

知识介绍

光产碱反应及其应用

钟 荣, 曾兆华, 杨建文, 陈用烈^{*}
(中山大学化工学院高分子研究所, 广州 510275)

摘要:光产酸剂作为光引发剂具有良好的引发效果, 广泛应用于高分子领域, 但使用光产酸剂会引起基材的腐蚀, 而光产碱剂则无此弊病, 故引起许多学者的兴趣。主要综述了光产碱剂和光产碱的类型、光化学反应机理及其应用。

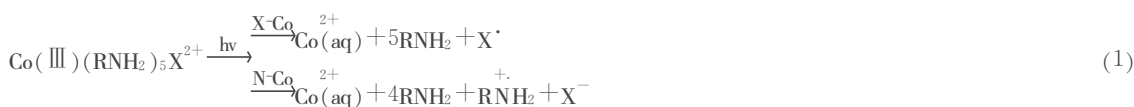
关键词:光产碱; 光产碱剂

光产碱反应是指化合物在光辐射作用下产生碱(如氨或胺)的反应。能产生这类碱的化合物称为光产碱剂。对光产碱剂和光产碱的研究是从 80 年代后期才开始的^[1], 实际上是光产酸剂和光产酸研究的延续。光产酸剂与光产酸由于其良好的引发效果, 已广泛应用于光引发聚合, 聚合物光诱导交联, 聚合物光诱导降解, 光致抗蚀剂等领域。但光产酸会引起基材的腐蚀, 而使用光产碱则无此弊病, 因此对光产碱的研究引起了许多学者的兴趣。目前对光产碱反应的研究主要集中在光产碱剂的合成上。按化学结构分, 已知光产碱剂有钴氨络合物^[2~4]、肟基酯^[5, 6]、氨基甲酸酯^[7~9]、甲酰胺^[10]和季胺盐^[11, 12]、三芳基甲醇^[13]等 6 大类, 它们的应用主要在高分子感光体系, 作为光引发剂等。

1 光产碱剂类型及其光解反应

1.1 钴氨络合物

Kutal^[2~4]等首先利用过渡金属离子的络合物作为光产碱剂进行了研究。过渡金属离子和含孤对电子的碱(如氨、烷基胺或吡啶等)形成络合物。含孤对电子的碱因提供电子配位而屏蔽了碱的基本性质, 可以作为光产碱的潜在来源。络合物结构为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$, 其中 X^- 为带一负电的配体, 可以为 Cl^- 、 Br^- 或 NCS^- 。在形成配体时由于存在 X 到 Co 激发态电子转移, 使得这些络合物容易合成, 且热稳定, 在紫外光波长范围有强烈吸收。钴氨络合物是离子型化合物, 光解后产生胺类物质(见式 1, X-Co 表示电子从卤素转移到钴, N-Co 表示电子从氮转移到钴)。钴氨络合物在有机高分子和溶剂中溶解度低, 紫外吸收在 300nm 以下, 生成氨的类型取决于 R 的不同。



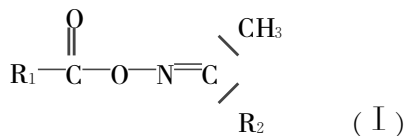
基金项目:广东省自然科学基金资助项目(011104);

作者简介:钟荣(1972—), 博士生, 主要研究方向为功能感光高分子;

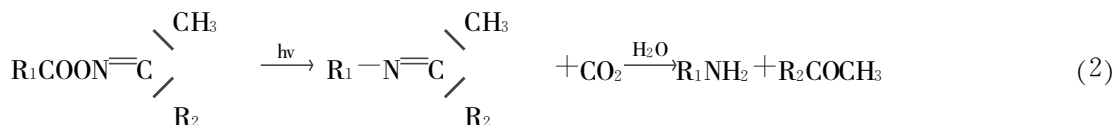
^{*} 通讯联系人。

1.2 脎基酯

Tsunooka^[5, 14~17]等研究脎基酯的光解, 脎基酯光解时先产生亚胺, 亚胺经空气中的水水解变成一级胺。脎基酯的结构式为(I):

