

新型感可见光的光引发体系乙基曙红碘鎗盐的研究*

贺军辉 李妙贞 汪建新** 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

ALLEN N. S. DERHAM M.

(Chemistry Department the Manchester Metropolitan University, U. K.)

摘 要 合成并研究了新型感可见光的光引发体系乙基曙红碘鎗盐. 结果表明, 该引发剂的物理化学性质和光敏引发效率受其结构、介质性质和浓度等诸多因素影响. 在可见光照射下, 发生由乙基曙红阴离子向二苯基碘鎗阳离子的电子转移反应, 产生具有引发活性的苯自由基和非活性的乙基曙红自由基. 测定了光聚合的动力学方程以及聚合物的分子量和分子量分布. 比较了曙红单碘鎗盐和双碘鎗盐的各种不同性质.

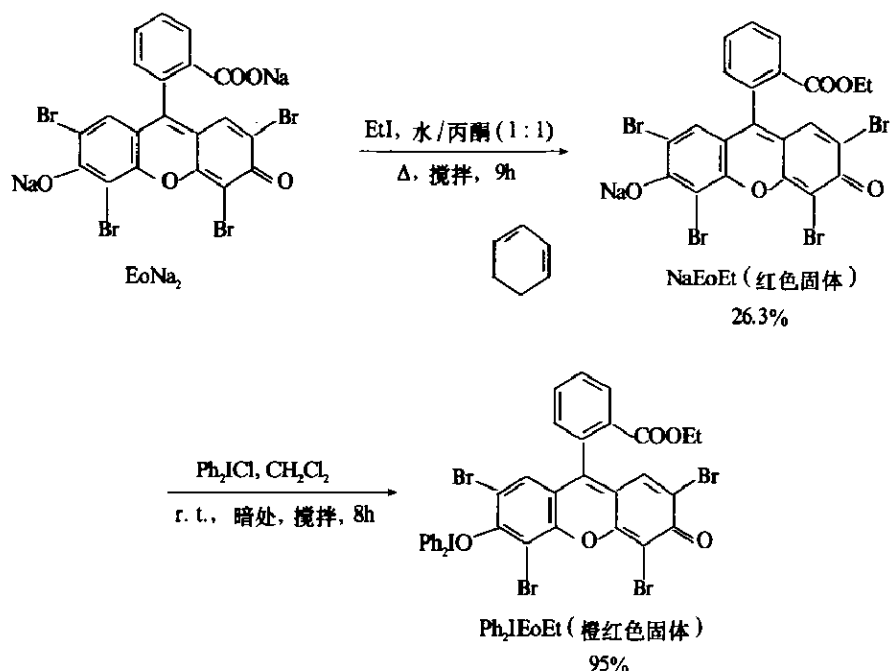
关键词 碘鎗盐, 染料敏化, 离子对, 光聚合

近年来, 由于激光和光固化技术的快速发展, 感可见光的高效光敏引发体系受到越来越多的重视, 已成为光敏引发剂研究的一个重要发展方向. 自由基型可见光敏引发体系经常由自由基源和增感染料组成. 荧光素类染料具有高摩尔消光系数 ($>10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$), 宽光谱响应范围和较低的氧化还原电位 E_{ox} , 是比较理想的还原型增感染料. 鎗盐是近十几年发展起来的一类阳离子和自由基聚合光引发剂^[1]. 它们具有较强的氧化能力, 是比较理想的氧化型自由基源. 作者^[2]和 Neckers^[3]等曾分别将曙红和孟加拉玫瑰阴离子与碘鎗阳离子结合成盐, 制备高效离子对型光敏引发体系. 为了进一步改善这些体系在有机介质中的溶解度, 开发新光敏引发体系, 本文将荧光素类染料母体的羧酸根酯化, 合成了乙基曙红碘鎗盐 (Ph_2IEoEt), 并结合曙红双(二苯基碘鎗)盐 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2]$ 研究了其物理化学性质和光敏引发烯类单体聚合反应.

1 实验部分

采用碘乙烷(分析纯)将曙红二钠盐(EoNa_2)(分析纯)转化为乙基曙红(NaEoEt). 然后通过其与二苯基碘鎗盐(DPIOC)(实验室自制)的离子交换反应, 制得乙基曙红碘鎗盐, 其IR谱(KBr压片): $\nu_{\text{C}=\text{O}} (\text{cm}^{-1})$: 1712(芳环酯羰基的伸展振动), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=6.5 \sim 8.5$, 16H; 4.2, tert, 2H; 1.2, tri, 3H.

