

含氧光敏引发体系的研究 VII. 二苯酮羧酸胺盐的光谱性质和光引发作用*

李妙贞 宋怀海 郭 进 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 邮政编码: 100101)

摘 要

本文合成了一类新的二苯酮羧酸胺盐(BPAA), 包括具有不同碳链长度的伯胺盐和叔胺盐二个系列共六种化合物. 实验结果表明, BPAA 和二苯酮(BP)的光物理性质相似, 长碳链 BPAA 分子具有显著的两亲性质, 在非水溶液中可发生分子缔合形成反胶束. 由 BPAA 与叔胺(TEA)组成的体系, 引发 MMA 光聚合反应, 聚合速度(R_p)比单用 BP 快得多, 其中 BPAA 叔胺盐比相应的伯胺盐活性高, 长链 BPAA 比短链 BPAA 活性高. 另外还对比了氧气和氮气条件下的聚合反应速度, 氧存在时 R_p 可增加二倍以上. 此外还研究了 BPAA/TEA 浓度对聚合反应的影响.

关键词 光聚合、引发作用、二苯酮羧酸胺盐

当前, 高性能光敏功能高分子的发展, 向人们不断提出新的要求, 其中包括寻找更有效的光敏引发体系, 以赋予新材料具有更高的光响应速度. 现在, 除了不断开发新的光敏引发体系以外, 改进现已大量应用的体系仍是重要任务.

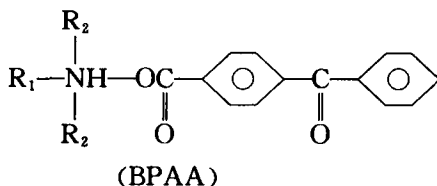
作者曾比较系统地研究过二苯酮/三乙胺引发烯类单体光聚合^[1-3], 发现光聚合体系中加入烷基胺羧酸盐类表面活性剂对反应起促进作用^[4]. 其原因是体系中由于分子的聚集作用, 形成一种有利于光反应的微环境, 提高了自由基生成反应的效率. 本文中作者合成了一类含二苯酮的脂肪胺盐光敏剂(BPAA), 光敏基团 BP 直接与表面活性基团连接, 在自身产生的各种反应场效应(如电荷分布、局部浓度、分子排列规整性等)方面, 比之简单地往体系中添加胺盐有更明显的作用, 以便获得一种比 BP/TEA 效率更高的引发体系. 本文着重报道利用该体系引发烯类单体光聚合的研究结果.

实 验 部 分

1. 光敏剂制备

合成了六种不同碳链长度的含 BP 基的胺盐化合物, 分子结构如下:

* 1991年5月9日收到



| No. | I | II | III | IV | V | VI |
|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| R ₁ | C ₆ H ₁₃ | C ₁₂ H ₂₅ | C ₁₆ H ₃₃ | C ₆ H ₁₃ | C ₁₂ H ₂₅ | C ₁₆ H ₃₃ |
| R ₂ | H | H | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |

其中, I—III 是伯胺盐, 由对羧基二苯酮(BPA)与相应的己胺、十二胺、十六胺在氮气保护下, 异丙醇中反应制备. 而 IV—VI 是叔胺盐, 先由伯胺与甲醛和甲酸反应^[5], 得到二甲基己胺、二甲基十二胺和二甲基十六胺, 然后按上法与 BPA 反应成盐.

2. 光聚合方法

光聚合在苯溶液中进行, 温度 30℃, 聚合速度用膨胀计测定, 光源为 375W 高压汞灯 (滤去波长小于 320 nm 部分), 照射距离为 5 cm, 单体甲基丙烯酸甲酯及三乙胺、苯等试剂按常法精制后使用.

3. 测试仪器

红外光谱: Perkin-Elmer 983 G, 荧光光谱: 日立 MPF-4 型;

紫外光谱: 日立 330 型.

数据处理: Super-XT PC 机.

结果与讨论

1. 二苯酮羧酸胺盐的光谱研究

本文研究的二苯酮羧酸胺盐体系包括不同碳链长度的伯胺盐和叔胺盐共六种化合物. 实验结果表明, BPAA 和 BP、BPA 都具有相似的紫外吸收光谱性质. 从表 1 的主要光谱数据可以看到, BPAA 的吸收峰略有红移, 克分子消光系数 ϵ 在同一数量级, 但 ϵ 值随 BPAA 碳链长度而明显增加; 这说明 BPAA 同 BP 一样, 最低激发态为 $n\pi^*$ 类型, 比二苯酮具有稍高的电子跃迁机率.

