

含荧光生色基团烯类单体及其聚合物的光化学行为

杜福胜 李子臣 李福绵

(北京大学化学学院高分子科学与工程系, 北京, 100871)

提要 近年来关于电荷转移现象的研究因理论及应用方面的重要性而备受瞩目。缺电子性丙烯酸酯类单体可以和给电子性化合物形成激发态电荷转移复合物进而引发光聚合。我们合成了一系列同一分子中既含有给电子性荧光生色团又含缺电子性双键的烯类单体, 发现这类单体在相同生色团浓度下的荧光强度均远低于其相应的聚合物的荧光强度。我们将这种现象称为荧光结构自猝灭效应(SSQE), 以区别于众所周知的浓度自猝灭现象。对于电子状态与之相反的单体, 即含受电子性荧光生色团的乙烯氧基类单体, 同样也观察到了SSQE。这表明SSQE不是某一个单体表现出来的偶然现象, 而是含有给电子性荧光生色基团和受电子性碳碳双键, 或反之, 含有受电子性荧光生色基团和给电子性碳碳双键的烯类单体共有的特性。光聚合实验结果显示, 凡能表现出SSQE的丙烯酸酯类单体都能够发生光诱导自聚合反应, 也可以引发其它不含生色团的缺电子性烯类单体的光聚合并且其自身参与聚合。本文综述了上述研究的进展概况。

关键词 电荷转移, 荧光结构自猝灭效应, 光聚合

1 电荷转移现象

50年代初, Mulliken在研究碘与溶剂间的相互作用时率先提出了电荷转移态(Charge transfer transition)的概念^[1,2]。自此以后, 有关电荷转移的研究不断深入。近年来, 该领域的研究日益引起科学家们的兴趣。这是因为研究电荷转移问题不仅对于一些高新技术领域如导电材料、光-电转换等有重要的指导意义, 而且对于揭示自然界赖以生存的光合作用的机制有十分重要的理论价值^[3,4]。

电荷转移现象发生的前提是体系中存在电子给体和电子受体。根据其给、受电子的能力, 电荷转移可以在基态或激发态发生。较强的电子给体和受体在基态(无光照条件)很容易发生电荷转移相互作用, 形成基态电荷转移复合物(Charge Transfer Complex, CTC), 或称为电子给受体复合物。如强电子受体四氟基乙烯与较强的电子给体 N,N -二甲基苯胺(DMA)在二氯甲烷中混合, 于室温非光照条件下, 溶液迅速变成深兰色, 在675 nm处出现CTC的吸收峰^[5]。较弱的电子给受体在基态时不易发生相互作用, 但在合适的光照条件下, 给体D或受体A吸收光子后跃迁到激发态。这些激发态的给体(或受体)能量较高, 易于与受体(或给体)发生电荷转移相互作用, 形成激基复合物(exciplex)。激基复合物的形成一般可通过荧光光谱得到验证。典型的激基复合物可以在较单独的D或A的荧光峰的长波方向出现宽广无细微结构的发射峰, 如2,5-二甲基- N -丙基吡咯-萘^[6], DMA-菲^[7], 但能否观察到激基复合物的荧光峰并不能作为电子给受体间是否形成激基复合物的唯一判据, 还可以根据其它方法来判定。其中最主要也是最常用的方法是荧光猝灭手段。若给体(或受体)的荧光被受体(或给体)有规律地猝灭且符合Stern-Volmer方程($I_0/I = 1 + k_q \cdot \tau \cdot [Q]$), I_0 和 I 分别为无猝灭剂和添加猝灭剂条件下的荧光强度, k_q 和 $[Q]$ 分别是猝灭常数和猝灭剂的摩尔浓度, τ 为无猝灭剂条件下荧光生色团的荧光寿命)一般就认为两者间形成了激基复合物。另外, 利用激光闪光光解技术(Laser flash photolysis)可以直接观察光致电荷转移复合物或离子自由基的生成及其衰变的动态过程^[8,9]。

