

含氧光敏引发体系的研究

V. 硫醇添加剂的作用*

王尔镒 李妙贞 常志英

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

冯新德

(北京大学化学系, 北京)

摘 要

采用二苯甲酮/三乙胺/硫醇体系作为引发剂, 在含氧条件下进行了 MMA 光聚合反应的动力学研究。实验结果指出, 芳香族和脂肪族的硫醇都能加速体系中的光氧化反应, 使聚合反应诱导期缩短, 芳香族硫醇对聚合反应的加速作比较脂肪族硫醇有效。例如, 对-甲苯硫酚作添加剂时, 使相对量子收率 ϕ_{O_2}/ϕ_{N_2} 增加到 1.8。

关键词 光聚合、引发体系、添加剂、硫醇类

在大量的光聚合中, 氧的阻聚作用是非常突出的问题, 它阻碍着光固化技术的应用, 特别用于光固化涂层和油墨等方面。虽然, 近年来出现了一些对氧不敏感又三线态寿命很短的光引发剂, 如安息香醚类, 但氧对自由基的终止作用依旧存在。过去, 作者曾采用二苯甲酮/叔胺引发体系, 在一定条件下使系统中的氧转化为活性的过氧化氢物, 通过光敏分解产生新自由基, 使聚合速度和反应量子产率显著增加^[1]。本文报道通过光化学途径, 使系统中氧转化为另一类光化学活性物质, 从而促使聚合反应加速。

硫醇是聚合反应中经常被采用的一类链转移剂, 它巯基上的氢很容易和自由基发生转移反应, 同时本身又容易氧化。在二苯甲酮的光还原反应中, 硫醇通过氢转移反应和自由基歧化反应, 阻止二苯甲酮还原反应的进行, 在辐照中起着“保护”作用^[2]。



在氧气存在的条件下, 硫醇发生光敏氧化, 自身逐步消耗, 同时生成二硫化物^[3]。



常温下, 有机二硫化物比较稳定, 但在光照时, S—S 键容易发生裂解反应, 生成自由

* 1984年10月9日收到。

基,所以某些有机二硫化物曾经用来引发烯类单体的光聚合^[4,5]。

基于以上的结果和作者过去的工作,本文仍以二苯甲酮/叔胺/氧为光引发体系,采用添加不同硫醇的方法,以期消除光聚合反应中氧的阻聚作用,并通过生成的二硫化物进一步提高反应的速度和效率。

实 验 部 分

试剂

n-戊硫醇 (PSH), n-十二硫醇 (LSH)、苯硫酚 (BSH) 用减压分馏法提纯,对-甲基苯硫酚 (TSH) 重结晶二次,二(十二烷基)二硫化物 ($C_{12}H_{25}S$)₂ 和二(对-甲基苯基)二硫化物 ($CH_3C_6H_4S$)₂, 分别由十二硫醇和对-甲基苯硫酚用碘氧化法合成^[6], 前者为蜡状物,后者熔点为 45—45.5℃。

测定方法

吸氧速度用毛细管法测定体积的变化进行换算,聚合速度用膨胀计法测定,反应温度 30℃, 转化率控制在 10% 以内,数据用最小二乘法处理,见前文^[4]。

结 果 与 讨 论

丙烯酸酯类是高分子光固化工艺中最常使用的单体或预聚体类型,所以采用二苯甲酮 (BP)/三乙胺 (TEA) 体系引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 光聚合具有实际意义。在反应体系中添加不同的硫醇,得到的结果和作用机理分别叙述如下。

1. 添加硫醇的效果

表 1 列举了在含氧条件下添加不同硫醇的效果,结果表明,硫醇对 MMA 光聚合反应的加速作用,脂肪族硫醇不很明显,而芳香族硫醇就很显著,但是它们都能使反应诱导期缩短,即二类硫醇都加快了反应体系的光氧化速度。

2. 浓度的影响

硫醇浓度变化对反应的影响如图 1 和图 2 所示。不同的硫醇具有明显的差别,脂肪族硫醇使速度增加不快而芳香族就比较明显,但到达最高值后又很快下降。在缩短诱导期方面,脂肪族的比较有效,其中又以戊硫醇效果为佳。

胺浓度变化对聚合反应的影响如图 3 和图 4。在硫醇存在下,聚合速度和胺浓度之间存在一定的指数关系。特别在胺浓度和硫醇浓度接近时,聚合速度很慢。胺浓度对反

表 1 BP/TEA 引发 MMA 光聚合反应中添加硫醇的作用

硫 醇	聚合速度 $R_p \times 10^3 (M \cdot S^{-1})$		聚合诱导期 $\tau (min)$
	O ₂ 下	N ₂ 下	
无	7.25	5.45	29
n-戊硫醇	7.65	5.70	21
n-十二硫醇	7.76	5.57	17
苯硫酚	9.00	—	23
对-甲基苯硫酚	9.87	5.00	22