* 1994-08-05 收稿, 1995-01-06 修回; 得到国家自然科学基金和中国科学院留学经费择优支持回国工作基金的资助; ** 现在地址: 齐齐哈尔轻工学院化工系, 邮编 161006

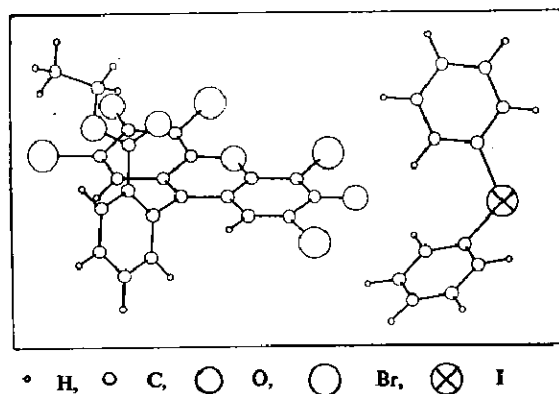
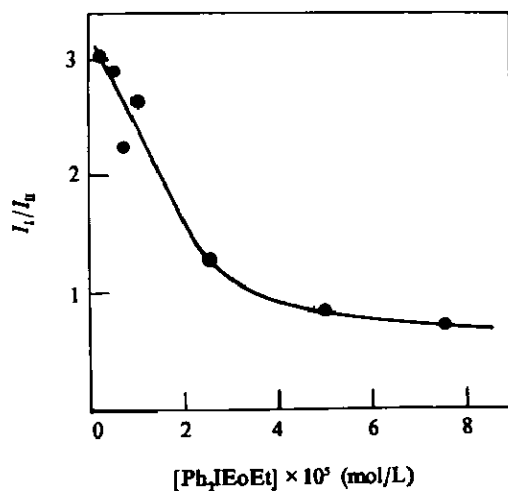


乙腈(分析纯)经重蒸后使用. 单体(化学纯)按常规纯化处理, 用前重蒸一次. 其它试剂均为分析纯, 直接取用.

乙基曙红碘 铯盐的立体模型由 Silicon Graphics Personal IRIS 计算机和高性能分子力学程序 Quanta, 通过 Steepest descent 和 Newton-Raphson 等算法优化获得. 稳态和瞬态吸收光谱分别用 Hitachi 557 紫外-可见光谱仪和纳秒级激光闪光光解装置测得, 后者采用 532 nm 激发波长. 聚合采用 400W 氙灯, 用厚硬质玻璃滤除 $<300\text{nm}$ 的紫外光, 到达样品的光强为 $15.95\text{mW}/\text{cm}^2$. 聚合速度由硬质玻璃膨胀计测定($\Phi 10\text{mm}$), 膨胀计插入旋转木马式光化学恒温反应器中, 以 $8\sim 9$ 转/min 的速度围绕光源旋转, 温度控制在 30°C . 聚合物的分子量及其分布由 Waters 201 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定 (Styragel 10^4 , 10^3 , 10^2 nm 串联柱, 四氢呋喃洗出液, 流速: $1\text{ml}/\text{min}$, 折光检测器).

2 结果与讨论

在曙红染料母核结构中, 存在 C-6 和 C-2' 两个阴离子, 它们和碘 铯阳离子结合成盐后, 形成两个光反应活性中心. 这两个活性中心对体系的光物理、光化学以及光敏引发聚合效率有明显不同的影响. 其中 C-6 位的影响重要的多. 在乙基曙红碘 铯盐中, C-2' 羧酸根被乙酯化, 碘 铯阳离子结合在 C-6 位, 以离子对形式存在, 成为光反应活性中心. 用分子模拟技术 (Molecular Modeling) 对其立体结构进行了研究, 结果如图 1 所示. 可见, 咕吨环具有很好的共平面结构, 而带乙酯基的苯环与其相互垂直. 碘 铯阳离子以扭曲正交姿态与 C-6 位酚氧阴离子相互结合, 苯环上甲酸乙酯基则由于空间障碍尽量远离 C-6 位光反应活性中心. 这种结构表明, 乙基曙红碘 铯盐在可见光区的吸收带应归属于咕吨环, 当用可见光照射时, 反应将容易发生在 C-6 位光反应活