Tab. 1 Data of UV absorption spectra of BPAA

| Compounds | λ_{\max} (nm) | ϵ (1/mol·cm ⁻¹) | Compounds | λ_{\max} (nm) | ϵ (1/mol·cm ⁻¹) |
|-----------|--------------------------|---|-----------|--------------------------|---|
| BPAA I | 346 | 74.6 | BPAA IV | 341 | 240 |
| II | 345 | 176 | V | 340 | 250 |
| III | 345 | 183 | VI | 334 | 373 |
| BP | 340 | 125 | BPA* | 342 | 138 |

BPAA: 3×10^{-4} (mol/l), Solvent: Benzene, * Solvent: Methyl tetrahydrofuran

在发射光谱方面, BPAA 和 BP 具有相似的磷光光谱. 表 2. 列举的 BPAA 数据和 BP

相比较, BPAA 的三重态能量(E_T)稍低,同时磷光量子效率(ϕ_p)亦较低,并随化合物链长而下降. 这现象可归结为这类分子可发生分子内磷光猝灭的缘故^[6].

Tab. 2 λ_p , ϕ_p and E_T value of phosphorescence spectra of BPAA

| BPAA | I | II | III | IV | V | VI | BP |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ_p (nm) | 422.0 | 422.6 | 425.8 | 424.0 | 424.4 | 424.4 | 413.8 |
| ϕ_p | 0.76 | 0.71 | 0.53 | 0.43 | 0.34 | 0.34 | 0.90 |
| E_T (kcal/mol) | 67.9 | 67.8 | 67.3 | 67.6 | 67.5 | 67.5 | 69.2 |

Solvent: Methyl tetrahydrofuran, Temperature: 77K

BPAA 和 BP 相似的光物理性质表明, BPAA 保持了二苯酮固有的光化学特性. 当改变溶液中 BPAA 浓度, 有趣地发现, 随 BPAA 浓度的增加, 溶液的紫外吸收峰发生兰移, 而 ϵ 值显著升高(表3).

Tab. 3 Influence of concentration of BPAA on UV absorption spectra

| Conc (mol/l) | 3×10^{-4} | 1×10^{-3} | 2×10^{-3} | 4×10^{-3} | 5×10^{-3} |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| λ_{max} (nm) | 340 | 340 | 334 | 334 | 330 |
| ϵ (l/mol·cm ⁻¹) | 250 | 258 | 423 | 423 | 437 |

Sample: BPAA-V, Solvent: Benzene

荧光光谱的发射峰同样随 BPAA 浓度发生非线性红移, 以 BPAA-V 为例, 如图1所示, 当使用浓度增加到一定程度时, λ_f 急剧红移, 而荧光强度(I_f)曲线出现反转. 这种现象表明, 由于 BPAA 长碳链化合物具有两亲性分子的性质, 在非水溶剂中容易发生分子缔合形成反胶束, 在这种胶束中的极性比溶液连续相高, 因而使 λ_f 红移, 同时分子聚集造成局部浓度高导致自淬灭作用增加, 使 I_f 值下降. 所以 BPAA 这类化合物在非水溶液中, 具有分子聚集而形成胶束的能力, 这又是该类化合物的一个重要特性.

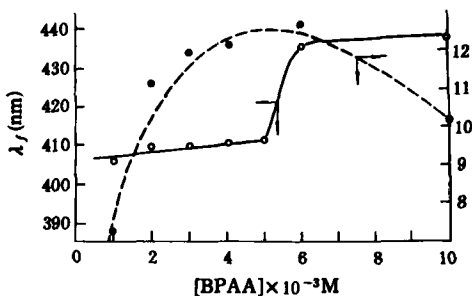


Fig. 1 The concentration effect of BPAA on λ_f and I_f

Solvent: Benzene

λ_{ex} : 340nm

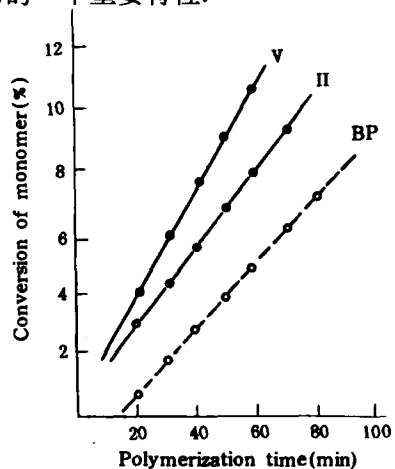
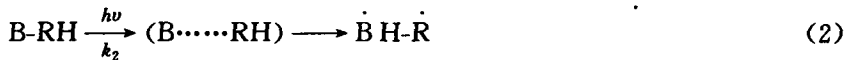


