

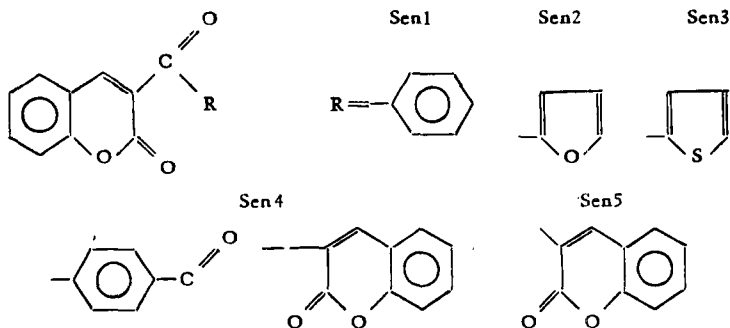
3-芳甲酰基香豆素类化合物 光引发聚合的研究*

张建科 吴世康 王尔鑑

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

关键词 3-芳甲酰基香豆素, 光聚合, 光敏剂, 引发体系, 甲基丙烯酸甲酯

近年来, 3-芳甲酰基香豆素类化合物, 作为有效的用于高分子光引发交联的光敏剂和光共引发剂已受到重视^[1-3]. Williams 等曾对这类化合物在 高分子薄膜中的聚合能力进行了研究, 认为其作为光敏剂效果甚佳. 本文研究了光敏剂 (Sen. 1)-三乙胺 (TEA) 体系引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的光聚合, 通过与二苯酮 (BP)-TEA 体系比较, 指出了前者具有更高的引发效率, 并从光引发聚合体系中光敏剂的激发态性质揭示了这一过程的实质. 3-芳甲酰基香豆素均系本实验室合成^[3], 本工作所研究的化合物结构如下:



聚合反应用单体及其它试剂均按常规方法精制, 单体在使用时采用新蒸的中间馏分; 化合物的吸收光谱由 Hitachi-330 型紫外-可见分光光度计测得, 磷光光谱及其寿命在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪(带有磷光附件)上测定. 聚合方法系采用 500W 高压汞灯作光源, 用膨胀计法在一个能控温 ($20 \pm 0.2^\circ\text{C}$) 的光化学恒温槽中测定聚合反应速度, 膨胀计为一直径 10mm 的硬质玻璃管(上带一 0.8ml 的玻璃刻度毛细管), 可以滤去 300nm 以下的紫外光, 样品在通 N_2 30min 后置于距光源中心 110nm 处进行辐照, 控制聚合产率小于 10%.

1. 本体中光聚合反应

(1) 当加入 Sen 1 ($5 \times 10^{-4} \text{mol}$) 于 MMA 中, 光照 2h 未见发生聚合反应; (2) 当在上述体系中加入一定浓度的 TEA (0.04mol)^[4] 后, 可观察到聚合反应发生. 如分别加入在 365nm 处具有相同吸收的 Sen1 和 BP 时, 平均聚合速度如下:

$$R_p (\text{Sen1/TEA}) = 1.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$$R_p (\text{BP/TEA}) = 0.50 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

* 1986年9月10日收到.

(3)当加入 TEA (0.04mol) 的浓度保持不变,而使加入体系中的 Sen1 和 BP 具有相同浓度时,聚合反应同样发生

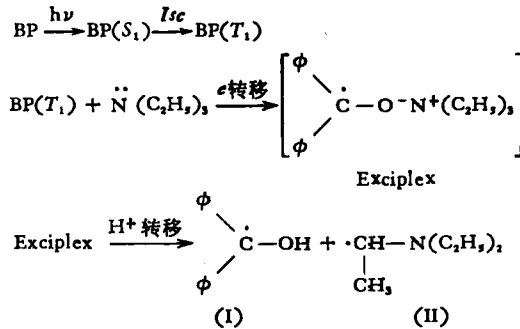
$$R_p (\text{Sen1/TEA}) = 1.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$$R_p (\text{BP/TEA}) = 0.26 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

可以清楚地看到, Sen1/TEA 和 BP/TEA 两种体系,前者较后者引发效率高。

2. 光引发机理

关于 BP 与胺的光化学反应, Cohen^[5] 曾作过一系列研究,认为 BP 吸收 365nm 光后发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,产生单线态 BP(S_1), 并以很高的量子产率 ($\phi_{isc} = 1$) 经系间窜跃后生成三线态,接着从基态胺中 N 原子上取得电子,形成激基复合物 (Exciplex), 这里含有活泼 H 原子的胺(如 TEA) 发生质子转移而产生两个自由基: 半频哪醇自由基 (I) 和胺 (TEA) 自由基 (II)。



