

含氧光敏引发体系的研究

II. BP/TEA/O₂引发体系中氧的加速作用*

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

研究了二苯酮 (BP)/三乙胺 (TEA)/氧体系引发 MMA 聚合反应中氧的加速作用。体系中保持比较大的 TEA/O₂ 浓度比值,是实现氧加速作用的必要条件。实验结果得出: 系统中氧通过光氧化生成过氧化物的速度 $V_{O_2} = K[BP][TEA]^{0.8}$ 。由于过氧化物的光敏分解,使初级自由基得到增殖。从测定的 $K_p/K_t^{1/2}$ 值,说明存在初级自由基的终止作用。测定了光氧化动力学方程的数据并讨论了机理。

前文结果已经表明,在二苯酮 (BP)/三乙胺 (TEA) 光敏引发体系中,氧具有加速聚合反应和提高量子效率的明显效果。因此,进一步探讨氧在反应体系中的作用是十分必要的。由于这是一个十分复杂的过程,故本文只限于对聚合引发反应中的一些主要过程进行讨论。

实 验 部 分

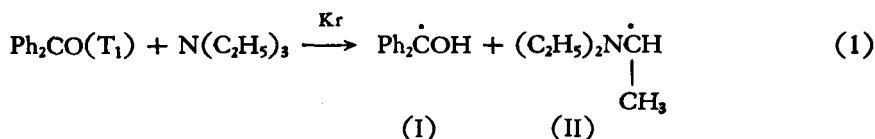
光聚合动力学实验和分子量测定方法同前文。过氧化物值用碘法测定^[1]。荧光光谱用日立 MPF-4 荧光光度计测定。

高聚物的端基分析中端基叔胺值用荧光光谱法测定^[2]。羟基采用乙酰化法鉴定。采用的实验条件: $[BP] 5 \times 10^{-3} M$, $[TEA] 2 \times 10^{-1} M$, $[MMA] 2.6 M$, 苯溶液, 反应温度 30°C, 照射光强 $I_0: 2.2 \times 10^6$ 光子/分·厘米²。

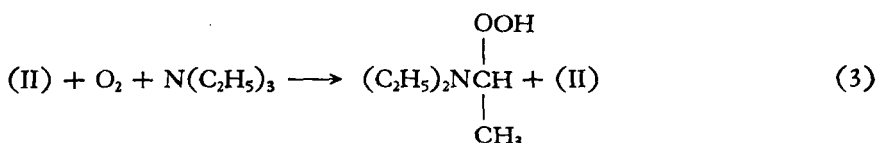
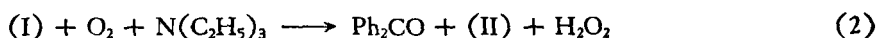
结 果 和 讨 论

1. 光氧化反应和淬灭作用 在 BP/TEA/O₂ 体系中,氧的存在可能发生两类反应,即氧和自由基的自动氧化过程及氧对激发态 BP 的淬灭过程。

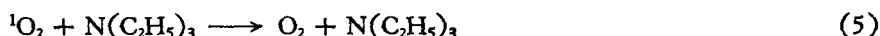
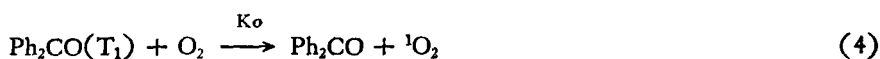
第一类:



* 1980年10月4日收到。



第二类:



${}^1O_2$ 代表单线态氧。

第一类反应, 通过自动光氧化过程, 氧转换为活泼的过氧化氢物, 直至系统中氧消耗完毕^[4,5,6]。第二类反应, 氧实际只起着淬灭三线态二苯酮的作用^[7,8]。所以, 体系的光氧化反应取决于这两类过程的竞争。从式(1)和(4)可以得到 Stern-Volmer 公式(6):

$$1/\phi_r = 1 + \frac{K_o[O_2]}{K_r[TEA]} \quad (6)$$

ϕ_r 代表第一类光反应的量子收率。Kr 和 Ko 值分别为 2.9×10^9 升克分子⁻¹秒⁻¹^[9]和 $1-3 \times 10^9$ 升克分子⁻¹秒⁻¹^[7b]。因此, 胺和氧浓度的比值就决定了反应进行的方向。

