

自由基型光引发剂的瞬态及稳态荧光特性研究

李新政, 李晓苇*, 赖伟东, 白兵, 安文

河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002

摘要 利用荧光光谱技术研究了不同自由基型光引发剂的瞬态及稳态荧光光谱特性, 从分子结构出发分析了共轭结构对光引发剂荧光光谱的影响。实验结果表明随共轭效应的增强, 荧光激发与发射峰波长逐渐增大; 瞬态荧光光谱的衰减受电子基团的影响较为明显, 含有吸电子基团的光引发剂荧光衰减快, 而含有给电子基团的光引发剂荧光衰减慢。通过对溶剂极性及其粘度研究发现: 光引发剂荧光发射峰随溶剂的极性增加出现明显红移现象, 表明激发跃迁类型主要是 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 并且随溶剂粘度的增大光引发剂荧光衰减明显得到延缓。当光引发剂浓度达到 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于粒子间碰撞加强及自吸收现象引起的自猝灭效应比较明显。

关键词 光引发剂; 荧光光谱; 荧光衰减; 共轭效应

中图分类号: O621.2, O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2442-04

引言

快速发展的光固化技术产业已成为现代工业技术的重要领域, 并且光固化产品已遍及人们生活的各个领域。光固化体系主要由预聚物、稀释单体以及光引发剂等组成。光引发剂根据聚合反应类型主要分为自由基型、阳离子型和阴离子型三大类, 其中自由基型光引发剂因其快速引发的特点是目前光固化技术中应用的主要光引发体系^[1-6]。自由基光引发剂按照作用机理可以分为光裂解型和提氢型两大类。裂解型反应机理: 光引发剂分子吸收光子, 由基态激发到单重态, 经系间窜跃至激发三线态, 在激发三线态光引发剂结构中羰基和相邻碳原子间的共价键会产生 α 或 β 断裂, 生成初级自由基, 从而引发光聚合; 夺氢型反应机理: 经系间窜跃至激发三线态的光引发剂分子可从活性单体、低分子预聚物等氢原子给予体上夺取氢原子, 使其成为活性自由基, 从而引发光聚合^[7,8]。可见自由基的产生一般由光引发剂分子基态 \rightarrow 激发单重态 \rightarrow 激发三线态的过程产生, 因此对于光引发剂激发单重态的研究为深入了解光引发剂的特性显得非常重要。荧光光谱是研究物质激发态以及能级特性的主要方式, 目前关于光引发剂光化学行为的研究报道较多^[9-12], 而对自由基型光引发剂荧光光谱的研究未见详细报道。本文利用 F900

型荧光光谱仪对自由基型光引发剂的稳态及瞬态荧光光谱进行了系统研究, 分析了不同种类光引发剂的稳态和瞬态荧光特点及高浓度引起的自猝灭现象对衰减的影响, 并对溶剂极性及其粘度对光引发剂荧光光谱稳态及瞬态的影响作了解释, 这将有助于新型光引发剂的研究以及光固化体系对光引发剂的合理选择和应用。

1 实验原料及仪器

原料: 安息香双甲醚(651), 2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-[4-(甲硫基)苯基]-1-丙酮(184), 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮(907), 2-苯基苄-2-二甲胺-1-(4-吗啉基苯基)丁酮(369), 2,4,6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO), 苯基双(24,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(819), 2-异丙基硫杂蒽酮(ITX), 二苯甲酮(BP), 无水乙醇, 异丙醇, 乙酸乙酯, 丙酮。仪器: F900 型荧光光谱仪(爱丁堡), 石英比色皿(1CM)。溶液浓度均为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 光引发剂的稳态及瞬态荧光检测与分析

2.1 不同光引发剂的稳态及瞬态荧光光谱

荧光稳态谱描述了光波对光引发剂的激发特性以及光引

收稿日期: 2010-12-18, 修订日期: 2011-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(60877010), 高等学校博士学科点专项科研项目(20060075003), 河北省自然科学基金项目(2006001039)和河北省教育厅科学研究计划项目(Z2009305)资助

作者简介: 李新政, 1976年生, 河北科技大学物理学院讲师 e-mail: xzhli123@eyou.com

* 通讯联系人 e-mail: laser@mail.hbu.edu.cn

发剂由激发态返回到基态的特征,可以获得激发态能级的特征信息。而瞬态荧光谱反映了激发态粒子数随时间的变化,可以获得激发粒子在激发态停留时间。瞬态衰减时间定义为从波形峰值到其值的1/10处的时间,荧光寿命由衰减曲线作指数拟合得到。表1是不同光引发剂的稳态及瞬态荧光的数据表,图1为光引发剂的瞬态衰减谱,从图中可以看出不同光引发剂的衰减曲线变化不同,苯酮类光引发剂 Irg. 184, Irg. 369, Irg. 907 以及二苯甲酮 BP 的衰减较快;安息香衍生物 Irg. 651 和酰基氧化磷类 Irg. 819 和 Irg. TPO 以及硫杂蒽酮 ITX 的衰减较慢。通过对衰减曲线作指数拟合发现衰减较为缓慢的几种光引发剂与单指数衰减拟合较好,衰减较快的几种光引发剂与单指数衰减具有较大的偏离;对衰减曲线作对数也发现具有相同的结果:快速衰减的几种光引发剂的对数曲线有两个明显不同的衰减区:一个快速衰减区间,一个相对较为缓慢的衰减区间;而衰减较为缓慢的几种光引发剂

