

新型可见光敏化引发聚合体系

李妙贞 贺军辉 李 军 宋怀海 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

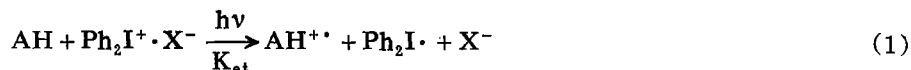
摘要 应用于可见光聚合的新型光敏化引发体系, 是由二类不同的具有给电子作用的胺 AH-I、AH-II 和受电子作用的二芳基碘鎓盐(DPIO)复合组成。AH-I 类胺, 如脂肪族胺和芳香族胺的光吸收在 300—400 nm 以下, 很容易和碘鎓盐作用形成电荷转移络合物(CTC), 使光吸收显著移至可见光区。AH-II 类胺如 N-取代的查耳酮、吗啉酮和茛酮等衍生物, 具有很大的共轭结构, 并且在可见光区有很高的吸收能力, 这些体系在暗处很稳定, 然而在可见光作用下, 很快发生电子转移反应, 生成具有引发活性的自由基。AH-I/DPIO 和 AH-II/DPIO 体系皆能有效地引发丙烯酸酯、丙烯腈和苯乙烯等光聚合。研究了几种体系的光聚合反应速度和相关的动力学方程。

关键词 光聚合, 光敏化剂, 鎓化合物, 胺

近年来, 由于高分子光固化技术在影像记录、信息存储、以及涂料和印刷工业中的广泛应用, 引起了人们对光敏引发聚合日益增长的兴趣。随着激光技术在高分子中的应用, 已出现了不少新应用领域, 如全息记录、三维成像、超微细光加工等, 进一步促使人们寻找新的、能与激光光谱相匹配的可见光敏化的引发聚合体系。

从能量学上分析, 可见光区光的能量不足以打开一般分子的共价键。因此, 可见光的光敏化过程, 不能是由高到低的能量传递过程, 而只能遵循电子转移敏化机制。这种由电子给体(D)和电子受体(A)组成的电子转移光敏反应体系, 在未光照时, 它的自由能变化 $\Delta G > 0$, 使之有很好的热稳定性; 在光照下 $\Delta G^* \leq 0$, 使反应有很大的驱动力。这方面应用 Marcus 电子转移理论, 可以对组分的匹配预先进行设计, 提供热力学上有较高反应活性的光敏反应体系。

本文介绍采用一系列胺作为电子给体和碘鎓盐组成的可见光敏化反应体系。碘鎓盐 ($\text{Ph}_2\text{I}^+\cdot\text{X}^-$) 是一类很好的阳离子和自由基光引发剂, 它的吸收位于 300 nm 以下, 可见光下不能发生作用, 但它具有很低的还原电位 ($E_{\text{O}_2}/\text{O}_2^+ - 0.2 \text{ V}$), 是一种很好的电子受体。由胺类(AH)和碘鎓盐($\text{Ph}_2\text{I}^+\cdot\text{X}^-$)组成的反应体系, 在光作用下发生电子转移反应(式 1), 生成的不稳定自由基, 立即又很快地继续分解, 生成新的活性自由基(式 2 和 3)。其过程表示如下:



采用的给体胺包括简单结构胺(AH-I)和复杂结构胺(AH-II)二类。第一类胺(AH-I)本身在可见光区没有吸收, 而是利用它们和鎓盐的电荷相互作用, 在基态生成电荷转移络合物(CTC),

