

· 研究简报 ·

亚甲蓝-三乙酰基丙酮合锰(III)配合物体系 光敏化引发丙烯酸聚合反应研究*

喻长军** 沈玉全 曹 怡 刘蕙平

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

关键词 光敏化、光聚合、亚甲蓝、乙酰基丙酮锰(III)配合物、丙烯酸酯

染料和三乙酰基丙酮合锰(III)配合物 ($\text{Mn}(\text{AA})_3$) 体系, 作为聚合过程的引发物质而用于非银盐成像工艺中^[1]. Chaberek 等^[2]在水溶液中研究了硫堇-二乙酰基丙酮合铜(II)和铝(III)体系, 认为首先是金属配合物水解生成的配体发生酮-醇互变, 而配体的烯醇式阴离子是引发聚合的活性物质. 我们曾报道了硫堇- $\text{Mn}(\text{AA})_3$ 体系在醇溶液中光敏化引发丙烯酸聚合的研究, 发现在醇溶液中, 敏化引发聚合的活性物质, 显然不同于水溶液中的情况^[3]. 本文研究了亚甲蓝- $\text{Mn}(\text{AA})_3$ 体系在醇溶液中敏化引发丙烯酸聚合, 表明它是比硫堇- $\text{Mn}(\text{AA})_3$ 更为有效的光敏化引发体系.

亚甲蓝- $\text{Mn}(\text{AA})_3$ 体系敏化引发丙烯酸聚合

将封闭的含有亚甲蓝和 $\text{Mn}(\text{AA})_3$ 的丙烯酸酯甲醇溶液, 通氮除氧, 用大于 550nm 的光波照射, 可发现在体系中很快出现白色沉淀, 并随着光照时间的增长而迅速增加. 图

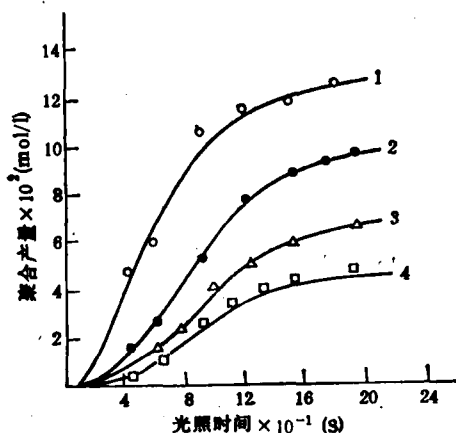


图1 不同浓度的丙烯酸酯甲醇溶液在亚甲蓝- $\text{Mn}(\text{AA})_3$ 体系中的光聚合情况
[亚甲蓝] (mol/l): 1.00×10^{-3} ; [$\text{Mn}(\text{AA})_3$] (mol/l): 1.00×10^{-4} ; [丙烯酸酯] (mol/l):
1, 1.00; 2, 8.00×10^{-1} ; 3, 6.00×10^{-1} ; 4, 4.8×10^{-1} .

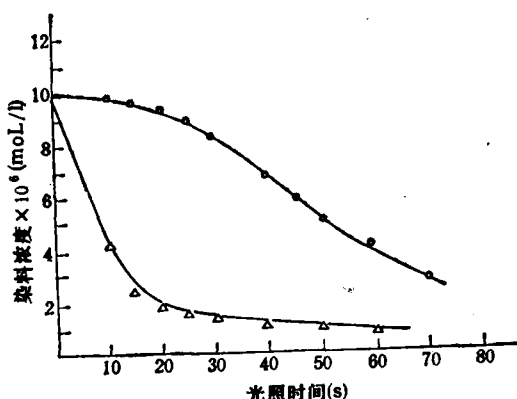


图2 亚甲蓝和硫堇褪色速率的比较
[丙烯酸酯] (mol/l): 2.00×10^{-1} ; [硫堇] (mol/l): 1.00×10^{-3} ; 其余条件同图1.

