

光敏聚合中含二苯酮基高聚物的引发作用*

李妙贞 吴锡茂 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘 要

合成了多种不同分子量和不同二苯酮侧基含量的高分子敏化剂 PVB, 从紫外吸收光谱及发射光谱的测定结果表明, PVB 基本保持小分子二苯酮(BP)的光化学特性。采用 PVB 与叔胺组成光敏引发体系引发 MMA 光聚合时, 聚合速度(R_p)与小分子相比增加二倍以上。而且 R_p 随 PVB 分子中二苯酮基含量的增加而增加, 当 PVB 分子量提高时引发聚合能力加强, 这和高分子敏化剂分子链中高效率的能量传递以及色基的密集分布特性有关。

关键词 高分子敏化剂、引发体系、光聚合、聚乙烯基二苯酮

光功能性新材料研究的日益深入和发展, 对高效率、高性能、适应性好的光敏剂的研究是其重要方面。当前使用的光敏剂一般为低分子化合物, 在使用过程中, 经常存在难于与反应物分离, 不易回收或与体系互溶性不好, 易于凝集和析出等问题, 使反应效率降低和影响材料性能。因此, 为克服上述缺点近年来采用高分子化的方法, 即把光敏基团通过各种键合方式与高分子链相连, 形成高分子敏化剂。目前它已成功地应用于有机光化学反应如光氧化、光异构化、光二聚反应^[1]、光-热能量的转换和存贮^[2]以及感光性树脂^[3]等各个方面。

二苯酮(BP)及其衍生物是一类典型的, 得到广泛应用的三线态敏化剂, 二苯酮高分子化的工作已有过报道^[4,5], 但研究中往往仅限于作简单的高分子化, 对高分子链的性质, 分子量大小, 增感基团的含量等等没有加以控制, 某些作者曾报道过高分子敏化剂比低分子敏化剂效率低的结论。目前对于高分子二苯酮敏化作用效率的估计, 尚存在不一致的看法, 并影响着这一类敏化剂在实际应用中的发展。本工作则从分子结构的角度出发, 合成了多种不同分子量以及含不同光敏基团数的乙烯基二苯酮-苯乙烯共聚物(PVB), 并与叔胺组成光敏引发体系, 应用于甲基丙烯酸甲酯的光聚合, 获得比小分子二苯酮更加优越的引发效果。

实 验 部 分

乙烯基二苯酮-苯乙烯共聚物(PVB)的合成^[6]: 在硝基苯中以无水三氯化铝为催化

* 北京分子动态及稳态结构开放研究实验室资助课题; 本刊于 1989 年 9 月 7 日收到。

剂,使线性聚苯乙烯与苯甲酰氯进行反应制得。反应后用盐酸溶液处理,再以水洗涤直至中性,用甲醇把产物析出,经数次重沉淀提纯,真空干燥备用。

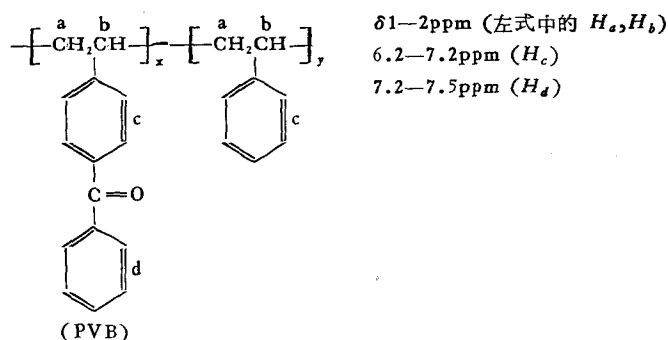
本实验选用四种不同分子量的聚苯乙烯(PS_i)为原料, $\bar{M}_n$ 分别为 4.2×10^4 , 8.5×10^4 , 1.7×10^5 和 2.9×10^5 。产物 PVB 采用红外光谱、紫外光谱、核磁共振及元素分析进行鉴定,主要数据如下:

红外光谱 (Perkin-Elmer 983G 型):

$3058\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{CH}})$, 1603cm^{-1} , 1580cm^{-1} , 1500cm^{-1} , 1450cm^{-1} (苯环骨架振动), $850-800\text{cm}^{-1}$ (苯环对位双取代), $750-700\text{cm}^{-1}$ (苯环单取代)

紫外光谱(日立 330 型): 340nm (羰基吸收)

核磁共振 (Varian EM-360L 型):



PVB 中二苯酮基摩尔百分含量的测定则是通过 UV 吸收光谱中羰基吸收强度的大小和元素分析中碳的百分含量进行计算的,实验用各种 PVB 数据列于表 1。

表 1 各种 PVB 中二苯酮的含量

样品	PVB-1		PVB-2			PVB-3				PVB-4	
编号	a	b	a	b	c	a	b	c	d	a	b
BP 基含量 (mol%)	75.3	61.8	64.5	53.8	35.6	80.6	75.3	57.1	46.2	67.2	61.8
PS _i 分子量 ($\bar{M}_n$)	4.2×10^4		8.5×10^4			1.7×10^5				2.9×10^5	