的对数曲线基本只有一个衰减区间。

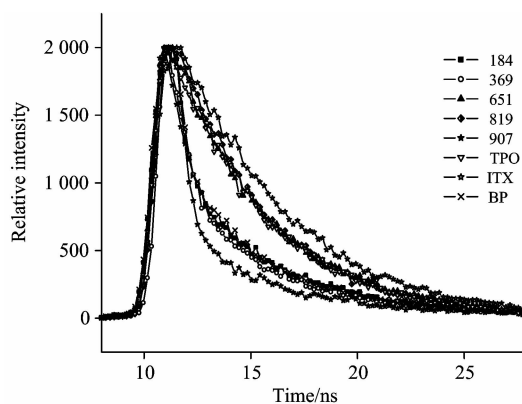


Fig. 1 Transient fluorescence spectrums of different photoinitiator

Table 1 Data of steady state and transient fluorescence spectrum of different photoinitiator

Photoinitiator	184	369	651	819	907	TPO	ITX	BP
Absorption peak/nm	244,280	325~335	254,337	370,405	231,307	273,370	258,382	240~340
Excitation peak/nm	270	267,363	305	266	252,261	271,365	273	302
Excitation maxi/nm	324	389	340	390	327	405	392	400
Emission peak/nm	429	439	434	453	432	442	449	436
Decay time/ns	8.2	7.5	10.2	10	5.8	10	12.3	8.2
Life time/ns τ_1	1.45	1.39	0	0	1.23	0	0	1.49
τ_2	6.77	6.28	4.53	4.44	7.56	4.52	5.12	6.92

通过对稳态荧光研究发现光引发剂的激发主峰波段基本在250~300nm之间这与光引发剂吸收光谱^[13]主峰值波段相对应,在稳态荧光光谱中光谱强度随光引发剂结构中苯环数量的增加明显增大,并且激发波长与发射峰明显红移。这是因为光引发剂结构中的苯环含有共轭双键,在共轭双键体系中 π 轨道要和 π^* 轨道重新组合,会使分子的最低轨道与最高占有轨道之间的能量差减小,跃迁的能量降低,因此随苯环数量的增加共轭效应越明显,分子的激发能就会逐渐降低,激发谱波长就会增大,发射谱峰值会出现红移。光引发剂 Irg. 184 和 Irg. 907 中只有一个苯环,而在其他几种光引发剂中含有二个或两个以上苯环,因此这两种光引发剂的激发能级较其他光引发剂的能级较高。从表1的数据以及光衰减谱可以看出光引发剂 Irg. 907 和 Irg. 369 的衰减明显比其他几种光引发剂较快,经对光引发剂的结构分析认为这主要是结构中电子基团对苯环共轭效应产生的影响。Irg. 907 和 Irg. 369 结构中含有(CH₃)S及NO吸电子基团会对荧光造成猝灭效应,造成荧光衰减加剧,使荧光衰减形式偏离单指数衰减, Irg. BP 中因为两个苯环是以吸电子基团羰基—C=O 相连因而衰减也较快;而 Irg. TPO, Irg. 819 和 Irg. ITX 结构中含有给电子基团 CH₃ 和(CH₃)₂C 则会延缓衰减,因此这几种光引发剂的衰减时间及寿命相对较长。可见光引发剂化学结构对光激发及荧光衰减都具有明显的影响,并且同一种类的光引发剂瞬态荧光衰减特性基本相同。同时,溶剂对光引发剂的猝灭效应也导致荧光衰减加剧,较大的猝灭速率会使瞬态荧光衰减形式偏离单指数衰减,较小

