

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.03.009

新型二苯乙烯类光引发剂的光引发性能分析

高 放, 马慧莹, 朱凯凯, 黄文韬

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘 要:报道了 3 个新型近紫外光引发剂: 4-甲氧基-4-苯甲酰基二苯乙烯, 3,4-二甲氧基-4-苯甲酰基二苯乙烯, 3,4,5-三甲氧基-4-苯甲酰基二苯乙烯。利用光照实验和光示差热扫描量热仪(Photo-DSC)对这些分子的光引发性能进行了系统研究, 分析不同数目的甲氧基、光照时间以及光引发剂浓度对光引发性能的影响。结果表明: 由 Photo-DSC 测得 3 种化合物的单体聚合速率分别为 $0.065\ 32$, $0.102\ 01$, $0.163\ 23\ \text{s}^{-1}$, 表明随着随着甲氧基数目的增多, 能有效地提高光引发剂的引发性能; 随着光照时间的增长与引发剂浓度的增大, 光聚合比率逐渐降低并趋于稳定。

关键词:光引发剂; 光照实验; 光示差热扫描量热仪; 光聚合

中图分类号: TQ316.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2015)03-0067-05

Photoinitiativity analysis of novel distyryl photoinitiators

GAO Fang, MA Huiying, ZHU Kaikai, HUANG Wentao

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China)

Abstract: 4-benzoyl-4-methoxydiphenylethylene, 4-benzoyl-3,4-dimethoxydiphenylethylene, and 4-benzoyl-3,4,5-Trimethoxydiphenylethylene are studied as near-ultraviolet photoinitiators. Light trigger property is studied systematically via illumination experiment and Photo-DSC, and the influence of photoinitiativity is studied by different amount of methoxyl groups, illumination time and concentration of photoinitiator. The results show that the monomer polymerization rate of three compounds measured by the Photo-DSC are $0.065\ 32\ \text{s}^{-1}$, $0.102\ 01\ \text{s}^{-1}$ and $0.163\ 23\ \text{s}^{-1}$. Thus photoinitiation of photoinitiators can be effectively increased by increasing the number of attached methoxy groups. The ratio of photopolymerization yield between two photoinitiators gradually decreases with the increase of illumination time or concentration of photoinitiator, and it tends to be stable.

Key words: photoinitiator; illumination; photo-DSC; photopolymerization

光聚合过程是利用光(紫外光或可见光)或电子束为能源, 引发具有化学反应活性的液态物质快速转变为固态的过程, 是一种新型的绿色技术, 具有高效、适应性广、经济、节能和环境友好等优点^[1-2]。近年来, 以合成高感度光引发剂包括水溶性光引发剂、功能性大分子光引发剂及枝状双光子光引发方面的研究取得了进展^[3-5]。Ullrich 等^[6]将各种多羟基基团引入到硫杂蒽酮或二苯甲酮分子中, 制备了一系列水溶性光引发剂。Porre's 等^[7]报道了一种三枝状的三苯胺衍生物光引发剂。Jun 等^[8]合成了 MTBP、MMTBP 等化合物, 并用 Photo-DSC 检测了其光聚合动力学。

光引发剂可分为自由基聚合光引发剂与阳离子光引发剂, 其中以自由基聚合光引发剂应用最为广

收稿日期: 2015-01-06

基金项目: 重庆市科委基金资助项目(CSTC2012jjB50007)。

Supported by Chongqing Natural Science Foundation(CSTC2012jjB50007).