光聚合方法: 光聚合是在氮气保护下,在苯溶液中进行的。聚合速度的测定采用膨胀计法,膨胀计置于旋转木马式光化学反应器中^[7],光源为 375W 高压汞灯,聚合温度 30°C 。单体 MMA 和其他试剂均按常法精制,聚合时取新鲜馏分。

结 果 与 讨 论

关于二苯酮与胺的光化学反应已经进行过详细的研究^[8],即在光作用下,通过电子转移及质子转移反应,产生具有引发活性的胺自由基而引发单体聚合。作者曾对二苯酮/三乙胺体系引发 MMA 的光聚合进行过研究^[7],下文报道 BP 高分子化后的引发作用及其反应特点。

1. PVB 的光谱特性

图 1 列出了四种不同分子量 PVB 的 UV 吸收光谱。曲线 1—4 表示不同分子量的 PVB, 它们的 BP 基含量分别为 75.3, 75.3, 67.2 和 64.5 mol%。从光谱图的形状和位置, 表明它们与小分子 BP (0 线) 相似, 在 340 nm 附近都有羰基 $n \sim \pi^*$ 电子跃迁的特征吸收, 而吸收强度则随 BP 基含量而变化, 吸收峰位置受 PVB 分子量影响不大, 保持了二苯酮原来的光谱特性。

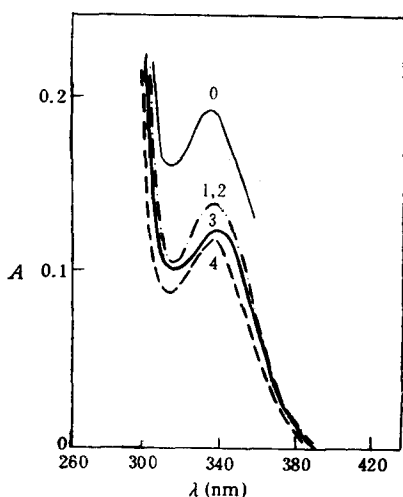


图 1 PVB 的 UV 吸收光谱

0) BP 1) PVB-1a 2) PVB-3b 3) PVB-4a
4) PVB-2a 溶剂: 苯; 浓度: 0.208 g/l

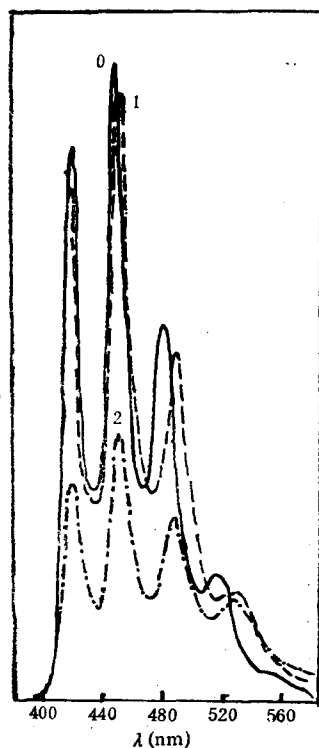


图 2 PVB 的磷光光谱

0) BP 1) PVB-3b 2) PVB-2c λ_{ex} : 335 nm;
溶剂: 甲基四氢呋喃; 77 K

图 2 是 PVB 的磷光光谱, PVB 与 BP 一样, 因系间窜越量子效率 $\phi_{isc} \approx 1$, 观察不到荧光光谱而只有磷光发射, 它们的光谱形状也十分相似, 但高分子化后, 波长位置发生了微小的红移, 约为 3—4 nm。而磷光量子产率受二苯酮基含量的影响。表 2 是各种不同 PVB 的磷光量子产率。

表 2 的数据反映了高分子敏化剂能量传递的特征, 在同样的稀溶液中, 小分子敏化剂是均匀分布的, 而高分子敏化剂的色基则相对密集, 当分子受激后, 激子又具有沿高分子链迁移的本领, 因此在高分子化二苯酮体系中, 使激发态 BP^* 失活的 T-T 湮灭作用就容易发生, 因而能导致磷光量子产率 ϕ_p 下降, 这种负效应在高分子中 BP 含量比较大时表现得更加明显, (如表 2 数据) 当 PVB 中 BP 含量具有适中浓度时 ϕ_p 最大, 在不同分子量的 PVB 中都有类似的现象^[5]。

