

含氧光敏引发体系的研究

I. 二苯酮/三乙胺/氧体系引发甲基丙烯酸甲酯 光聚合反应动力学的研究*

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

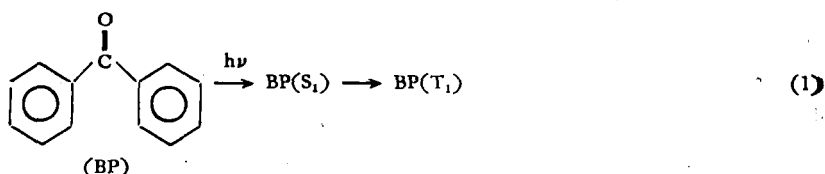
对二苯酮 (BP)/三乙胺 (TEA)/氧体系光敏引发甲基丙烯酸甲酯聚合反应动力学进行了研究。实验结果表明:

$$R_p = K[BP]^{0.25}[TEA]^{0.25}[MMA][O_2][I_0]^{0.5}$$

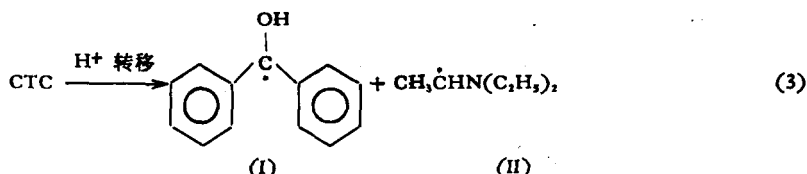
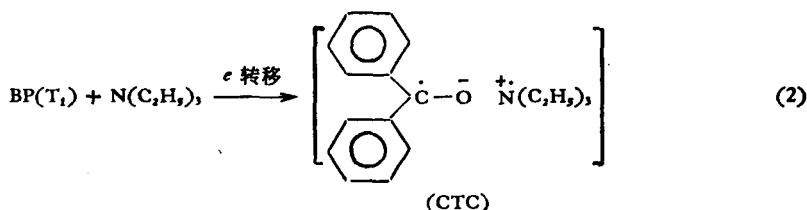
当光敏引发体系的浓度较大时,上述动力学关系发生偏离,认为这是由于笼脱活效应和消光副产物剧增的缘故。体系中氧的加速作用使聚合速度提高 1.4 倍,量子效率达 4.4×10^2 。

近年来,由于高聚物光固化技术的迅速发展,使得光敏引发聚合的研究日益受到重视。但由于光固化过程受空气中氧的阻聚作用非常突出,常需要采用氮气保护或各种隔离空气的措施,因而造成工艺复杂等弊病。所以在光敏引发聚合反应中,如何克服氧的阻聚作用,以及进一步利用氧来加快反应速度和提高量子效率,就成为我们研究光敏聚合反应的重要课题。

关于二苯酮和胺的光化学反应, Cohen^[1] 曾作过一系列的研究。认为二苯酮吸收 360nm 光后发生 $n \rightarrow \pi^*$ 激发,生成单线态 BP(S_1),并以很高的量子效率 ($\phi_{isc} = 1$) 经系间窜跃后生成三线态 BP(T_1),接着再从基态的三乙胺 (TEA) 取得电子,形成电荷转移激发络合物 (CTC)。作为给体的叔胺含有活泼 H 原子时,随后发生质子转移而产生二个自由基: 半片呐醇自由基 (I) 及叔胺自由基 (II)。主要反应过程表示如下:



* 此文曾在 1980 年 4 月全国高分子科学论文报告会上宣读。1980 年 10 月 5 日收到。



光反应生成的自由基 (II) 具有比较高的化学活性,能够引发烯类单体聚合。而半片呐醇自由基 (I) 在较低温度下不能引发单体聚合,相反会起着链终止作用^[2]。

利用 BP/TEA 作为光聚合引发体系,1972 年由 Sandner 和 Osborn^[4] 首先提出,随后 Kan 和 McGinniss^[5] 对多种脂肪族叔胺的效能作了进一步研究,并在商业上得到应用^[6]。但是,所有这些工作,对于氧在体系中的作用,均未作过认真的研究。