作者简介: 高放(1971-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事有机光引发剂研究, (E-mail) fanggao1971@gmail.com。

泛^[9-12]。自由基聚合光引发剂按产生活性自由基的作用机理不同,主要分为裂解型自由基光引发剂(I型)和夺氢型自由基光引发剂(II型)。二苯甲酮^[13-16]是典型的夺氢型自由基引发剂,已在紫外光聚合、医学、生物及材料等领域得到了广泛的应用^[17-19]。而对于官能团数目、光照时间以及光引发剂浓度对光引发性能的影响未见报道,笔者选择二苯甲酮片段与生色团片段通过化学键构筑新型光功能分子,通过改变取代基数目来研究结构与性质的关系;用已合成的含二苯甲酮片段的一系列不同数目甲氧基取代基的光引发剂,通过 Photo-DSC 和光照实验的方法探究光引发剂的结构与光聚合动力学之间的关系。室温下利用近紫外光引发单体聚合,从聚合反应时间,引发剂的初始浓度等方面来研究各因素对近紫外光光引发单体聚合的影响。

1 光聚合实验

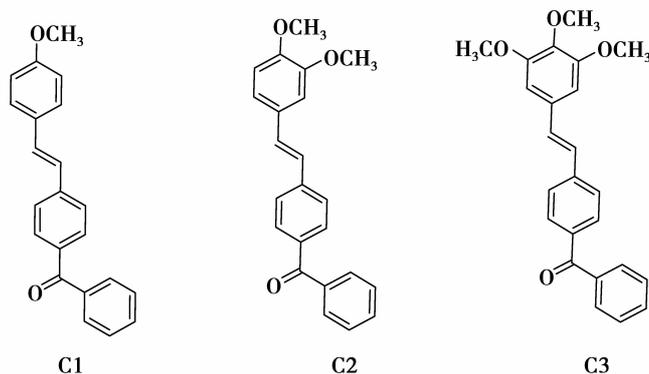
1.1 仪器与主要原料

1.1.1 实验仪器

DHG-9037A 型电热恒温干燥箱(上海圣欣科学仪器有限公司)用于干燥;AR2130 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)用于称量;85-2 型恒温电磁搅拌器(上海司乐仪器厂)用于光照实验时使反应更均匀;1 kW 直管式碘钨灯作为光照实验的光源;204 F1 Phoenix 型光示差热扫描量热仪(德国耐驰公司)用于光聚合动力学测试。

1.1.2 实验原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),重庆川东化工有限公司,分析纯;三乙醇胺(TEA),重庆川东化工有限公司,分析纯;乙酸乙酯、甲醇等溶剂均为分析纯。4-甲氧基-4'-苯甲酰基二苯乙烯(C1),3,4-二甲氧基-4'-苯甲酰基二苯乙烯(C2),3,4,5-三甲氧基-4'-苯甲酰基二苯乙烯(C3)均为本实验室已合成的化合物,其结构式如下:



1.2 光聚合动力学实验方法

取甲基丙烯酸甲酯(MMA)5 mL,三乙醇胺(TEA)0.1 mL,称取一定量的光引发剂,配置成 0.15 mol% 的光引发体系。紫外光聚合动力学在配备有紫外光点光源的光示差热扫描量热仪(Photo-DSC)上进行,温度的调节范围为 $-100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,光强的调节范围为 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$,取 $1\sim 3\text{ mg}$ 试样放入铝质坩埚中,参比样为空铝质坩埚,设定光照时间为 1 min,根据所得数据计算最终转化率和单体聚合速率(R_p)。

1.3 光照实验方法

配制所需浓度的光引发剂溶液,以乙酸乙酯作为溶剂。取配制好的溶液 5 mL,光引发剂三乙醇胺(TEA)0.1 mL,重蒸后的单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)5 mL,加入 15 cm 比色管内,向管中通高纯度的氩气 20 min,除去反应瓶中的氧气,然后密封。将 1 kW 直管式碘钨灯作为近紫外光光源置于离反应瓶 10 cm 处进行光照,用滤光片滤掉波长 400 nm 以上的光。在磁力搅拌下,反应达到预定时间后,立即取出,将光照后的溶液倒入盛有 50 mL 冷甲醇的烧杯中终止聚合,静置 6 h 完全沉淀后过滤,干燥至恒质量,用天平称质量。