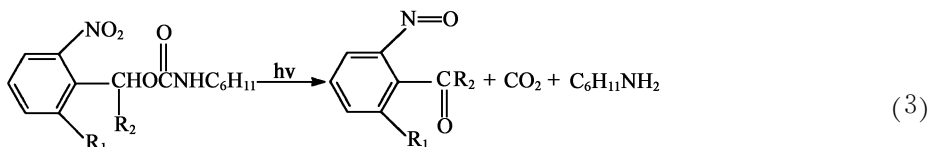


式中 R_2 为 $-\text{C}_6\text{H}_5$, R_1 分别为: $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $-(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{COON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ 。不同结构的脎基酯光解后均能有效地产生胺(式 2), 结构不同, 胺的产率也不同。不同结构的脎基酯, 其光谱最大吸收波长也不同, 主要吸收波长为 313nm 和 366nm。

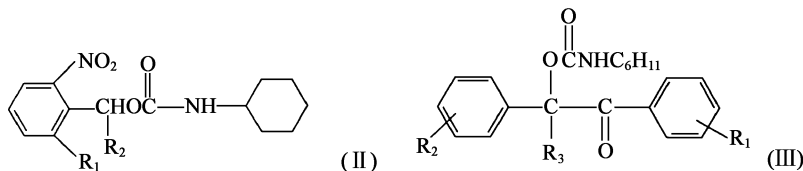


1.3 氨基甲酸酯

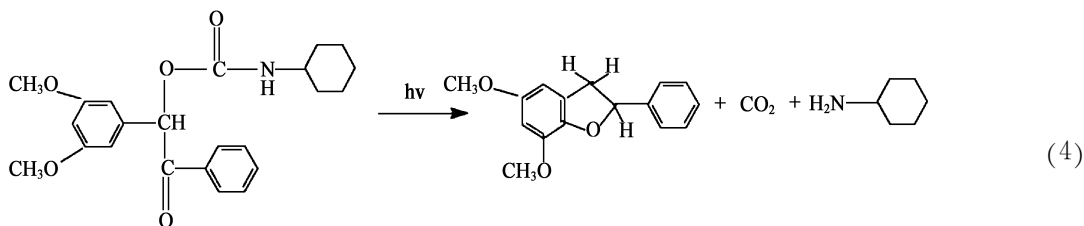
Cameron^[18]等研究了不同类型的氨基甲酸酯(见结构式 II, 式中 R_1 为 H 或 NO_2 , R_2 为 CH_3 或 H) 在乙腈溶液中受紫外光辐射后的光反应, 发现其产物较多, 胺的产率也较低。式 3 为氨基甲酸酯的光解反应, 光解后产生烷基胺的同时, 也有二氧化碳的产生。



Frechet^[19]等人研究了 α -苯甲酰苄基类氨基甲酸酯(III), 其发色团为 α -苯甲酰苄基, 结构式如下:

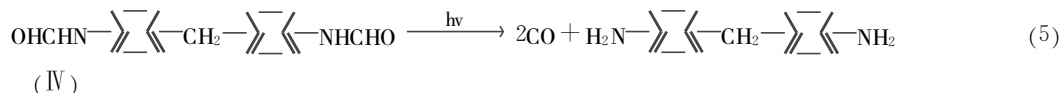


式中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 可以为氢、甲基或甲氧基等, 在波长 400nm 以下的紫外光作用下, 此类氨基甲酸酯在固态或溶液中都能光解产生胺, 通过改变发色团结构, 所引起的各种立体和电子效应对氨基甲酸酯产生胺均有影响。式 4 为 3,5-二甲氧基 α -苯甲酰苄基环己氨基甲酸酯的光解。



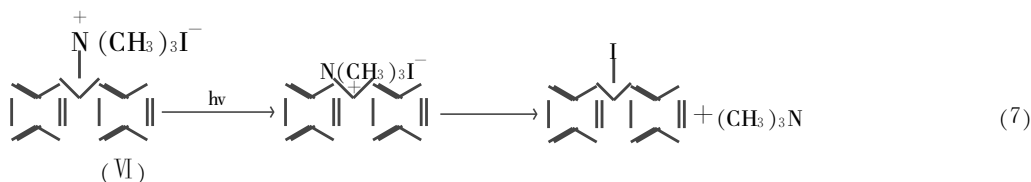
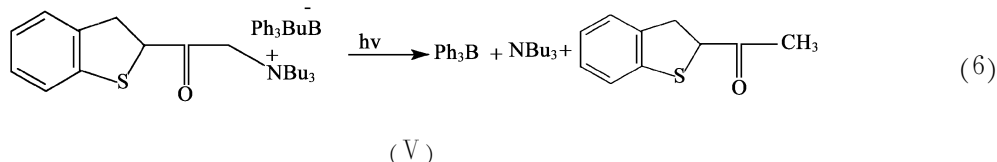
1.4 甲酰胺

