

含胺硫杂蒽酮光引发剂的制备及其性能研究

王宝总^{1,2} 韦军¹

¹ (盐城工学院材料工程学院 盐城 224051)

² (常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘要 为提高传统硫杂蒽酮光引发剂的引发活性,通过环氧基团的开环反应合成了含胺硫杂蒽酮光引发剂 2-[2-羟基-3-(2-羟乙基-2-甲基)氨基]丙氧基硫杂蒽酮 (APT_X)。傅立叶变换红外光谱和核磁共振氢谱证实了 APT_X 的结构。紫外光谱表明取代基的存在使硫杂蒽酮单元的最大紫外吸收波长发生红移。以硫杂蒽酮 (TX) 为参照,用光致差示扫描量热计 (Photo-DSC) 研究了三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 的光聚合反应,结果表明,APT_X 可更有效地引发 TMPTA 的光聚合。

关键词 硫杂蒽酮,共引发剂,光聚合,引发性能

中图分类号 O644.1, O621.3

在紫外光固化技术中,夺氢型光引发剂具有优异的引发性能和稳定性,近年来发展很快^[1-5]。作为夺氢型光引发体系,硫杂蒽酮/胺(如氯代硫杂蒽酮、异丙基硫杂蒽酮和叔胺类化合物^[6]),是工业上广泛应用于引发乙烯基类树脂和单体光聚合的一类双分子光引发剂体系,但由于此类光引发剂体系是小分子化合物的简单混合物,容易迁移到成品的表面,不仅会产生臭味和毒性,同时残留在交联体系中的小分子化合物还会严重制约成品的性能,而且光引发剂单元与共引发剂单元之间的能量转移为分子间的能量转移,转移速度较慢,引发效率往往较低。因此,合成分子结构中含共引发剂胺的硫杂蒽酮光引发剂具有显著的优势,其不但可以克服双分子光引发剂体系的缺陷,还可以使能量转移变成分子内的能量转移,提高光引发剂的引发性能^[7-10]。

按照文献[11]合成了带有环氧基团的 2-(2,3-环氧丙氧基)硫杂蒽酮 (ETX),然后通过环氧基团与仲胺基的开环加成反应,制备了含共引发剂胺的 2-[2-羟基-3-(2-羟乙基-2-甲基)氨基]丙氧基-硫杂蒽酮 (APT_X)。用红外光谱、核磁共振氢谱和元素分析对 APT_X 的结构进行了表征;用紫外光谱研究了 APT_X 的紫外吸收效应;以双分子光引发体系硫杂蒽酮/N-甲基二乙醇胺 (TX/MDEA) 为参照,用光致差示扫描量热计 (Photo-DSC) 研究了 APT_X 引发三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 的光聚合反

应,并讨论了光引发剂结构对其引发性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 主要原料与试剂

乙醇、氯仿、氨水和无水氯化钙由中国医药集团提供,分析纯;2-(2,3-环氧丙氧基)硫杂蒽酮 (ETX) 由实验室自制;N-甲基单乙醇胺由阿拉丁试剂公司提供,99%;硫杂蒽酮 (TX) 由实验室自制;N-甲基二乙醇胺 (N-methyl diethanolamine, MDEA) 由上海科旺化学试剂公司提供,分析纯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA) 由南通利田化学公司提供,工业级;其它试剂与药品均由中国医药集团有限公司提供,分析纯,未经纯化直接使用。

1.2 性能测试与表征

红外光谱 (FT-IR) 测定使用在 NEXUS-670 傅立叶变换红外光谱仪上,以 KBr 压片法制样。核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 使用 AVANCE III 400 MHz 核磁波谱仪测定。元素分析使用 Elementar Varioel 元素分析仪。样品纯度使用 DIONEX P680 高效液相色谱仪分析。紫外光谱 (UV-Vis) 使用 UV-2450 紫外光谱仪,以氯仿为溶剂,光引发剂浓度定为 2.5×10^{-5} mol/L。

江苏省高校自然科学研究重大项目 (11KJA430010)、江苏省生态环境重点实验室开放课题 (EML201205)、盐城工学院自然研究基金面上项目 (XKY2011001) 和江苏省“青蓝工程”资助

第一作者:王宝总,男,1987年8月出生,2012年7月于常州大学材料科学与工程学院获得硕士学位,主要从事环境友好的光引发剂的合成及性能研究

通讯作者:韦军, E-mail: fngpl@163.com

收稿日期:初稿 2012-06-18, 修回 2012-07-29

光致差示扫描量热计 (photo-DSC) 研究实验条件如下: 使用 DSC6200 (Seiko Instrument Inc) 型 photo-DSC, 光源为带有 365 nm 光栅的高压汞灯, 固化温度为 25℃, 光强为 45 mW/cm², 光引发剂浓度为 0.02 mol/L, 约为 2 mg 含有引发剂的 TMPTA 试样放入铝质坩锅中, 参比样为空铝质坩锅。

