

新型的香豆素染料/碘鎓盐光敏引发系统的研究*

高 放 杨永源

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

关键词 染料敏化, 电子转移, 光敏聚合, 香豆素染料

在实际应用中, 大部分光敏引发系统只对紫外光敏感. 近年来, 随着 Ar^+ (488nm)、YAG (532nm) 以及 He-Ne (633nm) 激光技术的不断发展, 高效的长波长光敏引发体系成为研究的重点. 其中之一的的方法是使引发剂直接感可见光, 然而取得的结果并不显著. 所以染料敏化又一次成为焦点. 其中最重要的技术是使光敏引发系统的吸收波长移向长波长, 并且具有高的灵敏度.

大部分的光敏引发系统是由二个或三个组分组成, 长波长的光引发聚合是通过以下两种不同过程得到实现^[1]: (1) 光敏系统直接吸收光并激发, (2) 光引发系统的反应态的形成. 在这两种过程中, 激发态的活性是光敏系统引发效率的关键.

香豆素染料, 特别是 7-氨基香豆素染料, 作为电子给体, 能够使光敏引发系统有效的感可见光, 并且获得较高的光敏引发效率^[2]. 二苯基碘鎓盐的氧化还原负电位低 ($E_{\text{red}} = -0.2\text{V}$), 激发态能量高 ($E_s = 384.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 因此由香豆素染料与碘鎓盐组成的光敏引发系统, 在无可见光照时电子转移反应的自由能 ΔG 大于零, 具有良好的热稳定性, 而光照时 ΔG 小于零, 具有良好的光诱导电子转移反应驱动力.

我们的实验表明 7-N, N-二乙氨基-3-(2'-苯并咪唑基) 香豆素 (DEDC) 在可见光的作用下, 主要通过其激发单重态与六氟磷酸碘鎓盐发生快速的电子转移反应, 产生自由基, 引发单体 MMA 聚合; DEDC 对单体的光聚合影响表明, 它们间的光反应除产生活泼自由基, 还可能产生不活泼的自由基. 以前的研究^[3,4]中, 用来敏化碘鎓盐的香豆素染料常常是香豆素酮染料, 并且受 O_2 影响较大. 在本文中, 我们使用了带有杂环取代基的香豆素染料作为光敏剂, 并且进一步确认了染料与碘鎓盐作用主要是通过染料的单重态进行的, 受 O_2

影响不大, 光反应产生的染料自由基是链终止自由基.

1 原料

DBC 是根据文献[5]合成与纯化. DIH 是根据文献[6]制备, 使用前在甲醇中重结晶二次. 它们的结构经过质谱、核磁、红外、元素分析等确认. MMA 与 CHCl_3 以及 DMSO 使用前均经蒸馏纯化.

2 实验方法

使用旋转木马式光化学反应装置, 用膨胀计方法进行甲基丙烯酸甲酯的光聚合动力学测定. 光敏剂 DBC, 引发剂 DIH, 以及单体甲基丙烯酸甲酯配制成不同浓度的 DMSO 溶液, 装入膨胀计管中. 光敏聚合采用 400W 氙灯为光源, 滤去 300nm 以下的紫外光, 将装有溶液的膨胀计管放入 30℃ 恒温水浴中. 然后围绕氙灯均匀旋转, 边光照边测定其收缩率. 使用最小二乘法处理数据.

吸收光谱与发射光谱分别在 Hitachi 557 紫外-可见光谱仪与 Perkin-Elmer Ls-5 发光光谱仪测定. 荧光寿命用 Horiba NSAE-1100 时间分辨荧光光谱仪测定.

3 光谱性质

DIH 由于苯环强烈的 (π, π^*) 跃迁, 波长小于 300nm 的光区的吸收极强, 但波长大于 300nm 时没有吸收. 因此如果没有合适的光敏剂, 它不可能在可见光的照射下产生自由基而引发单体聚合.

DBC 在 CHCl_3 中最大吸收出现在可见光区, $\lambda_{\text{max}} = 418\text{nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 3.70 \times 10^4 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, 由于 DBC 具有从二乙氨基到羰基之间的光诱导电荷转移 (ICT) 的性质^[7], 化合物的长波长吸收可归于 ICT 的跃迁, 并且随着溶剂极性的增大而红移, 表现出“正溶剂极性效应”, DBC 具有很强的

荧光($\phi = 0.67$), 而且荧光峰的位置也表现出“正溶剂极性效应”, 荧光峰亦归属于 ICT 的发射, 其在极性介质中有较大的红移.