它们的吸收光谱位于可见光区域，吸收峰值随胺和电离势(I_p)下降而移向长波区，同时随分子结构的空间阻碍增加，使络合能力(常数 K_0)下降。

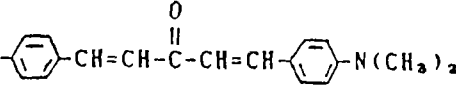
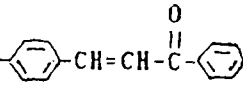
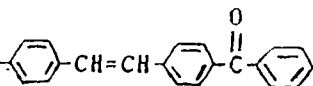
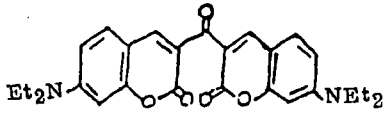
Amine(AH- I)	n-Bu ₃ N	Me ₃ N	Et ₃ N	t-Bu ₃ N	Me ₂ NPh	DMBA
I_p/V	8.71	7.81	7.50	8.64	7.0	E_{red} 1.0 V
λ_{CTC}/nm	334	497	507	—	530	520
K_C/M^{-1}	1.2	—	22	—	7	8

由这类胺(AH-1)和碘盐组成的引发体系，在可见光作用下可引发丙烯酸酯、丙烯腈等烯类化合物聚合。例如由 $Ph_2I \cdot Cl/Et_3N$ 组成的复合引发体系，光谱响应范围可达到 700 nm，用可见光引发 MMA 光聚合，得到的动力学公式：

$$R_p = k[Ph_2I \cdot Cl]^{0.65}[Et_3N]^{0.62}[MMA]^{1.0}$$

从浓度指数可以看出这种体系具有较高的光敏引发效果。

第二类胺(AH- II)本身在可见区具有吸收能力，它们是一种叔胺基取代的查耳酮、二苯酮和香豆素酮衍生物。

Compound	Maximum absorption	ϵ	Spectral response
	λ_{max}/nm	$/M^{-1}cm^{-1}$	$/nm$
DMBA 	432	5.8×10^4	320—520
DMCA 	406	3.8×10^4	330—480
DMBP 	396	4.2×10^4	320—480
DECK 	458	9.1×10^4	300—510

由这类胺(AH- II)和盐组成的可见光敏化反应体系具有很高的光吸收能力，它们可以用于引发丙烯酸酯类、丙烯腈类化合物聚合。在可见光照下，引发 MMA 光聚合反应的速度(R_p)比较如下：

在相同浓度下：DMBA>DMCA>DECK>DMBP

在相同光密度下：DMBA>DMCA>DMBP>DECK

这两类胺和碘盐组成的光敏系统，通过实验测定，光作用下电子转移速度 K_{et} (式 1)均在 $\sim 10^{11}s$ 级，表明这种系统具有很高的光响应速度，将有可能用于高速光电子功能材料方面。

参 考 文 献

- 1 He Junhui, Wang Erjian. Chinese J. Polym. Sci., 1990, 8(1): 36
- 2 Wang Erjian, Li Jun, Yang Yongyuan. J. Photopolymer Sci. Tech., 1991, 4(1): 157

A NOVEL VISIBLE-LIGHT SENSITIVE INITIATION SYSTEM FOR POLYMERIZATION

Li Miaozen He Junhui Li Jun Song Huaihai Wang Erjian
(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101)

ABSTRACT Two different kinds of electron donating amines AH-I and AH-II in combination with electron accepting diaryliodonium salts were used as a new type of photoinitiation system for radical polymerization sensitive to visible light. The AH-I amines, such as aliphatic and aromatic amines, can only absorb light below 300—400 nm by themselves, but readily interact with iodonium salts to form a charge transfer complex (CTC), which extends the absorption largely into the visible range. The AH-II amines, such as N-substituted derivatives of chalcone, coumarin ketone and styryl ketone, et al have a long conjugated structure and exhibit large absorbability in the visible range. These systems are stable in the dark, but rapidly undergo electron transfer reaction upon irradiation with visible light to generate initiating radicals. Both AH-I/DPIO and AH-II/DPIO systems can efficiently induce photopolymerization of acrylates, acrylonitrile and styrene, etc. The photopolymerization rates and related kinetic equations for several systems were studied.

KEYWORDS Photopolymerization, Photosensitizer, Onium compounds, Amine