Nishikubo^[10]等还研究了甲酰胺(IV)的光解,此类甲酰胺主要为带苯基发色团化合物,合成了双4-甲酰氨基苯基甲烷(FAPM),双4-乙酰氨基苯基甲烷(AAPM)及双4-苯甲酰氨基苯基甲烷(BAPM)光产碱剂,在四氢呋喃溶液或环氧树脂薄膜中光解后均能产生二元胺(式5),其中FAPM四氢呋喃溶液经UV辐射5h后,胺的转化率达到80%。

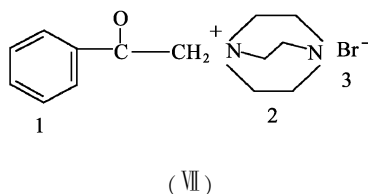


1.5 季胺盐

季胺盐有两类,一为硼酸盐(V)体系,一为非硼酸盐(VI)体系。光解后均能产生三级胺。硼酸盐体系(式6)与非硼酸盐体系(式7)光产碱剂的光解如下:



Neckers^[11,12,20]等进行了硼酸盐体系季胺盐光产碱剂的研究,认为光产碱剂由硼酸阴离子供电子体系和生色团受电子体系组成,在光照后发生分子内电子转移,电子由硼酸阴离子转移到生色团受体,并产生生色团自由基和硼烷自由基,两者都迅速离解,重排产生更稳定的离子自由基。对不同的生色团,反应的量子产率有很大不同。通过改变生色基团的类型可使光产碱剂的吸收波长向长波方向移动。近来,Tsunooka^[21]等对季胺盐光产碱剂进行了研究,合成了一系列芳酮结构的季胺盐光产碱剂(BZ-X),结构如下:



此类光产碱剂由三部分组成:1为芳酮,2为叔胺,3为阴离子部分。发现不同阴离子 Br^- 、 $\text{S}=\text{CSN}(\text{CH}_3)_2^-$ 、 Ph_4B^- 、 SCN^- 、 F_4B^- 结构的季胺盐光产碱剂在紫外光辐射下均能产生三级胺,其光解能力为 $\text{S}=\text{CSN}(\text{CH}_3)_2^- > \text{SCN}^- > \text{Ph}_4\text{B}^- > \text{F}_4\text{B}^-$,光解机理则需进一步研究。

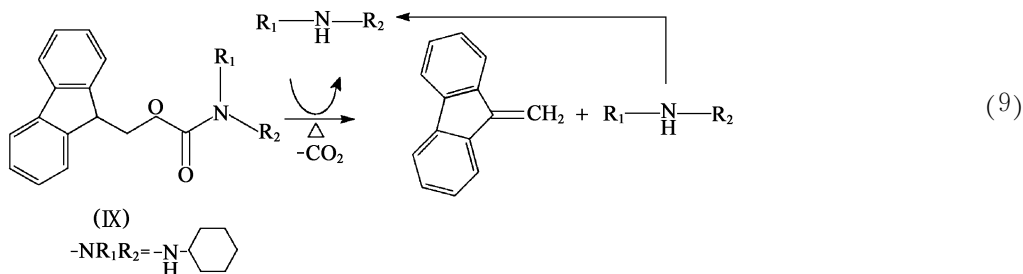
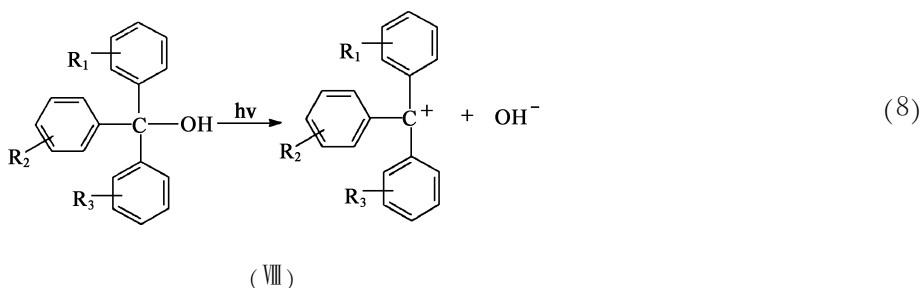
1.6 三芳基甲醇

