

安息香烷基醚的光照引发活性

何 宜 王力昌 梁兆熙 李曼孚*

(高分子研究所)

摘 要

安息香烷基醚作为光引发剂对甲基丙烯酸正丁酯本体聚合的聚合速率用自动记录膨胀计进行了测定。引发活性按安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、羟甲基安息香甲醚、安息香和二苯甲酰单环缩乙二醇醚依次降低。引发活性的大小与上述化合物的 α -取代基参与共轭效应的能力有关。

安息香烷基醚(BAE)作为光引发剂在工业上已广泛用于光敏树脂和光敏涂料。它们对某些单体的光照引发活性和对不饱和聚酯光固化的固化速率的差异,用折光率法和石腊浮动法前人已作过一些比较^[1,2]。不过,前者所用光源的波长比较短(254nm),与生产上广泛应用的光源(最大光强为365nm的高压或中压汞灯)差别比较大。后者的测试方法则比较粗糙。一般认为,BAE对单体光照聚合的引发活性取决于BAE的 α -裂解速率常数(k_d)。BAE的 α -裂解得到两种游离基:二苯甲酰游离基($B_2\cdot$)和烷氧基苯基代甲基游离基($A_{pm}\cdot$)。两种游离基的引发活性尚存在不同的看法。普遍认为前者的引发活性比较大^[3]。有的认为在某种条件下安息香甲醚的两种游离基对甲基丙烯酸甲酯具有同等的引发作用^[4]。也有人认为安息香甲醚光解得到的 α -取代甲基游离基对苯乙烯没有引发作用^[5]。

本文以不同的BAE在一定浓度范围内以紫外光(最大光强的波长为365nm)照射引发甲基丙烯酸正丁酯(BMA)本体聚合,测定了BMA的转化率(Conv.%)。并计算了聚合速率(V_p)。用聚合初期Conv.%或 V_p 表征引发活性。结果表明BAE上的取代烷基(R)共轭效应指数愈大,引发活性愈小。

一、实 验

单体转化率在 30 ± 0.5 °C下用自动记录膨胀计^[6]测定。 V_p 为初期聚合速率(Conv.% $\leq 5\%$)。单体经碱洗、干燥和减压蒸馏。光引发剂经重结晶。配好的样品经通 N_2 10分钟。用针筒注入聚丙烯箔膜小袋中,封好,置于石英池内。光源为250瓦高压汞灯,经 C_0SO_4 水溶液滤光。光源波长 $\lambda = 200 - 450$ nm,汞灯与样品距离30厘米。

本文1984年6月收到

* 82届毕业生林廷东和陈艺启参加过部分工作

二、结果与讨论

作为光引发剂有安息香甲醚(BM)、安息香乙醚(BE)、安息香异丙醚(BIP)和羟甲基安息香甲醚(HMBM)。还把安息香(BN)和二苯甲酰单环缩乙醇酮(BEK)与BAE系列一起进行比较。单体Conv.%与uv照射时间的关系如表1和图1。从表1和图1的比较可知,在同样条件下和在同样的光照聚合时间内,光引发剂引发单体聚合的转化率的高低亦即光引发剂的引发活性顺序为:

$$BM > BE > BIP > HMBM > BN > BEK$$

光引发剂的浓度([PI])与 V_p 的关系如图2。在 $[PI] = 3 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} M/M(BMA)$ 的范围内,曲线呈直线。随着[PI]进一步增大, V_p 下降。这是光引发剂的内消光作用所致^[7]。

表1 不同光引发剂,uv照射时间与BMA Conv.%的关系

PI	BMA Conv.%					
	uv照射时间(分)					
	2.0	3.0	4.0	5.0	5.5	6.0
BM	2.39	1.02	5.66	7.40	8.28	
BE	1.83	3.34	4.83	6.37		7.98
BIP	1.80	3.23	4.58	6.02	6.64	
HMBM	1.76	3.07	4.43	5.75	6.44	
BN	1.20	2.22	3.48	4.79		6.04
BEK	1.14	2.17	3.37	4.60		5.88

