

· 研究简报 ·

过氧化苯甲酰的光敏电荷转移分解反应及引发 甲基丙烯酸甲酯的聚合*

刘日新 王 新 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 邮政编码: 100101)

关键词 过氧化苯甲酰的光敏化分解反应、光诱导电子转移、二氰基蒽、二甲基蒽、甲基丙烯酸甲酯的光敏化聚合

过氧化苯甲酰(BPO)的光诱导分解曾为许多工作者所注意。Walling 和 Gibian^[1]认为: 以二苯酮为敏化剂时, BPO 的敏化光解是通过三重态的能量转移过程。Encinas 和 Lissi^[2] 则认为敏化是通过单重激发态使激发能转移至过氧化物基态的热振动态, 从而导致过氧化物的分解。Tokumaru^[3] 是最早提出过氧化苯甲酰光敏化诱导分解过程中存在着激基复合物(Exciplex)的可能性。最近他们^[4] 又进一步研究以 BPO 为猝灭剂去猝灭多种不同多环芳烃的荧光, 发现其猝灭常数不依赖于敏化剂的单重态能量而是和敏化剂激发单重态的氧化电位有关, 这使电子转移机理得到进一步的证实。本工作是在上述工作的基础上对 BPO 的光敏化分解, 引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合机理及有关的光化学问题作进一步的探讨。

图1记录了9,10-二氰基蒽(DCA), 9-氰基蒽(CNA), 9,10-二甲基蒽(DMA)和过氧化苯甲酰(BPO)在乙腈中的吸收光谱。它们的主要吸收峰波长列于表1。

表1 不同蒽衍生物和 BPO 乙腈溶液的主要吸收波长

化合物	主要吸收波长 (nm)			
DCA	360,	375,	398,	422
CNA	350,	360,	380,	405
DMA	340,	350,	370,	390
An	320,	340,	350	380
BPO	274			

从表中可见 BPO 的主要吸收在 300nm 以下, 而其它蒽类化合物的主要吸收波长均在 300nm 以上。在光敏聚合实验中所用光源为中压汞灯(375 瓦)并加有 QB₅ 型滤光片以除去波长小于 330nm 的紫外光, 保证聚合确系通过敏化过程而实现。光照前体系通氮 15 分钟除氧。几种不同组分光引发体系引发 MMA 聚合的结果如表 2。由表 2 可见, 当以波长大于 330nm 的光照射上列体系时, 第 1、2、3 组均不发生聚合, 仅第 4 组在敏化剂

* 1990 年 7 月 9 日收到。

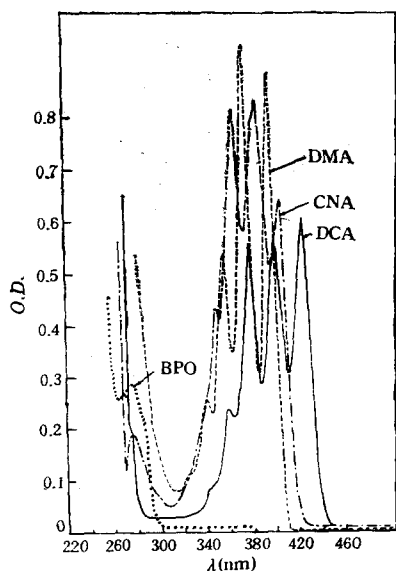


图1 DCA, CNA, DMA 和 BPO
乙腈溶液的吸收光谱

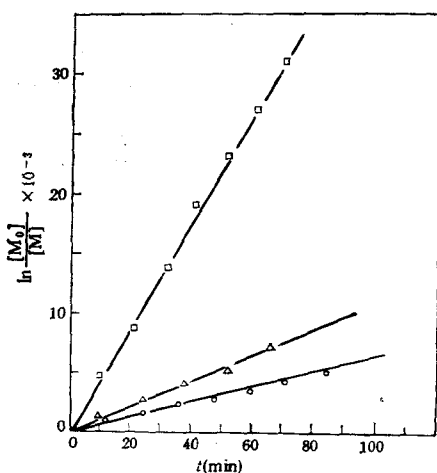


图2 $\ln \frac{[M_0]}{[M]}$ - t 关系图

$[M_0]$ 为单体起始浓度, $[M]$ 为 t 时单体浓度.