表2 PVB 分子中二苯酮基含量对 ϕ_p 的影响

光敏剂	PVB-1		PVB-2			PVB-3			PVB-4	BP
BP 基含量 (mol%)	75.3	61.8	64.5	53.8	35.6	80.6	51.1	46.2	61.8	100
ϕ_p	0.77	0.97	0.71	0.83	0.39	0.62	0.87	0.31	0.71	0.90

2. PVB 与 BP 引发效率的比较

图3是 PVB、BP 与 TEA 组成光敏引发体系引发 MMA 聚合的光照时间-单体转化率曲线,在相同的实验条件下,BP 高分子化后比小分子具有更高的引发效率。图中线1,2,3,4 分别表示四种不同 PVB 引发 MMA 聚合的效率,不管 PVB 的分子量大小及二苯酮基含量多少,它们都比小分子 BP 的活性高,根据曲线计算出聚合速度分别为 1) 8.9×10^{-5} ; 2) 9.2×10^{-5} ; 3) 9.8×10^{-5} ; 4) $9.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ 。而同样条件下二苯酮/三乙胺引发体系只为 $4.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$,前者是后者的二倍多。为了对这种高分子化效应作进一步的考察,下面分别就二苯酮基含量及 PVB 分子量大小的影响进行讨论。

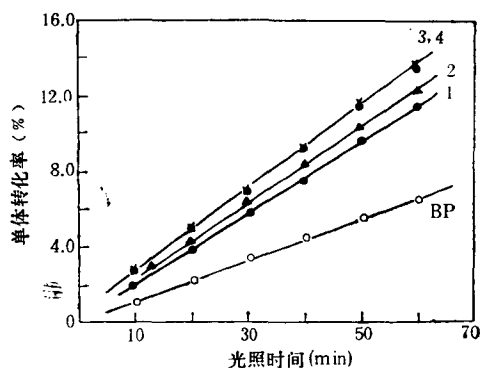


图3 MMA 光聚合的光照时间-单体转化率曲线
1) PVB-2a 2) PVB-1a 3,4) PVB-4b, PVB-3a
[PVB 的 BP 基]: $7 \times 10^{-3} \text{ M}$ [TEA]: $2 \times 10^{-1} \text{ M}$,
[MMA]: 2.8 M 。

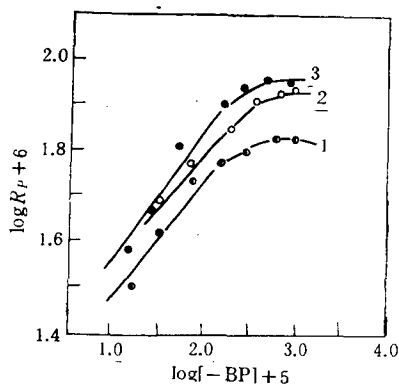


图4 PVB 分子中 BP 基含量对 R_p 的影响
BP 基含量: 1) 35.6mol%; 2) 53.8mol%;
3) 64.5mol% [TEA]: $2 \times 10^{-1} \text{ M}$;
[MMA]: 2.8 M

3. PVB 中二苯酮基含量的影响

在固定分子量的条件下,选择 PVB-2 中 a. b. c 三种不同 BP 基含量的样品(表1)进行对比实验,测定敏化剂在各种浓度下的聚合速度,则如图4所示的结果那样;(1)随着敏化剂 PVB 使用浓度的增加,它们的聚合反应速度亦随之增加,在一定的浓度范围内($< 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) [PVB] 与 R_p 之间具有一定的指数关系。但当 PVB 浓度过大时,由于光敏剂的浓度效应,使体系内消光作用增加及双分子失活速度加快等原因而导致 R_p 降低,这种现象和小分子 BP 体系极为相似^[9,10]。(2)当 PVB 的分子量相同时,分子中 BP 基含量越高则 R_p 值就越大,图4中3、2、1的最大 R_p 值分别为 8.9×10^{-5} , 8.8×10^{-5} , 和 6.6×10^{-5}

$\text{mol/l} \cdot \text{sec}$. 在 PVB 浓度变化的整个范围内, R_p 的增值始终保持良好的对应关系, 这些结果都一致地表明, 在分子链中二苯酮基含量增加时, 意味着体系中的反应基团具有局部高浓度, 在光作用下, 激发态 BP^* 通过分子内和分子间的能量传递, 增强了与叔胺的相互作用, 扩大了与叔胺相互作用的有效半径和几率, 因而使 R_p 得到提高。