DBC 与 DIH 混合物的吸收光谱混合后的最大吸收峰值及形状和单独测试的峰值及形状没有太大变化, 并且混合物的光密度等于各个组分的光密度之和, 说明光敏体系在基态时没有络合物形成.

4 DBC 与 DIH 的可见光诱导反应

我们的实验表明 DIH 在可见光照下不产生自由基和引发单体聚合. 而 DBC 与 DIH 组成的混合物时在可见光下可有效的引发单体聚合(图 1), 说明 DIH 与 DBC 在可见光下发生有效的敏化反应, 产生自由基并引发单体聚合.

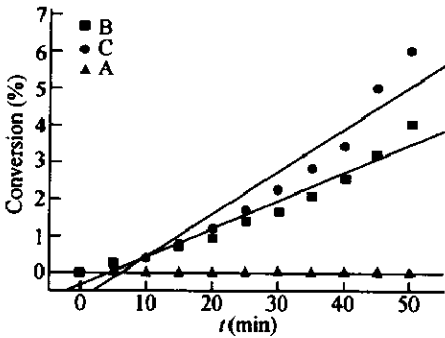


Fig. 1 Influence of DBC and DEDC on conversion of MMA

[DIH] = 1×10^{-2} mol/L, [MMA] = 2.83 mol/L in DMSO Curve A: without sensitizer; Curve B: with DBC, [DBC] = 1×10^{-4} mol/L, Curve C: with DEDC, [DEDC] = 1×10^{-4} mol/L

在空气存在下, DBC 与 DIH 组成的混合物的吸收光谱在可见光下发生了显著的变化(图 2). 随着光照不断进行, 最大吸收峰不断下降, 而在 432 到 520nm 之间的吸收峰逐渐上升, 432nm 处有一明显的等消光点, 并且在 454nm 处产生一新峰. 很明显有一新物质产生, 并且它随着光照时间的增长而增长.

为了对比, 在氮气环境下, 观察由 DBC 与 DIH 组成的混合物的吸收谱图在可见光的照射下的变化情况. 发现它们之间的初级光反应速率差别不大(图 3), 表明 O_2 对它们之间的可见光诱导反应影响不明显. 这表明这类具有很高荧光量子产率染料与 DIH 的光反应主要通过其单重态进行的. Arbeloa T L 等研究^[8]表明内转换是同类

化合物的主要非辐射跃迁方式, 所以 DBC 的磷光的产率可能很低. 虽然它的三重态的能量高于 O_2 的三重态的能量, 但是光反应受 O_2 影响不大.

通常来讲, 敏化反应的速度越快, 引发单体的速率越快. 实验中发现 DBC 与 DIH 之间的初级光反应速率虽然高于 DIH 与 DEDC 之间的初级光反应速率, 但在同样条件下引发 MMA 的效率低于后者(图 1, 图 4). 这个结果很有趣. 因为更快的光反应, 应该产生更多的自由基, 光聚合速率应

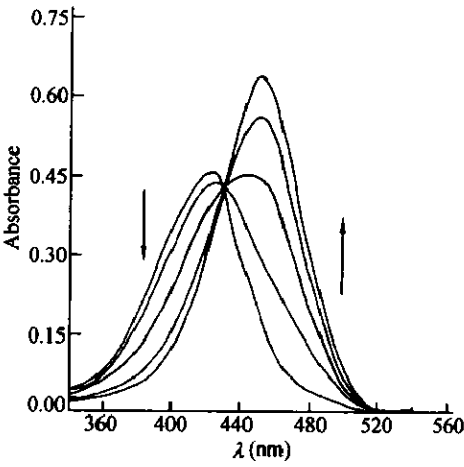


Fig. 2 The variation of the UV-visible spectra of the mixture composed of DBC and DIH with irradiation time [DBC] = 1×10^{-5} mol/L, [DIH] = 5×10^{-5} mol/L in $CHCl_3$, under air atmosphere, irradiation time interval is 30s