Fig. 1 Steric structural model of Ph_2IEoEt Fig.2 Relationship of I_1/I_∞ with $[\text{Ph}_2\text{IEoEt}]$ Tab.1 Absorption spectrum data and I_1/I_∞ values of Ph_2IEoEt in various solvents

Solvent	$E_T(30)$	Short wavelength set II		Long wavelength set I		I_1 / I_∞
		λ (nm) ($\epsilon \times 10^{-4} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)		λ (nm) ($\epsilon \times 10^{-4} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
Toluene	33.9	452 (1.08)	473 (1.15)	0		
1,4-Dioxane	36.0	452 (3.3)	476 (4.08)	502 (4.37)	535 (4.00)	0.98
Ethyl acetate	38.1	447 (0.88)	470 (1.06)	500 (1.18)	538 (1.52)	1.43
Dimethoxyethane	38.2	452 (1.02)	472 (1.27)	501 (1.6)	538 (2.58)	2.03
Dichloromethane	40.7	451 (1.49)	475 (1.72)	506 (1.3)	542 (0.8)	0.47
Acetone	42.2	452 (1.02)	472 (1.22)	504 (1.6)	541 (3.80)	3.11
Dimethylformamide	43.8			505 (1.73)	543 (5.35)	∞
Acetonitrile	45.6			502 (1.75)	536 (5.16)	∞
Ethanol	51.9			501 (2.41)	536 (6.89)	∞
Methanol	55.4			500 (2.01)	532 (5.4)	∞

性中心, 另外, 作为有机离子化合物, Ph_2IEoEt 在有机溶剂中通常可以紧密离子对, 溶剂分离离子对或溶剂化自由离子存在, 它们的光谱性质有很大的差别。

1 吸收光谱性质

表 1 列出了 Ph_2IEoEt 在不同溶剂中的吸收光谱性质, 和 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 一样^[3], 它的吸收峰可分为两组, 即长波段组 I 和短波段组 II, 前者为溶剂化自由离子或溶剂分离离子对的特征吸收, 后者为紧密离子对的特征吸收。在非极性的甲苯溶液中, 仅观察到短波段组 II 吸收峰, Ph_2IEoEt 几乎不解离, 全部以紧密离子对形式存在。在二氧六环、乙酸乙酯、乙二醇二甲醚、二氯甲烷和丙酮等弱或中等极性溶剂中, 观察到两组吸收峰, 表明 Ph_2IEoEt 部分解离, 在溶液中既存在紧密离子对, 又存在溶剂分离离子对或溶剂化自由离子。而在以强极性的二甲基甲酰胺, 乙腈, 乙醇或甲醇等为溶剂测得的光谱上, 仅出现长波段组 I 吸收峰, Ph_2IEoEt 几乎全部解离成为溶剂分离离子对或溶剂化自由离子。这样可利用二个波段组中各自的长波吸收峰强度之比 I_1/I_0 来表征 Ph_2IEoEt 在溶剂中的解离程度, 即 I_1/I_0 值越高, 解离程度越大。从表 1 的结果可见, I_1/I_0 值在甲苯中近似为零 (无解离), 并随溶剂极性 (以 $E_T(30)$ 表征^[4]) 增大而增大, 在二甲基甲酰胺, 乙腈, 乙醇和甲醇中该比值近似无穷大 (几乎完全解离)。

影响吸收光谱性质的另一个重要因素是浓度, 因为它直接影响离子对解离过程和平衡组分含量的变化。如在乙二醇二甲醚中, 当 $[\text{Ph}_2\text{IEoEt}]$ 增大时, 两组吸收峰均上升, 但短波段组 II 上升更快。这表明随浓度增大, 各种存在组分含量均增加, 但以紧密离子对含量增加更快。将 I_1/I_0 值对浓度作图 (图 2), 可见, 当 $[\text{Ph}_2\text{IEoEt}] < 2.51 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 时, I_1/I_0 值随浓度增加下降较快, 表明 Ph_2IEoEt 的解离程度减小, 平衡非常有利于紧密离子对的生成。当浓度继续增大时, 其对 I_1/I_0 值和解离度的影响明显下降。

