

分类号 062

密级

UDC

编号 B978004403

中国科学院
博士学位研究生学位论文

染料复合引发体系光敏聚合
及相关性能的研究

高放

指导教师 杨永源 研究员 中国科学院感光化学研究所

申请学位级别 博士学位 学科专业名称 有机化学

论文提交日期 2000, 6, 10 论文答辩日期 2000, 6, 26

学位授予单位 中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席 洪啸吟 教授

摘 要

随着信息时代的到来，感光高分子的发展越来越快，越来越受到人们的关注，近年来已向高技术领域发展，尤其是激光成像材料，包括激光直接制版、激光高密度存储、立体光刻等。由于使用激光扫描曝光，要求灵敏度高，为此开发具有高灵敏度的光敏引发体系及光功能材料已成为非常活跃的研究领域。本论文在综述光敏引发体系的最新发展基础上，着重研究了一些染料敏化复合光引发体系、光聚合动力学、染料的光物理性质以及在 PS 版上的应用等，得到了如下结果：

一、染料敏化引发剂引发单体甲基丙烯酸甲酯光聚合的研究

1. 由于光引发剂，[二（ η -5-环戊二烯）-二[2, 6-二氟-3-（1-H-吡咯）苯基]钛，具有 LMCT 的特点，在可见光区具有弱的吸收，单独在可见光的照射下，可以引发单体甲基丙烯酸甲酯聚合，不过引发聚合效率不高；在可见光的照射下，此引发剂可以有效地被香豆素染料，3, 3'-羰基-二（7-二乙胺基）香豆素所敏化，因此引发效率得到了很大的提高，表明了体系可以用来设计制备激光直接制版版材。由于体系表现出明显的光漂白现象，所以可用于深层光固化材料；染料的光解反应是通过其激发三重态进行的，可以被氧所抑制；染料与光引发剂之间的光诱导反应也是通过染料的激发三重态进行的，并且是通过它们之间的电子转移过程得以实现的。
2. 在参考文献的基础上，合成了 5 个香豆素染料（包括二个杂环取代的香豆素）。这些染料在可见光区都有很强的分子内电荷转移跃迁吸收。溶液中光

聚合反应的结果表明，在可见光的照射下它们都可以敏化光引发剂邻氯代六芳基双咪唑。由于它们各自的激发态能量都要远低于光引发剂的能量，所以染料增感只能通过电子转移过程才可完成。十二烷基硫醇作为助引发剂可以有效的提高单体聚合转化率；几个体系应用于 PS 版在氙灯的照射下均得到了清晰的图像，进一步验证了溶液中光聚合反应的结果。

3. 合成的杂环取代的香豆素染料不但可以敏化邻氯代六芳基双咪唑，它们也可在可见光的照射下有效地敏化光引发剂六氟磷酸碘鎓盐，产生自由基引发单体 MMA 聚合。由于染料具有较高的荧光量子产率以及它们激发单重态主要的衰变途径是内转换，使得它们与六氟磷酸碘鎓盐的可见光光诱导反应主要是通过染料激发单重态进行的，所以受氧的影响较小；两个体系制成 PS 版在可见光的照射下均可得到清晰的图像，并具有较高的灵敏度。
4. 硫醇可以与三芳基咪唑自由基反应生成活泼的硫自由基，能够提高聚合反应效率，因此可用做助引发剂。比较了四种不同结构的硫醇化合物对光聚合效率的影响，结果表明以十二烷基硫醇的助引发效率最高；选取了在近紫外区有很强吸收的三个硫杂蒽酮染料 ITX、DeTX、DiTX 以及香豆素染料 7-二乙胺基-4-甲基-香豆素，它们在高压汞灯的照射下，均可与光引发剂邻氯代六芳基双咪唑发生反应，由于它们的激发态能量皆低于引发剂邻氯代六芳基双咪唑的激发态能量，因此敏化反应不可能通过能量传递过程来完成；在动力学研究中，DiTX / 双咪唑 / 十二烷基硫醇体系在四个体系中引发 MMA 的效率最高，在光成像的研究中也是如此，最低曝光量为 7.04 mJ/cm^2 ，分辨率可达 $10 \mu\text{m}$ ，网点再现性为 3%。