在自由基聚合反应中, 由于氧和自由基的反应速度比链增长速度快得多, 聚合反应的诱导期实质上就是体系中氧的消耗过程, 它标志着光氧化速度的快慢。实验结果(表1、图1)表明, 胺浓度越大, 氧浓度越小, 聚合反应的诱导期 τ 就越短, 即 $\tau \propto \frac{[O_2]}{[TEA]}$ 。

表1 氧和胺浓度对聚合诱导期的影响

氧分压 $PO_2[O_2]$ (大气压)	胺浓度 [TEA] (克分子/升)	诱导期 τ (分)	氧分压 $PO_2[O_2]$ (大气压)	胺浓度 [TEA] (克分子/升)	诱导期 τ (分)
0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	12
0.2	5×10^{-1}	2.5	1.0	5×10^{-1}	18
0.2	2×10^{-1}	7.0	1.0	2×10^{-1}	37
0.2	1×10^{-1}	10.0	1.0	5×10^{-2}	87
0.2	5×10^{-2}	20.0	1.0	1×10^{-2}	>230
0.2	1×10^{-2}	70.0			
0.2	5×10^{-3}	120			
0.2	3×10^{-3}	>230			

当 $[TEA]/[O_2] > 10$ 时, 诱导期与氧的浓度成正比, 而浓度比值减小时, 这种线性关系开始破坏, 直线向上偏离, 诱导期迅速上升, 到二者浓度相近时, 聚合反应就难以进行了。因此引发体系中保持比较大的胺浓度是必要的条件。

BP/TEA/ O_2 体系中的光氧化过程, 就是氧转换成过氧化物的过程。其含量的变化如图2所示。

随着光照进行, 过氧化物迅速增加, 当达到最大值后开始下降, 此时聚合反应以稳定状态进行。

图3和图4表示氧消耗速度和体系中二苯酮及三乙胺浓度的关系。得到光氧化速度

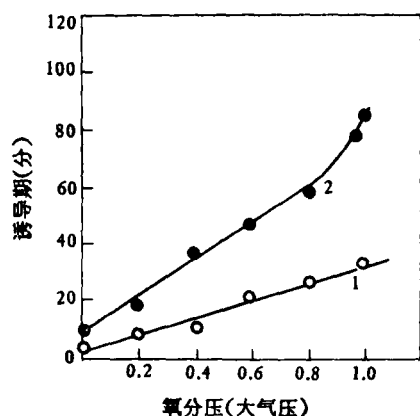


图1 氧含量对诱导期的影响

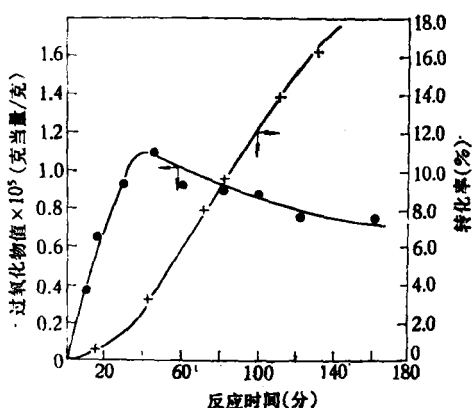
[BP]: $5 \times 10^{-3} M$ [MMA]: $2.6 M$ [TEA]: (1) $2 \times 10^{-4} M$ (2) $5 \times 10^{-4} M$ 

图2 聚合过程中过氧化物值的变化

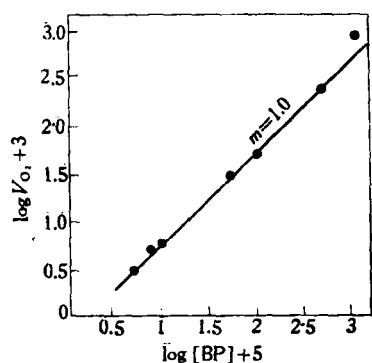


图3 氧消耗速度和二苯酮浓度的关系

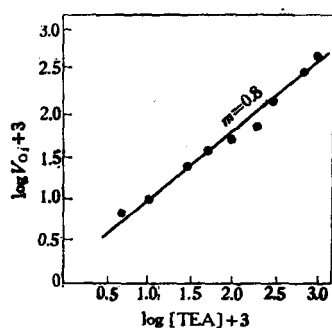


图4 氧消耗速度与三乙胺浓度的关系

方程如下:

$$V_{O_2} = K[BP][TEA]^{0.8} \quad (7)$$

2. 过氧化物的分解和引发作用 如图2所示, 反应体系中过氧化物的含量达到最大值后便开始分解, 关于体系中过氧化物的反应是一个相当复杂的过程, 这里局限于讨论与引发聚合有关的问题。