$$[PI] = 1.5 \times 10^{-3} M/M(BMA)$$

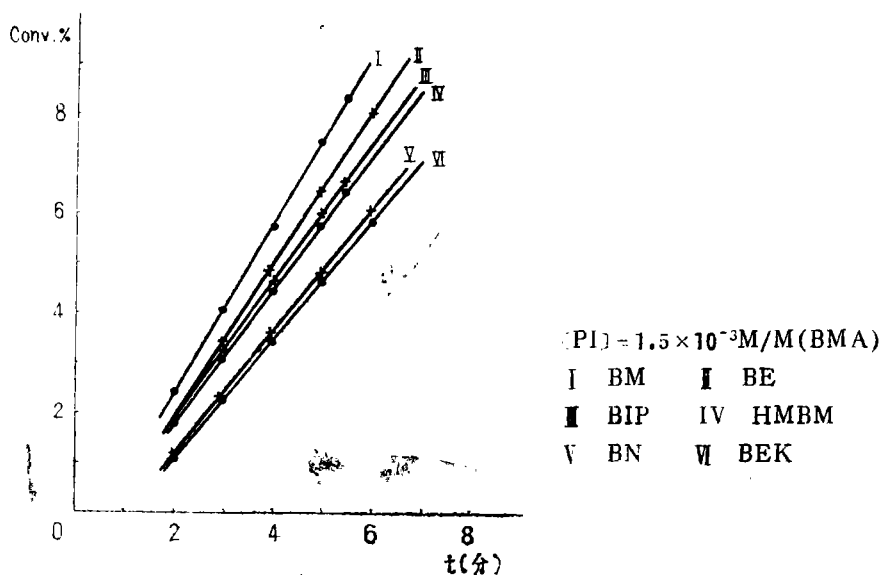


图1 不同光引发剂uv照射时间(t)对BMA Conv.%的关系曲线

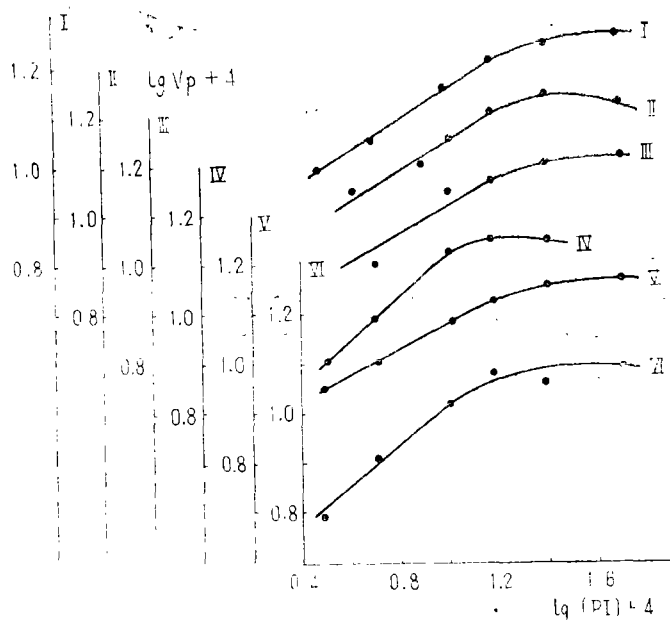


图2 光引发剂浓度与V_p的关系曲线

I BM II BE III BIP IV HMBM V BN VI BEK

安息香烷基醚光化学 α -裂解的过渡状态有显著的离子特性(图3), R推电子能力愈大, 有利于过渡态的形成, k_a 值增大, 具有引发聚合活性的游离基浓度增大, 引发活性增高. BAE的 k_a 值高于BN, 这是BAE的引发活性高于BN的主要原因⁽²⁾.

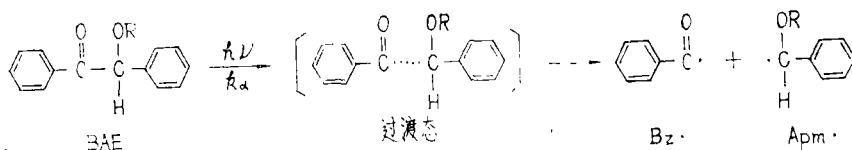


图3 安息香烷基醚光化学 α -裂解过渡态

对于不同R的BAE, k_a 未能测得确定值, 由于结构相似, k_a 值差别不会很大. 按 α -裂解过渡态的机理, R推电子能力: $(\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3$, k_a 值应该 $\text{BIP} > \text{BE} > \text{BM}$, 如果仅从 k_a 值考虑, BAE引发活性的顺序应该是 $\text{BIP} > \text{BE} > \text{BM}$, 但实验结果刚好相反, 显然BAE的引发活性还与裂解得到的游离基的结构和性质有关. 不同R的BAE裂解后有共同的 $\text{Bz}\cdot$, 仅 $\text{Apm}\cdot$ 不同, 如图4所示,