Kumada^[13]等研究了三苯基甲醇(VIII)作为光产碱剂应用于光抗蚀材料。三苯基甲醇经光分解为三苯基甲基阳离子和氢氧根离子(式8)。氢氧根离子可作为碱催化剂,如水解酯键,使其溶解;也可与环氧基团反应,使其固化。发现含三苯基甲醇光产碱剂的光敏树酯,其性能相当于或优于普通的光敏树酯,光产碱剂在光敏树酯中的含量以1%~10%(重量比)为佳,其对KrF准分子激光的灵敏度在 $10\sim 30\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间。

1.7 碱增殖反应

Ichimura^[22]等研究了能提高光聚合物光敏性能的碱增殖剂的反应。合成了能发生碱增殖反应的系列碱增殖剂9-苄基甲基氨基甲酸酯(IX),碱增殖剂在加热条件裂解产生脂肪胺(式9),产生的

脂肪胺对 9-苄基甲基氨基甲酸酯具有自催化作用,使得反应速率呈几何级数增长,达到碱增殖的目的。



2 几类光产碱剂的特性

以钴氨络合物、氨基甲酸酯、甲酰胺为光产碱剂光解产生的碱主要是一级胺;以脞基酯光解则为二级胺;季胺盐光解则产生三级胺;三芳基甲醇光解产生氢氧根离子。表 1 为不同类型的光产碱剂及其特性。

表 1 几类光产碱剂的特性^[1]

类型	光产碱	溶解性(有机溶剂)	热稳定性
钴氨络合物	氨或烷基胺	差	好
氨基甲酸酯	烷基胺	好	取决于结构
脞基酯	芳烷基胺	好	同上
甲酰胺	芳基胺	好	同上
季胺盐	烷基胺	好	同上
三苯基甲醇	氢氧根	好	好

3 影响光产碱的因素

影响光产碱最主要的因素为光产碱剂的结构,不同结构的光产碱剂对光产碱具有决定性的作用,辐射光波长、光强、辐射时间、光产碱剂载体等对光产碱也有影响。这里仅叙述了结构和波长对光产碱的影响。

3.1 结构对光产碱的影响

在各类光产碱剂中,除了钴氨络合物外,其他类型的光产碱剂以含苯环发色团作为基础居多,通过修饰苯环来改变其结构,选择合适的光产碱剂。在脞基酯的光解中(见式 2),脞基酯取代基不同时,光产碱产率有较大不同(见表 2),当 R₁ 为苯基时胺的产率最小(3%),R₁ 为苯甲基时最大(72%)。

表 2 脞基酯结构对光产碱的影响(在 PS 薄膜,N₂ 中)

R ₁	光产碱	产率/%
A	N, N-二甲基苄胺	72
B	叔丁胺	7
C	苯胺	3
D	乙二胺	68
E	1,3-丙二胺	13

A 为-C₆H₅CH₂;B 为-(CH₃)₃C;C 为-C₆H₅;D 为-[CH₂CH₂COON=C(CH₃)C₆H₅];E 为-[CH₂CH₂CH₂COON=C(CH₃)C₆H₅]。

表 3 为在聚甲基丙烯酸甲酯基质中氨基甲酸酯光产碱剂(见式 3)的结构对量子产率的影响,其中 a 为 R₁=H,R₂=H;b 为 R₁=H,R₂=CH₃;c 为 R₁=NO₂,R₂=H;d 为 R₁=NO₂,R₂=CH₃。不同的 R₁ 和 R₂,对光解量子产率有明显影响,当 R₁ 为硝基,R₂ 为氢时,反应量子产率最大,达到 0.62,这可能是由于硝基拉电子的缘故。

表 3 氨基甲酸酯结构对量子产率的影响(PMMA 基质,辐射波长:254nm)