2 结果与讨论

2.1 光聚合动力学性能

用 Photo-DSC 法研究反应动力学的依据是反应进行的程度与反应的热效应成正比。体系的转化率等于

反应热与理论放热量之比,通过积分放热峰的面积即可求得单体的双键转化率

$$C = \Delta H_t / \Delta H_0^{\text{theory}},$$

式中: ΔH_t 为体系中 t 时间内反应的热效应; $\Delta H_0^{\text{theory}}$ 为转化率为 100% 时体系的热效应。

对丙烯酸酯体系,双键的 $\Delta H_0^{\text{theory}}$ 为 86 kJ/mol,单体聚合速率可由转化率曲线的微分求得。

$$R_p = dC/dt = (dH/dt) / \Delta H_0^{\text{theory}}.$$

光引发剂 C1、C2、C3 的光聚合动力学性质比较如图 1 和表 1 所示。

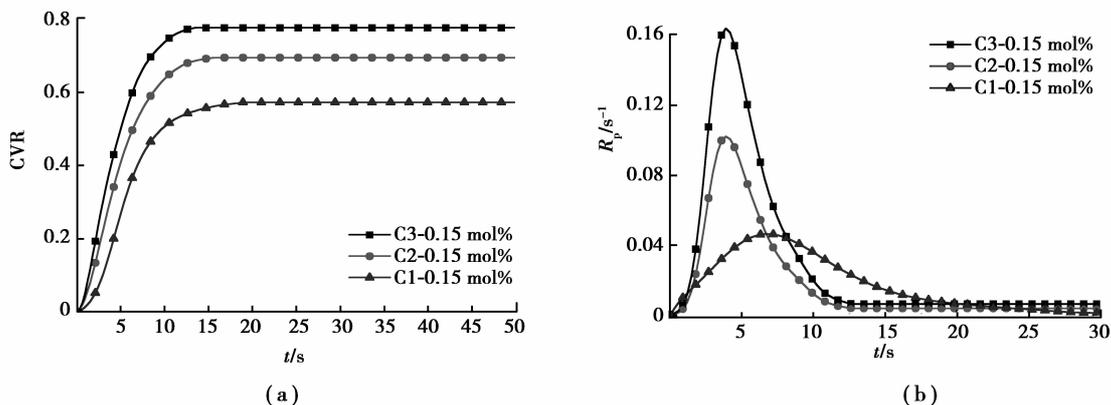


图 1 在相同浓度下化合物 C1、C2、C3 引发 MMA 聚合转化率和聚合速率(光强为 20 mW/cm²)

Fig.1 Polymerization conversion and polymerization rate of compound C1、C2、C3 in the same concentration(light intensity=20 mW/cm²)

表 1 光引发剂 C1、C2、C3 的光引发动力学性质

Table 1 Dynamics properties of photoinitiator C1、C2、C3 system

Compound	CVR/%	$10^2 R_{pmax} / s^{-1}$	t_{max} / s
C1	57.19	6.532	5.4
C2	69.44	10.202	4.5
C3	77.60	16.323	3.9

如图 1 和表 1 所示,从化合物 C1、C2、C3 的结构来看,随着甲氧基取代基数目的增多,在相同的浓度下 C1、C2、C3 引发 MMA 聚合的最终转化率和最大聚合速率都逐步增加,且达到最大聚合速率的时间逐渐缩短。这是因为三取代的光引发剂单位时间内产生的自由基更多,使聚合体系抗氧阻聚的能力增强,因而同时增大了最终双键转化率和聚合速率^[20]。这说明在引发剂中增加甲氧基官能团的数目能有效地提高其引发性能。

2.2 二苯甲酮衍生物光引发性能测试结果与分析

2.2.1 光照时间对光聚合效率比值(R)的影响

图 2 为引发剂 C1、C2、C3 浓度均为 1×10^{-5} mol/L 时在促进剂三乙醇胺的作用下光照不同的时间引发单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合效率比值的变化,以 C1 作为参比。

从图 2 中可以看出,随着光照时间的增长,聚合产量的比率先逐渐降低然后趋于稳定,比值基本不变说明聚合产量基本不变,这是由于光引发剂 C1、C2、C3 在促进剂三乙醇胺作用下产生大量自由基,引发单体聚合,随着反应时间的推移,体系中光引发剂的浓度逐渐减少,光引发体系的粘度不断增大,阻碍了反应的进一步加聚,使得曲线趋于平衡。从比值的大小可以看出,光引发性能的强弱依次为 $C3 > C2 > C1$,说明光引发剂引发性能随甲氧基数目增多而增强。