—□—DCA/BPO; —△—DMA/BPO; —○—An/BPO

表2 含不同组分体系光照引发 MMA 聚合的情况

序 号	体系内组分	光照 60 分钟后倾入甲 醇中的情况	聚合情况
1	MMA	无沉淀	不聚合
2	MMA + DCA	无沉淀	不聚合
3	MMA + BPO	无沉淀	不聚合
4	MMA + DCA + BPO	大量沉淀	聚 合

和 BPO 同时存在时才有聚合反应发生, 这表明在此条件发生聚合确是通过敏化剂吸光后引起 BPO 分解产生自由基而引发单体聚合. 当在 MMA/DCA/BPO 体系中分别加入一定量的 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基 (TEMPO) 和 1,1-二苯基间三硝基苯肼自由基 (DPPH) 时, 在同样条件下进行光照, 没有观察到聚合反应发生, 这说明光引发产生的活性自由基和 TEMPO 或 DPPH 发生了偶合反应而失去引发 MMA 聚合的能力, 从而证实该反应是自由基聚合. 工作中还发现除 DCA 外, DMA, CNA, An 和 BPO 组成的光敏化引发体系都能有效引发 MMA 聚合.

我们用膨胀计法测定了不同蒽类化合物与 BPO 组成的光引发体系引发 MMA 聚合的速度, 以 $\ln \frac{[M_0]}{[M]}$ 对时间作图 (图 2), 得到一组直线并计算得到聚合速度 (R_p) 和光照 60 分钟时的转化率列于表 3. 从表 3 可见 DCA/BPO 组成的体系引发 MMA 聚合的速度远大于 DMA 或 An 和 BPO 组成的体系.

工作中还用 GPC 法对聚合产物进行了分子量及分子量分布的测定, 得到了如表 4 的结果.

表 3 不同蒽类化合物/BPO 体系引发 MMA 聚合的 R_p 值和转化率

蒽类化合物	R_p (Mol/L.S)	转化率(%)60 分钟
DCA/BPO	2.04×10^{-5}	2.6
DMA/BPO	0.51×10^{-5}	0.65
An/BPO	0.31×10^{-5}	0.40

表 4 聚合产物 PMMA 的分子量及分子量分布

引发体系	溶 剂	数均分子量	重均分子量	分散度
BPO/DCA	乙腈	0.75×10^5	0.29×10^6	3.9
BPO/CNA	乙腈	0.47×10^5	0.97×10^5	2.1
BPO/DMA	乙腈	0.23×10^5	0.80×10^5	3.5

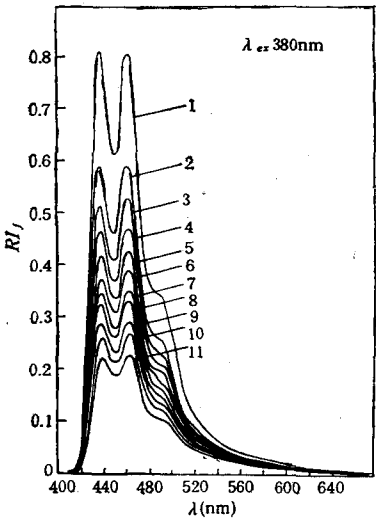


图 3 BPO 对 DCA 乙腈溶液的荧光猝灭
[DCA] = 1.09×10^{-4} mol; [BPO] 从 1—11 分别为
0; 2.8×10^{-2} ; 4.2×10^{-2} ; 5.6×10^{-2} ; 7.2×10^{-2} ; 8.8×10^{-2} ; 1.0×10^{-1} ; 1.2×10^{-1} ; 1.46×10^{-1} ; 1.7×10^{-1} ;
 2.3×10^{-1} mol.