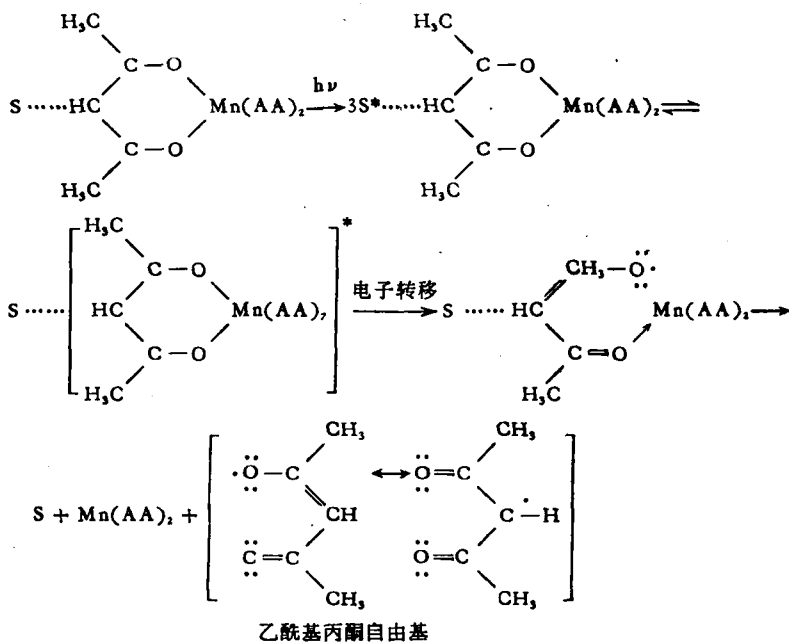
* 1987年5月9日收到; ** 现在武汉化工学院工作.

1 示出了不同丙酰胺浓度的甲醇溶液在亚甲蓝-Mn(AA)₃ 体系中的光敏化引发聚合情况。

从图 1 可以看到在聚合反应开始之前存在着一个诱导期, 说明引发聚合的活性物质的浓度, 在光照初期需要一个积累的过程, 即引发物质本身是在光解过程中产生的。从图 1 同时可以看到, 在光照过程初期, 经过一个诱导期后, 丙酰胺的聚合过程迅速发生, 但是, 经过大约 200 秒钟的照射后, 聚合过程很快缓慢下来。所形成的聚合物数量, 随着溶液中存在的丙酰胺的浓度的增加而增加, 以曲线 1 为例, 在 200 秒钟的丙酰胺的聚合产量为 $1.20 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 。

乙酰基丙酮自由基是亚甲蓝-Mn(AA)₃ 体系敏化引发聚合的活性物质

我们研究了硫堇敏化的 Mn(AA)₃ 的光分解光化学^[4], 发现了硫堇与 Mn(AA)₃ 的基态络合作用^[5], 证明了在硫堇敏化作用下 Mn(AA)₃ 发生光分解形成 Mn(AA)₂、乙酰基丙酮自由基和最终形成醋酸锰的反应历程。Mn(AA)₃ 中金属和配体之间的均裂分解伴随着金属离子的还原, 必然形成配体乙酰基丙酮自由基。以 S 代表敏化剂硫堇, 其初级光化学过程, 可表示如下:



亚甲蓝在化学结构上与硫堇十分类似, 在 $\lambda > 560 \text{ nm}$ 光波照射下, 亚甲蓝能有效地敏化 Mn(AA)₃, 光分解形成 Mn(AA)₂。在本文所述实验条件下, 单独使用 Mn(AA)₃ 或在亚甲蓝存在条件下使用 Mn(AA)₃ 和醋酸锰, 均不引起丙酰胺的聚合反应, 因而敏化引发聚合的活性物质, 只能是乙酰基丙酮自由基, 这一看法与文献报道的研究结果是完全一致的。Mn(AA)₃ 在直接光解条件下的引发聚合反应, 已经有许多报道, 其直接光分解产生乙酰基丙酮自由基, 再由自由基引起聚合的反应机理已经得到证明^[6,7]。