的猝灭速率对瞬态衰减形式影响很小。

2.2 溶剂的极性及其对稳态及瞬态荧光光谱的影响

由光引发剂的稳态及瞬态谱可知光引发剂由基态跃迁至激发单线态类型主要为 $\pi-\pi^*$ 跃迁,由于激发态的极性比基态要强,被激发的荧光分子将趋向于与极性溶剂(或极性环境)相互作用,使溶剂分子的电子分布会发生变化,偶极子重新取向,而这又会反过来影响荧光分子的基态和激发态能级,降低激发态的能量,引起发射谱的红移。从图2中可以看出,随溶剂的极性增强光引发剂 Irg. ITX 的荧光发射峰有红移的现象,并且发射谱的峰值强度随溶剂及粘度的增加逐渐增大。异丙醇和乙酸乙酯的极性相同,但在前者中光引发剂的发射峰440 nm明显不同于后者的424 nm,这可能是两溶剂粘度不同造成荧光激发谱红移的结果。溶剂粘度不仅对

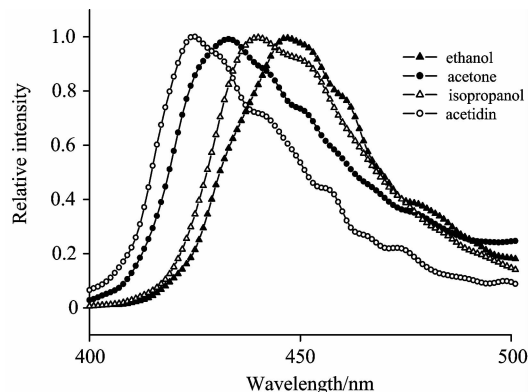


Fig. 2 Fluorescence emission spectrum in different solvent

稳态荧光光谱有影响,对瞬态荧光光谱也有明显的影响,通过对不同溶剂中的瞬态衰减谱做指数拟合发现:在粘度大的溶剂中衰减遵循单指数衰减,在粘度小的溶剂中荧光衰减出现明显变化不再遵循单指数衰减形式,对衰减曲线作对数也发现具有相同的结果。表 2 是不同溶剂中瞬态荧光光谱的衰减时间及不同衰减区间的平均寿命表。

Table 2 Effect of on fluorescence spectrum of photoinitiator

Solvent	Ethanol	Acetone	Isopropanol	Acetidin
Solvent polarity	6.0	5.4	4.3	4.3
Solvent viscosity	1.2	0.32	2.37	0.45
Emission peak/nm	447	432	440	424
Decay time/ns	11.5	1.33	10.2	1.32
Life time/ns τ_1	0	0.54	0	0.52
τ_2	4.95	2.6	4.32	2.29

从表 2 的数据可以看出:在粘度值大的乙醇及异丙醇中光引发剂 ITX 衰减基本遵循单指数衰减,而在粘度值小的丙酮和乙酸酯中衰减则偏离单指数衰减形式,荧光寿命主要有一快一慢两个不同寿命值;并且从表 2 中的数据还可以得出荧光衰减时间与溶剂的粘度有明显的关系,光引发剂在粘度值小的溶剂中明显比在溶剂粘度大的溶剂中衰减快。这是因为荧光衰减受环境的影响比较显著,猝灭速率与溶剂粘度成反比而与温度成正比。温度一定时,高粘度溶剂降低了粒子间的碰撞从而猝灭速率小,猝灭效应不明显,所以衰减形式遵循单指数衰减;溶剂粘度小时,猝灭效应明显加剧了荧光的衰减,从而使荧光衰减形式出现偏离单指数衰减的现象,造成衰减时间及寿命的减小。可见溶剂的极性 & 粘度对光引发剂的瞬态及稳态荧光均有影响。

2.3 光引发剂浓度对荧光瞬态寿命的影响

光引发剂的浓度在光固化时非常重要,当浓度低于质量比 1% 时,自由基产生的少,因此光固化速度慢,固化效果不理想;当浓度很大超过 5% 时光固化速度与固化效果也不十分理想^[3]。鉴于此,我们研究了乙醇溶液中光引发剂浓度变化对瞬态荧光光谱的影响,发现光引发剂的浓度大小对荧光寿命有直接的影响。在浓度大时激发粒子间的碰撞将导致严重自猝灭效应的出现,荧光寿命明显减小;当光引发剂浓

度小时这种自猝灭效应可以近似忽略。表 3 是光引发剂 Irg. 651 在不同浓度下的荧光衰减时间及平均寿命。

从表 3 中可以看出:在高浓度 $7.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,自猝灭效应明显造成瞬态荧光快速衰减及寿命的减小,使衰减形式偏离单指数衰减,并且出现一个非常快的衰减区间(寿命为 0.95 ns);当光引发剂浓度稀释到 $1.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时自猝灭效应对瞬态荧光衰减的影响明显减小,快速衰减区间的寿命与其后的寿命相差不大;当浓度降到 $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时瞬态荧光衰减形式遵循单指数衰减,自猝灭效应造成的荧光衰减可以忽略。其原因就是光引发剂浓度过高时单线态能级的激发分子间的碰撞以及与未激发分子碰撞会比低浓度时强烈得多,从而使荧光衰减加剧平均寿命减小,产生自猝灭现象。可见高浓度对光引发剂激发分子由单线态到三线态的系间窜越过程是很不利的,自由基的量子产率也会受到影响,因此随光引发剂的浓度增加光固化速率有时会出现下降的趋势。