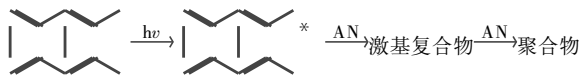
2 光诱导电荷转移聚合

当链的引发或增长过程中有电荷转移参与时, 这种聚合被称为电荷转移聚合。早期的研究主要集中在给电子

性的单体在强受电子体的作用下进行的热聚合^[10~16]。如果聚合体系中电子给受体的相互作用较弱,不能形成基态 CTC 或只能形成很弱的基态 CTC 时,在无光照条件下一般不能发生聚合反应。但在光照条件下激发态的给体(或受体)处于较高能量状态,有利于电荷转移的进行,甚至发生完全的电子转移产生能够引发聚合的活性种。

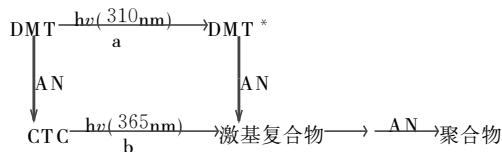
丙烯腈(AN)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)等都是众所周知的缺电子单体。由于它们的受电子能力较弱,在基态与电子给体不易形成 CTC,故有关其热发电荷转移聚合的报道很少。虽然 Ishida 等^[17]曾报道过芳叔胺引发甲基乙烯基酮的自由基热聚合,并且认为体系中生成了 1:1 的基态 CTC 中间体,但受到了质疑^[18]。

在光照条件下这类受电子性单体与给电子性化合物之间可形成激发态电荷转移复合物,进而发生光聚合反应。1967 年, Mao 等^[19]首先报道了三苯基磷(TPP)引发 MMA、MA 等单体的光聚合,利用紫外吸收光谱观察到了给、受体间形成的基态复合物。对于这类受电子性单体光诱导聚合,研究得较多且比较系统的电子给体是稠环芳烃和芳胺类化合物。Barton 等^[20]研究了萘及其它芳烃诱发 AN 的光聚合并通过荧光猝灭方法推测了其引发机理如下:



Yokata^[21]则报道了以 DMA 引发 MMA 的光聚合。之后 Barton 等^[22]对该体系作了进一步深入的研究,认为 DMA 与 MMA 首先形成基态 CTC,然后光照产生活性自由基而引发聚合。

自 80 年以后,冯新德、曹维孝等^[23,24]详细地研究了一系列具有不同结构的芳胺或含硫、磷杂环化合物引发的 MMA、AN 等受电子性单体的光聚合,以 *N,N*-二甲基对甲苯胺,DMT 为例,提出了如下引发机制:



他们还进一步通过紫外光谱、荧光光谱、自由基捕捉与质谱结合等技术,以苯胺、*N*-甲基苯胺和 DMA 为代表研究了一级、二级、三级芳香胺引发 AN 光聚合的引发机理,认为激基复合物不能直接引发聚合。光照后,通过激基复合物形成离子自由基,然后经过质子转移产生活性自由基引发聚合。但质子转移发生的位置随胺的不同而异:对于 DMA,与 N 原子相连的甲基氢发生质子转移;而一级、二级胺中转移的质子则是与 N 原子直接相接的氢。其结果还表明,完全溶剂化的自由基既不能引发 AN 聚合,也不能发生质子转移产生活性自由基^[25]。

给电子性烯类单体,如 *N*-乙烯基吡啶(VCZ)^[26~29]、 α -甲基苯乙烯(MSt)^[30]等,在较弱的电子受体存在下一般不能发生“暗”的聚合反应,只能发生光聚合反应。乙烯基醚^[31]或苯乙烯^[32]可以与马来酸酐在光照条件下共聚合,得到交替共聚物。这也是通过形成 CTC 进行的。

3 含荧光生色基团烯类单体及其聚合物的光化学性质

前面介绍的通过电荷转移过程引发的烯类单体的光聚合体系中,电子给体和受体皆分别为不同的分子,电荷转移过程或激基复合物的形成是在两个不同的分子间进行的。如果将上述的电子给体和受体通过间隔基连接在一起,使之共存于一分子中时,其光化学和光物理性质是我们的关注所在。关于这方面的工作鲜少报道。近十多年来,我们合成了一系列含有给、受电子性荧光生色基团的烯类单体,较为系统地研究了这类单体的荧光性质、光引发及光聚合行为。这些单体的结构式及其缩写名称列于表 1。