从以上结果可以看到, Ph_2IEoEt 的解离引起吸收光谱位置, 形状和强度发生重要变化, 这样直接影响其作为引发剂的光谱响应能力和光反应量子效率。另外, 也正是由于 Ph_2IEoEt 吸收光谱对介质性质如此敏感, 它可能作为探测周围环境变化的光化学探针。

2 初级光化学反应—自由基生成反应

Ph_2IEoEt 在暗处有很好的热稳定性, 在可见光照射下, 很快发生分解, 并伴随引起染料的褪色。为了进一步确定其反应过程, 采用纳秒级脉冲激光闪光光解装置对其初始

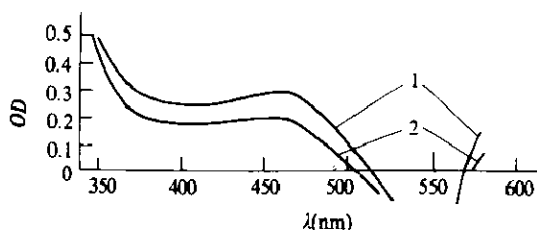
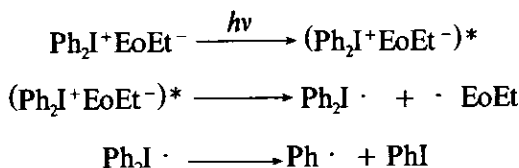


Fig.3 Transient absorption spectra of Ph_2IEoEt in CH_2Cl_2 [Ph_2IEoEt] $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, N_2 , λ_{exc} 532nm, Time after flashed: 50 ns (1), 1 μs (2)

光化学进行了研究。如图 3 所示, 当用 532 nm 激光照射时, 由于 Ph_2IEoEt 迅速光解, 在其最大吸收峰处产生一较大的负吸收峰。同时, 在大约 460 nm 处产生一正吸收峰, 该峰归属于乙基曙红自由基^[5]。由于乙基曙红自由基与其它碎片复合消失, 460 nm 峰随时间逐渐下降, 结合分子模拟结果, 可以认为, 在 C-6 位, 乙基曙红阴离子失去一个电子给碘鎓阳离子, 导致产生乙基曙红自由基和

二苯基碘鎓自由基, 后者又很快进一步分解产生具有引发活性的苯自由基和碘苯^[1], 于是有效地阻止了电子逆转移过程, 因而具有较高的自由基生成效率。



3 光敏引发聚合反应

在可见光照射下, Ph_2IEoEt 光解产生的苯自由基具有很高的引发活性, 而乙基曙红自由基具有链终止作用。离子对化合物光敏产生自由基的效率受介质影响很大, 介质极性越高, 其解离程度越大, 阴、阳离子之间的距离越大, 彼此之间电子转移速度越小, 因而自由基生成效率越低。

3.1 引发不同单体的效果 由于 Ph_2IEoEt 的激发态能量低, 不易被单体猝灭, 因此对一些常见的烯类单体, 如甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 丙烯腈 (AN) 和苯乙烯 (St) 等均具有良好的引发作用:

$$\begin{aligned}R_{p(\text{MMA})}(5.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) &> R_{p(\text{AN})}(3.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &> R_{p(\text{St})}(1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

$$[\text{Ph}_2\text{IEoEt}] 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, [\text{monomer}] 3.76 \text{ mol/l}, \text{N}_2$$

和这些单体自由基聚合的链增长速度常数^[6]相比, AN 的聚合速度显著降低

$$k_{p(\text{AN})}(24581 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) > k_{p(\text{MMA})}(7341 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) > k_{p(\text{St})}(1761 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

了。这主要是由于 AN 极性较大, 增加了 Ph_2IEoEt 的解离程度, 降低了引发自由基生成效率的缘故。所以, 对这类引发剂而言, 丙烯酸类单体最具实用意义。

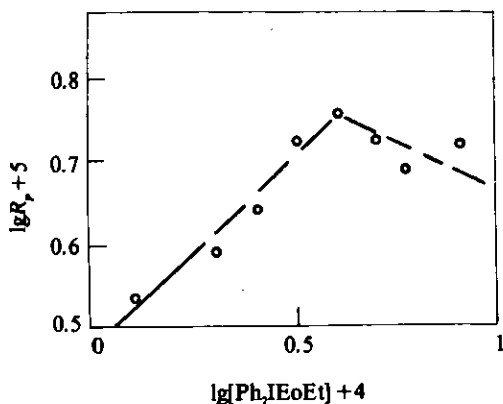


Fig.4 Effect of $[\text{Ph}_2\text{IEoEt}]$ on polymerization rate
[MMA] 3.76 mol/l , solvent: 1,4-dioxane, N_2

