

新型感可见光的染料镨盐光引发体系*

贺军辉 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 邮政编码: 100101)

摘 要

本文报道了一种新型感可见光的光引发体系-曙红双(二苯基碘镨盐)($\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$)。在基态, 这种体系具有良好的热稳定性, 而在激发态时能发生离子对内光诱导电子转移反应, 导致其发生漂白和碘镨盐的分解反应, 产生具有引发作用的自由基。该体系适用于一般烯类单体的自由基聚合, 其中对丙烯酸酯类单体效果最好。在以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体时, 聚合反应速度满足动力学方程: $R_p = k[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2]^{0.38}[\text{MMA}]$, 并求得聚合反应的活化能 $E_a = 7.00 \text{ kcal/mol}$ 。氧在 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 光敏引发聚合中, 既起自由基聚合阻聚剂的作用, 又起引发剂三重态猝灭剂作用。

关键词 镨盐、离子对光敏体系、染料敏化、光聚合

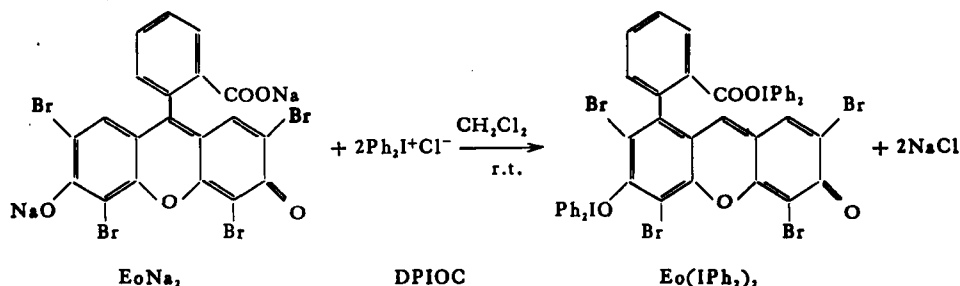
随着现代激光记录材料、感光成像材料和太阳能利用的发展, 人们对光敏体系提出了新的要求, 其中包括扩展光谱响应范围至可见光各波段以及大幅度提高光敏体系的效率等问题。到目前为止, 这方面研究工作所取得的结果多数为对蓝光敏感, 并经常遇到热稳定性差, 反应量子效率低等问题^[1]。众所周知, 选择不同的染料, 可实现可见光各波段的光敏化而分子内光敏化(包括离子对内光敏化)由于克服了一般双分子光敏化缺点, 即效率受扩散速度的限制, 因而其敏化效率大大提高, 尤其在粘度高, 刚性大的高分子体系中, 尤其明显。所以, 若将上述两优点结合起来, 有望获得在可见光区敏感的高效光敏体系。

镨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^[2]。一般镨盐的光谱吸收在 300nm 以下, 应用受到一定限制。为此, 人们通过增大镨盐自身的共轭程度或物理和化学光敏化扩大其吸收范围, 但大多数限于近紫外区^[3-5]。镨盐, 尤其碘镨盐具有很小的氧化还原负电位, 是很强的电子受体。因而本文选择染料负离子和碘镨正离子构成染料-碘镨盐离子对光敏体系, 以期获得感可见光的高效镨盐新体系, 并研究了在溶液中, 这种体系光敏引发烯类单体聚合反应。

实 验 部 分

曙红双(二苯基碘镨盐)通过曙红二钠盐(EoNa_2)和二苯基碘镨盐(DPIOC)的离子交换反应制得。

* 1991年1月8日收到



其红外光谱 (KBr 基体): 1550cm^{-1} ($-\text{COO}^-$ 反对称伸展振动), 1461cm^{-1} ($-\text{COO}^-$ 对称伸展振动); 核磁共振谱 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 7.00-8.30\text{ppm}$; 元素分析: 分析值 C 43.63%、H 2.46%, 计算值 C 43.74%, H 2.17%。

乙腈用分析纯产品经重蒸后使用, 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯腈等单体按常规纯化处理, 用前重蒸一遍, 其它试剂均为分析纯, 直接取用。

吸收光谱, 荧光光谱分别用 Hitachi 557 紫外-可见光谱仪和 Hitachi MPF-4 荧光光谱仪在室温下测定。光源采用 400 W 氙灯, 用厚硬质玻璃滤去小于 300nm 的紫外光。聚合速度采用硬质玻璃膨胀计测定(直径 10mm), 膨胀计插入旋转木马式光化学恒温反应器中(温度控制在 30°C), 以 8—9 转/分的速度围绕光源旋转。本实验中聚合反应照射光强为 $15.95\text{mw}/\text{cm}^2$ 。