1.3 光引发剂 APTX 的合成

室温下, 在氮气保护和磁力搅拌下, 将 2.9 g (0.01 mol) 的 ETX, 2 mL 的 N-甲基单乙醇胺, 40 mL 乙醇置于三口烧瓶中, 升温至 80℃, 反应 4 h; 反应结束后冷却至室温, 将反应液通过薄层活性炭过滤, 旋转蒸发滤液除去乙醇, 把剩余物溶解到稀盐酸中, 用苯萃取, 调节水相的 PH 至 9-10, 再用氯仿萃取, 并用无水氯化钙干燥, 旋转蒸发有机相, 得到黄色初产物; 初产物用乙醇和水重结晶, 真空烘干得到黄色固体粉末纯产物 (APTX), 测得收率为 74.6%。

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3376 (-OH), 3059、2937、2838 (CH、CH₂、CH₃), 1634 (C=O); ¹H-NMR ([d₆] DMSO, 400 MHz): δ=8.45-7.44 (7H, 苯环), 4.92 (1H, OH), 4.40 (1H, OH), 4.17-4.14 (1H, O-CH), 4.02-3.96 (2H, O-CH₂), 3.48 (2H, O-CH₂), 2.57-2.54 (1H, N-CH₂), 2.49-2.44 (3H, N-CH₂), 2.28 (3H, CH₃); 测得纯度为 98.85%; 元素分析(C₁₉H₂₁O₄S) 计算得 C-63.50%、H-5.88%、O-17.79%、N-3.92%、S-8.90%; 实测得 C-63.67%、H-4.70%、S-10.42%。

2 结果与讨论

2.1 光引发剂的合成

APTX 的合成路线如图 1 所示。通过环氧基团与仲胺基的开环加成反应, 在分子结构中引入叔胺基团, 合成出了含共引发剂胺的硫杂蒽酮光引发剂 APTX。

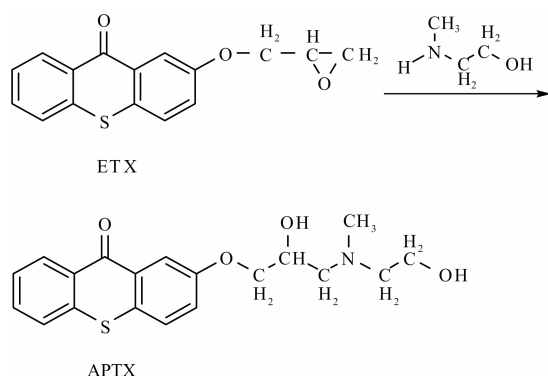


Fig.1 Synthesis process for APTX

图 2 为 APTX 的红外光谱, 3376 cm⁻¹ 处为羟基的吸收峰, 因为在 APTX 中存在两个羟基, 会产生缔合作用, 所以此处的吸收峰具有一定的宽度; 1634 cm⁻¹ 处为硫杂蒽酮中羰基的特征峰, 与一般的羰基相比向低波数移动了很多, 这主要是由硫杂蒽酮结构中形成的大共轭效应造成的; 745 cm⁻¹ 处为硫杂蒽酮中硫醚的吸收峰。

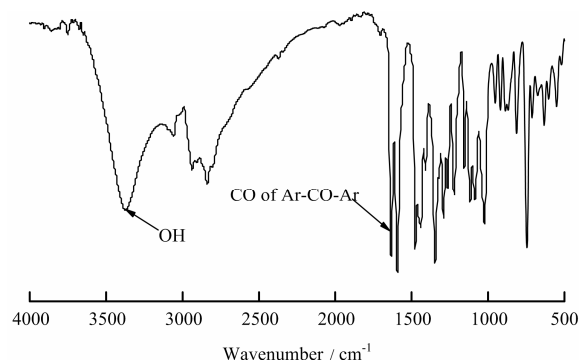


Fig.2 FT-IR spectra of APTX

图 3 为 APTX 的核磁共振氢谱, δ=8.5-7.4 之间为硫杂蒽酮上苯环的特征峰, 4.9 和 4.4 处为羟基峰, 4.2 附近为次甲基峰, 4.0 和 3.5 处为连在氧原子上的亚甲基峰, 2.6 和 2.4 附近为连在氮原子上的亚甲基峰, 2.3 处为甲基峰, 且氢原子数与 APTX 结构中的数目相吻合。综上所述, 红外光谱和核磁共振氢谱都证实了 APTX 被成功合成。