二. 香豆素染料吸收与发射光谱的性质及作为荧光极性探针的研究

合成了 3 个 3-位不同取代基的香豆素染料，研究了它们在不同环境下的吸收与发射的光谱性质。结果如下：

1. 上述三个香豆素染料吸收与发射光谱性质与它们的分子结构以及介质表现出明显的依赖关系；
2. 3-位取代基吸收电子能力的不同没有强烈地影响香豆素染料激发单重态的辐射衰变过程，然而自由双键与表面活性剂的存在则在增加激发单重态的非辐射跃迁常数上起了非常重要的作用；
3. 使用非质子性溶剂所得的荧光最大发射峰与极性的关系用来估算化合物在胶束或囊泡中所处位置的极性大小，所得的数值低于文献的报导值，认为是非质子性溶剂不能很好的模拟微环境；当使用 1, 4-二氧六环 / 水的二元溶剂作为模板溶剂时，三个香豆素染料皆可以用作荧光极性探针化合物，所得的荧光最大发射峰与极性的关系可用来估算化合物在胶束或囊泡中所处位置的极性大小，所估算的极性值与文献报导相符；
4. 三乙胺对香豆素的荧光淬灭进一步证实了香豆素染料在激发态时分子内存在显著的电荷转移过程。

三. 香豆素染料与孟加拉玫瑰钠盐在胶束或囊泡中的单重态-单重态能量传递

以合成的香豆素染料作为能量给体，以孟加拉玫瑰钠盐作为能量受体，设计了三对新型的能量传递对（即：香豆素染料-孟加拉玫瑰钠盐），研究了它们在胶束或囊泡中的能量传递，其结果如下：

1. 当香豆素染料与孟加拉玫瑰钠盐同时包结在胶束或囊泡溶液中时，由于它们的亲水性与疏水性的显著不同，可以被介质隔离开来，然而在这种情况下

下，它们之间仍然能够发生有效的单重态—单重态能量传递，偶极-偶极作用可以用来解释它们之间的能量传递机制；

2. 数据处理的结果表明给体与受体之间的能量传递遵循 Perrin 公式，不符合 Stern-Volmer 公式，三个能量传递对的有效淬灭半径可达 14—20nm，因此在胶束或囊泡中即使被隔离开，也可以发生有效的能量传递。传递规律遵循 Perrin 公式，这进一步表明了能量传递是依靠于偶极—偶极作用，而不是通过相互之间的碰撞得以实现的。

四. 对四氯苯醌与一些简单三级胺形成基态电荷转移络合物的紫外—可见吸收光谱的研究

研究了一些简单的三级胺：三乙胺、三苯胺、N，N—二甲基苯胺以及 N—乙基基咪唑与对四氯苯醌在三氯甲烷中形成基态电荷转移络合物，其结果如下：

1. 在我们的实验条件下，三乙胺与 N，N—二甲基苯胺分别在 10^{-3} mol/L 与 10^{-2} mol/L 的浓度下和对四氯苯醌可以形成 1:1 的基态电荷转移络合物，经过数据处理电荷转移络合物的各种物理参数可以得到。在相同条件下，三苯胺、N—乙基基咪唑与对四氯苯醌没有形成基态电荷转移络合物；
2. 上述结果表明了电子给体的体积以及它的电离势强烈地影响了电荷转移络合物的形成与性质。体积越大电荷转移络合物越难形成；电离势越小，电荷转移络合物的最大吸收峰越红移，但是形成络合物也变得困难；
3. 形成电荷转移络合物的自由能 ΔG 越小，电荷转移络合物激发态的分解能 E 越大，形成络合物就越容易。

Studies of Photosensitive Polymerization of Dye-Sensitized Co-Initiating Systems and Their Relevant Properties

Ph. D Candidate: Fang Gao (Organic Chemistry)

Directed By : Professor Yong-yuan Yang

ABSTRACT

The research work on developing photosensitive initiating systems that are sensitive to long-wavelength light and have higher sensitivity is a very active field. In this paper, we reviewed the new development of photosensitive initiating systems and focused on studying visible and near-UV light dye-sensitized initiating systems and investigating the spectroscopic properties of dyes. Many excellent results have been obtained.

