

基于光谱分析方法的光引发剂量子效率评估*

李鹏, 赵志敏[†], 洪小芹

(南京航空航天大学 理学院, 南京 210016)

摘要: 基于光谱学和 Beer-Lambert 定律, 提出了一种评估光引发剂量子效率的新模型和方法, 并给出了有关的理论分析. 研究通过增加曝光厚度的方法, 测定了光引发剂 1 173 (HMPP) 曝光过程中的吸收光谱, 根据吸收光谱的特征峰值随曝光时间的变化速率与评估模型, 获得相应的量子效率. 研究表明: 光引发剂 1 173 在 247 nm 和 285 nm 处存在两个吸收峰; 主吸收峰 (247 nm) 的量子效率为 0.278%; 实验结果与理论分析一致.

关键词: 光谱学; 量子效率; 吸收光谱; 光引发剂; 光化学

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)11-2816-4

0 引言

光固化技术因具有经济、环保、节能、高效等特点, 已被广泛应用于微电子、精细加工、涂料和粘合剂等领域^[1-2]. 光固化反应是指光引发剂分子吸收特定波长光能后生成活性中间体, 并引发低聚物和活性稀释剂发生聚合和交联的反应. 光引发剂在光固化体系中所占比例虽小, 但作用却非常关键. 因此, 研究光引发剂的光引发效率具有十分重要的意义^[3-4].

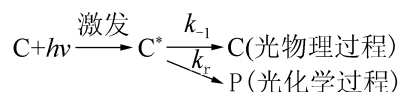
在评估光引发剂的光引发效率时, 通常采用量子效率 Φ 这一概念. 量子效率 Φ 定义为光引发剂吸收单位光能所生成的产物量, 这一概念对于了解光化学反应的机理和过程非常有用. 目前, 通常采用专用仪器“光学实验台”和“旋转木马”来测定光引发剂的量子效率 Φ ^[5].

与传统方法相比, 光谱分析技术由于具有操作简单, 准确度高, 结果稳定, 速度快等优点, 近年来在化工、农业和医学等领域得到了广泛应用^[6-11]. 本文基于光谱学和光化学理论, 通过增加样品的曝光厚度 (沿曝光方向的样品厚度), 建立了一种简便有效的光引发剂量子效率评估模型和方法, 并根据该评估方法对目前最常用的高活性光引发剂 1173 (HMPP)^[12] 的量子效率进行了评估.

1 量子效率评估模型与方法

光引发剂吸收特定波长的光能会引起分子内电

子跃迁, 使分子处于激发态. 激发态分子 C^* 可通过各种光物理衰变过程恢复到基态 C , 也可通过光化学反应离解生成新的化学物种 P ^[13]. 整个过程可描述为



量子效率 Φ 是指光引发剂在光引发过程中生成的产物分子数与吸收的光子数之比, 用吸光度 A 表示量子效率 Φ

$$\Phi = -\frac{d[C]}{dt} \frac{1}{M} = -\frac{dA}{dt} \frac{1}{\epsilon l M} \quad (1)$$

式中, $[C]$ 为反应物的摩尔浓度; l 为比色皿厚度; ϵ 为摩尔消光系数; M 为单位体积单位时间光引发剂吸收的光子摩尔数. 根据 Beer-Lambert 定律, M 可表示为

$$M = \frac{I_0}{l E_\lambda} (1 - e^{-\frac{2.303 A l'}{l}}) \quad (2)$$

式中, I_0 为入射光强; E_λ 为波长为 λ 的每摩尔光子所具有的能量; l' 为光引发过程中光引发剂的曝光厚度. 由式 (2) 可知, 增加吸光度 A 和曝光厚度, 上式可近似为