结果与讨论

1. 曙红双(二苯基碘镧盐) ($\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$) 的光化学过程^[6-8]

曙红 (eosin) 是咕吨类 (xanthenes) 染料的一种。曾有报道, 一些咕吨染料的氧化还原电位与染料母核上的取代基性质有关, 并可通过光诱导单电子转移过程发生漂白作用。表 1 中列出了曙红和二苯基碘镧盐的一些物理化学性质以及其电子转移反应参数。其中 k_t 表示二苯基碘镧盐猝灭曙红荧光的猝灭速度常数, ΔG_1 和 ΔG_2 分别为按 Rehm-Weller 方法计算得到的, 曙红单重态激发态和三重态激发态与碘镧盐发生单电子转移反应的自由能变化, k_{11}' 和 k_{12}' 则为按 Weller 方法计算得到的、对应的、受扩散速度控制的电子转移速度常数。从表中我们可以看到, 曙红的最大吸收位于可见光区 (527 nm), 并具有很高的摩尔消光系数, 因此, 将曙红负离子引入镧盐中, 可将镧盐的光谱吸收大大红移至可见光区。曙红和碘镧盐构成的体系在基态满足下式:

$$E_{0x}(\text{曙红}) > E_{0d}(\text{二苯基碘镧盐})$$

表明在基态时, 电子转移反应不可能发生, 该体系具有良好的热稳定性。曙红的单重态和三重态激发态的能量低于二苯基碘镧盐的, 说明不可能通过能量转移实现光敏化。而按 Rehm-Weller 方程的计算结果可以看到, 无论在单重态激发态, 还是在三重态激发态, 曙红均能与二苯基碘镧盐发生电子转移反应, 也就是说可通过电子转移实现光敏化。实验结果表明, 二苯基碘镧盐可猝灭曙红的荧光, 并具有很高的猝灭速度常数 k_t , 进一步证实了上述推论。值得注意的是, k_t 比 k_{11}' 和 k_{12}' 高得多, 这是由于曙红负离子和碘镧盐正离子之间的异种电荷库仑相互作用, 使其相互靠近, 处在一种不需经过扩散, 碘镧盐正

表 1 曙红和二苯基碘镭盐的物理化学性质及它们之间电子转移反应参数^(a)

化合物	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ ($\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	E_s (kcal/mol)	E_T (kcal/mol)	ΔG_1 (kcal/mol)	ΔG_2 (kcal/mol)	$k_e \times 10^{-11}$ (mol ⁻¹ ·l·s ⁻¹)	$k_{et} \times 10^{-9}$ (mol ⁻¹ ·l·s ⁻¹)	$k_{et}^0 \times 10^{-9}$ (mol ⁻¹ ·l·s ⁻¹)
EO _{Na} ₂	527 (9.62)	0.80	-1.04	53.16	44.0	-30.1	-20.9	6.03	3.65	3.42
Ph ₂ ICl	228 (1.73)		-0.20	92	74					

(a) 溶剂: 乙醇

表 2 曙红双(二苯基碘镭盐)和曙红的物理化学性质

染料	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ ($\epsilon \times 10^{-4}$)	$\lambda_{em}(\text{nm})$	$k_f \times 10^{-8}(\text{s}^{-1})$	ϕ_f	$\tau_f(\text{ns})$	$QE^{(a)}$
EO(IPH ₂) ₂	526 (7.43)	549	1.67	0.479	2.86	0.33
EO _{Na} ₂	524 (9.62)	559	1.87	0.72	3.34	0.12 ^(b)

(a) QE -荧光猝灭效率 $QE = 1 - \phi_f/\phi_f^0$, 其中 ϕ_f 为猝灭剂存在时染料的荧光量子产率, ϕ_f^0 为无猝灭剂时染料的荧光量子产率;

(b) 此时猝灭剂为 Ph₂ICl, 测得 $\phi_f = 0.636$

离子就能猝灭曙红荧光的位置上。因此曙红双(二苯基碘镭盐)离子对光敏体系有可能进一步克服扩散过程的限制, 大大提高电子转移效率, 在表 2 中可以清楚地看到这一点。