Fig. 2 Time-conversion relation of photo polymerization of MMA initiated by BPAA/TEA system

2. 二苯酮羧胺盐的光引发聚合

由 BPAA 与 TEA 组成的光敏引发体系和 BP/TEA 体系的作用原理一样,在光照下通过电子转移和质子转移过程,产生引发自由基(式1),而 BPAA 分子内的胺基,由于转变成季胺盐,氮原子上失去了未成对电子,不会发生电子转移反应,但 BPAA 分子具有较长的碳链,可以通过极化作用发生分子内或分子间的提氢反应(式2),但前者的反应速度常数(k_1)比后者(k_2)大三个数量级左右,所以在一定的三乙胺浓度条件下,BPAA/TEA 体系中分子间的反应(式1)是主要的自由基生成反应.



式中 B-RH 代表 BPAA, AH 代表 TEA.

采用 BPAA、BP 分别和 TEA 组成引发体系,比较它们各自引发 MMA 光聚合反应的效果.由图2的结果可以看到,在同样浓度条件下,伯胺盐(如 BPAA-I)和叔胺盐(如 BPAA-V)都比单用 BP 引发 MMA 光聚合的速度(R_p)快得多,特别是叔胺盐类效果更为明显.下面从四个方面研究光聚合反应的影响因素.

(1) 碳链长度影响

观察 BPAA 分子中脂肪胺碳链长度的影响时,从表4可以看到,无论用伯胺盐或叔胺盐的 BPAA,其聚合速度都随胺的碳链长度增加而明显增加,即 $C_{16} > C_{12} > C_6$.若进一步比较叔胺盐和伯胺盐,前者的聚合速度比后者高得多,其中 BPAA-VI 的 R_p 为 BP 的二倍左右.以上结果除了与 BPAA 分子自身的盐效应及使溶液极性增加,有利于电荷转移过程以外,还由于 BPAA 分子发生聚集,形成反胶束,对光的吸收能力大大增加,这方面的作用,对于长链化合物起着非常明显的效果.

Tab. 4 The length effect of carbon-chain of BPAA on polymerization rate

| BPAA | $R_p \times 10^5$ (Under N_2) (mol/l. s) | BPAA | $R_p \times 10^5$ (Under O_2) (mol/l. s) | $R_p(O_2)/R_p(N_2)$ |
|-------------|--|-------------|--|---------------------|
| Primary I | 5.25 | primary I | 6.63 | 1.27 |
| I | 5.92 | I | 9.88 | 1.67 |
| amines II | 7.22 | amines II | 11.78 | 1.63 |
| Tertiary IV | 6.29 | Tertiary IV | 13.78 | 2.19 |
| V | 7.83 | V | 10.11 | 1.29 |
| amines VI | 9.11 | amines VI | 9.76 | 1.07 |
| BP | 4.60 | BP | 6.60 | 1.43 |

(2) 氧的作用

对于一般光敏自由基聚合反应来说,氧主要起着阻聚作用.氧不仅使活性自由基失活,链反应终止,同时也对电子激发态光敏剂有很大的猝灭作用,导致聚合反应的诱导期增长和聚合速度下降.作者过去曾报道过 BP/TEA 引发体系在一定的条件下可以克服氧

的这种阻聚作用,并利用体系中氧的光化学转换增加聚合速度.对于 BPAA/TEA 光引发体系,若以 BPAA-VI 为例子,如表5所示,在氧气条件下出现比较长的聚合诱导期(τ),但随着 BPAA 和 TEA 使用浓度的增加, τ 值不断下降,对比两者的作用,增加胺的浓度对耗氧反应更为有效,这和 BP/TEA 体系得到的结果是一致的.为保证含氧引发体系有较高的效果,体系内保持较高的胺浓度是重要条件.