[BP] $5 \times 10^{-3} M$, [TEA] $2 \times 10^{-1} M$, [RSH] $1 \times 10^{-2} M$, [MMA] 2.8M, 苯溶液 30℃。

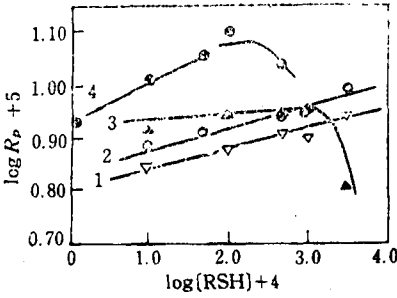


图1 聚合速度与硫醇浓度的关系
(条件如表1, O₂气下)
1. C₆H₁₁SH; 2. C₁₂H₂₅SH;
3. C₆H₅SH; 4. CH₃C₆H₄SH

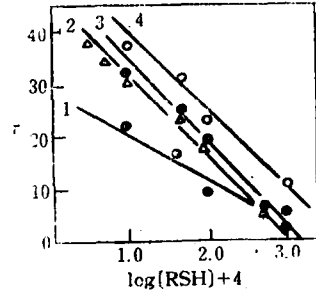


图2 硫醇浓度对诱导期的影响
(条件如表1, O₂气下)
1. CH₃C₆H₄SH; 2. C₆H₁₁SH;
3. C₁₂H₂₅SH; 4. C₆H₅SH

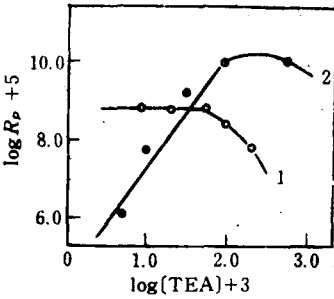


图3 聚合速度和胺浓度的关系
1. C₆H₁₁SH; 2. CH₃C₆H₄SH; 条件同上

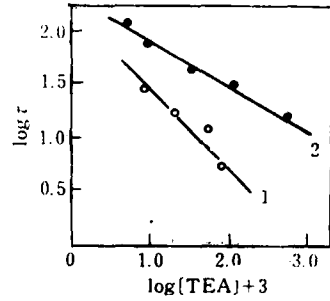


图4 胺浓度对诱导期的影响
1. C₆H₁₁SH; 2. CH₃C₆H₄SH; 条件同上

应诱导期同样具有明显的影响,二者亦有指数关系。

上述结果说明,在反应体系中,硫醇并不能代替胺的作用。

3. 作用机理

氧存在条件下,硫醇在 BP/TEA/MMA 反应体系的作用,主要从缩短聚合反应诱导期和加速聚合反应二方面来讨论。

(1) 缩短诱导期的作用 从上面的结果可以看到,无论脂肪族硫醇或芳香族硫醇都使得聚合反应诱导期缩短,即加快了 BP/TEA/MMA 反应体系的耗氧速度。

表2列举了不同条件下各反应体系的吸氧速度。

表2 不同反应体系的吸氧速度 (O₂下)

反应体系	吸氧速度 $\times 10^3$ (M · min ⁻¹)	
	光反应	暗反应
BP/TEA	0.796×10^{-4}	~ 0
BP/LSH	~ 0	~ 0
BP/TEA/LSH	2.198×10^{-4}	~ 0
BP/TEA/BSH	1.572×10^{-4}	~ 0

[BP]: 5×10^{-3} M, [TEA]: 2×10^{-4} M [RSH] 1×10^{-3} M [MMA]: 2.8M

在暗反应中,无论脂肪族或芳香族硫醇体系中,它们都不具有迅速吸氧的本领,相反在光照情况下,除 BP/RSH 体系外,其它反应体系都具有比较高的吸氧能力,其中 BP/TEA/RSH 比 BP/TEA 体系更快,而十二硫醇又比苯硫酚快。以上结果证实,上述反应体系的耗氧作用主要是通过光化学反应进行的。

(2) 加速聚合反应的作用 如上所述,不同的硫醇对缩短反应诱导期都有一定的效果,然而对聚合速度的影响,脂肪族硫醇的作用很有限,而苯系硫酚却有显著加速作用。它们对聚合反应的这种差别,原因可能有二种情况: ①二苯酮和不同硫醇光还原反应的能力不同,如硫酚的反应速度比脂肪族硫醇快一个数量级,②不同硫醇氧化生成的产物活性有差别,引发能力不同。现分别考察如下:

在实验条件下,反应体系的氧在诱导期内已全部消耗,并转化为不同的氧化物。可以

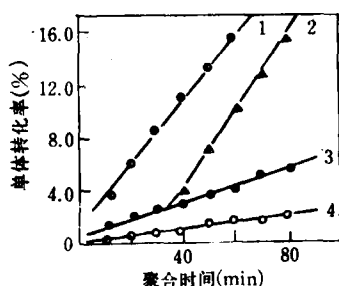


图5 二硫化物对聚合反应的引发作用

1. (CH₃C₆H₄S)₂; 2. (C₆H₅S)₂;
3. (C₆H₅S)₂; 4. (C₁₂H₂₅S)₂.