4. PVB 分子量大小的影响

采用二苯酮基含量相近 (62—65mol%) 的三种不同分子量的 PVB 作对比 (图 5), 可以看到, 在实验范围内, R_p 值随 PVB 的分子量增加而增加, 图 5 中三种不同分子量 PVB 的最大 R_p 值分别为 7.8×10^{-5} , 8.9×10^{-5} 及 $9.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$, 而与之对应的小分子 BP 的最大 R_p 值只有 $4.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$. 可以认为, 这是由于高分子链的增长有利于能量传递以及 PVB 与 TEA 的相互作用的缘故。

pasch 等人^[1]曾研究 1,3-戊二烯对不同分子量的聚乙烯基萘磷光的猝灭作用, 发现猝灭作用随聚合物分子量增加而加强, 其原因是在一定范围内分子量增加使三线态激子有更多机会与猝灭剂发生相互作用, 同样, 我们亦进行过 TEA 对 PVB 的磷光猝灭实验, 亦得到同样的结果. 这表明 PVB 分子量的增加有利于分子链上的 BP 和 TEA 的相互作用, 发生初级光化学反应, 从而增加了初级自由基的生成. 另一方面在同样的 BP 基浓度条件下, 高分子 PVB 的 BP 局部浓度较高, 而且这种浓度效应又随分子量增加而增加, 从图 5 可以看到, 要得到同样的 R_p 值, 小分子 BP 所需的浓度值大约比高分子 PVB 的用量高一个数量级. 还有, 分子量的增加对体系的粘度亦有一定的影响, 也会有利于 R_p 的提高. 但应该指出, 以上的现象和结果都是在良溶剂和稀溶液中进行的, 即 PVB 分子在溶液中的分布具有良好的分散性以及分子链能较好地伸展. 当使用不良溶剂时, 这种高分子化的正效应就会迅速下降, 激发态 BP 的自猝灭和失活作用急剧上升, 这已被实验结果所证实, 这些工作将另文讨论。

综合上述结果表明, 对于高分子敏化剂来说, 分子结构对反应活性的影响是很大的, 由于高分子链在反应体系中可以形成特殊的微环境, 反应基团的位置、浓度以及传能方式都会与小分子分散体系不一样, 如果分子设计合适, 则可望获得高效率的反应体系, 进一步的研究工作正在进行。

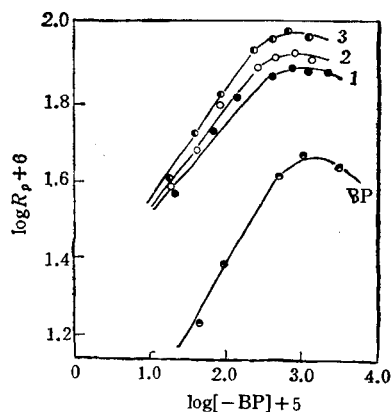


图 5 不同分子量 PVB 对 R_p 的影响
分子量: 1) 4.2×10^4 2) 8.5×10^4
3) 2.9×10^5
[TEA]: $2 \times 10^{-1} \text{ M}$; [MMA]: 2.8 M

参 考 文 献

- [1] 西久保忠臣, 内田二郎, *Polymer Preprints Japan*, 1986, 35, 3, 543; 1986, 35, 8, 2386.
- [2] Hautala, R., Little, J., Sweet E., *Solar Energy*, 1977, 19, 503.
- [3] Roucoux, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1221.
- [4] Hayashi, K., Irie, M., Kiwi, J., Chnabel, W., *Polymer J.*, 1977, 9, 41.
- [5] Schnabel, W., *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 1487.
- [6] Barton, J., Capek, I., Susoliak, O., Juranicova, V., *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 2937.

- [7] 王尔鉴, 李妙贞, 康红, 冯新德, 高分子通讯, 1981, 5, 379.
- [8] Cohen, S. G., Porole, A., Parsons, G. H., *Chem. Rev.*, 1973, 73, 141.
- [9] Filipeseu, N., Minn, F. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1544.
- [10] Cohen, S. G., Chao, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 165.
- [11] Pasch, N. F., Mckenzie, R. D., Webber, S. E., *Macromolecules*, 1978, 11, 733.

PHOTOINITIATION OF POLYMERIC BENZOPHENONES IN THE PHOTOSENSITIZED POLYMERIZATION

LI Miaozhen, WU Ximao and WANG Erjian

(*Institute of Potographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101*)

ABSTRACT

Some Polymeric benzophenones (PVB), having different molecular weight (MW) and various content of benzophenone as pendant group, have been synthesized and determined with absorption and emission spectra. The results obtained indicate that the BP group bound to PVB remains the photochemical properties characteristic of the small molecular BP. Using the Photoinitiation system composed of PVB and tertiary amine to induce photopolymerization of MMA, the polymerization rate (R_p) is above 2 times higher than that of small molecular BP. The polymerization rates increase with increasing content of BP pendant group and the photoinitiation efficiency increases with increasing molecular weight of PVB. These results can be attributed to the high-efficient energy transfer in polymer and the high local concentration of reactive chromophore in reaction system.

Key words Polymeric Sensitizer, Initiation System, Photopolymerization, Polyvinylbenzophenone