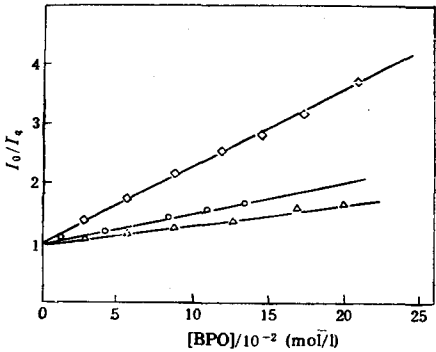


图 4 BPO 对 DCA 的荧光猝灭
Stern-Volmer 图
[DCA] = 1.09×10^{-4} mol —□— 乙腈;
—○— $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; —Δ— CH_2Cl_2

为了研究蒽类化合物吸光后如何将能量转移给 BPO 并引起 BPO 分解，工作中进行了下面荧光猝灭实验(图 3)。从图可看到随着在 DCA 的乙腈溶液中，BPO 的浓度不断增大，DCA 的荧光强度不断减弱，呈现出明显的荧光猝灭现象。其他几种蒽类化合物也有同样结果，它们的荧光猝灭光谱不一——列出。从图 1 和表 1 可以看到：BPO 的吸收波长在 300nm 以下远较蒽类化合物的吸收波长短，因而它不能通过能量转移而只能通过电子转移的途径来接受能量。为验证上述猝灭的电子转移性质，我们在不同极性溶剂中测定了 BPO 对 DCA 的荧光猝灭常数 k_q ，得到如图 4 的荧光猝灭 Stern-Volmer 图，在极性较强的溶剂中所得的 Stern-Volmer 关系直线有着较大的斜率 ($k_q\tau_s$)，用已知 DCA 的荧光寿命 $\tau_s = 15.3 \pm 0.1\text{ns}^{[5]}$ ，计算得 k_q 值列于表 5。

表 5 在不同极性溶剂中 DCA 荧光被 BPO 猝灭的 k_q 值

溶 剂	介电常数	$k_q\tau_s$	$k_q(\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
乙腈	35.94	13	0.85×10^9
1,2-二氯乙烷	10.36	4.9	0.32×10^9
二氯甲烷	8.93	3.5	0.23×10^9

由表可见随着溶剂极性的增大, k_q 值也不断增大, 即 k_q 的大小与环境极性相关, 和电子转移猝灭过程的特征一致。此外表 5 中列出的以及后面提到的 k_q 值均在 $10^9\sim 10^{10}$ 数量级, 这一数值也和电子转移条件下, 猝灭常数受扩散过程控制相一致。和 DCA 的荧光猝灭一样, 其他几种蒽衍生物的荧光也能被 BPO 很好猝灭, 所得结果列于表 6。

按照 Rehm 和 Weller^[6]提出的电子转移过程中自由能变化的公式:

$$\Delta G = E_{ox} - E_{red} - \Delta E_{00} - \frac{e^2}{\epsilon a}$$

式中 E_{ox} 是电子给体的氧化电位, E_{red} 为电子受体的还原电位, ΔE_{00} 是体系中发光分子的 0,0 跃迁激发能, 而 $e^2/\epsilon a$ 则为离子自由基间相距为 a 在介电常数为 ϵ 的环境中的库仑作用能(一般此值甚小 $\leq 5\text{KJ/mol}$ 可忽略不计)。从可以查得的不同蒽类化合物作为电子给体的 E_{ox} 值, 和 BPO 作为电子受体的 E_{red} 值(-1.13V)^[4], 以及蒽类化合物的单重激发态和基态间能级差 ΔE_{00} , 按上列 Weller 公式可算出它们和 BPO 间发生电子转移反应时的 ΔG 值如表 7 所示。表 7 的结果表明, 当 BPO 为电子受体与一系列作为电子给体的蒽类化合物相组合时, 求得的 ΔG 值和 k_q 间的关系能互相印证: 即 ΔG 越小(负的越大), k_q 越大。对于典型电子给体化合物 DMA, An 等和 BPO 组成的光敏化体系其 ΔG 有较大的负值, 它们相应的 k_q 值也较大。但当以 DCA 为电子给体和 BPO 作为电子受体组成的体系时, ΔG 为正值, 即该体系不易发生电子转移。但是在我们的实验中, 确实观察到 BPO 对 DCA 的荧光猝灭。DCA 是带有两个强的拉电子基