本文将报道 BP/TEA/O₂ 体系引发甲基丙烯酸甲酯光聚合反应的动力学方程和量子效率。

实 验 部 分

单体及其它试剂按常法精制,沸点和熔点均符合文献值。反应时采用新蒸的中间馏分。

聚合方法: 光源采用 375 瓦高压汞灯(苏联 ППК-2M)。用厚硬质玻璃滤去小于 300nm 的紫外光。聚合速度用硬质玻璃膨胀计测定(直径 10mm)膨胀计插入旋转木马式光化学恒温反应器中,以 8—9 转/分的速度围绕光源旋转。照射光强度采用二苯酮/二苯甲醇化学光强计测定^{[3][7]}。本实验中聚合反应的照射光强均为 2.2×10^{16} 光子/分·厘米²。

分子量用粘度法测定。温度 30℃,溶剂:苯。按 Fox 公式计算^[8]。

$$[\eta] = 8.69 \times 10^{-5} \bar{M}_v^{0.75}$$

结 果 和 讨 论

BP/TEA/O₂ 体系引发 MMA 光聚合反应在 30℃ 苯溶液中进行。聚合反应的初速度,根据聚合时间和单体转化率用最小二乘法求出。转化率控制在 15% 以下。实验表明,聚合速度与下列因素有关。

1. 聚合反应速度和氧的关系 为了研究氧对聚合反应的影响,以不同比例的 O₂ 和 N₂ 混合气体通入反应溶液中饱和 10 分钟,得到图 1 的结果。

聚合速度随体系中氧浓度增加而上升,斜率为 1.4,说明氧在 BP/TEA 光敏引发体系中,参与了引发初级自由基形成的过程。

2. 聚合反应速度和 [BP]、[TEA] 的关系 在氧气和氮气条件下,分别改变 BP 和 TEA 的浓度(图 2 和图 3)。

4. 聚合速度和照射光强的关系 采用不同光透过率的金属网来调节光的强度, 结果如图 5 所示。聚合速度与照射光强的平方根成正比。

综上所述, 得到了 BP/TEA 体系引发 MMA 光聚合的动力学方程。

在 N_2 条件下:

$$R_p = K[BP]^{0.35}[TEA]^{0.35}[MMA]^{0.9}[I]^{0.5}$$

范围 $[BP]: 8 \times 10^{-3}M - 1 \times 10^{-2}M$, $[TEA]: 5 \times 10^{-3}M - 2 \times 10^{-1}M$

在 O_2 条件下:

$$R_p = K'[BP]^{0.25}[TEA]^{0.25}[MMA][O_2][I]^{0.5}$$

范围 $[BP]: 1 \times 10^{-4}M - 1 \times 10^{-2}M$, $[TEA]: 5 \times 10^{-3}M - 2 \times 10^{-1}M$

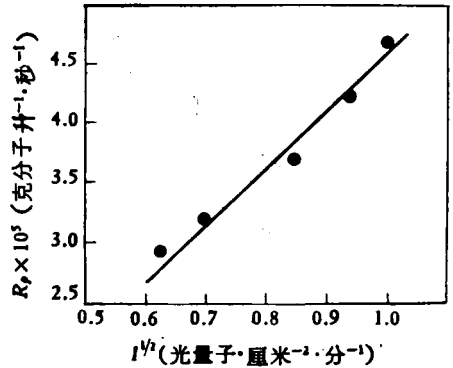


图 5 MMA 光聚合速度与光强度的关系
[BP]: $5 \times 10^{-3}M$ [TEA]: $2 \times 10^{-1}M$
[MMA]: 2.6M

方程式描述了影响光聚合反应的各种因素, 其中氧起着重要作用。而光敏组份的指数较低, 说明存在着相当程度与单链争夺初级自由基的脱活反应。这些脱活反应可表现为自由基 (I)、(II) 的交叉复合或双分子脱活。Topp^[11] 和 Weiner^[12] 指出: 自由基 (I)、(II) 的生成效率, 取决于二种笼效应过程的竞争:

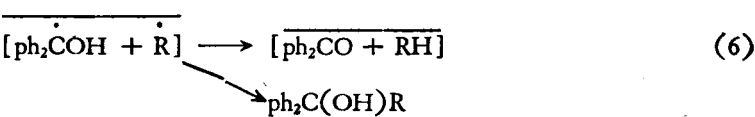
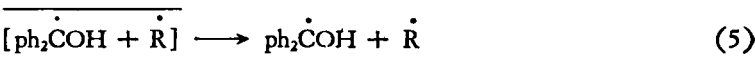
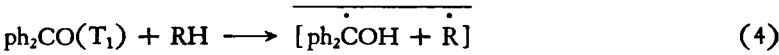