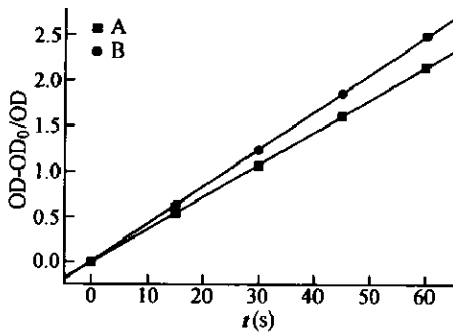


Fig. 3 Comparing on the rate of basic visible photoinduced reaction of mixture composed of DBC and DIH in $CHCl_3$ OD value of 454nm as reference curve A: under air atmosphere; curve B: under Ar atmosphere, [DBC] = 1×10^{-5} mol/L, [DIH] = 5×10^{-5} mol/L

更高. 这个结果反过来证明了 DBC/DIH 之间光反应产生的香豆素自由基是链终止自由基, 并且

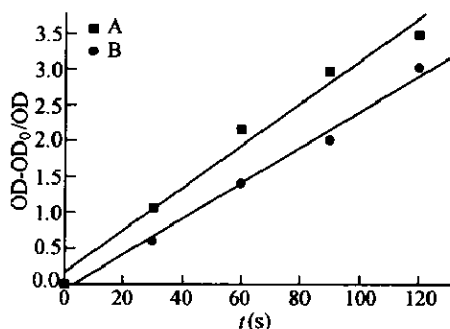


Fig. 4 Comparing on the rate of basic visible light photoinduced reaction of two mixtures composed of DIH and DBC and composed of DIH and DEDC, respectively curve A: DBC + DIH, $[DBC] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[DIH] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, OD value of 454nm as reference; curve B: DEDC + DIH, $[DEDC] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[DIH] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, OD value of 484.7nm as reference

甲基取代的苯并咪唑基的香豆素自由基应该比未取代的苯并咪唑基的香豆素自由基链终止能力强. 因为更快的光反应速率, 产生更多的不活泼自由基, 使链增长速度减弱. Fouassier 等^[9]使用闪光光解方法来研究 7, 7-N, N-二乙氨基-3, 3'-羰基二香豆素染料(DACK)与引发剂作用机理, 发现光诱导敏化反应产生了香豆素自由基, 并且预言此自由基是链终止自由基. 李军^[10]曾研究了 DACK 与碘酞盐反应, 表明产生了具有链终止作用的香豆素自由基. Ichimura 等^[11]曾经研究对-二烷基氨基苯基亚甲基衍生物/二苯基碘酞盐光反应, 发现反应产生了染料自由基. 有意思的, 发现由 DBC 与 DIH 系统引发得到的 PMMA 经过多次洗涤纯化, 在可见光区仍然有较强的吸收与荧光发射, 又进一步证实了上述结论.

为了进一步讨论 DBC 与 DIH 的敏化作用, 分别在 N_2 与 O_2 气氛中, 记录 DBC 与 DIH 单独在可见光的照射下吸收光谱的变化情况. 发现即使光照进行 30 分钟以上, 两种情况下吸收光谱都没有明显变化. 然而 DBC 的荧光却能被 DIH 不断淬灭, 淬灭规律符合 Stern-Volmer 公式: $I_0/I = 1 + K_q\tau[Q]$. 根据斜率及荧光寿命可以计算 K_q , 等于 $1.519 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 此值再一次表明 DBC/DIH 的光反应非常有效. 由于碘酞盐的激发态能量高于 DBC 的激发态能量, 并且碘酞盐的氧化还原电势较低 ($E_{red} = -0.2V$), 因此电子转移是引起 DBC 荧光淬灭的唯一可行的机理.

5 各组份的浓度对 MMA 聚合速率的影响

由于 O_2 对 DBC 与 DIH 之间的光反应速率影响不大, 并且 O_2 对该系统引发 MMA 的聚合速率影响亦较小, 只是诱导时间增加一些, 所以 DBC 的浓度对 MMA 聚合速率的影响实验皆在空气中进行. 结果如下.

5.1 引发剂, DIH 图 5 表示光引发剂的浓度对 MMA 的聚合速率的影响情况. 在光敏剂 DBC 的浓度不变的情况下, 引发剂浓度从 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 到 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, MMA 的聚合速率与引发剂的浓度成正比; 随 DIH 的浓度变大, MMA 的聚合转化率不断提高. 这是因为一方面碘酞盐产生的活泼自由基比较小, 另一方面在可见光下 DIH 没有光敏剂的协同作用不可能产生自由基, 故而 MMA 的聚合速率与 DIH 的浓度表现出线形关系. 随着 DIH 浓度的增加, 活泼自由基也不断增加, 所以 MMA 的聚合速率不断变大.