1. Sensitized photoinitiator by dyes and photopolymerization of MMA

1.1 The photoinitiator, bis(η -5-cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluoro-3-(1-H-pyrrolyl)phenyl]titanium, has a weak absorption in visible light region, which comes from LMCT transition. Thus, it can initiate polymerization of MMA when it is exposed to visible light, while the initiating efficiency is low. This photoinitiator can be sensitized efficiently by the ketocoumarin dye, 3, 3'-carbonylbis(7-diethylamino) coumarin. Therefore, the initiating efficiency is improved greatly, so the photosensitive system could be used in computer-to-plate and thick photocuring for its obvious photobleaching under visible light

irradiation. The photolysis reaction of this dye is finished through its excited triplet state and thus it can be inhibited by oxygen. The sensitization of the photoinitiator induced by the dye is completed through electron transfer between them on the dye' s excited triplet state.

- 1.2 Three ketocoumarin dyes and two coumarin dyes with heterocyclic substituent were prepared. They also display strong absorption in visible light region for intra-molecular charge transfer. In CHCl_3 , these dyes can all be employed to sensitize the photoinitiator, o-chloro-hexaarylbiimidazole under visible light irradiation. The sensitized reaction is finished only by electron transfer process between them due to the higher excited states' energy of the photoinitiator. The initiating efficiency of the above photosensitive initiating systems can be improved by n-dodecyl mercaptan as a co-initiator in photosensitive system. Clear images can be obtained for these systems and the result proves further the photopolymeric results in solution.
- 1.3 The synthesized two coumarin dyes with heterocyclic substituent can also be used to sensitize diphenyliodonium hexafluorophosphate and thus MMA can be initiated efficiently by the dye/diphenyliodonium hexafluorophosphate systems. The sensitization is finished by electron transfer process which takes place in the excited state of the dyes for their higher fluorescence quantum yields and the higher inter-conversion efficiency during the dyes' excited state decay process, so the reaction is somewhat sensitive to oxygen. The photosensitive systems can both be used to recorded image and have high sensitivity when exposed to visible light.

1.4 The co-initiating efficiency of the four mercapto compounds are compared and n-dodecyl mercaptan is found the best co-initiator in improving initiating efficiency. Four near-UV light dyes, ITX、DiTX、DeTX and coumarin dye 7-N,N-diethylamino-4-methyl coumarin, can sensitize the photoinitiator, o-chloro-hexaarylbiimidazole, when they are exposed to high-pressure mercury lamp. Because of the lower energy of their excited state, energy transfer from them to the photoinitiator must be impossible. Both in photopolymerization kinetics and in photoimaging study, DiTX / o-Chloro-hexaarylbiimidazole / n-dodecyl mercaptan has the greatest initiating efficiency, its photosensitivity is 7.04mJ/cm^2 , its resolution can reach $10\text{ }\mu\text{m}$, and its halftone dot repetition is 3%。

2. Study of absorption and emission spectroscopic properties of coumarin dyes and the possibility as fluorescence polar probes

Three ketocoumarin dyes that has different substituent at 3-position were synthesized and the spectroscopic properties were investigated。

- 2.1 The properties of absorption and emission of these ketocoumarin dyes show an obvious dependence on the molecular structures and media.
- 2.2 The results show that the increasing of the electron acceptor strength at 3-position does not influence the radiative decay process of the excited singlet state. A free double bond and surrounded surfactants play an important role in increasing the nonradiative decay rate of excited singlet state of ketocoumarin dyes.