表 1 MMA 光聚合的速度和分子量 [BP] $5 \times 10^{-3}M$ [TEA] $2 \times 10^{-1}M$ 30℃

MMA 浓度 [MMA] (克分子/升)		聚合速度 $R_p \times 10^5$ (克分子/升·秒)	分子量 $\bar{M}_n$ $\times 10^{-4}$
N ₂	0.94	1.5	—
	1.9	3.1	2.2
	2.8	4.4	2.8
	4.2	6.5	4.6
	5.6	8.3	6.9
	7.4	10.1	7.8
	8.5	12.0	9.7
O ₂	0.9	2.0	0.62
	2.3	5.2	1.7
	4.2	8.4	2.9
	5.6	11.0	4.3
	7.0	13.7	5.5
	8.5	16.4	7.0

表 2 MMA 光聚合的量子效率 [BP] 5×10^{-3} M [TEA] 2×10^{-4} M 苯溶液 30℃

MMA 浓度 (克分子/升)	氧分压 P_{O_2} (大气压)	量子效率 ϕ_m $\times 10^{-2}$	相 对 值* ϕ_m/ϕ_{m_0}
2.6	0	1.01	1
2.6	0.2	1.14	1.13
2.6	0.4	1.21	1.20
2.6	0.6	1.30	1.29
2.6	0.8	1.33	1.32
2.6	1.0	1.40	1.40
0.94	1.0	0.49	0.49
2.35	1.0	1.25	1.24
2.65	1.0	1.40	1.40
4.23	1.0	2.68	2.65
7.04	1.0	3.35	3.32
8.45	1.0	4.00	3.96
9.40	1.0	4.43	4.39

* 以 [MMA] = 2.6M $P_{O_2} = 0$ 时作为 ϕ_{m_0} 进行比较。

这里 [] 代表溶剂笼, RH 代表 H 给体。

在本实验条件下,低温、无搅拌、介质粘度都有利于脱活反应 (3) 的进行,此外,初级自由基参与链终止及生成非活性自由基等作用存在,导致了 [BP]、[TEA] 的指数值降低。

5. 聚合反应的量子效率 采用 BP/TEA/ O_2 体系引发 MMA 光聚合的结果如表 1 和 2 所示。可以看到,氧的存在加快了聚合反应的速度,并使量子效率提高了 1.4 倍。在 MMA 接近本体聚合时量子效率达到 4.4×10^2 。

关于氧的加速作用将另文讨论。

参 考 文 献

- [1] Cohen, S. G., Porole, A., Parsons, G. H., *Chem. Rev.*, **73**, 141(1973),
- [2] Hutchinson, J., Lambert, M. C., Ledwith, A., *Polymer*, **14**, 250(1973).
- [3] Moore, W. M., Hammond, G. S., Poss, R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2789(1961).
- [4] Sondner, M. R., Osborn, C. L., *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 3173(1972).
- [5] McGinniss, V. D., Kan, A., *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 478(1977).
- [6] Shahide, I. K., Trebellas, I. C., Vona, J. A., *Modern Coatings*, **65**, 21(1975).
- [7] 李妙贞等,未发表工作。
- [8] Fox, T. G., Kinsinger, J. B., Mason, H. F., Sohuele, E. M., *Polymer*, **3**, 71(1962).
- [9] Cohen, S. G., Chao, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 165(1968).
- [10] Filipescu, N., Minn, F. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1544(1968).
- [11] Tapp, M. R., *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 144(1975).
- [12] Weiner, S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 425(1971).

STUDY OF THE PHOTOSENSITIZED INITIATION SYSTEMS CONTAINING OXYGEN

I. Kinetic Study of Photopolymerization of MMA Initiated by Benzophenone/ Triethylamine/Oxygen System

Wang Erjain, Li Miaozhen, Kong Hong and Voong Singtuh*

(*Institute of Photographic Chemistry Academia Sinica*)

ABSTRACT

Kinetic studies were carried out on the polymerization of MMA photo-initiated by benzophenone/triethylamine/oxygen (BP/TEA/O₂) system. Experimental results shown that the rate of polymerization is directly proportional to $[BP]^{0.25}$ $[TEA]^{0.25}$ $[MMA]$ $[O_2]$ and $[I_0]^{0.5}$. Some deviation from this relationship has been found in case of too high concentrations of photosensitized initiation system. This may be attributed to the strong enhancing cage deactivation and extinction of the intermediate products. The accelerating effect of oxygen in this system resulted an increase in the rate of polymerization to 1.4 times and a quantum yield to 4.4×10^3 .

*Department of Chemistry, Peking University.