如图5所示, 在实验条件下, 体系中过氧化物的分解生成活性自由基的反应, 主要是光分解而不是热分解反应。在光照停止后, 不仅 BP-TEA 的光反应停止了, 而且过氧化物分解生成自由基的反应亦停止了。而恢复光照后, 聚合反应又以原来速度进行。

关于过氧化物的光敏分解反应, Walling^[10] 曾用 BP 等光敏剂进行过研究, 认为是能量传递过程。但在 BP/TEA/O₂ 系统中, TEA 是这种光敏分解的淬灭剂, 而且 BP 与 TEA 的反应速度比 BP 传递能量的速度大 10^3 倍, 在 TEA 浓度比较大的情况下, 直接能量传递的光敏分解几率是很小的。另外, 由于反应 UV 光波长在 300nm 以上, 过氧化物直接光解不起重要作用, 而可能发生自由基的诱导分解, 或者胺与 ROOH 复合物的光分解^[11]。

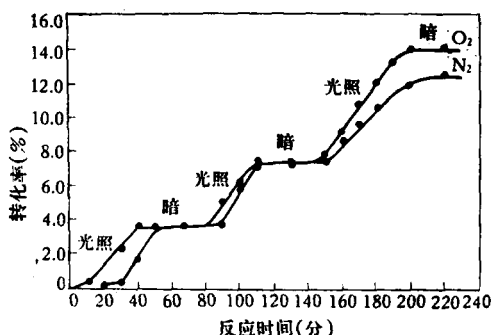
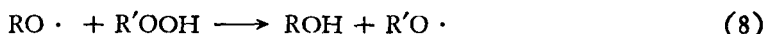


图5 光照和停止光照对聚合反应的影响

例如:



这里 RH: 三乙胺, R' : H 或烷基, $\text{RO} \cdot$: 光化学反应生成的自由基。

从分析聚合物分子链的端基(表2)可以知道,随着系统中氧浓度的增加,端基叔胺值不断下降,而羟基值上升。说明由过氧化氢物的引发作用逐渐加强,使聚合反应速度加快。但 MMA 聚合物总还是含有较多的叔胺端基的。

表2 端基叔胺值

氧分压 (大气压)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
聚合物端基叔胺值	1.83	1.68	1.55	1.35	1.38	1.26

3. 氧的加速作用 体系中氧的加速作用,可以认为主要有三方面原因:

(1) 由于自动氧化过程生成了过氧化氢物(反应式(1)~(3)),然后经上述诱导或光敏分解生成各种自由基,使初级自由基得到增殖。

(2) 半片呐醇自由基(I)在低温下不具有引发能力,相反起着链终止作用^[12]。但有氧存在时,它可以转变成活性自由基及再生成二苯酮,如式(2)所示。

(3) BP/TEA 光化学反应中产生的中间消光加成物

$$\left(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \right)_2$$

严重影响光反应进行^[13],但在氧存在下,这种消光产物的形成大大减弱,如图6所示,有氧时吸收最低,这就有利于反应的进行。

又从图7可以看到,在 $\text{PO}_2 = 1$ 时,引发的相对量子效率 ϕ_i/ϕ_{i_0} 为 2.1。而聚合反应的相对量子效率 ϕ_m/ϕ_{m_0} 为 1.43。

从实验结果(图8)求得的 BP/TEA/ O_2 体系的 $K_p/K_t^{1/2}$ 值列于表3。可见除了双分子链终止作用以外,显然还存在着其它方式的终止作用。

以上着重讨论了 BP/TEA/ O_2 光敏引发体系中氧的加速作用,这对于空气存在下的

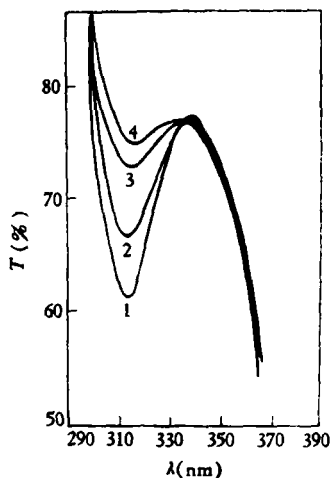


图6 BP/TEA 在 MMA 苯溶液中光反应的 UV 光谱

1. 未光照 2. 光照 60 分钟 (O_2) 3. 光照 60 分钟 (空气) 4. 光照 60 分钟 (N_2)