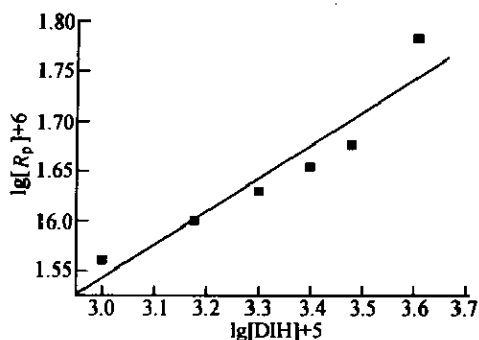


Fig. 5 the relationship between R_p and concentration of DIH

$[MMA] = 2.83 \text{ mol/L}$, $[DIH] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, in DMSO

5.2 光敏剂, DBC 在 DBC 的浓度小于 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, MMA 聚合速率与 DBC 的浓度成正比, 然而斜率较小 (0.042); 浓度变大时, MMA 的聚合速率随着化合物浓度的增大而急剧下降, 斜率的绝对值较大 (0.45).

为了使光引发剂产生自由基, 需要与光源相匹配的光敏剂来敏化引发剂. 但是敏化剂浓度过高, 一方面增加了阻光的效果, 并且增加局部的反应物的浓度, 使自淬灭速率加快. 对于本文这个体系, 所产生的香豆素自由基又是链终止自由基. 随 DBC 的浓度变大, 虽然活泼自由基产生的数量增加, 但不活泼的自由基也增大. 故而表现出以上的变化规律.

5.3 单体, MMA 当其他因素不变时, MMA 的聚合速率与其浓度成很好的线形关系, 这可能因为 MMA 的聚合引发机理可能是单一的, 只涉及自由基的聚合.

6 应用

由 DBC、DIH、活性单体以及支持体涂布在已电解氧化的铝版上, 在 488nmAr⁺ 激光照射下, 可以用来记录图像.

REFERENCES

- 1 Fouassier J P, Wu S K. *J Applied Polym Sci*, 1992, 44: 1779~1786
- 2 Williams J L R, Specht D P, Farid S. *Poly Eng Sci*, 1983, 23: 1022~1024
- 3 Kawabata M, Kimoto K, Takimoto Y. *Eur patent*, 211615. 1991. 1991-05-16
- 4 Kawabata M, Kimoto K, Takimoto Y. *J Photopolym Sci Tech*, 1988, 1: 222~227
- 5 Nagasaka H, Urano T, Murata, A. *Eur patent*, 0, 704, 764. 1996-03-04
- 6 Crivello J V, Lam J H W. *J Polym Sci, Polym Symp*, 1976, 56: 383~391
- 7 Arbeloa T L, Arbeloa F L, Tapia M J, Arbeloa I L. *J Phys Chem*, 1993, 97: 4704~4707
- 8 Jones II G, Jackson W R, Choi C, Bergmark W R. *J Phys Chem*, 1985, 89: 294~300
- 9 Fouassier J P, Ruhlmann D, and Graff B. *J Imaging Sci Tech*, 1993, 37: 208~210
- 10 Li Jun. MS Degree Thesis, 1991, 54~61
- 11 Ichimura K, Kameyama A. *Makromol Chem*, 1987, 188: 2983~2993

STUDY OF A NOVEL PHOTSENSITIVE INITIATING SYSTEM OF COUMARIN DYE/IODONIUM SALT

GAO Fang, YANG Yongyuan

(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract The photosensitive initiating system composed of 7-diethylamino-3-(2'-N-methylbenzimidazolyl)coumarin dye (DBC) as sensitizer and diphenyliodonium hexafluorophosphate (DIH) as initiator, can be used to initiate the polymerization of methyl methacrylate (MMA) in visible light. When exposed to visible light, coumarin dye/iodonium salt undergoes quick electron transfer from DBC to DIH and free radicals are produced. The visible light photoinduced reaction between DBC and DIH is mainly through the excited singlet state of DBC and thus it is little sensitive to O₂. The fluorescence of DBC can be quenched efficiently by DIH and the change is in accord with Stern-Volmer equation and the quench constant K_q can reach $10^{12} \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$. The influence of concentration of DBC on the polymerization rate of MMA shows that coumarin free radical act mainly as chain terminator in polymerization and has a stronger tendency to terminate the chain reaction.

Key words Dye-sensitization, Electron transfer, Photosensitive polymerization, Coumarin dye