Tab. 5 The concentration effect of BPAA/TEA on τ

| BPAA-VI (conc.) (mol/l) | τ (min) | TEA (conc.) (mol/l) | τ (min) |
|-------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| 1×10^{-3} | 63.1 | 2×10^{-2} | 125.7 |
| 2×10^{-3} | 43.0 | 5×10^{-2} | 34.2 |
| 5×10^{-3} | 26.3 | 1×10^{-1} | 30.9 |
| 2×10^{-2} | 18.2 | 2×10^{-1} | 26.3 |
| 3×10^{-2} | 16.4 | 3×10^{-1} | 9.9 |

[MMA]: 2.8 mol/l, Under O_2

关于氧的加速作用,实验结果表明 BPAA 伯胺盐系列,长链化合物比短链化合物效果显著,聚合速度增加1.6倍左右,但对于 BPAA 叔胺盐系列,结果却恰恰相反,短链化合物比长链化合物的效果好得多,如 BPAA-IV, R_p 值增加了二倍多(见表4).根据研究结果知道,系统内氧经光化学转换生成引发自由基的能力,叔胺盐体系高于伯胺盐体系,但是在微观非均相胶束体系中,由于溶存的有效氧浓度不同,因而造成上述长链叔胺 R_p 值比短链叔胺低的现象.

(3) 溶剂极性的影响

Tab. 6 The solvent polarity effect on polymerization

| solvent | BPAA-IV | | BPAA-V | | BPAA-VI | |
|----------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
| | $R_p \times 10^5$ (mol/l. s) | τ (min) | $R_p \times 10^5$ (mol/l. s) | τ (min) | $R_p \times 10^5$ (mol/l. s) | τ (min) |
| Benzene | 13.78 | 13.9 | 10.11 | 20.1 | 9.76 | 17.5 |
| Methyl-cyanide | 8.70 | 52.7 | 7.67 | 50.8 | 7.16 | 63.2 |

[BPAA]: 1×10^{-2} mol/l, [TEA]: 2×10^{-1} mol/l,

[MMA]: 2.8 mol/l, Under O_2

表6的数据对比了在极性溶剂乙腈和非极性溶剂苯中聚合反应的结果.在乙腈中,无论长链或短链的 BPAA,聚合速度都普遍下降,而反应诱导期增加十分显著.其原因之一 BPAA 是一类由芳族羧酸和胺构成的盐,在溶液中有一定的离解平衡过程,当溶液极性较大时,有利于胺盐的解离,聚合速度下降说明了 BPAA 胺盐比它的解离产物 BPA 和胺具有更高的光敏引发活性.

(4) 浓度的影响

分别在氮气和氧气条件下,进行 MMA 光聚合反应的研究,BPAA 浓度和聚合速度 R_p 的关系如图3(a,b)所示.在一定 BPAA 浓度范围内,六种 BPAA 的聚合速度均随浓度增加而增加,当 BPAA 浓度过高时,曲线发生反转,其作用规律基本和二苯酮相似,从图中直线部分获得 BPAA 的浓度指数值分别如下:

| BPAA | I | II | III | IV | V | VI |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Under N ₂ 气 | 0.24 | 0.25 | 0.30 | 0.26 | 0.32 | 0.32 |
| Under O ₂ 气 | 0.21 | 0.22 | 0.28 | 0.20 | 0.20 | 0.37 |

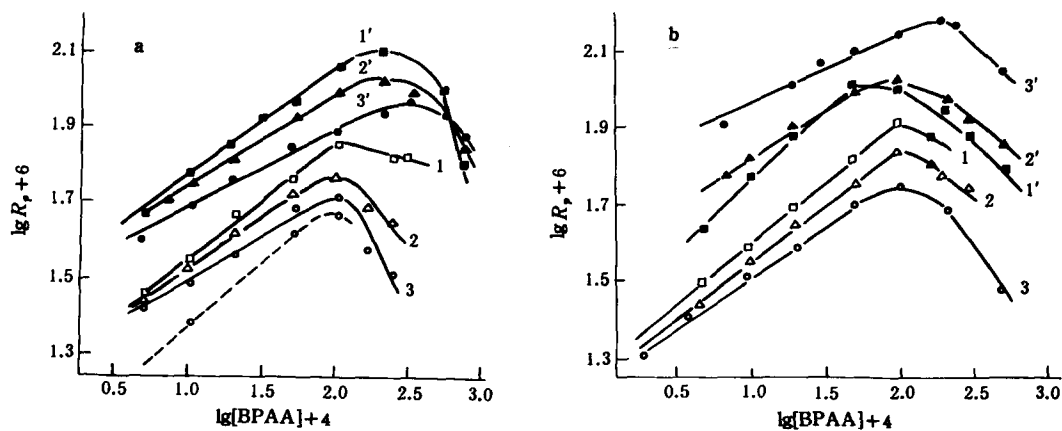


Fig. 3 Relationship between the polymerization rate and concentration of BPAA

(a) Primary Amines (1)BPAA-III (2) BPAA-I (3)BPAA-I (N₂)