亚甲蓝在敏化引发聚合过程中的褪色

图 2 比较了亚甲蓝和硫堇在光敏化引发聚合过程中的褪色情况, 可以看到亚甲蓝明

显比硫堇快的速度,在聚合反应过程中褪色。

图 3 示出了光照过程中亚甲蓝在不同丙烯酸胺浓度下的褪色情况,和一般的染料敏化光聚合反应一样,随单体丙烯酸胺浓度增高,染料亚甲蓝褪色速率增大。

硫堇和亚甲蓝这一类染料,通常可经由激发三重态,变成半还原形态,最后还原褪色成为隐色体^[8],但是仅仅从还原电位看,硫堇的还原电位为 0.44V vs SCE^[9],亚甲蓝的还原电位为 -0.25V vs SCE^[10],因而硫堇似应更容易褪色,实际观察到的还原次序正好与

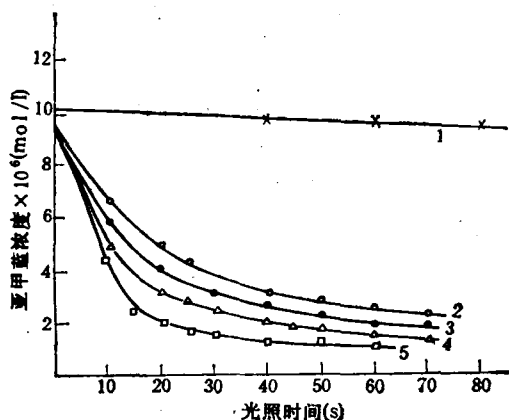


图 3 亚甲蓝在不同单体浓度下的褪色情况
[丙烯酸胺] (mol/l): 1, 0.00; 2, 5.00×10^{-2} ; 3, 7.00×10^{-2} ; 4, 1.00×10^{-1} ; 5, 2.00×10^{-1} .
[Mn(AA)₂] (mol) = 100×10^{-4} .

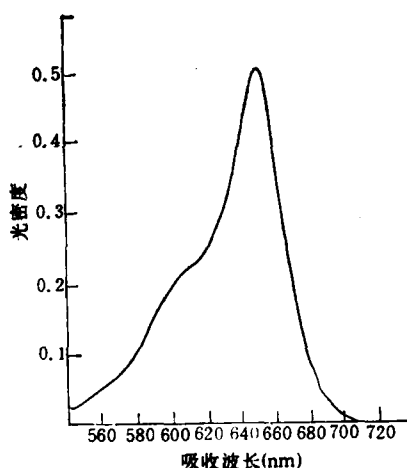


图 4 亚甲蓝的吸收光谱
[亚甲蓝] (mol/l): 1.00×10^{-5}

此相反,其原因在于两个染料的激发态能级不同。硫堇的三重激发态能级为 39Kcal/mol^[11],亚甲蓝为 32Kcal/mol^[12],因而亚甲蓝是一个更容易受激的染料。如图 5 中,在亚甲蓝敏化情况下,聚合反应迅速发生,这说明,导致聚合反应被引发的乙酰基丙酮自由基的浓度较高以及同时形成的低价锰离子的浓度较高。根据文献[8]报道,低价金属离子

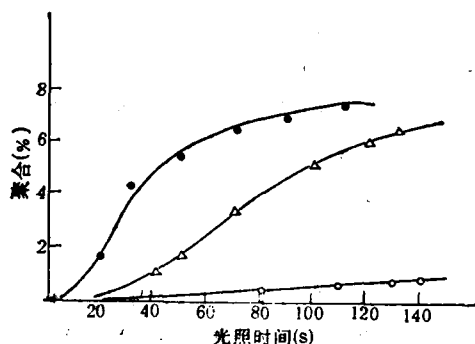


图 5 不同染料光敏化引发丙烯酸胺聚合情况的比较
[染料] (mol/l): 1.00×10^{-5} ; [丙烯酸胺] (mol/l): 9.4×10^{-2} ; —○—亚甲蓝敏化; —△—硫堇敏化; 在无 Mn(AA)₂ 存在,但有乙酰基丙酮存在情况下: —□—亚甲蓝敏化。