光产碱剂	a	b	c	D
量子产率(Φ)	0.13	0.11	0.62	0.35

3.2 波长对光产碱的影响

在光产碱反应中,辐射波长对光产碱有重要影响,光产碱剂在紫外光辐射下,其量子产率越大光产碱也越大。3,5-二甲氧基 α-苯甲酰苄基环己氨基甲酸酯的光解,在 250~400nm 范围内,其固态量子产率取决于辐射波长,在 254,313,336,365nm 波长辐射下,量子产率分别为 0.067、0.080、0.054、0.028,可见随着波长的增大,固态量子产率(Φ)先上升而后下降,在 313nm 处量子产率最大,辐射波长与光产碱之间不存在线性关系。

4 光产碱剂在高分子中的应用

由光产酸剂产生的酸作为催化剂广泛应用于光固化,高分子交联及高分子改性等;同样光产碱也预期可应用于这些高分子光化学体系,在光致抗蚀剂、光固化材料、涂料、油墨、胶粘剂等方面具有广阔应用前景。

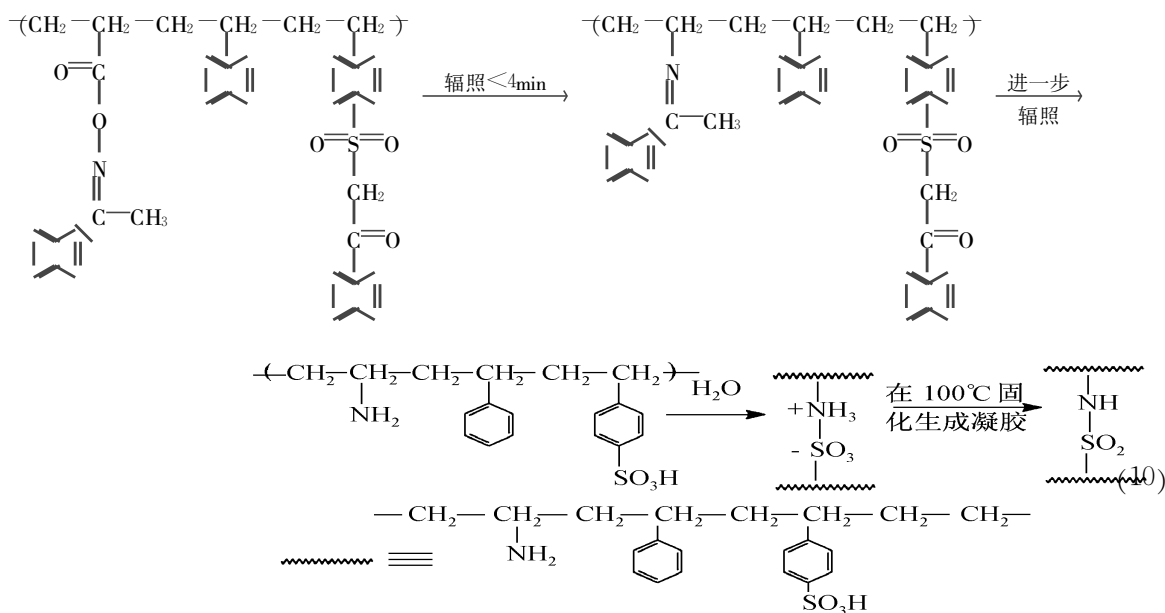
4.1 交联剂^[23,24]

光产碱剂可用于含有环氧基或异氰酸基的聚合物或低聚物的光引发热交联。例如,苯乙酮丙烯酸酯脞(AAPO)共聚物的光诱导热交联。在此光引发热交联反应中,存在两种交联,一为光解产生

的自由基引发的自由基聚合交联;另一为生成的一级胺引发的热交联。其中苯醌(BQ)既是交联剂又是光敏剂,对不同的光敏剂,敏化效率大小顺序为:BP>NQ>BQ>DTBQ。(BQ:苯醌,NQ:1,4-萘醌,DTBQ:十二烷基硫基 1,4-苯醌,BP:过氧化苯甲酰)

4.2 高分子改性^[25,26]