Table 3 Effect of photoinitiator density on transient fluorescence spectrum

Density/(mol · L ⁻¹)	7.8×10^{-2}	1.9×10^{-2}	1.9×10^{-3}	1.9×10^{-4}
Decay time/ns	4.3	9.2	10.2	10.5
Life time/ns τ_1	0.95	3.12	0	0
τ_2	2.8	4.31	4.37	4.54

3 结 论

实验结果表明化学结构共轭效应的增强会造成光引发剂的激发波长和发射谱峰值的红移以及荧光强度的增大;并且发现结构中电子基团的得失电子能力直接影响光引发剂荧光衰减的快慢,当结构中含有给电子基团较多时,瞬态荧光衰减较缓,而当结构中含有吸电子基团较多时衰减较快;溶剂的极性 & 粘度均会对光引发剂的稳态及瞬态荧光光谱造成影响。光引发剂的荧光光谱研究结果对深入研究光固化过程光解机理以及开发新型光引发剂和有效利用光引发剂提供了有力的借鉴。

References

- [1] ZHANG Cun-lin, LI Jun, YANG Yong-yuan(张存林, 李 军, 杨永源). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1998, 11(04): 573.
- [2] GAO Hong, SHI Su-qing, LÜ Bo, et al(高 虹, 史素青, 吕 波, 等). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2007, 23(4): 64.
- [3] LI Xiao-hong, MA Jia-ju(李晓红, 马家举). Shanxi Chemical Industry(山西化工), 2007, 27(6): 22.
- [4] HAN Jun-feng, LU Shuang, WANG Zheng-ping(韩俊凤, 卢 双, 王正平). Applied Science and Technology(应用科技), 2006, 33(4): 57.
- [5] WANG Peng-fei, SHEN Yan-qing, WU Shi-kang(汪鹏飞, 沈燕青, 吴世康). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1993, 51: 919.
- [6] ZHANG Shi-hai, LI Bin, TANG Li-ming, et al(张张海, 李 斌, 唐黎明, 等). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, 1(1): 114.
- [7] JIA Hai-tao, WANG Yong-zheng, WANG Ai-liang(贾海涛, 王永祯, 王爱玲). Materials Review(材料导报), 2006, 20(12): 132.
- [8] YIN Mei-zhen, SUN Yu-feng, YANG Wan-tai(尹梅贞, 孙玉凤, 杨万泰). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学

- 与工程), 2000, 16(5): 140.
- [9] HUANG Yu-li, WEI Jie, LI Min(黄毓礼, 魏 杰, 李 敏). Image Technology(影像技术), 1999, (1): 11.
- [10] JIANG Xiao-dong, YANG Guo-qiang, WU Shi-kang(蒋晓东, 杨国强, 吴世康). Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学), 1997, 15(2): 121.
- [11] ZHANG Xian, YU Xiao-qiang, YU Wen-tao, et al(张 献, 于晓强, 于文涛, 等). Journal of Functional Materials(功能材料), 2005, 36(10): 1501.
- [12] XUE Min-zhao, WANG Jin-di(薛敏钊, 王金娣). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 1997, 9(4): 354.
- [13] RAN Xiao-guo, ZHANG Li-ping, ZENG Zhao-hua, et al(冉晓国, 张利萍, 曾兆华, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(2): 326.

Study on the Transient and Steady State Property of Fluorescence of Free Radical Photoinitiator

LI Xin-zheng, LI Xiao-wei*, LAI Wei-dong, BAI Bing, AN Wen

College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract The fluorescence characteristic of various free radical photoinitiators was investigated by fluorescence spectroscopy. The influence of conjugated structure on fluorescence spectrum was analyzed from the molecular structure. The results show that: the wave length of fluorescence excitation spectrum gradually augments with the conjugative effect enhancement, and so does the peak of fluorescence emission spectrum. The transient fluorescence spectrum of photoinitiator is affected by electron groups and the fluorescence decay of photoinitiators with electron-withdrawing groups is faster than that of photoinitiators with electron-donating groups. The excitation peak of photoinitiator has evident red shift with the polarity of solvent increasing, which shows that transition type is $\pi-\pi^*$ transition, and the fluorescence decay is postponed with the solvent glutinosity changing. When the photoinitiator density is at $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the fluorescence decay is evidently fast because of quenching effect caused by self-absorption and collisions between particles.

Keywords Photoinitiator; Fluorescence spectrum; Fluorescence decay; Conjugative effect

(Received Dec. 18, 2010; accepted Apr. 2, 2011)

* Corresponding author