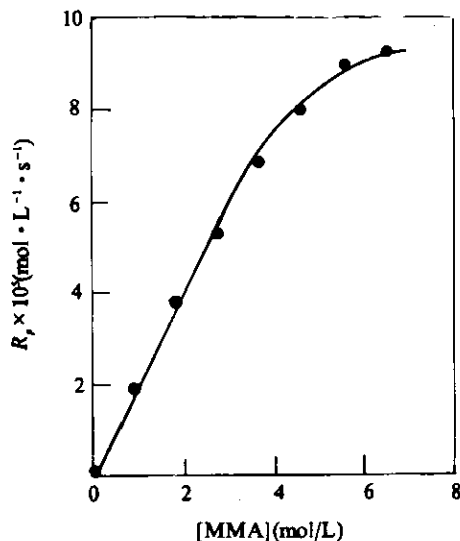


Fig.5 Effect of $[\text{MMA}]$ on polymerization rate
 $[\text{Ph}_2\text{IEoEt}] 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, solvent: 1,4-dioxane, N_2

3.2 浓度的影响 引发剂和单体浓度的影响如图 4 和图 5 所示. 随引发剂浓度增大, 聚合反应速度呈线性增加. 浓度指数为 0.46, 表明它有很高的引发效率. 但是, 当引发剂浓度过高时, R_p 反而下降. 这是光敏聚合中常见的内消光作用和笼脱活作用造成的浓度负效应结果. 图 5 表明, 聚合速度与单体浓度成正比关系. 同样, 在 MMA 高浓度区, 聚合速度和浓度的关系偏离直线关系. 测 Ph_2IEoEt 在溶剂二氧六环和单体中的 I_1/I_0 值分别为 0.788 和 2.13. 因此, 显然上述结果是由于在 MMA 高浓度区, 聚合体系极性显著增大, 造成 Ph_2IEoEt 的解离程度增大, 引起光敏产生自由基效率下降的缘故.

综合以上结果, 得到 Ph_2IEoEt 光敏引发 MMA 聚合的动力学方程如下:

$$R_p = k[\text{Ph}_2\text{IEoEt}]^{0.46}[\text{MMA}]$$

其中 $[\text{Ph}_2\text{IEoEt}] \leq 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}] \leq 3.76 \text{ mol/l}$

3.3 聚合物的分子量及其分布 以 Ph_2IEoEt 为光引发体系所得聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 具有中等大小的分子量 (10^4 数量级). 随引发剂浓度增大, 聚合速度加快, 平均分子量减小, 而分子量分布变窄. 有关分子量及其分布, 分别用 Ph_2IEoEt

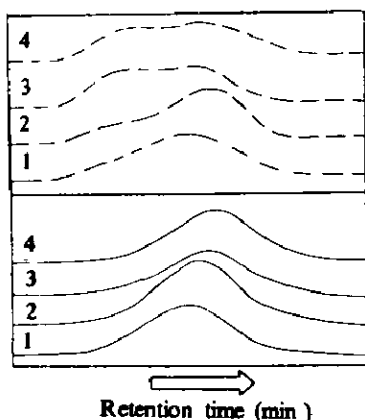
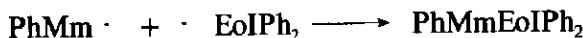


Fig.6 Gel permeation chromatograms of PMMA obtained by polymerization of MMA with Ph_2IEoEt (—) and $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ (---) as the photoinitiator respectively
[MMA] 3.76 mol/l, solvent: 1, 4-dioxane, N_2
[photoinitiator] $\times 10^4 \text{ mol/L}$: (1) 1; (2)

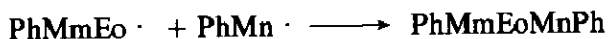
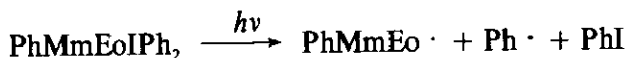
和 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 作光引发剂所得结果截然不同. 如图 6 所示, 前者的 GPC 图为单峰, 因而分子量分布较窄, 并如上所述随引发剂浓度增大而变窄. 然而, 在后者的 GPC 图中, 随 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 浓度提高, 在较短保留时间处出现一新峰, 表明有更高分子量的聚合物产生, 并且其含量随引发剂浓度而上升, 因而平均分子量增大, 分子量分布变宽. 这种分子量分布的差异主要是由于引发剂的结构和光敏引发机理的不同造成的. 在 Ph_2IEoEt 结构中, 只有一个光活性中心. 如前所述, 在光照下, Ph_2IEoEt 光解产生苯自由基, 然后引发单体聚合生成大分子自由基:



对 MMA 来说, 大分子链主要通过双基歧化或与非活性自由基 $\cdot\text{EoEt}$ 偶合而终止. 所得聚合物不再有光敏引发活性. 相反, 在 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 结构中有二个活性中心, 以它为光敏引发剂引发聚合时, 可得到具有光敏引发活性的聚合物 (大分子光敏引发剂):



在光照下, 上述大分子光敏引发剂可继续光解如下:



于是在 GPC 谱图上出现双峰现象, 并且 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 浓度越大, 高分子量峰越明显.

3.4 曙红单碘鎓盐和双碘鎓盐的比较 和 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 相比较, 由于 C-2' 羧酸根的乙酯化, Ph_2IEoEt 在有机介质中的溶解性能得到了改善, 吸收峰一定程度地红移 (λ_{max}), 激发态能量 (E_s) 略有下降 (表 2). 虽然结构中碘鎓阳离子减少一半, 以及由于乙基曙红

Tab.2 Comparison of Ph_2IEoEt with $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$

Compound	Ph_2IEoEt	$\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})^a$	535	528
$(\epsilon_{\text{max}}, \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	(4.81×10^4)	(7.43×10^4)
$E_s(\text{kJ/mol})^a$	219	220
$k_q(\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})^a$	4.80×10^{10}	6.03×10^{11}
$R_b(\text{s}^{-1})^a$	4.22×10^{-4}	2.63×10^{-3}
$R_p(\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})^b$	4.39×10^{-5}	5.02×10^{-5}

a. Solvent: ethanol, N_2 ; b. Solvent: 1,4-dioxane, N_2 , [photoinitiator] $5.00 \times 10^{-4} \text{mol/l}$, [MMA] 3.76mol/l

母核给电子能力低下曙红母核的, 导致 Ph_2IEoEt 的阴阳离子间电子转移速度 (k_q) 和光致褪色速度 (R_b) 下降, 但是二者引发聚合的速度 (R_p) 相近, 所以, 乙基曙红碘鎓盐是一种有前途的可见光引发剂.

参 考 文 献

- [1] Crivello J V, Lam, J H W. *Macromolecules*, 1977, 10: 1307
- [2] 贺军辉, 王尔蓉. 高分子学报, 1992, 5: 564
- [3] Linden M S, Neckers D C. *J Chem Soc.* 1988, 110: 1257
- [4] Reichart C. *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1988, 359
- [5] Zwicker E F, Grossweiner L I. *J Phys Chem*, 1963, 67: 549
- [6] Ledwith A, Sherrington D C. *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, edited by Jenkins A D, Ledwith A. London: John Wiley & Sons, 1974, 250

A NOVEL VISIBLE - LIGHT SENSITIVE PHOTOINITIATION SYSTEM DIPHENYLIODONIUM SALT OF ETHYL ESTERIFIED EOSINE

HE Junhui, LI Miaozhen, WANG Jianxing*, WANG Erjian

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101)

ALLEN Norman S., DERHAM Martin

(Chemistry Department, the Manchester Metropolitan University, U.K.)

Abstract A novel visible-light sensitive ion-pair photoinitiation system diphenyliodonium salt of ethyl esterified eosine has been synthesized and studied. The results showed that its physicochemical properties and photoinitiation efficiency are influenced by its structure, concentration and the properties of the media in which it is in. When exposed to visible light, the photoinitiated electron transfer from the anion to the cation took place, producing initiating phenyl radical and terminating ethyl esterified eosine radical. The kinetic equation of photopolymerization of vinyl monomers with this photoinitiator, molecular weight and distribution have been measured. Finally comparison of the monoiodonium and bisiodonium salts of eosine have been carried out.

Key word Onium salt, Dye sensitization, Ion pair, Photopolymerization

*Present address: Department of Chemical Engineering, Qiqihaer Institute of Light Industry, Zip code 161006