认为随后的聚合反应是在无氧条件下进行的。所以进一步考察在氮气下 BP/TEA 体系中添加硫醇对 MMA 光聚合速度的影响,结果如表 1 所示,添加硫醇对速度的影响,脂肪族硫醇很小,芳香族硫酚则有所下降。

以上结果说明,硫醇本身对 BP/TEA 引发 MMA 光聚合反应并没有加速作用,那末,硫醇的氧化产物对聚合反应的影响就需进一步考察。Cohen 曾报道^[3],在空气下,二苯酮和醚、醇类光还原反应中添加三甲基苯硫酚时发现,硫酚不断消耗而对应的二硫化物不断生成,并认为硫醇是被系统内形成的过氧化物所氧化。

可以认为,在这含氧的 BP/TEA 反应体系中,硫醇同样很快被体系中形成的过氧化物所氧化,生成的二硫化物并又发生光敏分解,产生新的自由基,使得反应体系中的初级自由基数量增加,导致聚合速度加快。



为了考察二硫化物的引发聚合能力,采用相应的 RSSR 进行试验,结果如图 5 所示,芳香族二硫化物对 MMA 聚合有明显的效果,而脂肪族二硫化物却十分有限。这和上

表3 不同引发体系条件下 MMA光聚合的相对量子收率*

引发体系	气氛	$\phi_{\text{O}_2}/\phi_{\text{N}_2}^{**}$
BP/TEA	N ₂	1.00
BP/TEA	O ₂	1.33
BP/TEA/PSH	O ₂	1.40
BP/TEA/LSH	O ₂	1.42
BP/TEA/BSH	O ₂	1.65
BP/TEA/TSH	O ₂	1.81

* [BP] $5 \times 10^{-3} \text{M}$, [TEA] $2 \times 10^{-1} \text{M}$ [RSH] $1 \times 10^{-2} \text{M}$ [MMA] 2.8M 苯溶液

** ϕ 即吸收一个光子所参加聚合反应的单体分子数。在这里由于光强和 BP 浓度相同

$\phi_{\text{O}_2}/\phi_{\text{N}_2} = R_{\text{O}_2}/R_{\text{N}_2}$

述添加硫醇所得的结果完全一致。这种差别是由于芳香族二硫化物的 S—S 键裂解的能量远比脂肪族的低^[7], 它们光解生成自由基的反应速度也远比脂肪族的二硫化物快, 因而加速作用比较明显。

(3) 反应量子收率 综合以上结果, 采用相对量子收率 ϕ_{O_2}/ϕ_{N_2} 评价含有不同硫醇的 BP/TEA 体系引发 MMA 光聚合的效果, 结果如表 3 所示。添加硫醇使该引发体系氧的增效作用又得到进一步提高, 其中对-甲苯硫酚效果最好, 相对量子收率达 1.8。

参 考 文 献

- [1] 王尔鑑、李妙贞、康红、冯新德, 高分子通讯, 1981(5), 379; (6), 418.
- [2] Sherman, W. V., Cohen, S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2390.
- [3] Cohen, S. G., Aktipis, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3587.
- [4] 李妙贞、常志英、王尔鑑、冯新德, 感光科学与光化学, 1984(4), 46.
- [5] Tsuda, K., Kobayashi, S., Otsu, T., *Bull. Chem. Soc., Jap.* 1965, 38, 1617.
- [6] Miller, E., Crossley, F. S., Moor, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2322.
- [7] S. Oae, *Organic Chemistry of Sulfur*, Chapter 7, P. 336, Plenum Press, New York. 1977.

STUDY OF PHOTSENSITIZED INITIATION SYSTEM CONTAINING OXYGEN

V. Effect of Mercaptan Additives

WANG Erjian, LI Miaozhen, and CHANG Zhiying

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

FENG Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing*)

ABSTRACT

A kinetic study on the photopolymerization of MMA with benzophenone/triethylamine/mercaptan system as initiator has been carried out in the presence of oxygen. It was found that both aliphatic and aromatic thiols promoted the photooxygenation process, leading to obvious decrease in an induction period of polymerization. The rate-acceleration of aromatic thiols is more effective than that of aliphatic ones. For example P-toluene thiol as additive increases the relative quantum yield ϕ_{O_2}/ϕ_{N_2} to 1.8.

Key words Photopolymerization, Initiation System, Additives, Mercaptans