- 2.3 The relationship of the maximum emission of the dyes (in aprotic solvents) and the polarity of the solvents can not be used to probe the polarity of microenvironments (micelles and vesicle), the main reason that aprotic solvent do not mimic micelles and vesicle well. The situation changes when we employ 1,4-dioxane/water binary solvent as model solvent, and the estimated polarity of micelles can match well with that reported in the literature.
- 2.4 The fluorescence of dyes can be quenched by triethylamine and it proves further that the dyes are characterized markedly by intra-molecular charge transfer when they are excited.

3. Singlet-singlet energy transfer between coumarin dyes and rose bengal B Na⁺ Salt in micelles and in vesicle

Three novel single-singlet energy transfer pairs between ketocoumarin dyes and rose bengal B Na⁺ Salt (RB) were designed and their properties were studied in micelles and vesicle.

- 3.1 When the ketocoumarin dyes and RB are solubilized in micelles and vesicle at the same time, they are separated by the media due to their greatly different hydrophilic and hydrophobic properties. In such case, singlet-singlet energy transfer still takes place efficiently and dipole-dipole interaction can be used to explain this phenomenon.
- 3.2 The results show that singlet-singlet energy transfer process keeps well with Perrin formula, but it is not according with Stern-Volmer equation, which proves further dipole-dipole interaction is the only mechanism to explain the

energy transfer. The radius of quenching sphere is estimated in 14-20nm. Therefore, even if the dyes are separated by the media, the energy still can be transferred efficiently.

4. UV-visible absorption studies of tetrachloro-p-benzoquinone and tertiary amines charge transfer complexes of the ground state in trichloromethane

In this chapter, we employed the spectrophotometrical method to study the CT complexes of the ground states using the tetrachloro-p-benzoquinone (TCB) as π acceptor and some simple tertiary amine [triethylamine (TEA), triphenylamine (TPA), N,N-dimethylphenylamine (DMPA), N-ethylenecarbazole (ECZ)] as donors. Some interesting results were obtained.

- 4.1 Under our experiment condition, the ground state CT complexes can be formed between TEA 、 DMPA and TCB in a suitable concentration (10^{-3} mol/L、 10^{-2} mol/L and 1:1 molar ration). The various physical properties of the CT complexes can be obtained. While no CT complexes are formed for TPA、 ECZ and TCB in such cases.
- 4.2 The above results demonstrate that the volume and the ionization potential of donor influence strongly the forming of CT complex. The greater the volume of donor is, the smaller the ionization potential of donor is, the more difficulty is to form a CT complex.
- 4.3 The smaller the free energy ΔG to form a CT complex is, the greater the dissociation energy of the CT complex excited state E is, the more easier is to form a CT complex.

目 录

| | |
|----------------------------|----|
| 摘要..... | I |
| ABSTRACT..... | V |
| 第一章 文献综述..... | 1 |
| 第一节 光引发聚合..... | 1 |
| § 1.1 概要..... | 1 |
| § 1.2 光聚合反应..... | 3 |
| § 1.3 光引发聚合反应的特点及影响因素..... | 3 |
| 第二节 光引发剂的发展及评论..... | 6 |
| § 2.1 概述..... | 6 |
| § 2.2 光引发剂性能的要求..... | 6 |
| § 2.3 阳离子光引发剂..... | 6 |
| § 2.3.1 芳茂铁阳离子光引发剂..... | 7 |
| § 2.3.2 鎗盐阳离子光引发剂..... | 8 |
| § 2.4 自由基型光引发剂..... | 13 |
| § 2.4.1 Type I 光引发剂..... | 13 |
| § 2.4.2 Type II 光引发剂..... | 19 |
| 第三节 可见光染料敏化的光引发系统..... | 22 |
| § 3.1 染料敏化..... | 22 |
| § 3.2 可见光染料敏化..... | 23 |
| § 3.2.1 染料 / 鎗盐光敏引发体系..... | 23 |