光反应中生成的自由基 (II) 具有较高的化学活性,能够引发烯类单体聚合;而半频哪醇自由基(I)在较低的温度下不能引发单体聚合,相反会引起链终止作用^[6]。Sen1/TEA 体系具有较高的引发效率,可能与 (1) Sen1 高的 ϕ_{isc} ; (2) 具较低能态的 Sen1 ($E_{T_1} \sim 59 \text{ kcal/mol}$) 和 BP ($E_{T_1} \sim 69 \text{ kcal/mol}$) 相比不易被 MMA ($E_{T_1} \sim 68.9 \text{ kcal/mol}$) 所淬灭; (3) Sen1 的 T_1 态性质等因素有关。一般认为,三线态最低能级 T_1 具 $n \rightarrow \pi^*$ 特性的芳烃羰基化合物,其光还原量子产率至少要比 T_1 为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 特性或电荷转移 (CT) 特性的化合物大一个数量级^[7]。

前文^[3]曾报道了这类化合物的光物理行为,最近的研究发现^[8],这五种化合物的最低激发三线态主要为 $n \rightarrow \pi^*$ 特性,因而可以期望它们具有较高的光还原量子产率。工作中还发现它们的 $\Delta E_{ST} \sim 12 \text{ kcal/mol}$ 。综合其它光物理方面数据,可以认为,这些化合物可能的 Jablonski 图 1。因此我们认为,这些化合物有着与 BP-TEA 相类似的光化学反应。其最可能的反应机理为:

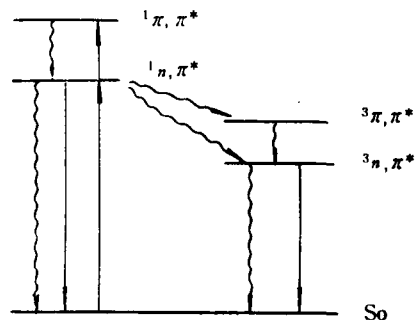
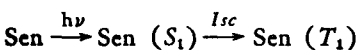
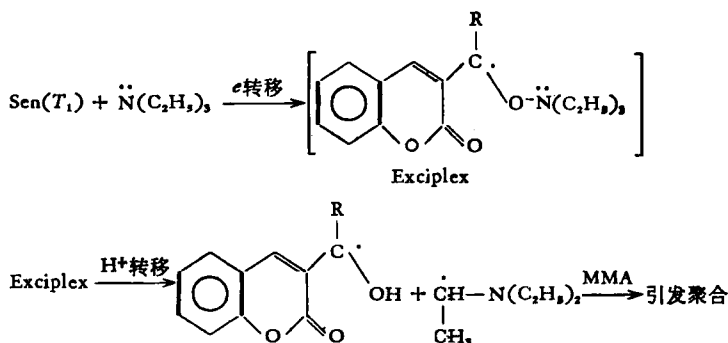


图1 化合物可能的 Jablonski 图





值得指出的是 Sen1 的 E_{T1} (~ 59 kcal/mol), 比单体 MMA 的 E_{T1} (60.5 kcal/mol) 为低, 这就不会因能量转移而使 Sen1 的激发态发生淬灭。而二苯酮的 E_{T1} 则较高(69kcal/mol), 与 MMA 的 E_{T1} 值十分接近, 存在着一定程度的能量转移。虽然 BP 尚能引发 MMA 光聚合, 但 BP 则完全不能去引发具有较低三线态能级的单体如苯乙烯(61.5 kcal/mol) 丁二烯(60 kcal/mol) 等发生光聚合反应, 然而这里所研究的化合物具有较低的 E_{T1} 值(57—60kcal/mol)。因此, 可以期望它们存在着光引发聚合那些不能被 BP 引发聚合单体的可能性。这可能是该类化合物的一个重大特点, 进一步的研究尚在进行中。

参 考 文 献

- [1] Specht, D. P., Martic, P. A. and Farid, S., *Tetrahedron*, 1982, 38, 1203.
- [2] Williams, J. L. R., Spect D. P. and Farid, S., *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, 1022.
- [3] 张建科、姜永才、吴世康, 感光化学与光化学, 1986, (4).
- [4] 王尔鑑、李妙贞、康红、冯新德, 高分子通讯, 1981, (5), 379.
- [5] Cohen, S. G., Porole, A. and Parsons, G. H., *Chem. Rev.*, 1973, 73, 141.
- [6] Hutehinson, J., Lambert, M. S. and Ledwith, A., *Polymer*, 1973, 14, 250.
- [7] Turro, N. J., "Modern Molecular Photochemistry.", Menlo park. California. 1978.

A STUDY ON PHOTOPOLYMERIZATION OF MMA INITIATED BY 3-AROYLOYLCOUMARIN

ZHANG Jianke, WU Shikang and WANG Erjian

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

In this work, bulk photopolymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by 3-benzoylcoumarin (sen. 1)/triethylamine (TEA) cointiator has been studied. Results comparing with a well known initiating system-benzophenone (BP)/TEA are discussed.

Key words 3-Aroylcoumarin, Photopolymerization, Cointiator, Initiating system, Methyl methacrylate (MMA)