光产碱剂也可应用于高分子的改性,将带有能产生碱的基团直接引入聚合物中或者将碱基保护后引入单体中再聚合,则聚合物成为光产碱剂。在共聚物中引入脲基酯进行光解,当共聚物中所有酰脲基都转化为胺盐时,则共聚物可溶于盐酸溶液,另外共聚物中也可同时引入能产生酸基的基团,当聚合物光解后可产生酸。如式 10 为三元共聚物丙烯酰苯乙酮脲(AAPO)-对苯乙酮磺酰基苯乙烯(PSSt)-苯乙烯(St)的光解,共聚物中酸性基团和碱性基团的引入,使得共聚物可溶于盐酸,在水中可溶胀,光解后既能产生酸也能产生碱。可见酸性基团和碱性基团的同时引入对改变聚合物的物理化学性质具有重要意义。

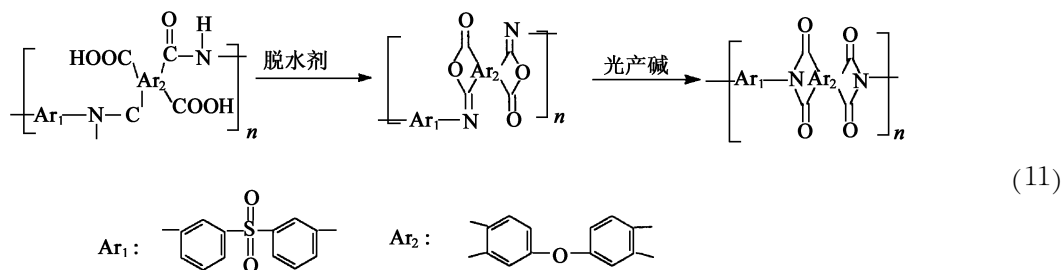


4.3 环氧化物光固化^[27,28]

紫外光固化材料具有固化迅速、节省能源和环境友好等优点,目前广泛应用于涂料,油墨及微电子领域。胺类化合物是环氧化物的固化剂,其缺点是一混合就开始发生固化,不能控制引发,若使用光产碱剂,则能解决这一问题,由于环氧化物光固化的研究较多,其具体应用此处从略。

4.4 光敏聚酰亚胺^[29,30]

聚酰亚胺材料具有热稳定性、化学稳定性好,介电常数低等优点,聚酰亚胺制备的光致抗蚀剂的传统方法步骤较多,成品产率低,20 世纪 70 年代人们研究用光敏聚酰亚胺制备光致抗蚀剂,发现可以大大减少中间步骤,因此受到瞩目。Mochizuki 等制备了一种新型光产碱剂 N-[(4,5-二甲氧基-2-硝基苯基)氧化]羰基-2,6-二甲基哌啶,该光产碱剂有一个长波的吸收带,最大吸收波长在 350nm 处,热稳定性好,可达 250℃。以该光产碱剂用作碱催化剂,可将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺(式 11)。



5 结论与展望

- (1) 使用光产碱剂的体系在光辐射后能产生自由基和胺,既能自由基引发聚合,又能热固化;
- (2) 使用光产碱剂的体系能有效地避免使用光产酸体系对基材的腐蚀;
- (3) 光产碱剂体系能有效地控制环氧体系的光固化,若直接使用胺,则体系一混合就开始固化,而用光产碱剂则在光照后才开始进行;
- (4) 影响光产碱剂引发效果的因素有光产碱剂的类型、结构、辐射波长、辐射时间、膜的厚度、溶剂等。

光产碱剂的研究和应用没有光产酸剂那样成熟,但它们的合成、光解机理、应用研究已逐渐引起了人们的兴趣,如应用于微电子,光成像材料等。光产碱剂的研究仍处在实验室阶段,设计合成优良的光产碱剂取决于以下几个方面:有利的紫外吸收;光解量子效率好;碱易释放;副产物稳定性好;热稳定;易合成;低成本;进一步的实用研究还有待探讨。有关光产碱的综述可见文献^[1,31]。

参考文献:

- [1] Shirai M, Tsunooka M. Bull Chem Soc Jpn, 1998, 71, 2483~2507.
- [2] Kutal C, Willson C G. J Electro Chem Soc, 1987, 134, 2280~2285.
- [3] Davies J D, William H D, Zhikai W, et al. Chem Mater, 1996, 8, 850~855.
- [4] Kutal C. Coordination Chemistry Review, 2001, 211, 353~368.
- [5] Ito K, Nishimura M, Sashio M, et al. J Poly Sci:Part C:Polym Lett, 1987, 25, 417~421.
- [6] Kyoung-nun S, Nishimura M, Sashio M, et al. J. Photo Chem. Photobio A Chem, 1988, 44, 197~208.
- [7] Cameron J F, Frechet J M J. J Photochem Photobio A Chem, 1991, 59, 105~113.
- [8] Cameron J F, Frechet J M J. J Org Chem, 1990, 55, 5919~5922.
- [9] Cameron J F, Frechet J M J. J Am Chem Soc, 1991, 113, 4303~4313.
- [10] Nishikubo T, Taehara E, Kameyama A. J Polym Sci:Part A:Polym Chem, 1993, 31, 3013~3020.
- [11] Sarker A M, Yuji, K, Nechers D C. J Photochem and Photobio A Chem, 1999, 121, 83~90.
- [12] Shengkui Hu, Sarker A M, Nechers D C. Macromolecules, 1998, 31, 6476~6480.
- [13] Kumada. US Patent, 5204218, 1993.
- [14] Ito K, Nishimura M, Sashio M, et al. Can J Chem, 1995, 73, 1924~1932.
- [15] Ito K, Nishimura M, Sashio M, et al. J Polym Sci:Part A:Polym Chem, 1994, 32, 2177~2185.
- [16] Ito K, Nishimura M, Sashio M, et al. J Appl Poly Sci, 1990, 39, 1769~1781.
- [17] Lalevee J, Allonas X, Fouassier J P, et al. J Photochem and Photobio A:Chem, 2002, 151, 27~37.
- [18] Bucher G, Cameron J F. J Am Chem Soc, 1995, 117, 3848~3855.
- [19] Cameron J F, Frechet J M J. J Am Chem Soc, 1996, 118, 12925~12937.

- [20] Sarker A M, Yuji K, Neckers D C. J Phys Chem A, 1998, 102, 5375~5382.
- [21] Tachi H, Yamamoto T, Shirai M, et al. J Polym Sci;Part A;Polym Chem, 2001, 39, 1329~1341.
- [22] Arimitsu, K, Miyamoto M, Ichimura K. Base Proliferation Reactions and Their Applications⁹. Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan Nov. 13, 2000, 154~156.
- [23] Ito K, Nishimura M, Sashio M, et al. J Poly Sci;Part A;Polym Chem, 1994, 32, 1793~1796.
- [24] Ito K, Nishimura M, Sashio M, et al. J Photochem Photobio A: Chem, 1989, 49, 269~272.
- [25] Tachi H, Tsunooka M. Euro Polym J, 2000, 36, 2395~2402.
- [26] Frechet J M J, Cameron J F, Uranker E J. Chem Mater, 1997, 9, 2887~2893.
- [27] Mejiritski A, Sarker A M, Y Kaneko, et al. Chem Mater, 1997, 9, 1488~1494.
- [28] Katogi S, Yusa M. J Poly Sci; Part A; Polym Chem, 2002, 40, 4045~4052.
- [29] Frechet J M J. Macromolecules, 1995, 28, 4693~4700.
- [30] Mochizuki A, Teranishi T, Ueda M. Macromolecules, 1995, 28, 365~369.
- [31] Frechet J M J. J Electrochem Soc, 1986, 113, 181~187.

Photobase Generation and Its Applications

ZHONG Rong, ZENG Zhao-hua, YANG Jian-wen, CHEN Yong-lie

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China*)

Abstract: Photoacid generators can initiate polymerization effectively and have been applied in the fields of photopolymer, but they can erode the substrate. Photobase generators can avoid this disadvantage and attract much interests. In this article, the recent development of photobase generation and photobase generators are reviewed. The types of photobase generator, photochemical reaction mechanism and applications are described.

Key words: Photobase generator; Photo-generated base

欢迎来稿、订阅《高分子通报》

《高分子通报》为 16 开本, 双月刊, 每期 80 面, 逢偶数月底出版。定价: 8.00 元/期, 全年 6 期, 共计 48 元。

欢迎广大作者、读者踊跃来稿、订阅《高分子通报》。

邮发代号: 18-109

漏订的读者可在编辑部补订。

《高分子通报》编辑部