$$M \approx M' = \frac{I_0}{l E_\lambda} \quad (3)$$

对近似误差 ($\Delta = (M' - M)/M$) 进行分析. 图 1 为采用不同曝光厚度 l' , 近似误差 Δ 的分析图 (曲线 a, b, c 的曝光厚度与比色皿厚度的比值 (l'/l 分别为 1, 2, 3)). 由图 1 可知, 随着吸光度 A 的增加, 近似误差 Δ 不断减小; 对于相同吸光度 A , 增加曝光厚度 l' , 近似误差 Δ 减小趋势明显 (当吸光度为 0.9 时, 三者的近似误差 Δ 分别为 14.4%, 1.61% 和 0.2%). 由于吸光度较大时, 吸光度与浓度呈非线性关系, 影响测量浓度的准确性, 因此本研究采用增加

* 国家自然科学基金 (10172043)、航空科学基金 (05G52047)、教育部博士点专项基金 (20040287012) 和国际科技合作计划 (BZ2008060) 资助

[†] Tel: 025-84892011 Email: zhaozhimin@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2008-10-23

修回日期: 2008-12-23

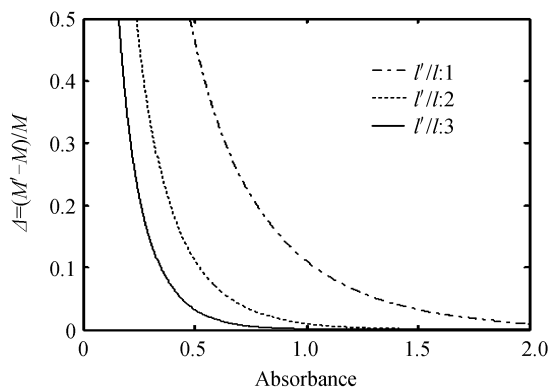


图1 不同曝光厚度的近似误差分析

Fig. 1 Approximation error analysis with different exposure thickness

样品曝光厚度的方法减小近似误差。

基于以上分析,通过逐渐增加曝光厚度,比较光引发剂在曝光过程中吸光度变化速率的收敛情况,即可求得量子效率 Φ

$$\Phi = -\frac{dA}{dt} \frac{l'E_{\lambda}}{\epsilon l I_0} \quad (4)$$

2 实验

2.1 仪器与样品

实验仪器包括 UV3600 分光光度计(日本,岛津公司)、紫外定时曝光仪(根据曝光仪能谱,247 nm 处,曝光强度为 45 mW/cm²)和平底玻璃曝光皿(直径 75 mm)。

以光引发剂 Darocure 1173(瑞士,汽巴精化)为原料,制备浓度为 1.83×10⁻⁵ mol/L 的光引发剂乙醇溶液作为样品。

2.2 实验方法

使用分光光度计(比色皿厚度 10 mm)分别测定曝光前和经 4 次曝光后(每次曝光时间 10 s,曝光厚度分别为 10 mm,20 mm 和 30 mm)的样品吸收光谱。分析不同曝光厚度样品的吸光度随曝光时间变化的速率,由此计算量子效率。

3 结果与分析

图 2 为采用 10 mm,20 mm 和 30 mm 曝光厚度的样品曝光前及经连续 4 次曝光后的吸收光谱。横坐标为波长范围 230~350 nm,纵坐标为样品吸光度。

根据样品的吸收光谱,光引发剂 Darocure 1173 在 247 nm 和 285 nm 处存在两个吸收峰,吸收峰值随曝光时间的增加均呈现下降趋势。这是由于光引发剂 1173 吸收光能后,经裂解产生苯甲酰自由基和 α -羟基异丙基自由基,降低了样品中 1173 的浓度^[12]。通过分析吸收光谱的变化可以发现,在