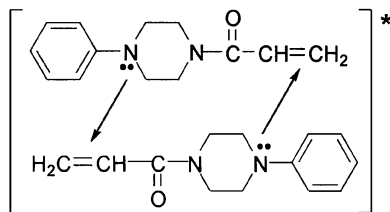
3.1 含给电子性荧光生色基团烯类单体及其聚合物的光化学行为

3.1.1 单体的荧光结构自猝灭效应(SSQE) 为了便于讨论,以 APP 为例来分析这类含给电子性荧光生色基团的单体的光物理及光化学性质测定的结果^[37]。图 1 所示为单体 APP 和聚合物 P(APP) 在 1,2-二氯乙烷中的荧光光谱。可以看到,两者虽然都在 350 nm 处表现出荧光发射峰,但是在相同生色团浓度下单体的荧光强度远低于聚合物的强度。两者的荧光强度随生色团浓度的变化趋势显示,在不同浓度下单体的荧光强度都低于聚合物。换言之,单体与聚合物荧光强度的差别不是由于生色团的浓度因素所致。分析 APP 的结构,其分子中除含有给电子

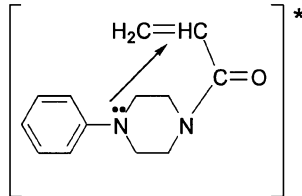
表 1 呈现 SSQE 的含荧光生色基团烯类单体的结构

给体基团	受体基团	结构式	名称	参考文献
含 N 原子 生色基团	丙烯酰基团		DMABMA	33
			DMAPAA (DMPMA)	34
			MEMA	35
			AQ (MAQ)	36
			APP (MPP)	37
			APMP (MPMP)	38
			CHEMA ($n=2$) CHMA ($n=6$) CUMA ($n=11$)	39
			DMAPMI	40
			DMAPII	40
含 S, O 原子生色基团	丙烯酰基团		APT ($R=H$) ACPT ($R=Cl$) AAPT ($R=COCH_3$)	41
			AAzPT	41
			APO	42
乙烯氧基	萘酰亚胺生色基团		VOENI ($n=2$) VOHNI ($n=6$)	43
	苯甲腈生色基团		VOMBN	44

性的生色基团外同时存在受电子性的丙烯酰基团。如前所述,电子给体与电子受体在光照条件下会因电荷转移作用形成激基复合物。因而认为 APP 较低的荧光强度是由于分子中给电子性的荧光生色基团与受电子性的丙烯酰基团间通过电荷转移作用形成了分子间或分子内激基复合物,从而导致单体中生色团荧光被猝灭:



分子间激基复合物



分子内激基复合物

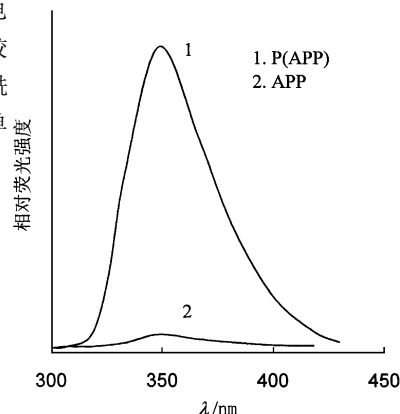


图 1 APP 和 P(APP) 在二氯乙烷中的荧光光谱

生色团浓度: $5.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

当 APP 聚合后,原分子中的受电子性碳碳双键消失,生色团荧光不再被其猝灭,因而聚合物表现出较强的荧光。该结果说明,APP 分子中可聚合碳碳双键对于荧光猝灭起关键的作用。进一步的实验表明丙烯酸甲酯和丙烯腈能够明显猝灭 P(APP) 的荧光,而不含可聚合双键的饱和化合物丙酸甲酯和丙腈则未表现出任何猝灭作用。由此可见,APP 分子中导致生色团荧光猝灭的基团是不饱和碳碳双键而不是羰基。但羰基所起的吸电子诱导效应是不能忽视的。正是这种效应使可聚合碳碳双键呈缺电子状态,容易与给电子性的荧光生色团发生电荷转移作用。

