

含硫代吡啶酮的光敏体系反应动力学的研究

郭东华 张育川 张默君

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用膨胀计法, 在 30 的恒温条件下, 研究了由 N-正丁基硫代吡啶酮(NBTA)、二甲基二苯基碘鎓盐(DMDPI)、硫代水杨酸(TS)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)组成的光敏聚合体系在氙灯照射下的聚合反应动力学; 研究了温度对光聚合反应速率的影响。结果表明, 30 下, 该体系的光聚合速率与各组分的关系可用下述动力学方程式表示: $R_p = K[NBTA]^{0.78}[DMDPI]^{0.56}[TS]^{0.6}[MMA]^{0.94}$; 随着温度的增加, 光聚合速率增大。

关键词: 动力学; 硫代吡啶酮; 光聚合

中图分类号: O 644. 12; O 626. 326

硫代吡啶酮作为光敏剂, 由于它不仅具有吡啶酮分子结构中的二苯甲酮结构和三级胺结构, 能发生有效的光引发氧化还原反应, 还因为硫代羰基的引入使其具有了新的光化学反应活性。硫的电负性小于氧, 打开碳硫双键产生电子跃迁所需要的能量低, 因而它的光谱吸收就向长波方向移动, 从理论上讲, 化合物有可能作为可见光光敏剂使用。目前国内有关硫代吡啶酮的研究很少^[1], 对该光敏聚合体系的光聚合动力学的研究更是未见报道。北京化工大学信息记录材料研究室长期以来一直致力于可见光光敏剂硫代吡啶酮的研究, 本文侧重研究了由光敏剂 N-正丁基硫代吡啶酮、引发剂二甲基二苯基碘鎓盐和活化剂硫代水杨酸组成的可见光光敏引发体系在氙灯照射下引发甲基丙烯酸甲酯聚合反应的动力学。

1 实验部分

1.1 原料

N-正丁基硫代吡啶酮(NBTA)^[2], 二甲基二苯基碘鎓盐(DMDPI)^[3]均为实验室自制; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 使用前经除阻聚剂蒸馏纯化处理; 乙二醇独甲醚, 分析纯, 天津化学试剂六厂; 硫代水杨酸(TS), 化学纯, 北京化工厂。

1.2 实验方法

光聚合反应在距光源 20 cm 的玻璃膨胀计中进行。将光敏剂 NBTA, 引发剂 DMDPI, 活化剂 TS 和单体 MMA 配制成不同浓度的乙二醇独甲醚溶液, 并装入膨胀计中, 用 500 W 氙灯作光源, 将装有溶液的膨胀计放入不同温度的恒温水浴中, 并通氮气, 以排除氧气的影响, 然后在光照条件下测定其收缩率。

1.3 数据处理

通过下面的公式来计算转化率

$$C = \frac{h \cdot S}{V \cdot K} \times 100\%$$

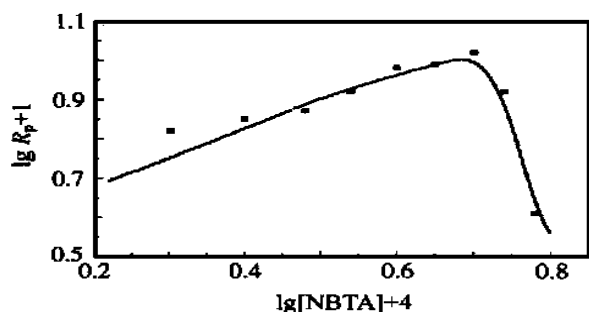
式中, C 为转化率, %; h 为膨胀计中液体收缩的高度差, mm; S 为膨胀计毛细管部分的截面积, mm^2 ; V 为甲基丙烯酸甲酯的体积, mm^3 ; K 为一定温度下, 转化率为 100 % 时的体积变化率。

2 结果与讨论

2.1 光敏剂的影响

30 下光聚合速率(R_p)和光敏剂 NBTA 浓度的关系如图 1 所示。

当光敏剂的浓度小于 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, $\lg R_p$ 与 $\lg[NBTA]$ 成正比。当浓度过大时, 反应速率反而下降。这是因为光敏剂本身的摩尔消光系数较大(ϵ_{max} 为 $2.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 一方面它可有效地吸收光源发射的光, 使之有效地发生增感作用。但是, 另一方面它也有阻光作用, 因此, 其用量必须合适^[4]。另外, 随着光敏剂浓度的增加, 也可能导致光敏剂局部浓度过大而引起失活的现象, 从而造



[DMDPI] = 4×10^{-4} mol/L; [TS] = 6×10^{-4} mol/L;