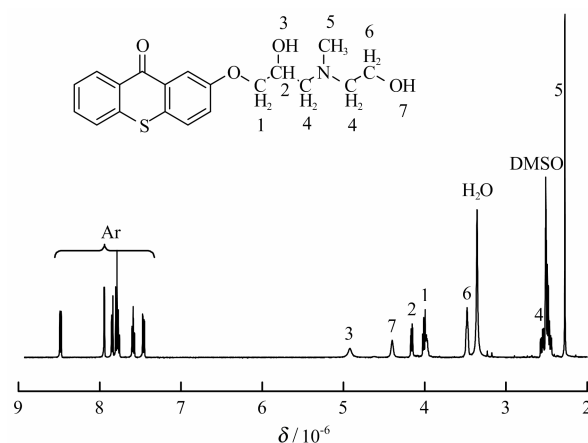


Fig.3 ¹H-NMR spectra of APTX

2.2 紫外-可见光吸收光谱

图 4 为光引发剂 TX/MEDA 和 APTX 在氯仿溶液中的紫外吸收光谱, 它们的最大紫外吸收波长 (λ_{max}) 与摩尔消光系数 (ε) 见表 1。从图 4 中可以看出, APTX 与 TX 有着相似的紫外吸收特征^[12],

但 APTX 比 TX 具有更强的紫外吸收效应。从表 1 可以看出, TX 和 APTX 的最大紫外吸收波长分别为 381.4 nm 和 401.0 nm。与 TX 相比, APTX 的最大吸收波长发生了红移, 这可能与分子结构上的取代基有关系。由于 APTX 中取代基的供电子效应, 导致其紫外吸收发生红移。

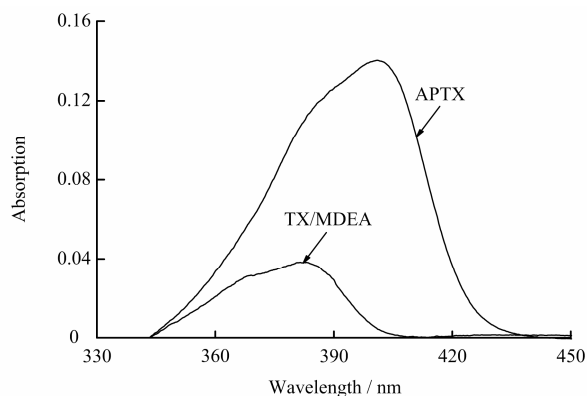


Fig.4 UV-Vis absorption spectra of TX/MDEA and APTX in chloroform solution

Table 1 Absorption properties of TX/MDEA and APTX in chloroform solution

Photoinitiators	$\lambda_{\max}$ / nm	$\varepsilon / 10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
TX/MDEA	381.4	1.532
APTX	401.0	5.617

2.3 引发 TMPTA 的光聚合

光引发体系 TX/MDEA 和 APTX 引发 TMPTA 光聚合的 photo-DSC 曲线如图 5 所示。图 6 反映了 TMPTA 的聚合反应速率与转化率之间的关系。两个聚合体系的最大放热量、到达最大放热量的时间、最高聚合速率和最终转化率见表 2。从图 5 和图 6 中可以看出, APTX 在最大聚合速率、最大放热量和最终转化率三方面均优于 TX, 是比 TX 引发 TMPTA 光聚合更有效的光引发剂。

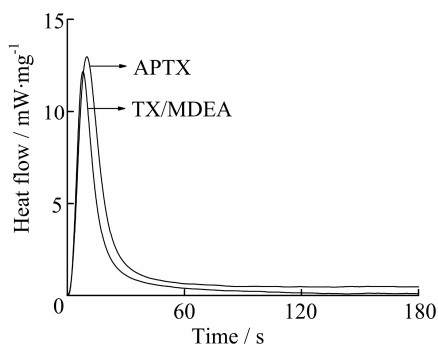


Fig.5 Photo-DSC profiles for photopolymerization of TMPTA initiated by TX/MDEA and APTX