| | |
|---|----|
| § 3.2.2 染料 / 硼盐光敏引发体系..... | 26 |
| § 3.2.3 染料 / 六芳基双咪唑光敏引发体系..... | 28 |
| 第四节 光聚合成像系统中的其它组成部分..... | 31 |
| § 4.1 单体..... | 31 |
| § 4.2 成膜树脂..... | 32 |
| § 4.3 增塑剂..... | 32 |
| 第五节 激光直接制版的进展..... | 33 |
| 第六节 课题的提出及意义..... | 37 |
| 参考文献..... | 39 |
| 第二章 染料敏化聚合体系以及光聚合反应表观动力学研究..... | 46 |
| 第一节 概要..... | 46 |
| 第二节 光敏引发聚合反应体系以及表观动力学研究..... | 48 |
| § 2.1 有机钛的敏化分解及引发甲基丙烯酸甲酯光聚合的研究..... | 48 |
| § 2.1.1 结果与讨论..... | 48 |
| § 2.1.1.1 有机钛光引发聚合 MMA 的研究..... | 49 |
| § 2.2 香豆素染料敏化分解六芳基双咪唑引发甲基丙烯酸甲酯光聚合的研究..... | 60 |
| § 2.2.1 结果与讨论..... | 62 |
| § 2.2.1.1 光谱与光敏聚合..... | 62 |
| § 2.2.1.2 体系中的各个组分对 MMA 光聚合的影响..... | 64 |
| § 2.3 香豆素染料敏化六氟磷酸碘鎓盐引发 MMA 光聚合的研究..... | 70 |
| § 2.3.1 结果与讨论..... | 71 |

| | |
|---|-----|
| § 2.3.1.1 光谱..... | 71 |
| § 2.3.1.2 光敏聚合..... | 71 |
| § 2.3.1.3 香豆素染料 C 8 与碘鎓盐 C 9 可见光光诱导反应..... | 75 |
| § 2.3.1.4 香豆素染料 C 7 与碘鎓盐 C 9 可见光光诱导反应..... | 77 |
| § 2.3.1.5 光成像的研究..... | 80 |
| § 2.4 硫杂蒽酮等染料敏化六芳基双咪唑引发 MMA 光聚合的研究..... | 82 |
| § 2.4.1 结果与讨论..... | 84 |
| § 2.4.1.1 光谱..... | 84 |
| § 2.4.1.2 光敏聚合以及各个体系的光敏化效率的比较..... | 85 |
| § 2.4.1.3 染料与光引发剂 α -Cl-HABI 的光诱导反应..... | 90 |
| § 2.4.1.4 几种体系在印刷版材应用上的研究..... | 93 |
| 第三节 结论..... | 96 |
| 第四节 实验部分..... | 99 |
| § 4.1 实验过程..... | 99 |
| § 4.2 实验药品..... | 99 |
| 参考文献..... | 102 |
| 第三章 香豆素染料的光谱性质以及作为荧光极性探针化合物研究..... | 104 |
| 第一节 前言..... | 104 |
| 第二节 结果与讨论..... | 105 |
| § 2.1 吸收与发射的最大波长以及第一激发单重态与基态的偶极距差..... | 105 |
| § 2.2 荧光量子产率..... | 107 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| § 2.3 辐射跃迁常数与非辐射跃迁常数..... | 109 |
| § 2.4 香豆素染料作为极性探针的可能性..... | 111 |
| § 2.5 香豆素染料在激发态时与三乙胺的作用..... | 113 |
| 第三节 结论..... | 115 |
| 第四节 实验部分..... | 116 |
| § 4.1 实验药品..... | 116 |
| § 4.2 实验仪器..... | 116 |
| § 4.3 溶液配制..... | 116 |
| 参考文献..... | 118 |
| 第四章 香豆素染料与孟加拉玫瑰钠盐在胶束或囊泡中的能量传递研究..... | 120 |
| 第一节 前言..... | 120 |
| 第二节 结果与讨论..... | 122 |
| § 2.1 香豆素染料与 RB 的光谱性质..... | 122 |
| § 2.2 香豆素染料与 RB 的单重态-单重态能量传递..... | 125 |
| 第三节 结论..... | 131 |
| 第四节 实验部分..... | 132 |
| § 4.1 实验药品..... | 132 |
| § 4.2 实验仪器..... | 132 |
| § 4.3 溶液配制..... | 133 |
| 参考文献..... | 134 |
| 第五章 对四氯苯醌与一些简单三级胺形成基态电荷转移络合物的紫外-可见吸 | |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 收光谱的研究..... | 135 |
| 第一节 前言..... | 135 |
| 第二节 结果与讨论..... | 136 |
| 第三节 结论..... | 141 |
| 第四节 实验部分..... | 142 |
| § 4.1 实验药品..... | 142 |
| § 4.2 实验方法及仪器..... | 142 |
| 参考文献..... | 143 |
| List of Publications | 144 |
| 致谢..... | 147 |