[MMA] = 3 mol/L

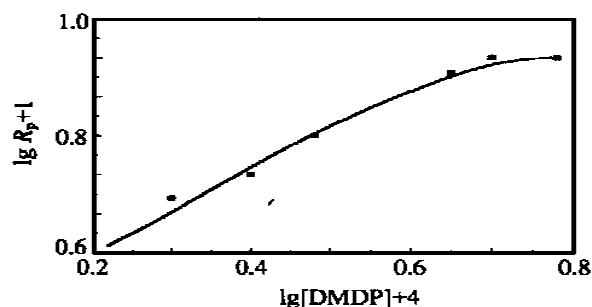
图 1 光聚合速率 (R_p) 与光敏剂 NBTA 浓度的关系

Fig. 1 Relationship between R_p and [NBTA]

成反应速率的下降,这说明光敏剂的浓度有一个适宜的使用范围。根据图中曲线的斜率可以得出光敏剂的浓度指数为 0.78。

2.2 引发剂的影响

30 下光聚合速率 (R_p) 和引发剂浓度的关系如图 2 所示。实验结果表明,随着引发剂浓度的增加,单体的光聚合速率起初也随之提高,然后则趋于平缓,根据图中曲线的斜率可以算出引发剂的浓度指数为 0.56。



[NBTA] = 1.6×10^{-4} mol/L; [TS] = 6×10^{-4} mol/L;

[MMA] = 3 mol/L

图 2 光聚合速率 (R_p) 与引发剂 DMDPI 浓度的关系

Fig. 2 Relationship between R_p and [DMDPI]

实验尽管是在 DMDPI 浓度小于 6×10^{-4} mol/L 的条件下进行,其指数仍偏离 0.5 次方的规律,这可能是由于链转移等不利于初级光反应的因素所造成的^[5]。

2.3 活化剂的影响

仅含有 NBTA 和 DMDPI 的光敏体系,在引发 MMA 聚合时,转化率仍较低。根据以往对铈盐类引发体系的研究,在铈盐中加入一些活化剂能有效地提高光敏体系的光引发效率,故在光敏体系中又加入了活化剂 TS,考察了该体系引发 MMA 的光聚

合反应动力学,结果发现聚合速率大大增加,两种情况下转化率的差异如表 1 所示。

表 1 曝光时间与反应转化率的关系

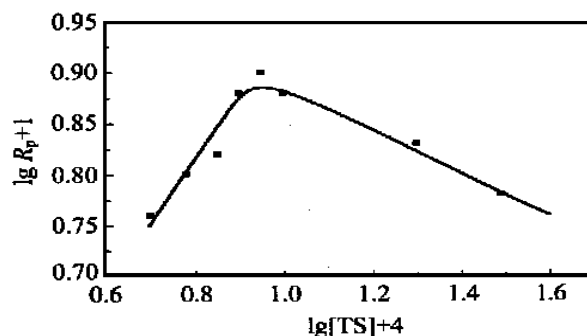
Table 1 Relationship between exposure time and conversion

曝光时间 / min	转化率/ %	
	不含 TS	含有 TS
45	0.327	5.481
50	1.472	6.217
55	3.108	7.035
60	4.024	7.853
65	4.744	10.307
70	5.126	11.125

[NBTA] = 2×10^{-4} mol/L; [DMDPI] = 4×10^{-4} mol/L;

[MMA] = 3 mol/L; [TS] = 6×10^{-4} mol/L

图 3 表示了 30 下光聚合速率 (R_p) 和活化剂 TS 浓度的关系。



[NBTA] = 1.6×10^{-4} mol/L; [DMDPI] = 4×10^{-4} mol/L;

[MMA] = 3 mol/L

图 3 光聚合速率 (R_p) 与活化剂 TS 浓度的关系

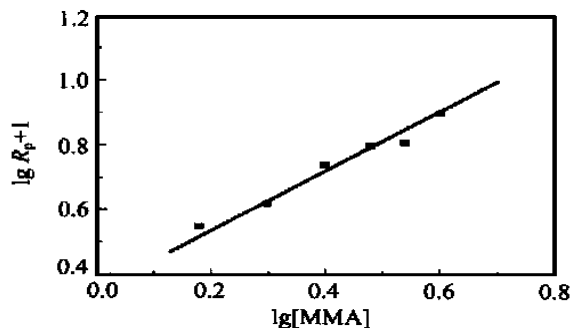
Fig. 3 Relationship between R_p and [TS]