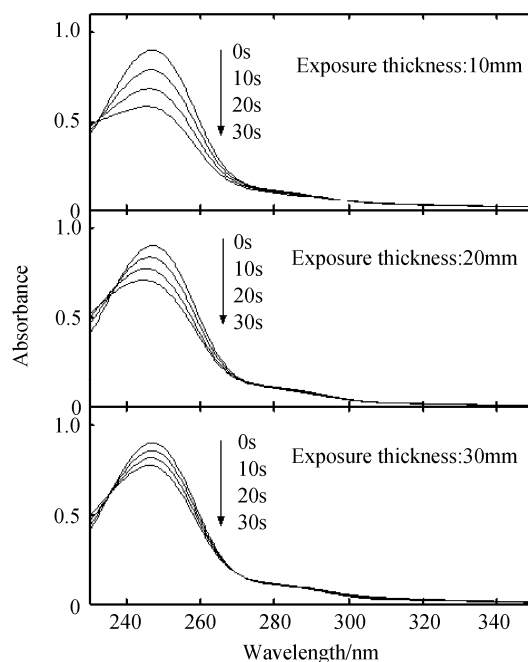


图2 曝光前和多次曝光后的样品吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of sample with different exposure time

247 nm 处峰值的衰减非常明显,表明起主引发作用的光波长为 247 nm,即该光引发剂主要吸收 247 nm 的光波而产生活性中间体引发光化学反应。因此,特征峰 247 nm 处的量子效率可表征该光引发剂的引发效率。

对特征峰 247nm 处光引发反应进行分析,计算吸光度随曝光时间的变化速率,并代入式(4)计算光引发剂的量子效率(见表 1)。

表 1 特征峰 247nm 处,样品的实验数据及量子效率

		曝光时间		
		0~10 s	10~20 s	20~30 s
曝光厚度:10 mm	-dA/dt	0.011 2	0.010 6	0.009 9
	Φ /%	0.241	0.228	0.213
曝光厚度:20 mm	-dA/dt	0.006 4	0.006 3	0.006 3
	Φ /%	0.276	0.271	0.271
曝光厚度:30 mm	-dA/dt	0.004 3	0.004 3	0.004 3
	Φ /%	0.278	0.278	0.278

实验结果表明:

1)在相同条件下,曝光厚度较大的样品,其吸光度减小的速率较小,这是因为样品单位时间单位体积吸收的光子数随曝光厚度增加不断减小;

2)对于曝光厚度小的样品,吸光度变化的速率随曝光过程呈现逐渐减慢的趋势,而增加曝光厚度后,该现象逐渐消失。这是由于随着曝光时间的增加,样品吸收的总光子数不断增加,导致了样品吸光度不断减小。与此同时,单位时间单位体积吸收的光子数则不断减小,从而使吸光度减小的趋势减弱,而增加曝光厚度,则会减缓上述过程;

3)对于相同曝光厚度的样品,量子效率随吸光度的增加呈收敛趋势,当增加曝光厚度时,量子效率收敛速度明显加快并达到稳定值 0.278%,这与上述吸光度与曝光厚度对近似误差的分析是完全一致的。

4 结论

本文采用光谱分析方法对光引发剂的量子效率进行研究,建立了一种简便的光引发剂量子效率评估模型,通过分析不同曝光厚度对评估效果的影响,提出了逐步增加曝光厚度的实验方法.实验研究了光引发剂 1 173 的量子效率,结果表明,对于浓度为 1.83×10^{-5} mol/L 的样品,采用 30 mm 曝光厚度,引发剂量子效率的评估结果收敛于 0.278%,该结果与前人实验的数据相吻合.该方法为选择引发效率高、活性大的光引发剂提供了新的途径。