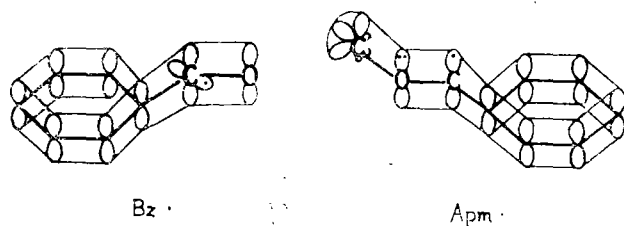
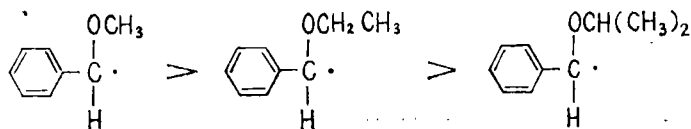
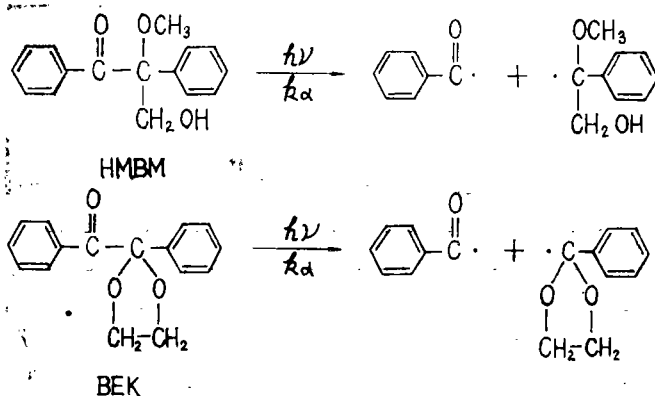


图4 BAE的两种游离基效轭共应示意图

B_2 ·单电子的P轨道与大 π 键不共平面,难以参予大 π 键的共轭效应,游离基比较活泼。 A_{pm} ·的单电子P轨道则可以参予大 π 键的共轭效应,游离基的活性较差。同时 A_{pm} ·的活性还跟R参予共轭效应的能力有关。R的共轭效应指数包括超共轭效应同共轭效应,其大小顺序是^[6]: $(CH_3)_3C > (CH_3)_2CH > CH_3CH_2 > CH_3$, 因此 A_{pm} ·的活性顺序应该是:



这与实验结果相一致。 A_{pm} ·上的 α -H如被能参予共轭效应的基团取代,则游离基的活性会进一步降低。实验结果确实如此。HMBM和BEK的引发活性比其它BAE要低,原因之一是 α -H被能参予共轭效应的羟甲基和烷氧基所取代, A_{pm} ·活性更低:



三、结 论

安息香和安息香烷基醚类化合物作为光引发剂对甲基丙烯酸正丁酯的光照引发聚合在本实验条件下,它们的引发活性顺序是: $BM > BE > BIP > HMBM > BN > BEK$ 。引发活性的差别决定于 k_α 值,如果 k_α 值差别不大,则与 α -取代基参予共轭效应的能力有关。

参 考 文 献

- [1] R.C. Stephen et al, *J. Macromol. Sci.—Chem.*, A14(1980), 1, 69.
[2] H.G. Heine und H.J. Traenckner, *Progress in Org. Coatings*, 3(1975), 115.
[3] S.E. Young, *Progress in Org. Coatings*, 4(1976), 225.
[4] S. Peter Pappas, *Progress in Org. Coatings*, 2(1973/74), 342.
[5] Hendrik J. Hageman et al., *macromol. Chem.*, 180(1979), 2531.
[6] 陈用烈、梁兆熙等, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 3, 111.
[7] 王尔鉴、李妙贞等, 高分子通讯, 1981, 5, 381.
[8] 蔣明谦. 有机化合物的同系线性规律. 科学出版社, 1980年, 350—352.

The Photoinitiation Activities of Some Benzoin Alkyl Ethers

He Yi Wang Lichang Liang Zhaoxi Li Mantu

Abstract

Using benzoin alkyl ethers as photoinitiators, the polymerization of n-butyl methacrylate was carried out in bulk. The polymerization rates were measured by a dilatometer. The determined photoinitiation activities of the photoinitiators were in order as follows, Benzoin Methyl ether > benzoin ethyl ether > benzoin isopropyl ether > alpha-hydroxymethyl benzoin methyl ether > benzoin > benzil ethylene ketal. The abilities are related to their alpha-substituted groups participating in conjugation.