第一章 文献综述

第一节 光引发聚合

§ 1.1 概要

感光性高分子材料作为功能性高分子的一个重要分支现已逐渐渗透到国防民生的许多领域, 其应用十分广泛, 如电子工业、印刷工业、油墨工业、涂料工业以及用作记录材料、胶粘剂和医疗材料等。同其它的记录材料如卤化银明胶、重铬酸盐等相比, 感光性高分子材料具有分辨率高、成像稳定、成本低、加工方便等特点, 因此在实际应用中逐渐占据了重要地位。

感光性高分子材料最主要的应用领域之一是印刷工业, 已被广泛应用于平板、凸版、凹版、丝网版制版。此外还应用于明室拷贝、彩色预打样、印刷油墨、上光剂等 (表 1-1)^[1-3]。近年来感光性高分子材料已向高技术领域发展, 尤其是激光成像材料, 包括激光直接制版、激光高密度存储、立体光刻等。由于使用激光扫描曝光, 要求灵敏度高, 为此开发具有高灵敏度的光敏引发体系及光功能材料已成为非常活跃的研究领域, 其中光聚合型是实现高灵敏度最有效的方法。

所谓的光聚合是指在光的作用下, 使单体发生聚合的方法。光引发聚合分直接光引发聚合和光敏聚合两种。前者, 在光的作用下, 光引发剂在激发态生成活性种子 (自由基或阳离子), 引发单体聚合; 后者光敏剂首先吸收光然后与光引发剂作用产生活性种子引发单体聚合。

近年来，通过电子转移机理的染料敏化复合光敏引发体系已成为研究的热门话题。

表 1-1 非银盐感光材料在印刷行业中的应用

| 应用领域 | | | 应用形式 | 感光物质 | |
|--|-------|----------------------------|----------------------------|---------------------|------------|
| 制 版 | 材 | 凸 版 | 感光树脂版 | 光聚合与光交联体系 | |
| | | | 预涂感光凸版 | 光交联体系、叠氮体系、自由基体系 | |
| | | | 铜锌版 | 重铬酸盐体系 | |
| | | | 柔性版 | 光聚合体系、光交联体系 | |
| | | 平 板 | 预涂感光版 | 叠氮体系、光交联、光聚合以及光降解体系 | |
| | | | 珂罗版 蛋白版 平凹版 多层金属版 | 重铬酸盐体系 | |
| | | | 无水胶印版 | 光交联体系 | |
| | | | 直接制版 | 静电成像体系、光聚合体系以及感热体系 | |
| | | | 凹 版 | 照相凹版 | 重铬酸盐体系 |
| | | | | 激光雕刻制版 | 光聚合体系 |
| | | | | 电子束雕刻凹版 | 电子束成像体系 |
| | | | 丝网版 | 预涂丝网版 | 光交联以及光聚合体系 |
| | | 拷 贝 | 明室拷贝版 | 光聚合体系 | |
| | | | 彩色预打样 | 色粉预打样 | 光聚合体系 |
| | 照相预打样 | | | 自由基体系及光聚体系 | |
| 印 刷 | 油墨 | 光敏油墨 | 光聚合体系 | | |
| | 上光剂 | 光敏涂料 | 光聚合体系 | | |