表 2 比较了曙红双(二苯基碘镭盐)(EO(IPH₂)₂) 和曙红 (EO_{Na}₂) 的物理化学性质。和 EO_{Na}₂ 相比, EO(IPH₂)₂ 的最大吸收峰基本上没有发生位移, 而荧光峰有一定程度的蓝移。EO(IPH₂)₂ 的荧光量子产率和单重态激发态的寿命明显低于 EO_{Na}₂, 这是由于前者能有效地发生离子对内电子转移反应, 因而减少了竞争过程-荧光发射的产率和单重态激发态的寿命, 测定碘镭盐 (IPH₂) 对曙红荧光的猝灭效率 (QE), 结果表明, 对 EO(IPH₂)₂, $QE = 0.33$, 而对 EO_{Na}₂/Ph₂ICl, $QE = 0.12$, 即去除惰性的 Na⁺ 和 Cl⁻, 更有利于曙红负离子和碘镭盐正离子之间的电子转移反应。

在光照下, 曙红双(二苯基碘镭盐)可发生离子对内单电子转移反应, 导致碘镭盐的分解和曙红染料的褪色。如图 1 所示, 在 500W 碘钨灯照射下(照射光透过厚硬质玻璃照到样品上, 光强为 4.9mW/cm²), EO(IPH₂)₂ 的光密度不断下降。由此, 可求得光致褪色速度 R_s 。表 3 比较了不同体系在同样条件下的光致褪色速度。结果表明曙红和碘镭盐构成离子对化合物 (I) 时, 褪色速度最快, 各自另成盐的混合体系 (II) 次之, 不能构成离子对的组合 (III) 的褪色速度最慢。

由于曙红双(二苯基碘镭盐)为离子化合物, 介质的极性对离子对的紧密程度必然有较大的影响。在非极性溶剂中, 离子对有紧密的结合, 即形成紧密离子对; 随溶剂极性增大, 离子对变得疏松以至发生解离, 即形成溶剂分离离子对, 乃至自由的溶剂化离子。这样, 随介质极性增大, 由于正、负离子间距离增大, 必然影响它们之间的电子转移反应, 降

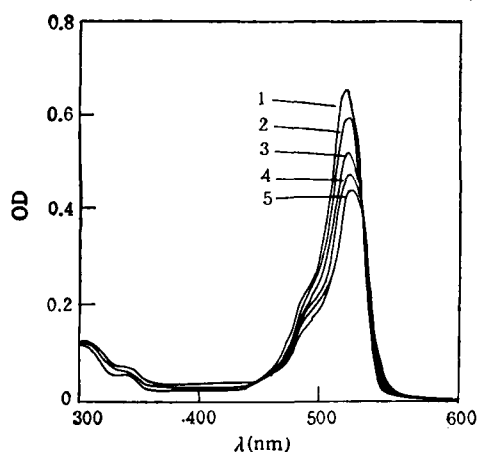


图1 曙红碘盐在甲醇中的光反应
 $[Eo(IPh_2)_2] 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 30°C , N_2
 反应时间(min.): (1)0, (2)6, (3)16, (4)26, (5)36

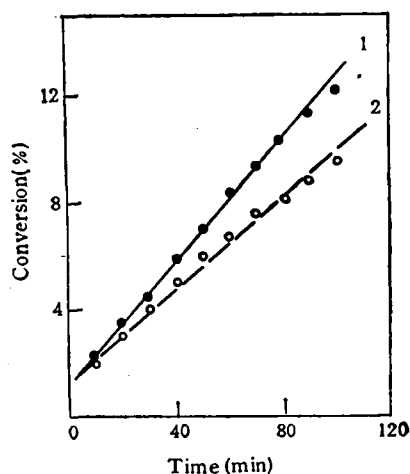


图2 $Eo(IPh_2)_2$ 和 $EoEt_2/DPIOF$ 光敏引发 MMA 聚合反应的比较
 1. $Eo(IPh_2)_2$: $[Eo(IPh_2)_2] 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 2. $EoEt_2/DPIOF$: $[EoEt_2] 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[DPIOF] 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[MMA] 3.76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶剂: 二氧六环, N_2 , 30°C

表3 不同体系在相同条件下的光致褪色速度^(a)

体系(编号)	$Eo(IPh_2)_2$ (I)	$EoNa_2/2Ph_2ICl$ (II)	$EoEt_2/2Ph_2ICl$
光致褪色速度 (s^{-1})	2.68×10^{-3}	2.36×10^{-3}	1.49×10^{-3}