对于其它一系列含有给电子性荧光生色团的丙烯酸酯或丙烯酰胺类单体的研究表明,此类单体的荧光强度在相同生色团浓度下也都明显低于相应的聚合物,即单体都表现出荧光自猝灭的现象^[33~36,38,41,42]。由于这种猝灭是分子自身的结构所引起的,它们都含有给电子性的荧光生色团和受电子性的可聚合双键,作者将之称为荧光“结构自猝灭效应”(Fluorescence Structural Self-quenching Effect, SSQE),以区别于众所周知的浓度自猝灭现象。

其它具有类似结构的单体是否也会表现出 SSQE 呢? 为此,作者合成了分子中电子受体分别是马来酰亚胺和衣康酰亚胺基团的 DMAPMI 和 DMAPII。由于它们的受电子性特点,这两种单体都表现出明显的结构自猝灭效应^[40]。

为了阐明 SSQE 是发生在分子内还是分子间,作者合成了电子给、受体间隔基长度不同的单体 CzEMA、CzHMA、CzUMA^[39]。稳态荧光光谱及荧光衰变实验结果表明,CzEMA 表现出明显的 SSQE 而其它两种单体则未表现出这种现象。据此,CzEMA 表现出的 SSQE 主要是分子内电子给、受体间电荷转移作用所致。由于 CzEMA 分子中给、受体间恰好可通过近似的六元环状过渡态结构发生电荷转移,形成激基复合物,因而能够表现出明显的 SSQE。至于 CzHMA 和 CzUMA,由于间隔基较长,给受体间距离较远,因此彼此间不容易发生电荷转移作用,这些单体不能表现出 SSQE。

关于这种现象,Cumpston 等^[45]在近期的《Nature》上对于分子中含有给电子性荧光生色基团的丙烯酸酯类单体也有所描述。

3.1.2 单体的光诱导自聚合及光引发行为 这类含有给电子性荧光生色团的烯类单体由于能够形成激基复合物,因此在紫外光照射下可以发生自身的聚合反应。由图 2 可以看到 APP 溶液的荧光强度随光照时间的增加而逐渐增强,表明体系中碳碳双键在逐渐减少,即发生了聚合反应。

APP 不但能够发生光诱导自聚合,还能引发其它不含生色团的受电子性烯类单体的光聚合,如 AN、MA、MMA 等。同样,其它单体也表现出类似

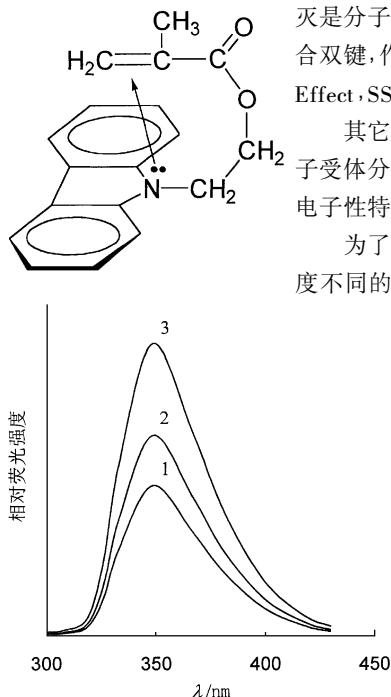


图 2 不同光照时间 APP 聚合溶液的荧光光谱

光照时间(h): 1-1.0; 2-2.0; 3-3.0

表现出 SSQE 的单体聚合后荧光强度增加(见图 2),因此可利用这一特性跟踪烯类单体光聚合反应的进行,研究其聚合动力学。以 APP 为例,在固定生色团总浓度不变的情况下改变 APP 和 P(APP)的相对比例,分别测定荧光强度。图 3 结果表明混合体系的荧光强度随 P(APP) 含量的增加呈线性递增的规律^[37]。这说明利用荧光强度的变化的确能够计算出聚合反应的转化率。作者采用荧光方法研究了 DMABMA 的聚合动力学,与膨胀剂方法所得结果是一致的,即 $R_p \propto [\text{DMABMA}]^{1/5}$ 。