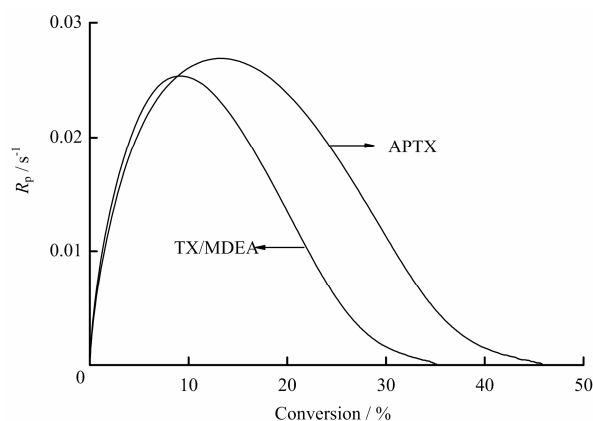


Fig.6 Rate vs. conversion for photopolymerization of TMPTA initiated by TX/MDEA and APTX

众所周知, 硫杂蒽酮类光引发剂属于 Norrish II 型光引发剂。硫杂蒽酮单元在紫外光辐照下, 被激发生成单线态, 经过态间的电子跃迁转变成激发三线态, 激发三线态的硫杂蒽酮与供氢体发生夺氢反应。如被胺类化合物猝灭, 经激发能量转移 (继而发生电子转移和质子转移), 产生活性胺自由基, 活性胺自由基与树脂或者单体反应产生活性自由基, 进而引发聚合反应^[13]。在上述过程中, 激发三线态的硫杂蒽酮与共引发剂胺的有效碰撞次数决定着活性自由基的数目, 没有发生有效碰撞的硫杂蒽酮激发态即返回到基态, 放出磷光, 失去引发活性。在 TMPTA 的光聚合过程中, 由于体系的粘度较大, 聚合主要受扩散控制。对于 TX/MDEA 光引发剂体系, 属于双分子体系, 在引发 TMPTA 的聚合反应时, TX 必须与 MDEA 发生有效碰撞才可以引发聚合反应, 而在 APTX 的结构中同时含有硫杂蒽酮和共引发剂胺, 能量转移属于分子内的能量转移, 转移速度快, 所以 APTX 的引发性能要比 TX/MDEA 体系的好。

从图 6 中可以看出, 在聚合反应的初期, 与 TX/MDEA 体系相比, APTX 的聚合速率相对较低, 这主要是由于 APTX 分子结构的特征, 导致其运动能力比 TX 稍差, 且其形成的活性胺基自由基的运动能力也比 TX/MDEA 体系形成的活性胺基自由基差, 所以 APTX 的聚合速率相对较低。随着聚合反应的进行, 体系的粘度不断增大, 到达凝胶化现象时, 聚合速率开始下降。由于 APTX 结构中含有共引发剂胺, 所以其到达最大放热量的时间较晚, 使凝胶化现象出现较晚。在 TX/MDEA 达到凝胶化后, APTX 体系可以继续引发 TMPTA 的光聚合, 所以其具有更高的最大聚合速率。从图中可以看出, 在聚合后期, APTX 具有相对较高的聚合速率, 这主要是由两方面原因造成的: 一方面, 由于在聚合反

应初期, APTX 体系的反应速率较低, 其形成的凝胶结构的交联点密度相对较低, 因此, 在反应后期其反应速率下降得相对较慢; 另一方面, 由于 APTX 结构中同时含有硫杂蒽酮和共引发剂胺, 即使在粘度很大的情况下, 仍然可以通过分子内的能量转移产生活性自由基, 有利于聚合反应的进行, 使其受粘度的影响相对较小。这一点也可从图 5 得到验证, TX/MDEA 体系在反应进行到 140 s 时, 放热量已趋于零, 证明聚合反应已结束, 树脂转化率不再增加; 而 APTX 体系由于受粘度的影响较小,

仍能产生活性自由基, 其放热量在 90 s 后趋于一定值, 转化率在反应后期仍呈缓慢上升趋势。因此, 由于以上两方面的原因, 导致 APTX 体系整体呈现相对较高的聚合反应速率。

与 TX/MDEA 相比, APTX 是引发 TMPTA 光聚合更有效的光引发剂, 且由于其分子结构中同时含有硫杂蒽酮和共引发剂胺, 可以克服双分子光引发剂体系的固有缺陷, 能降低小分子迁移率、臭味和毒性等, 是一种性能优异的光引发剂。

Table 2 Results for photopolymerization of TMPTA initiated by photoinitiator systems

Photoinitiators	$R_{\text{pmax}} / 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$C_f / \%$	$H_{\text{max}} / \text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$	$T_{\text{max}} / \text{s}$
TX/MDEA	2.537	35.21	12.17	8.0
APTIX	2.691	45.83	12.97	10.0

Note: R_{pmax} : maximal polymerization rate; C_f : final conversion; H_{max} : maximal heat flow; T_{max} : time to reach maximal heat flow.