(1')BPAA-III (2') BPAA-I (3')BPAA-I (O₂)

(b) Tertiary Amines (1)BPAA-VI (2) BPAA-V (3)BPAA-IV (N₂)

(1')BPAA-VI (2') BPAA-V (3')BPAA-IV (O₂)

[TEA]: 2×10^{-1} (mol/l), [MMA]: 2.8 (mol/l) solvent Benzene

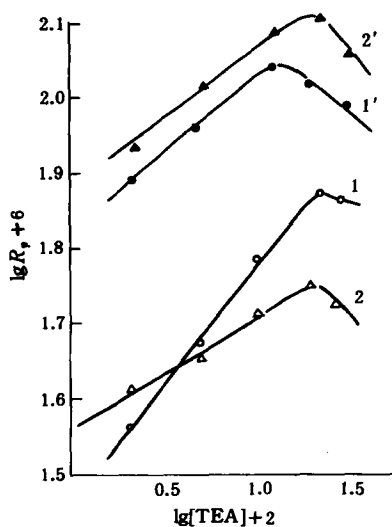


Fig. 4 Relationship between the polymerization rate and concentration of TEA

1, 1'-BPAA-VI (N₂, O₂), 2, 2'-BPAA-IV (N₂, O₂)

[BPAA]: 5×10^{-3} mol/l, [MMA]: 2.8 mol/l Solvent: Benzene

从浓度指数值可以看到,浓度效应长链化合物比短链化合物高,叔胺盐比伯胺盐高,

然而在氧气条件下,浓度指数比氮气下却相应降低,这是由于在光敏引发过程中,发生氧对BPAA激发态的猝灭以及初级自由基的各种失活反应,降低了BPAA的有效浓度。

同样也测定了叔胺TEA浓度和聚合速度的关系,以BPAA-IV和BPAA-VI为例,得图4结果.聚合速度随TEA浓度而增加,当浓度增到一定值时, R_p 达到最大,然后曲线呈现下降.这些结果和BP/TEA体系相似.从以上结果可以看到,二苯酮羧酸胺盐是一类具有较高活性的光敏化合物,由BPAA/叔胺组成的光敏引发体系与BP/叔胺体系相比较,聚合反应速度显著提高,特别是长碳链及叔胺盐效果更佳,在含氧条件下,加速聚合反应速度又更为显著.

参 考 文 献

- [1] 王尔钲、李妙贞、康红、冯新德,高分子通讯,1981,5,379
- [2] 王尔钲、李妙贞、康红、冯新德,高分子通讯,1981,6,418
- [3] 王尔钲、李妙贞、康红、冯新德,高分子通讯,1982,5,326
- [4] 王尔钲、李妙贞、康红、冯新德,高分子通讯,1986,3,168
- [5] 界面活性剂分析研究会编,“界面活性剂分析法”,幸书房,第一版,东京,1975年,p.215
- [6] Winnik, M. A., Lee, C. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974,96,6182

STUDY OF PHOTSENSITIZED INITIATION SYSTEM CONTAINING OXYGEN VI. SPECTRAL CHARACTERISTICS AND PHOTOINITIATIONS OF ALKYLAMMONIUM BENZOYL BENZOATE

LI Miaozhen, SONG Huaihai, GUO Jin, WANG Erjian

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

ABSTRACT

A new kind of alkylammonium benzoylbenzoate (BPAA), including primary and tertiary amines with different length of hydrocarbon chain, was synthesized in this paper.

The experimental results show that photophysical properties of alkylammonium benzoylbenzoate (BPAA) are identical with simple benzophenone, these BPAA with long hydrocarbon chain are characteristic of amphiphilic property and can aggregate into reversed micelles in non aqueous solution. The results obtained indicate that polymerization rates (R_p) of MMA initiated by BPAA/TEA are greatly faster than that initiated by simple BP/TEA at the same concentration condition in which tertiary amine salts of BPAA show higher activities related with the corresponding primary amine salts, polymerization rates for BPAA compounds with long-chain are remarkably higher than those with short chain. By comparison of the polymerization rates obtained under O_2 and N_2 different conditions, it shows that rate enhancement by O_2 for BPAA leads to increase obviously in the rate above two times higher than that for BP. The influence of concentration of each BPAA/TEA photoinitiation system is also performed.

Key words Photopolymerization, Initiation, Alkylammonium benzoylbenzoate