(a) 溶剂: 乙醇, 30°C , N_2

表4 溶剂极性对 $Eo(IPh_2)_2$ 的摩尔消光系数和光致褪色速度的影响

$\frac{V_{EA}}{V_{EA} + V_{AN}} (\%)$	100	80	60	40	20	0
介电常数 (ϵ)	0.602 ^(a)	7.98	15.4	22.7	30.1	37.5 ^(a)
摩尔消光系数 (ϵ') ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2.54×10^4	7.09×10^4	8.51×10^4	9.59×10^4		1.28×10^5
$R_d (s^{-1})$	9.24×10^{-2}	2.76×10^{-2}	1.60×10^{-2}	1.18×10^{-2}	8.17×10^{-3}	5.81×10^{-3}

表中 EA- 乙酸乙酯, AN-乙腈, $\epsilon = \epsilon_{EA} \times \frac{V_{EA}}{V_{EA} + V_{AN}} + \epsilon_{AN} \times \frac{V_{AN}}{V_{EA} + V_{AN}}$

低反应速度(表4)。值得注意的是,随溶剂极性增大,光致褪色速度下降,但 $Eo(IPh_2)_2$ 的摩尔消光系数却增大。

以上结果表明,曙红双(二苯基碘盐)借助染料的光敏作用,在可见光区有较高的光响应能力。通过构成离子对,发生光诱导离子对内电子转移反应,克服了扩散过程的限制,促进了电子转移过程,提高了光敏化效率,加速了碘盐的光解反应和活性引发自由基的生成反应。

2. 曙红双(二苯基碘鎓盐)光敏引发烯类单体聚合反应

在可见光照射下,曙红可以敏化碘鎓盐分解,产生具有引发活性的苯自由基。所以,这种光敏体系可光引发烯类单体的聚合反应。图2比较了曙红双(二苯基碘鎓盐)($\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$)及二乙基曙红(EoEt_2)/二苯基碘鎓盐(Ph_2IBF_4 , 简称为 DPIOF)两种不同组合方式的体系光敏引发 MMA 聚合的情况。从单体转化率-时间曲线可以看到,聚合速度 R_p 的顺序为: $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2 > \text{EoEt}_2/\text{DPIOF}$ 。这一结果和初级反应的结果相一致,即曙红和碘鎓盐构成离子对的体系最活泼,不能形成离子对的引发活性较低。

(1) 引发不同单体的效果^[8]

曙红双(二苯基碘鎓盐)光敏引发不同烯类单体聚合的结果如图3所示。由于它的激发态能量低,不易被单体猝灭,所以它对一些常用的烯类单体,如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)和苯乙烯(St),均具有引发聚合的作用。其中 St 因 k_p 值($1761 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)较小,所以聚合速度较慢,而 AN 虽 k_p 值($2458 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)高,但其极性也较高,对光敏引发效率有一定的负影响,因而丙烯酸酯类 k_p 值(如 $k_p(\text{MMA}) = 734 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)虽比 AN 低,但其极性适中, $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 光敏引发其聚合速度最大。所以对 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 类化合物而言,丙烯酸酯类单体最具实用意义。

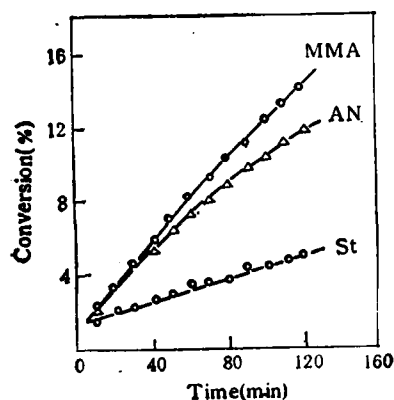


图3 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 光敏引发不同烯类单体的聚合反应
 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2] 5.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{单体}] 3.76 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 溶剂: 二氧六环, N_2 , 30°C

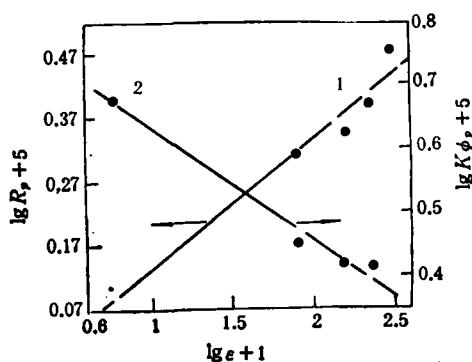


图4 溶剂极性对聚合速度和聚合量子产率的影响
 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2] 2.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MMA}] 3.76 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶剂: 乙酸乙酯/乙腈, N_2 , 30°C