3 结论

成功合成了含共引发剂胺的硫杂蒽酮光引发剂 APTX, 用红外光谱、核磁共振氢谱和元素分析表征了 APTX 的结构, 紫外光谱研究表明 APTX 的最大紫外吸收波长发生红移, 光聚合研究表明: 与 TX 相比, APTX 可以更有效地引发 TMPTA 的光聚合, 是一种性能优异的光引发剂。

参考文献

- Aydin M, Arsu N, Yagci Y. One-component bimolecular photoinitiating systems, 2nd thioxanthone acetic acid derivatives as photoinitiators for free radical polymerization [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2003, **24**(12): 718-723
- Temel G, Arsu N. 2-Methylol-thioxanthone as a free radical polymerization initiator [J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2007, **191**(2-3): 149-152
- 毛学锋, 卢小林, 宋玉民. 硫杂蒽酮化合物的合成研究 [J]. *化学试剂*, 2008, **30**(12): 932-934
MAO Xuefeng, LU Xiaolin, SONG Yumin. Synthesis of thioxanthone derivatives [J]. *Huaxue Shiji*, 2008, **30**(12): 932-934
- Sevinc D, Karasu F, Arsu N. Thioxanthone-benzotriazole: initiator and stabilizer properties in one component [J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2009, **203**(2-3): 81-84
- Wang K M, Ma G P, Yin R X, *et al.* Benzophenone-1,3-dioxane as a free radical initiator for photopolymerization [J]. *Mater Chem Phys*, 2010, **124**(1): 453-457
- 刘宣淦, 吕亚萍, 胡惟孝. 光引发剂 1-氯-4-丙氧基硫杂蒽酮的合成 [J]. *精细化工*, 2003, **20**(6): 343-344
LIU Xuangan, LV Yaping, HU Weixiao. Synthesis of 1-Chloro-4-propoxythioxanthone-a photoinitiator [J]. *Fine Chemicals*, 2003, **20**(6): 343-344
- 李浩, 姜学松, 印杰. 新型的含葡萄糖胺的水溶性高分子型硫杂蒽酮光引发剂 [J]. *感光科学与光化学*, 2007, **25**(6): 445-451
LI Hao, JIANG Xuesong, YIN Jie. A novel water-soluble polymeric thioxanthone photoinitiator containing glucamine [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2007, **25**(6): 445-451
- Yilmaz G, Beyazit S, Yagci Y. Visible light induced free radical promoted cationic polymerization using thioxanthone derivatives [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, **49**(7): 1591-1596
- 王国建, 张恒浩, 杨家云, 等. 水溶性硫杂蒽酮类光引发剂的合成 [J]. *化工学报*, 2011, **62**(3): 856-863
WANG Guojian, ZHANG Henghao, YANG Jiayun, *et al.* Synthesis of water-soluble photoinitiator of thioxanthone derivatives [J]. *CIESC Journal*, 2011, **62**(3): 856-863
- Dogruyol S K, Dogruyol Z, Arsu N. A thioxanthone-based visible photoinitiator [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, **49**(18): 4037-4043
- Yang J W, Zeng Z H, Chen Y L. Amine-linked thioxanthones as water-compatible photoinitiators [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, **36**(14): 2563-2570
- Jiang X S, Yin J. Polymeric photoinitiator containing

- in-chain thioxanthone and coinitiator amines [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, **25**(6): 748-752
- 13 杨保平, 崔锦峰, 陈建敏, 等. 自由基型高分子光引发剂的研究进展 [J]. *涂料工业*, 2005, **35**(1): 36-42
- YANG Baoping, CUI Jinfeng, CHEN Jianmin, *et al.* Progress in radical polymer photoinitiator [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2005, **35**(1): 36-42

Preparation and studies on the properties of thioxanthone photo-initiator comprising of coinitiator amine

WANG Baozong^{1,2} WEI Jun¹

¹ (*School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China*)

² (*School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

ABSTRACT In order to promote the photo-efficiency of traditional thioxanthone photo-initiators, 2-[2-hydroxy-3-(2-hydroxyethyl-2-methyl)amino]propoxy-thioxanthone(APTX) containing coinitiator amine was synthesized by using the ring-opening reaction of epoxy group. FT-IR and ¹H-NMR analyses confirmed the structures of APTX. UV-Vis spectra showed that the maximal absorption wavelength of thioxanthone moieties became red-shift as the existence of substituents. The photo-polymerization of trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) was made by use of photo differential scanning calorimetry (photo-DSC). The results show that APTX can effectively initiate the photo-polymerization of TMPTA.

KEYWORDS Thioxanthone, Coinitiator, Photo-polymerization, Photo-initiation properties

CLC O644.1, O621.3