2.2.2 引发剂浓度对光聚合效率比值的影响

图 3 为在光照时间为 4 h 的情况下,不同浓度的引发剂 C1、C2、C3 在促进剂三乙醇胺的作用下,引发单

体甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合效率比值的变化,以C1作为参比。

从图3中可以看出,随着引发剂浓度的增大,聚合产量的比率先逐渐降低然后趋于稳定,比值基本不变说明聚合产量基本不变。这是由于引发剂浓度的增大,使引发体系的吸收光子数变多,产生的自由基数量变多,聚合反应随之增强。但在提高浓度时,引发体系的吸收光子数目受到了光强和光量子产率的限制,自由基之间的碰撞湮灭几率增大等因素的影响,导致引发体系中的自由基数量随浓度的增加而趋于稳定,聚合产量的变化也逐渐趋于平稳。从比值的大小也可以看出,光引发性能的强弱依次为 $C3 > C2 > C1$,说明光引发剂引发性能随甲氧基数目增多而增强。

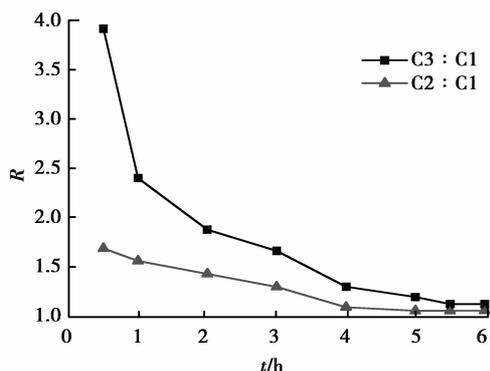


图2 光引发聚合效率比值随光照时间变化的关系

Fig.2 The ratio of the photoinitiating polymerization yields of C2,C3 to C1 changed with irradiated time

($[I]_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[MMA]_0 = 4.7 \text{ mol/L}$, TEA = 50 g/L)

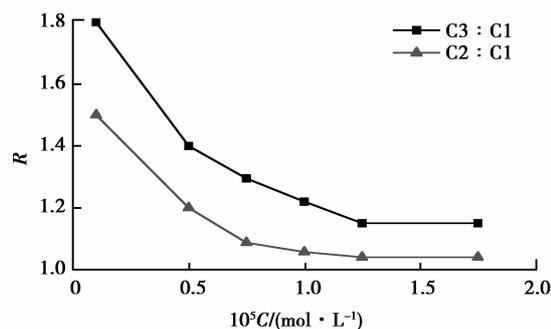


图3 光引发聚合效率比值随引发剂浓度变化的关系

Fig.3 The ratio of the photoinitiating polymerization yields of C2,C3 to C1 changed with the concentration of the photoinitiations($t = 4 \text{ h}$,

$[MMA]_0 = 4.7 \text{ mol/L}$, TEA = 50 g/L)

3 结论

1)由 Photo-DSC 测得 C1、C2、C3 的单体聚合速率分别为 $0.06532, 0.10201, 0.16323 \text{ s}^{-1}$, MMA 聚合的最终转化率和最大聚合速率都逐步增加,且达到最大聚合速率的时间逐渐缩短,说明在引发剂中增加甲氧基数目能有效提高其引发性能。

2)随着光照时间的增长,光聚合产量比率逐渐降低并趋于平衡,说明聚合产量达到一定程度后延长光照时间对聚合产量没有太大的提高,因为随着反应时间的推移,体系中光引发剂的浓度逐渐减少,光引发体系的粘度不断增大,阻碍了反应的进一步加聚,使得曲线趋于平衡。

3)随着光引发剂浓度的增大,光聚合产量比率逐渐降低并趋于平衡,因此当引发剂浓度过大时继续增大光引发剂浓度对聚合效率也没有很大的提高,光聚合产量基本保持不变。

4)提高光引发剂的光引发性能是人们一直研究的重点。通过实例验证,光引发剂的结构、光照时间以及光引发剂浓度均对其光引发性能有一定的影响,为以后更为有效的提高光引发性能提供一定的参考。