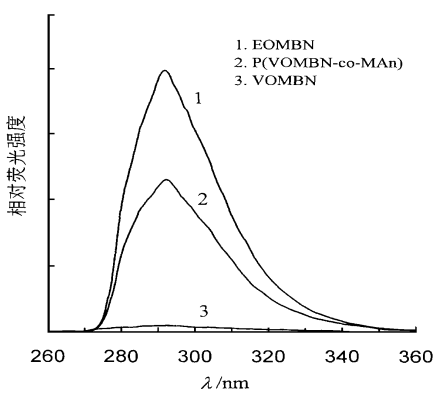
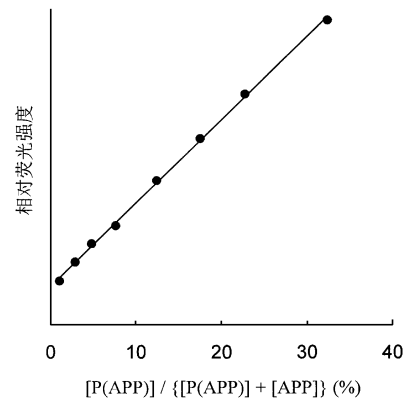


图 3 APP/P(APP) 体系荧光强度随 P(APP) 含量的变化趋势

图 4 VOMBN, EOMBN 和 P(VOMBN-co-MAn) 在乙腈中的荧光光谱
生色团浓度: $1.3 \times 10^{-4} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3.2 含受电子性荧光生色基团烯类单体及其聚合物的光化学行为

上述表现出 SSQE 的单体中荧光生色基团均为给电子性,可聚合双键为受电子性。反之,对于电子状态相反的烯类单体,能否观察到 SSQE 尚不清楚。作者合成了含有受电子性荧光生色基团的乙烯基醚类单体-对-乙氧基甲基苯甲腈(VOMBN) 及其模型化合物-对-乙氧基甲基苯甲腈(EOMBN), 并研究了单体、模型化合物及共聚物的荧光性质。由图 4 可以看到,与模型化合物 EOMBN 和共聚物 P(VOMBN-co-MAn) 相比,在相同生色团浓度下单体 VOMBN 的荧光强度要低很多^[44]。上述结果表明 VOMBN 也表现出 SSQE。由于 VOMBN 分子中同时含有受电子性的苯甲腈荧光生色基团和给电子性的乙烯氧基,因此该单体表现出的 SSQE 也可归因于给、受体间电荷转移作用的结果。向 EOMBN 或 P(VOMBN-co-MAn) 的乙腈溶液中加入一系列给电子性的不饱和化合物及相应的不含碳碳双键的饱和化合物,由表 3 可以看到,给电子性的不饱和化合物都能猝灭苯甲腈生色团的荧光且猝灭常数随猝灭剂给电子能力的提高而增大,但它们的饱和化合物几乎无猝灭能力。同样,对于其它类似单体 N-乙氧基乙基-1,8-萘甲酰亚胺(VOENI),也得到了类似的结果^[43]。这表明给电子性的乙氧基在受电子性生色团荧光猝灭中起关键的作用。

表 3 猝灭常数与猝灭剂的给电子性(以离子化势表示)间的关系

猝灭剂	离子化势 (eV) ^a	EOMBN(τ=8.22 ns)		P(VOMBN-co-MAn) (τ=6.38 ns)	
		K_{sv}	$k_q(\times 10^9)^c$	K_{sv}	$k_q(\times 10^9)^c$
2H-呋喃		228.8	27.83	149.5	23.43
2H-呋喃	8.34	120.7	14.68	66.0	10.34
呋喃	8.89	94.36	11.48	30.39	4.76
乙烯基乙醚	8.93 ^b	81.36	9.90	19.32	3.03
四氢呋喃	9.42			1.7	0.27
乙醚	9.60			0.06	0.01

a-摘自 CRC 物化手册;b-甲基乙烯基醚的离子化势值;c- $k_q = K_{sv} / \tau K_{sv}$ 为 Stern-Volmer 常数)。

4 结 语

根据以上结果可以说 SSQE 不是某一个单体表现出来的偶然现象,而是含有给电子性荧光生色基团和受电子性碳碳双键,或反之,含有受电子性荧光生色基团和给电子性碳碳双键的烯类单体共有的特性。它们都具有一个共同的电子互补性结构特点。换言之,这类单体中荧光生色团和碳碳双键具有相反的电子给受性。作者曾经合成过 *N,N*-二甲氨基苯乙烯 (DMAS)^[50]和甲基丙烯酸 2-(*N*-丫啶酮基) 乙酯 (AEMA)^[51]。由于它们不具有这种电子互补结构,因此都没有表现出 SSQE。