催化此类染料向隐色体转化。根据文献记载,亚甲蓝在低浓度时以单体形式存在,单体形式为光敏化剂,但在高浓度时则以缔合体形式存在,缔合体为高分子链的终止剂^[13]。在本文实验条件下,即当亚甲蓝浓度为 1.00×10^{-5} mol/l 时,亚甲蓝分子基本上以单体形式存在(见图 4),其吸收峰在 650nm 左右。图中 600nm 附近的肩峰,即为其缔合体的吸收,由于存在缔合的问题,作为光敏剂使用的亚甲蓝浓度不能太高。

亚甲蓝和硫堇敏化引发聚合效果的比较

图 5 比较了亚甲蓝、硫堇在 Mn(AA)₂ 存在下在甲醇溶液中光敏化引发丙烯酸胺聚合的情况,证明亚甲蓝体系的光敏化引发效果明显高于硫堇体系。亚甲蓝的敏化引发

聚合效率较高,与它在有效波长范围内的克分子消光系数较高,三重激发态能级较低以及它的三重激发态寿命较长有关。

图 5 同时示出了亚甲蓝-乙酰基丙酮体系的敏化引发聚合情况。证明在没有与金属配位的情况下,仅仅配体本身并不具有明显的引发聚合效果,这是与 Chaberek 等在水溶液条件下发生的反应不同的地方。

参 考 文 献

- [1] Robert, J., *U. S. Pat.*, 3, 488, 269(1970).
- [2] Chaberek, S.; Allen, R. J., Goldberg, G., *Jour. Phys. Chem.*, 1965, 69, 2834.
- [3] 曹怡、沈玉全、喻长军、刘惠平,感光科学光化学,1987, 2, 44.
- [4] 沈玉全、曹怡、喻长军、刘惠平,三乙酰基丙酮合锰(III)的敏化光分解光化学的研究,感光科学与光化学,编排中。
- [5] 喻长军、沈玉全、曹怡,三乙酰基丙酮合锰(III)配合物与硫羧分子间缔合作用的研究,感光科学与光化学,编排中。
- [6] Kaeriyama, K. and Shimura, Y., *Die Makromolekulare Chemie*, 1973, 167, 129.
- [7] Bamford, C. H. and Ferrar, A. N., *Jour. Chem. Soc., Faraday*, 1972, 68, 1243.
- [8] Hatchard, C. G. and Parker, C. A., *Transactions of the Faraday Society*, 1961, 57, 1093.
- [9] Tamziarasan, R.; Ramaraj, R., Subramanian, R., Natarajan, P., *Jour. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1984, 80, 2405.
- [10] Manring, L. E.; Eriksen, J. and Foots, C. S., *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 4275.
- [11] Ulrich, S. G. W. and Kramer, H. E. A., *Jour. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1104.
- [12] B. 朗比, J. F. 拉贝克著,《聚合物的光降解、光氧化和光稳定》,(中译本)第一版,科学出版社,1986, P335
- [13] Chen, C. H., *Jour. Polymer Sci.*, 1965, 3, 1107.

THE STUDY OF PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE SENSITIZED BY METHYLENE BLUE-TRISACETYLACETONATE MANGANESE (III) SYSTEM

YU Changjun SHEN Yuquan CAO Yi I IU Huiping

(The Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The photopolymerization of acrylamide in methanol solution initiated by methylene blue-manganese (III) acetylacetonate under visible light is reported. The initiation active species for the polymerization, the photobleaching of methylene blue during the sensitized polymerization process and related mechanism of the initiation are discussed.

Key words Photopolymerization, Photosensitization, Methylene blue, Manganese (III) acetylacetonate, Acrylamide