参考文献:

- [1] Roose P, Fallais I, Vanderliers C, et al. Radiation curing technology: An attractive technology for metal coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(2/3): 163-170.
- [2] 彭伟, 易树平. 基于光造型原理的砂轮快速制造技术[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2000, 23(3): 28-31.
PENG Wei, YI Shuping. Rapid manufacturing of grinding wheel based on stereo lithography principle[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2000, 23(3): 28-31.
- [3] Pfeifer C S, Ferracane J L, Sakaguchi R L, et al. Photoinitiator content in restorative composites: influence on degree of conversion, reaction kinetics, volumetric shrinkage and polymerization stress[J]. American Journal of Dentistry, 2009, 22(4): 206-210.
- [4] Leprince J G, Hadis M, Shortall A C, et al. Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins[J]. Dental Materials, 2011, 27(2): 157-164.

- [5] James V C. A new visible light sensitive photoinitiator system for the cationic polymerization of epoxides[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(3): 866-875.
- [6] Ullrich G, Ganster B, Salz U, et al. Photoinitiators with functional groups. IX. hydrophilic bisacylphosphine oxides for acidic aqueous formulations[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(5): 1686-1700.
- [7] Porre's L, Mongin O, Katan C, et al. Enhanced two-photon absorption with novel octupolar propeller-shaped fluorophores derived from triphenylamine[J]. *Organic Letters*, 2004, 6(1): 47-50.
- [8] Jun W, Bao Z W. A highly efficient polymerizable photoinitiator comprising benzophenone, thio moieties, and narylmaimide[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011, 212(1) : 88-95.
- [9] Temel G, Enginol B, Aydin M, et al. Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiator for free radical polymerization[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 219(1): 26-31.
- [10] Hong K H, Liu N, Sun G. Uv-induced graft polymerization of acrylamide on cellulose by using immobilized benzophenone as a photo-initiator[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(8): 2443-2449.
- [11] Yu Chen, Li Guanglei, Han Jun, et al. A new visible light bimolecular photoinitiator system for free radical polymerization[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 222(2/3): 330-335.
- [12] Jedrzejewska B, Pietrzak M, Scigalski F, et al. Silver-nanoparticle immobilized initiator and co-initiators for free radical polymerization[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(27): 4260-4262.
- [13] Zhang Z, Ren N, Li Y F, et al. Determination of benzotriazole and benzophenone uv filters in sediment and sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3909-3916.
- [14] Marco L, Gian F P. Free radical intermediates in the inhibition of the autoxidation reaction[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2010, 39(6): 2106-2119.
- [15] Zhang G, Song I Y, Kyo H A, et al. Free radical polymerization initiated and controlled by visible light photocatalysis at ambient temperature[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7594-7599.
- [16] Furuncuoglu T, Ugur I, Degirmenci I, et al. Role of chain transfer agents in free radical polymerization kinetics[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(4): 1823-1835.
- [17] Fent K, Kunz P Y, Zenker A, et al. A tentative environmental risk assessment of the uv-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor [J]. *Marine Environmental Research*, 2010, 69(Sup1): S4-6.
- [18] Li M, Yu C, Zhang H P, et al. A novel ferrocenium salt as visible light photoinitiator for cationic and radical photopolymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 68(3): 234-239.
- [19] Tarazona I, Chisvert A, Leon Z, et al. Determination of hydroxylated benzophenone uv filters in sea water samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(29): 4771-4778.
- [20] 肖浦, 吴刚强, 史素青, 等. 可聚合大分子光引发剂的合成及其引发二缩三丙二醇二丙烯酸酯光聚合动力学研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2007, 25(1): 19-24.
- XIAO Pu, WU Gangqiang, SHI Suqing, et al. Synthesis of macro-photoinitiator based on hapk and kinetics for photopolymerization of tpgda[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Process*, 2007, 25(1): 19-24.

(编辑 张 苹)