有关电荷转移现象的研究是一个引人瞩目的领域。作者合成的一系列 D-A(双键),A-D(双键)型单体所表现出的 SSQE 已被证实可用于跟踪聚合反应的进行。若能合成出 A-D-A(双键)和 D-A-D(双键)型双烯类单体,根据这类单体聚合后或与聚合体系中活泼氢反应后双键消失,荧光强度增大、荧光寿命增加的特性,有望用于跟踪高分子交联体系聚合过程的信息。据报道,这类单体在三维光学信息存储方面也有潜在的应用前景^[45]。

5 参 考 文 献

1 Mulliken R S·J Am Chem Soc,1950,72:600;1952,74:811

2 Mulliken R S·J Phys Chem,1952,56:801

3 Deisenhofer J,Epp D,Miki K,et al·J Mol Biol,1984,180:385

4 Michael H,Deisenhofer J·Encycl Plant Physiol New Ser,1986,19:371

5 Garbut S,Cerrard D L·J Chem Soc,Perkin II,1972,782

6 Luo J,Beddard J S,Porter G·J Chem Soc,Faraday Trans 1,1982,78:3467

7 Iwai K,Takemura F·J Polym Sci,Polym Chem Ed,1985,23:27

8 Mataga N,Migita M,Nishimura T·J Mol Struct,1978,47:199

9 Okada T,Migita M,Mataga M,et al·J Am Chem Soc,1981,103:4715

10 Socct H,Miller G A,Labes M M·Tetrahedron Lett,1963,1073

11 Ellinger L P·Chem Ind(London),1963,1982

12 Bawn C Z H,Ledwith A,Sambhi M·Polymer,1971,12:209

13 Nakamura T,Soma M,Onishi T,et al·Macromol Chem,1970,135:241

14 Shiota Y,Mikawa H·J Macromol Sci,Rev Macromol Chem,1977,16:129

15 Tarvin R F,Aoki S,Stille J K·Macromolecules,1972,5:663

16 Stille J K,Chung D C·Macromolecules,1975,8:114

17 Ishida I,Konda S,Tsuda K·Makromol Chem,1977,178:3221

18 曹维孝,冯新德·高分子通讯,1980(6):362;1982(1):43

19 Mao T J,Eldrad R J·J Polym Sci,1967 A5:1741

20 a) Barton J,Capek I·J Polym Sci Polym Lett Ed,1974,12:327;b) Barton J,Capek I·J Polym Sci Polym Chem Ed,1975,13:2671;1975,13:2691;1979,17:943

21 Yokata Y,Tomioka H,Ono T,et al·J Polym Sci A1,1972,10:1335

22 Barton J,Leboe I,Capek I·Makromol Chem,Rapid Commun,1980,1:7

23 危岩,曹维孝,冯新德·高分子通讯,1983(3):189

24 Li T,Cao W X,Feng X D·J Macromol Sci,Rev Macromol Chem Phys,1989,c29(2,3):153

25 a) 李童,曹维孝,冯新德·高分子通讯,1983(2):127;1983(4):260;b) 李童,曹维孝,冯新德·高等学校化学学报,1986,7:953;c) 杨钢,曹维孝,冯新德·中国科学 B·1987:129

26 Yamamoto M·Macromolecules,1970,3:706

27 Ohno A,Kito N,Kawase N·J Polym Sci Polym Chem Ed,1972,10:133

28 Shimizv M,Tada K,Shiota Y,et al·Makromol Chem,1975,176:1953

29 Tada K,Shiota Y,Mikawa H·Macromolecules,1974,7:549

30 a) Irie M,Hayashi K·Prog Polym Sci Jpn,1975,8:105;b) Irie M,Tomimoto S,Hayashi K·J Polym Sci Polym Chem Ed,1972,10:3235;c) Hayashi K,Irie M·Polym J,1972,3:762

