对 TX 的激发态物理性质的影响非常敏感。例如, 溶剂的极性增加, 将使它的最大吸收峰发生位移, 荧光量子收率 ϕ_f 增加和激发态非发光衰减速度减慢。同样溶剂的性质对光还原反应的影响也很显著, 溶剂极性增加则对光还原反应中的电荷转移过程有利。这些综合作用的影响是既敏感又十分复杂的。图 7 表示不同溶剂对聚合速度的影响, 其中以氯仿溶液中反应的聚

表 1 甲基丙烯酸甲酯光聚合的量子收率

MMA 浓度 (mol/l)	ϕ_{O_2}/ϕ_{N_2}	TX 浓度 (mol/l)	ϕ_{O_2}/ϕ_{N_2}
1.41	1.76	1.2×10^{-3}	1.52
2.35	1.76	8.0×10^{-3}	1.51
2.82	1.72	5.0×10^{-3}	1.72
3.29	1.83	2.0×10^{-3}	1.95
4.23	1.81	1.0×10^{-3}	2.66
5.63	1.77	5.0×10^{-4}	2.72
6.57	1.74	2.5×10^{-4}	4.05
		1.0×10^{-4}	4.52
[TX]: $5.0 \times 10^{-1}M$ [TEA]: $2.0 \times 10^{-1}M$		[TEA]: $2 \times 10^{-1}M$ [MMA]: $2.8M$	

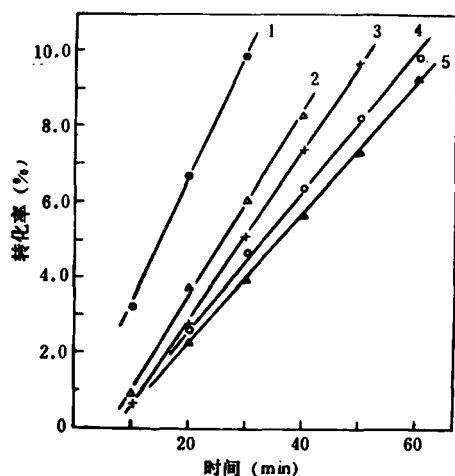


图 7 溶剂对聚合速度的影响

1—氯仿；2—苯；3—乙腈；4—四氢呋喃；5—丙酮。[TX]: $4.7 \times 10^{-3}M$ ；
[TEA]: $2 \times 10^{-1}M$ ；[MMA]: $2.8M$

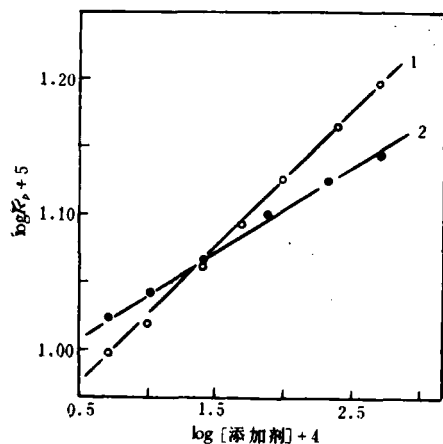


图 8 添加剂对聚合速度的影响

1—硬脂酸；2—苯甲醛；[TX]: $5 \times 10^{-3}M$ ；
[TEA]: $2 \times 10^{-1}M$

合速度最高,这是由于氯仿的重原子效应对激发态 TX 的系间窜跃有利,所以效果最好。

4. 添加剂的作用

为了进一步提高 TX/TEA/O₂ 体系引发单体聚合的效率,通过增大敏化剂的光谱响应范围以及设法提高体系中氧的增效作用,以达到增加量子收率的目的。

TX/TEA/O₂ 体系中氧的增效作用,是通过光敏氧化反应使之转变为活性过氧化物,然后进一步光解生成自由基。所以,如何加快系统中过氧化物光敏分解反应,是进一步提高氧的增效作用的重要途径,曾采用添加长碳链脂肪酸的方法获得了很好的效果^[1]。本文选择硬脂酸作为 TX/TEA/O₂ 体系的添加剂,结果表明(图 8 曲线 1)聚合速度随硬脂酸浓度的增加而加快,并且具有一定指数关系(指数值为 0.1)。表 2 的结果指出,若以氮气条件下的 ϕ_0 为基准,得到的相对量子收率 ϕ/ϕ_0 值从氧气条件下的 1.44 上升至添加硬脂

表2 各种 TX/TEA 体系引发 MMA 聚合的效果*

引 发 体 系	$R_p \times 10^4$ (mol/s)	ϕ/ϕ_0
(I) TX/TEA/N ₂	6.46	1.00
(II) TX/TEA/O ₂	9.33	1.44
(III) TX/TEA/硬脂酸/O ₂	14.70	2.28
(IV) TX/TEA/苯甲醛/O ₂	13.94	2.16

* [TX]: $5 \times 10^{-3}M$; [TEA]: $2 \times 10^{-1}M$; [MMA]: 2.8M; [硬脂酸]: $5 \times 10^{-3}M$; [苯甲醛]: $5 \times 10^{-3}M$.

酸后的 2.28. MMA 本系聚合的速度可以达到 $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

为了提高硫杂蒽酮/三乙胺/氧引发体系在近紫外区的光谱响应范围,在体系中增添第二光敏组份-苯甲醛.苯甲醛和芳酮一样,在有氢给体存在下,它的 $n\pi^*$ 三线态分子可发生提氢反应,生成自由基^[6].硫杂蒽酮和苯甲醛的吸收峰分别位于 380 和 320 nm.它们与高压汞灯的主波长 365 和 313 nm 能较好地匹配.因之硫杂蒽酮和苯甲醛二元光敏体系将能提高引发体系在近紫外区的吸收能力,扩大光谱吸收范围,实验得到的结果很好地证实了这种作用.如图 8 曲线 2 所示,聚合速度随体系中苯甲醛浓度增大而增加,在相同条件下,它和一元光敏引发体系(表 2 II)相比,聚合速度增加 1.5 倍.

参 考 文 献

- [1] 王尔奎、李妙贞、康红、冯新德,高分子通讯,1981, (5), 379; (6), 418; 1982, (5), 326.
- [2] Davis, M. J. Doherty, J., Codfrey, A. A., Green, P. N., Young, J. R. and Parrish, M. A., *J. Oil. Colour. Chem. Assoc.*, 1978, 68, 256.
- [3] Cohen, S. G., Parola, A. and Parsons, G. H., *Chem. Rev.*, 1973, 73, 141.
- [4] Amirzadeh, G. and Schnabel, W., *Macromol. Chem.*, 1981, 182, 2821.
- [5] Dalton, J. C. and Montgomery, F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6230.
- [6] 王尔奎、李妙贞、常志英、冯新德,高分子通讯,1983, (2), 87.

STUDY OF THE PHOTOSENSITIZED INITIATION SYSTEM CONTAINING OXYGEN

IV. Thioxanthone/Triethylamine/Oxygen System

LI Miaozhen, CHANG Zhiying, WEI Runjiang and WANG Erjian

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Photopolymerization of MMA was studied Kinetically using thioxanthone (TX)/triethylamine (TEA)/oxygen system as initiator. The various factors influencing the polymerization rate were studied. Experimental results shown that polymerization rate is directly proportional to $(TX)^{0.1} (TEA)^{0.3}$ and (MMA) and markedly dependent on the nature of solvents, as a results of the proximity effect of the lowest energy $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ excited states. The accelerating effect of oxygen in this system, especially in the presence of stearic acid resulted an increase in the quantum yield to 2.3 times.