(2) 溶剂极性的影响

如前所述,溶剂的极性对曙红双(二苯基碘鎓盐)的正、负离子对的紧密程度有很大影响,进而影响光诱导电子转移效率及其后的自由基生成反应。因此,溶剂的极性也势必影响这种体系光敏引发烯类单体的聚合反应。实验中采用由乙酸乙酯和乙腈配制成的不同极性的混合溶剂,测定了溶剂极性对光聚合的影响。如图4所示,聚合速度 R_p 随溶剂极性增大而增大(曲线1)。这相反的结果是由于 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 的摩尔消光系数随溶剂极性增大而增大造成的。考虑到这种情况,若用聚合反应量子产率(ϕ_p)来表征(曲线2),则得到与 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 的初级光反应(褪色反应)相一致的结论,即随溶剂极性增大,聚合反应量

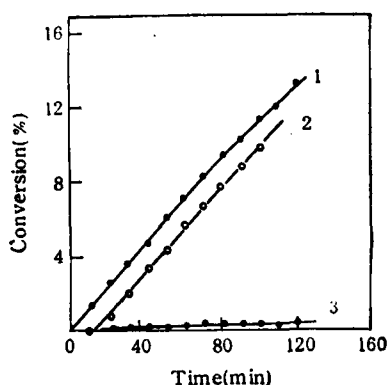


图5 聚合气氛对聚合反应的影响
 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2] 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MMA}] 3.76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 1. N_2 , 2. air, 3. O_2 ; 溶剂: 二氧六环, 30°C

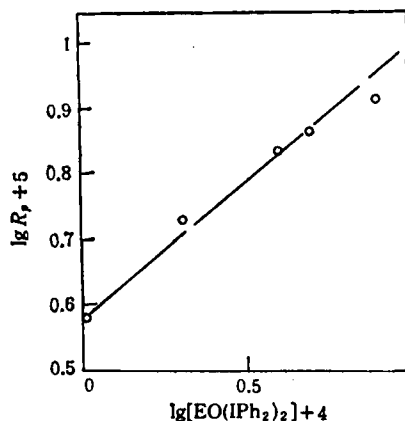


图6 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2]$ 对聚合速度的影响
 $[\text{MMA}] 3.76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂: 二氧六环,
 $\text{N}_2, 30^\circ\text{C}$

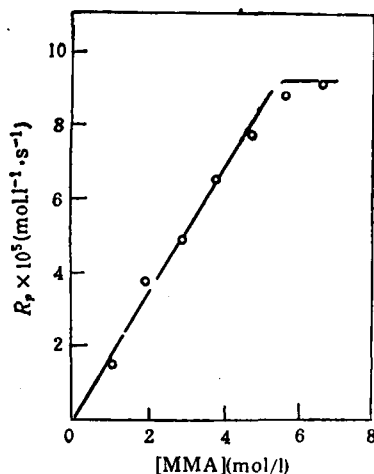


图7 $[\text{MMA}]$ 对聚合速度的影响 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2] 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂: 二氧六环, $\text{N}_2, 30^\circ\text{C}$

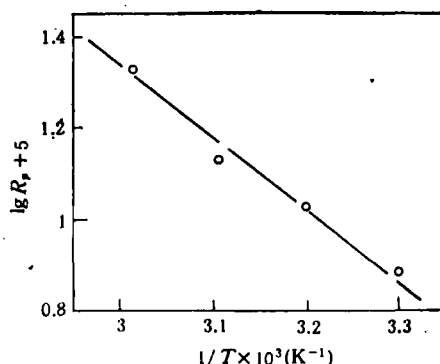


图8 $\lg R_p$ 对 $1/T$ 的关系曲线

子产率下降(注: 图中, $K = \frac{2.3 \times 10^3 I_0}{N}$ = 常数, I_0 为入射光强(光子/厘米²·秒), N 为阿佛加得罗常数)。