- 31 Takakura K, Hayashi K, Okamura S. J Polym Sci B, 1965, 3: 565
- 32 Sadhir R K, Smith J P B, Castle P M. J Polym Sci A1, 1983, 21: 1315
- 33 a) 李福绵, 叶卫平, 冯新德. 高分子通讯, 1982(5) : 398; b) Wu S K, Jiang Y C, Li F M et al. Polym Bull, 1982, 8: 275
- 34 a) 吴世康, 朱琴琴, 李福绵等. 感光科学与光化学, 1984(4) : 28; b) Wu S K, Li F M. The Photochemical Behavior of Some Monomers Which Contain Electron Donor and Electron Acceptor Pairs. In: New Trends in the Photochemistry of Polymers, Ed by Allen N S and Rabek Jan F. Elsevier. London, 1985, p85
- 35 张举贤, 高青雨, 李福绵. 高分子学报, 1992(1) : 125
- 36 a) 王林, 李福绵, 冯新德. 感光科学与化学, 1987(3) : 42; b) Li F M, Gao Q Y, Wang L, et al. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35: 1087; c) 张举贤, 高青雨, 李福绵. 高分子学报, 1990(2) : 249; 1991(2) : 250
- 37 a) 陈双基, 李福绵. 高分子学报, 1989(4) : 503; b) Li F M, Chen S J, Li Z C, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34: 1881
- 38 高青雨, 张举贤, 李福绵. 高分子学报, 1992(6) : 726
- 39 杜福胜, 洪薇, 李福绵. 高分子学报, 1999(2) : 236
- 40 a) 蔡辉, 李福绵. 高分子学报, 1993(3) : 370; b) Cai H, He X H, Li F M, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34: 1245
- 41 Qiu J, Li Z C, Li F M, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34: 3015
- 42 Yu S Y, Qiu J, Li Z C, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 481
- 43 a) 蔡辉, 李福绵. 高分子学报, 1993(2) : 233; b) Du F S, Cai H, Li Z C, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1111
- 44 a) 杜福胜, 李福绵. 高分子学报, 1998(2) : 232; b) Du F S, Li Z C, Li F M. J Polym Sci A: Polym Chem, 1999, 37: 179
- 45 Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, et al. Nature, 1999, 398: 51
- 46 Kauffman H F, Breitenbach J W, Olaj O F. J Polym Sci, Chem Ed. 1973, 11: 737
- 47 Baruach S D, Dass N N. Eurp Polym J, 1980, 16(1) : 11
- 48 Winnik M A. Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science: Conformation, Dynamics, Morpgology. D Reidel Publishing Compony, Dordrecht, Holland, 1986
- 49 Yan Z L, Wu S K. J Photochem Photobiol A: Chem, 1996, 96: 199
- 50 邱健, 尹芊, 李福绵等. 高分子学报, 1996(5) : 608
- 51 Du F S, Li F M. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1185

Photochemical Behavior of Vinyl Monomers Bearing Chromophore Moieties and Their Polymers

Du Fusheng, Li Zichen, Li Fumian

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Summary Charge transfer phenomenon has attracted much attention due to its significance in academics and applications. A series of vinyl monomers bearing fluorophore moieties and their polymers were reviewed on their synthesis and photochemical behavior including fluorescence and photosensitizing behavior. The fluorescence intensity of these monomers are always dramatically lower than those of their corresponding polymers or copolymers at the same chromophore concentration. Such a phenomenon is termed as fluorescence "Structural Self-Quenching Effect" (SSQE), which is caused by the intramolecular charge transfer interaction between electron-donor and electron-acceptor in the same molecule. For the SSQE of these monomers, carbon-carbon double bonds play an important role. Acrylic monomers bearing electron-donating chromophore moieties can be photopolymerized, as well as be used to initiate the photopolymerization of other monomers which do not have chromophores moieties.

Key words Charge transfer, Fluorescence structural self-quenching effect(SSQE), Photopolymerization