参考文献

- [1] LI Peng, ZHAO Zhi-min, HONG Xiao-qin. Design and study on a new fiber sensor with self-repairing functions[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, **35**(4): 574-576.
李鹏, 赵志敏, 洪小芹. 新型快速自修复光纤传感器的设计与性能[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 574-576.
- [2] GUO Lin-feng, ZHAO Zhi-min, GAO Ming-juan. Study of the compatibility between light-cured repair materials and composite materials by holographic interferometry [J]. *Opt Eng*, 2005, **44**(10): 105602.1-105602.3.
- [3] STEPHEN P N. Quantum yield calculations for strongly absorbing chromophores[J]. *J Fluoresc*, 2006, **16**: 483-485.
- [4] MENDONCA C R, CORREA D S, BALDACCHINI T, et al. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L[J]. *Appl Phys A*, 2008, **90**: 633-636.
- [5] MIKO U F K, CHRISTIAN O, MANFRED K. Loss of quantum yield in extremely low light[J]. *Planta*, 2004, **218**: 1046-1053.
- [6] CAI Xai, WANG Shui-cai, HE Jun-fang, et al. Fluorescence spectroscopy of photosystem II core complex with different excitation wavelengths at 83K [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(6): 1128-1132.
- 蔡霞, 王水才, 贺俊芳, 等. 83 K 光系统 II 核心复合物不同激发的荧光光谱学[J]. *光子学报*, 2007, **36**(6): 1128-1132.
- [7] XU Zheng-hong, ZHANG Zhen-xia, WANG Jing, et al. Spectral characteristics of voltage sensitive dye di-4-ANEPPS in perfusates[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3): 552-554.
徐正红, 张镇西, 王晶, 等. 电压敏感染料 di-4-ANEPPS 在灌注液中的光谱特性[J]. *光子学报*, 2008, **37**(3): 552-554.
- [8] ZHAO Zhi-min, XIN Yu-jun, WANG Le-xin, et al. Measurement and analysis of absorption spectrum of human blood[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(1): 138-140.
赵志敏, 辛玉军, 王乐新, 等. 人体血样吸收光谱的检测分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(1): 138-140.
- [9] ZHU Wei-hua, ZHAO Zhi-min, ZHENG Min, et al. Effect of glucose concentration in human serum on fluorescence intensity [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(12): 2531-2533.
朱卫华, 赵志敏, 郑敏, 等. 人体血清血糖浓度对血清荧光强度的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(12): 2531-2533.
- [10] WANG Zhi-ping, YANG Jian-feng, XUE Bin, et al. Using hyperspectral data for land cover identification and classification[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3): 561-565.
王志平, 杨建峰, 薛彬, 等. 利用高光谱数据进行地物识别分类研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(3): 561-565.
- [11] WANG Le-xin, ZHAO Zhi-min, YAO Hong-bing, et al. Infrared absorption spectrum analysis and its application to blood[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(6): 980-982.
王乐新, 赵志敏, 姚红兵, 等. 血液的红外吸收光谱分析及应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(6): 980-982.
- [12] WEI Jie, JIN Yang-zhi. *Guang gu hua tu liao* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 39-60.
魏杰, 金养智. *光固化涂料* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 39-60.
- [13] HAN De-gang, GAO Pan-liang [M]. Beijing: Peking University Press, 1987: 301-318.
韩德刚, 高盘良. *化学动力学基础* [M]. 北京: 北京大学出版社, 1987: 301-318.

Quantum Efficiency Evaluation for Photoinitiators Based on Spectral Analysis

LI Peng, ZHAO Zhi-min, HONG Xiao-qin

(College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Based on the spectroscopic analysis and the Beer-Lambert law, a novel evaluation model for quantum efficiency of photoinitiators is set up, and relevant theoretic analysis is provided. The absorption spectrum of photoinitiator 1 173 (HMPP) is mensurated during the exposure process by increasing the exposure thickness. By measuring the change rate of characteristic peak height against the exposure times, the quantum efficiency is calculated according to the evaluation model. The results show that the photoinitiator 1 173 has two absorption peaks at 247 nm and 285 nm, and the quantum efficiency is about 0.278% at the main absorption peak (247 nm). The experimental data can meet preferably to the theoretical analysis.

Key words: Spectroscopy; Quantum efficiency; Absorption spectrum; Photoinitiator; Photochemistry



LI Peng was born in 1976. Now, he is a Ph. D. degree candidate in optical engineering at Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, and his research interests focus on spectroscopy analysis and photochemistry.