当活化剂浓度小于 9×10^{-4} mol/L 时,lg R_p 与 lg[TS]成正比。当浓度超过 9×10^{-4} mol/L 时,反应速率反而会下降。根据文献[6]提出的酮类增感剂与二苯基碘铈盐配合的光引发机理,可以推之,加入活化剂后,引发聚合反应的初级自由基可能是供氢体脱氢之后所产生的。当活化剂的浓度较小时,随着所加入活化剂浓度的增大,初级自由基的生成速率加快,所以反应加快。但当活化剂的浓度增大到一定值后,由于初级自由基之间偶合生成稳定分子的速率增加很快,因而反应速率反而会下降。由图中曲线的斜率可以算出活化剂的浓度指数为 0.6。

2.4 单体的影响

当其它因素固定时,只改变单体 MMA 的浓度,

光聚合速率 (R_p) 与 MMA 的浓度有很好的线性关系,且随着单体浓度的增加,光聚合速率也随之增加(见图 4)。根据图中曲线的斜率可算出单体的浓度指数为 0.94,接近于理论值,表明该光敏引发体系引发 MMA 光聚合时,无明显的副反应发生。



[NBTA] = 1.6×10^{-4} mol/L; [DMDPI] = 4×10^{-4} mol/L;
[TS] = 6×10^{-4} mol/L

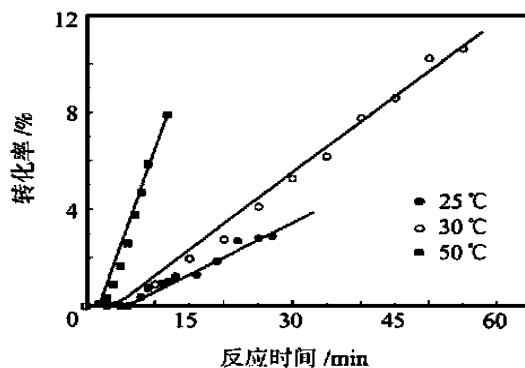
图 4 光聚合速率 (R_p) 与单体 MMA 浓度的关系

Fig. 4 Relationship between R_p and [MMA]

通过以上的研究,可以得出光聚合动力学方程为: $R_p = K [NBTA]^{0.78} [DMDPI]^{0.56} [TS]^{0.6} [MMA]^{0.94}$ 。

2.5 温度的影响

图 5 是 25、30、50 下的转化率与反应时间的关系曲线。由图中可以看出,随着温度的增加,曲线的斜率增大,聚合反应的速率加快。这是因为本反应属于光敏引发剂间接引发聚合反应,光敏聚合体系各组分之间需要相互接触才能引发聚合反应。温度的高低将直接影响到各组分的分子运动速率,导致它们之间的接触几率发生变化,进而影响到聚合反应的速率。随着温度的升高,分子运动速率加快,组分接触几率增大,因而聚合反应速率加快。



[NBTA] = 1.6×10^{-4} mol/L; [DMDPI] = 5×10^{-4} mol/L;
[MMA] = 2.98 mol/L; [TS] = 6×10^{-4} mol/L

图 5 不同温度下转化率与反应时间的关系

Fig. 5 Relationship between conversion and polymerization time at different temperatures

参 考 文 献

- [1] 朱 丹,张育川,曾宪玉,等. 两种新型光敏剂吡啶酮类化合物的合成. 北京化工大学学报,2000,27(2): 15~17
- [2] 朱 丹. 增感剂-硫代吡啶酮的合成及感光性能研究. [硕士学位论文]. 北京:北京化工大学材料科学与工程学院,2000
- [3] 姚林辉. 感激光 PS 版用光引发体系的研究. [硕士学位论文]. 北京:北京化工大学材料科学与工程学院,1996
- [4] 李立东,杨永源,赵春颖,等. 可见光敏引发聚合甲基丙烯酸甲酯的动力学研究. 感光科学与光化学,1998,16(1): 1~6
- [5] 张举贤,许志献,曹维孝,等. 苄酮-甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯引发丙烯酸腈聚合的研究. 高分子学报,1989(4): 493~498
- [6] 吴世康. 带取代基的二芳基碘鎓盐直接光解与光敏化机理的研究. 化学学报,1990(48): 266~274

Study on the kinetics of light sensitive system comprising thioacridone

GUO Dong-hua ZHANG Yu-chuan ZHANG Mo-jun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Kinetic study of photopolymerization of methyl methacrylate(MMA) was carried out at 30 , by using dilatometer under Xeon lamp. Meanwhile, the effect of temperatures was also researched. The initiating system comprises N-(n-butyl) thioacridone(NBTA), dimethyldiphenyl-iodonium salt(DMDPI) and thiosalicylic acid(TS). The conclusion shows that the kinetic equation of polymerization is $R_p = K[NBTA]^{0.78}[DMDPI]^{0.56}[TS]^{0.6}[MMA]^{0.94}$, and the reaction of photopolymerization speeds up with the increasing of temperature.

Key words: kinetics; thioacridone; photopolymerization