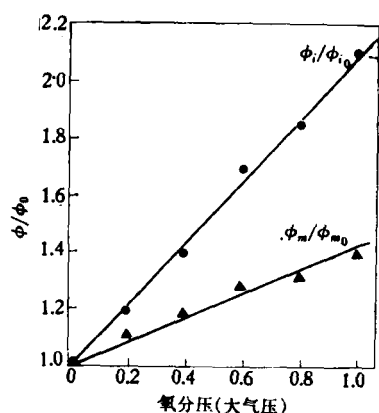


图7 相对量子产率和氧含量的关系

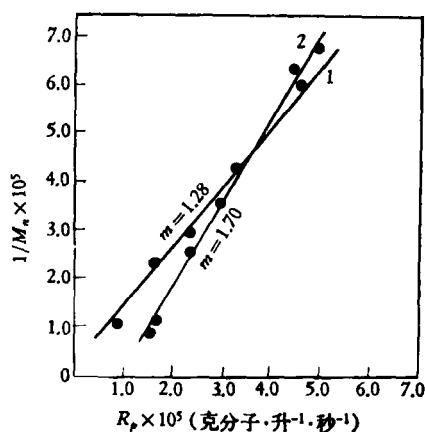


图8 分子量的倒数和聚合速度的关系

表3 各种引发剂的 $K_p/K_t^{1/2}$ 值

光引发剂	$K_p/K_t^{1/2}$	文 献	光引发剂	$K_p/K_t^{1/2}$	文 献
AIBN	0.0658	15	BP-TEA-O ₂	0.0420	本工作
BP-THF	0.0306	14	H ₂ O ₂	0.0370	16
BP-TEA	0.0480	本工作			

高分子光固化技术有一定意义。

参 考 文 献

- [1] Mair, R. D., Grauppen, A. J., *Annal. Chem.*, **36**, 194(1964).
- [2] 李妙贞等未发表工作。
- [3] Gollnik, K., *Adv. Photochem.*, **6**, 1(1968).
- [4] Moore, W. M., Hammond, G. S., Poss, R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2789(1961).
- [5] Ranby, B., Rabek, J. F., *Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymer*, Ch. 3, P. 97, John Wiley & Sons, London, (1975).
- [6] Papas, S. P., *Prog. Org. Coating*, **2**, 333(1973/1974).
- [7] (a) Switzerland, A. G., in "Singlet Oxygen" Ranby, R., Rabek, J. F., Ed. Ch. 9, P. 61, Wiley New York (1978).
(b) Foote, C. S., *ibid.*, Ch. 11, P. 135 (1978).
- [8] Trozzolo, A. M., *Adv. Chem. Ser.*, **77**, 167 (1968).
- [9] Cohen, S. G., Porole, A., Parsons, G. H., *Chem. Rev.*, **73**, 141(1973).
- [10] Walling, C., Gibiam, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3413 (1965).
- [11] Hiatt, R., in "Organic Peroxides" Swern, D., Ed. Vol. 12, Ch. 1, P. 86, Wiley Interscience New York (1971).
- [12] Hutcheson, J., Ledwith, A., *Polymer*, **14**, 250 (1973).
- [13] Cohen, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 165 (1968).
- [14] Block, H., Ledwith, A., Toglör, A., *Polymer*, **12**, 271 (1971).
- [15] Bamford, C. H., *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms* Butterworths, London. (1958).
- [16] Ghosh, P., Sengapta, P. K., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2119 (1979).

STUDY OF THE PHOTSENSITIZED INITIATION SYSTEMS CONTAINING OXYGEN

II. The Accelerating Effect of Oxygen in the Benzophenone/Triethylamine/Oxygen Initiation System

Wang Erjain, Li Miaozen, Konghong and Feng Xinde (Voong Singtuh)*

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The accelerating effect of oxygen in the benzophenone/triethylamine/oxygen (BP/TEA/O₂) system was studied. It is necessary to keep high concentration ratio of TEA/O₂ in order to achieve the accelerating effect. Experimental results indicated that oxygen in the system through photooxygenation reaction transformed to peroxides. The rate of oxygenation depended on [BP] and [TEA]^{0.8}. Subsequent photosensitized decomposition of peroxides led to an increase in forming primary radicals. From the determined $K_p/K_t^{1/2}$ value it may be interpreted as the evidence of the primary radical termination. The kinetic orders related to photooxidation of oxygen have been determined and the corresponding reaction mechanisms are also discussed.

* Department of Chemistry, Peking University.