(3) 氧的影响

曙红染料具有较高的 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜跃速度, 它们的系间窜跃量子产率 $\phi_{isc} = 0.32$ 。前面的热力学数据表明, 曙红和碘镧盐之间的电子转移反应既可以发生在染料单重态激发态, 又可发生在染料三重态激发态。实验证明, 在非极性溶剂中, 电子转移主要发生在染料单重态激发态。可以推想, 随溶剂极性增大, 由于正、负离子之间的距离增大, 曙红的单重态激发态和碘镧盐之间的电子转移速度下降, 三重态激发态的反应将有所增多。氧是熟知的自由基聚合阻聚剂和很强的三重态激发态猝灭剂。所以, 对 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 引发体系, 氧除了有对一般自由基聚合的阻聚作用外, 还对曙红的三重态激发态有强烈的猝灭作

用。如图 5 所示,在空气下,聚合反应出现一定的诱导期,同时聚合速度下降,而在氧气饱和的条件下,聚合反应基本上难于进行。但是随光照进行,其颜色变化类似于氮气和空气气氛下的结果,说明在极性较小的二氧六环溶液中,氧既起自由基聚合阻聚剂作用,又起三重态激发态猝灭剂作用。

3. $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 光敏引发 MMA 聚合反应的动力学研究

(1) 聚合速度和浓度的关系

在氮气条件下,改变 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 和 MMA 浓度,研究其对聚合速度的影响。如图 6 和 7 所示,聚合速度 R_p 随 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2]$ 和 $[\text{MMA}]$ 增大而增大,且和 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2]$ 具有 0.38 的指数关系,和 $[\text{MMA}]$ 具有直接的正比关系,即有如下动力学关系式:

$$R_p = k[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2]^{0.38}[\text{MMA}]$$

其中 $[\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2] \leq 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MMA}] \leq 5.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) 聚合反应的活化能

随着反应温度的提高,聚合速度 R_p 也相应地增大,结果如图 8 所示。根据 Arrhenius 方程可求得 $\text{Eo}(\text{IPh}_2)_2$ 光敏引发 MMA 聚合反应的表现活化能 $E_a = 7.00 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此值稍高于一般光敏引发聚合的活化能,这可能是由于克服从离子对状态解离出来所需能量所致。

综上所述,染料镧盐是一类新型高效感可见光的光敏引发剂。由于染料品种繁多,选择性大;加之染料镧盐不仅热稳定性好,而且克服了光敏反应中扩散过程对电子转移反应速度的限制,尤其在具有高粘度和高刚性的高分子体系中,从而提高了光敏引发效率,所以,有必要对这种体系进行进一步的理论和应用研究。这方面的工作将陆续报道。

参 考 文 献

- [1] Eaton, D. F., *Adv. Photochem.*, 1985, 13, 427
- [2] Crivello, J. V., Lam, J. H. W., *Macromolecules*, 1977, 10, 1307
- [3] Watt, W. R.; Hoffman, H. F.; Pobiner, H.; Schkolnick, L. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 789
- [4] Pappas, S. P., Jilek, J. H., *J. Photogr. Sci. and Eng.*, 1978, 23, 140
- [5] Ledwith, A., *Polymer*, 1978, 19, 1217.
- [6] Linden, S. M., Neckers, D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1257
- [7] Shen, T.; Zhao, Z. G.; Yu, Q.; Xu, H. J., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1989, 47, 203
- [8] Ledwith, A., Sherrington, D. C., *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, edited by Jenkins, A. D. and Ledwith, A., John Wiley & Sons, 1974, P250
- [9] Murov, S. L., "Handbook of Photochemistry", Dekker, New York, 1973, P85—87

A NOVEL VISIBLE-LIGHT SENSITIVE DYE-ONIUM SALT PHOTOINITIATOR

HE Junhui, WANG Erjian

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100101*)

ABSTRACT

A new visible-light sensitive photoinitiator, bis (diphenyl-iodonium) salt of eosin, is reported. This system has good thermal stability in ground state. When excited, it can undergo intra-ion-pair electron transfer, leading to the bleaching of the dye and the decomposition of the onium salt. The later results in the formation of initiating radical species. This system can be used as a photoinitiator in radical polymerization of conventional vinyl monomers, especially for acrylates. When methyl methacrylate (MMA) is chosen as the monomer, the polymerization satisfies the following kinetic equation:

$$R_p = k_p [E_0(\text{IPh}_2)_2]^{0.38} [\text{MMA}]$$

The activation energy of polymerization was obtained to be $E_a = 7.00 \text{ kcal/mol}$. In the polymerization system, oxygen acted not only as the inhibitor of polymerization, but also as the quencher of the triplet of the initiator.

Key words Onium Salt, ion-pair Photosensitive system, Dye sensitization, Photopolymerization