表 6 不同蒽衍生物在乙腈中的荧光被 BPO 猝灭的 k_q 值

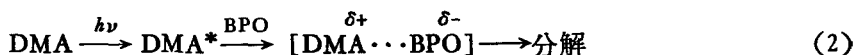
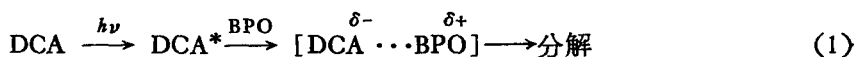
蒽衍生物	$k_q\tau_s$	$\tau_s(\text{ns})$	$k_q\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
DCA	13	15.3	0.85×10^9
CNA	88	17.2	5.12×10^9
DMA	160	16.2	9.88×10^9
An	80.5	5.2	15.5×10^9

表 7 不同蒽类化合物的 E_{ox} 、 ΔE_{00} 以及和 BPO 间发生电子转移反应时的 ΔG 值

蒽类化合物	$E_{ox}(\text{V})$	$\Delta E_{00}(\text{eV})$	ΔG 值 (V)	k_q
DCA	1.84 ^[7]	2.89	+0.08	0.85×10^9
CNA	1.16 ^[4]	3.04	-0.75	5.12×10^9
DMA	0.94 ^[7]	3.10	-1.03	9.88×10^9
An	1.03 ^[4]	3.31	-1.15	15.5×10^9

(—CN) 的化合物, 通常它是被用作典型的电子受体, 那么当它和 BPO 组成光敏化体系时是否会出现 BPO 作为电子给体而 DCA 却成为电子受体的可能呢? 这是值得考虑的。由于未能找到 BPO 的 E_{ox} 值, 因此不能用 Weller 公式计算以 BPO 为给体, DCA 为受体时体系电子转移的 ΔG 值。但比较两者的 E_{red} 值, DCA 为 $-0.89V$ 而 BPO 则为 $-1.13V$ 。 E_{red} 值表示对电子的亲合力, 亲合力越大则夺取电子的能力越强, 由于 DCA 的 E_{red} 大于 BPO 的 E_{red} 值, 因而当 DCA 和 BPO 组成光敏化体系时, 在光的诱导作用下, 由 BPO 作为电子给体向 DCA 发生电子转移的可能性是很大的。

众所周知, BPO 分子中因存在着 O—O 键而很不稳定, 为此不易在它的电子光谱中观察到某些精细结构, 即当 BPO 分子受到某种程度的激发时 (包括电子跃迁或振动跃迁) 就易于分解。当 BPO 和电子给体或电子受体构成 ‘电荷转移对’ 时, 由于 BPO 作为电子受体或电子给体的不同, 它所生成的电荷转移络合物也是不同的, 如下式:



即当 BPO 和电子给体相组合时, 在生成的电荷转移络合物^[8,9]中, BPO 是带负电荷 (式 2), 相反和电子受体 (DCA) 组合时, BPO 是带正电荷 (式 1)。可以认为带正电荷的 BPO 很不稳定, 易于发生分解, 因此, 由 DCA/BPO 所组成的引发体系生成的中间产物分解速度较快, 因而引发 MMA 聚合的速度较大。关于此还可以从 Tokumaru^[4] 的工作中找到某些佐证, 在以一系列电子给体的荧光被 BPO 猝灭的 $\lg k_q$ 与 ΔG 的 Weller 图中, 具有较正 ΔG 值体系的 $\lg k_q$ 值和按理论所预示的曲线有较大的差距, 相反较负 ΔG 值的体系则重合得较好。这可解释为: BPO 对某些电子给体荧光的猝灭并非典型的电子转移, 而仅为较小程度的电荷转移, 并随即引起 BPO 的分解。在 ΔG 值较负的体系中 BPO 在 ‘电荷转移对’ 中理应为带负电荷的中间产物, 它和理论预示曲线重合得较好, 说明该中间产物和带正电荷产物相比有着较大的相对稳定性, 而带正电荷的产物则稳定性较差, 更易于分解。

为了进一步验证 DCA/BPO 光引发体系引发 MMA 聚合的活性自由基是否确是 BPO 的分解产物, 我们将 DCA/BPO/TEMPO 以及 DCA/BPO/DPPH 两体系的乙腈溶液进行光照, 并将光照产物浓缩后进行质谱直接进样鉴定得到如表 8 的结果。从表中可以看到捕捉到的确系 BPO 的分解产物, 是苯基自由基和苯甲酰氧自由基, 引发 MMA 聚合。

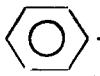
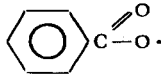
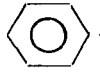
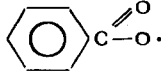
综上所述, 可以得到如下初步看法:

1. BPO 可通过蒽类化合物的光敏化电子转移过程发生分解, 产生苯基和苯甲酰氧自由基引发 MMA 聚合。

2. 在电子转移过程中, BPO 一般作为电子受体, 在生成的电荷转移络合物中 BPO 带负电荷。但在 DCA/BPO 体系中, BPO 是作为电子给体, 在生成的电荷转移络合物中, BPO 带正电荷。

3. 无论带负电荷的或带正电荷的 BPO 中间产物都是不稳定的, 容易发生分解, 但是带有正电荷的其稳定性更差, 更易于引发 MMA 聚合。

表 8 光照产物的质谱分析结果

捕 捉 剂	分子离子峰	捕捉到的自由基
TEMPO	233	
	277	
DPPH	471	
	515	

参 考 文 献

[1] Walling, C. and Gibian, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3413.
[2] Encinas, M. V. and Lissi, E. A., *J. Photochem.*, **1982**, 20, 153.
[3] Nakata, T. and Tokumaru, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 3315.
[4] Urano, T., Kitamura, A., Sakuragi, H. and Tokumaru, K., *J. Photochem.*, **1984**, 26, 69.
[5] Eriksen, J. and Foote, C. S., *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 2659.
[6] Rehm, D. and Weller, A., *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 259.
[7] Wayner, D. D. M., 'Handbook of organic Photochemistry' (Ed. Scaiano, J. C.) CRC **1989**, p. 364.
[8] Levine, R. D., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 159.
[9] Scandolar F. and Belzani, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6140.

PHOTOSENSITIZED CHARGE TRANSFER OF BENZOYL PEROXIDE DECOMPOSED REACTION AND INITIATING POLYMERIZATION OF MMA

LIU Rixin*, WANG Xin and WU Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code 100101*)

ABSTRACT

The mechanism of photosensitized decomposition of benzoyl peroxide by several anthracene derivatives has been studied. It confirms that the photosensitized process is carried out by electron transfer. It is discovered that benzoyl peroxide can be decomposed by sensitizer of different anthracene derivatives which are used either electron donor or acceptor and the active radical which produces in this reaction can initiate the polymerization of MMA. It is considered that the BPO with positive charge in the charge transfer complex is easier to decompose into radical than that with negative charge, so the rate (R_p) of polymerization of MMA initiated by the system of DCA/BPO has higher value than others.

Key word Photosensitized decomposition reaction of BPO, Photoinduced electron transfer, 9, 10-dicyanoanthracene, 9, 10-dimethylantracene, Photosensitized polymerization of MMA

* To whom correspondence should be addressed.