

文章编号:1673-9981(2010)04-0325-05

硫杂蒽酮类光引发剂及其研究现状

瞿岳飞, 卿宁

(五邑大学化学与环境工程学院, 广东 江门 529020)

摘要:紫外光固化技术在涂料工业中广泛应用,光引发剂作为紫外光固化涂料的重要组成部分而快速发展,硫杂蒽酮类引发剂因其优异的性能而被人们关注.主要介绍了硫杂蒽酮类光引发剂,并综述了此类引发剂的研究现状.

关键词:紫外光固化;光引发剂;硫杂蒽酮

中图分类号: TQ 630.4 **文献标识码:** A

光固化技术作为一种快速固化技术,近年来得到蓬勃发展.1946年美国 Inmot 公司获得了第一个紫外光(UV)固化方面的专利,1967年德国拜尔公司使 UV 固化技术工业化,从而引出了光引发剂的概念^[1].任何能吸收辐射能,经过化学变化且有引发聚合能力的活性中间体物质都是光引发剂^[2].1970年汽巴-嘉基公司发明了 I-651,为光引发剂的迅猛发展打下了基础,同时也奠定了汽巴-嘉基公司在光引发剂研究和生产领域的领导地位^[3].

目前光引发剂种类繁多,引发机理大致可以分为四类:分解反应机理、氢提取反应机理、能量转移机理和离子反应机理^[4].按照以上反应机理,光引发剂可分为自由基聚合光引发剂和阳离子聚合光引发剂两类.自由基光引发剂按其反应类型不同,分为裂解型自由基和夺氢型自由基光引发剂.

裂解型自由基光引发剂是指光引发剂分子吸收光能后跃迁至激发单线态,经系间窜跃到激发三线态,在其激发单线态或其激发三线态时,分子结构呈不稳定状态,其中的弱键会发生均裂,产生初级活性自由基,引发低聚物和活性稀释剂聚合交联^[5].夺氢型自由基光引发剂是指光引发剂分子吸收光能后,经激发和系间窜跃到激发三线态,与助引发剂-氢供体发生双分子作用,经电子转移产生活性自由基,引发低聚物和活性稀释剂聚合交联,叔胺供氢体是常

用来和夺氢型光引发剂配对的助引发剂^[6].

硫杂蒽酮(TX)光引发剂是一类常见的夺氢型自由基光引发剂,从20世纪70年代起开始使用,80~90年代迅速得以推广使用.一般 TX 类化合物在370~385 nm 间有较强的吸收,并且较长的紫外吸收不受颜色的影响,因此此类引发剂适用于含颜料体系.但 TX 在低聚物和活性稀释剂中溶解性差,现在多用其衍生物做引发剂,已商品化的产品见图 1^[7].

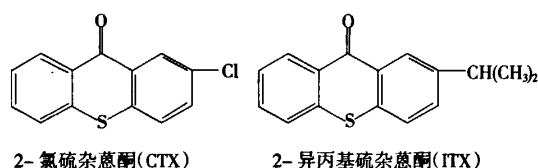


图1 商品化硫杂蒽酮光引发剂

1 研究现状

近年来 UV 固化涂料有了很大的发展,各种特殊功能的 UV 固化光引发剂不断问世,如水性光引发剂,高分子光引发剂,两亲型光引发剂等,从而极大地弥补了普通光引发剂的不足.硫杂蒽酮类光引发剂性能优异,国内外对其研究较多,已研究出具有

收稿日期:2010-10-20

作者简介:瞿岳飞(1986-),男,湖北洪湖人,研究生.

不同结构和性能的光引发剂。

1.1 水性硫杂蒽酮类

光固化技术相对于传统固化技术已经有了很大的优势和进步,但在稀释剂方面,光固化技术仍有稀释单体及少量挥发性溶剂,这些挥发性物质对人体有损害,也对绿色环境有污染,人们又提出了水性光固化体系。它是用水作为稀释剂,代替活性稀释剂调节黏度,这样就没有活性稀释剂的皮肤刺激性和臭味,并且不燃不爆,又安全^[7]。因此水性光固化技术研究和开发成为一个非常活跃的领域,水性硫杂蒽酮类引发剂也成为热点研究对象。

华东理工大学精细化工研究所的林毅清等人^[8],合成了十二种水性硫杂蒽酮类光引发剂,并经红外光谱、质谱、核磁共振以及元素分析等手段确证了化合物的结构,测定了其最大紫外吸收波长,计算了摩尔消光系数和荧光量子效率,并对化合物结构及其光化学性能之间的关系作了初步的探索。赵长阔等人^[9]用相转移催化法,成功地合成了八种水性硫杂蒽酮类化合物,确证了结构,测定了紫外吸收光谱,发现引入给电子基,最大吸收波长发生红移。

Liska 等人^[10]将碳水化合物如葡萄糖、纤维二糖和葡萄糖胺接到传统的油溶性光引发剂硫杂蒽酮上,合成了一系列的水溶性光引发剂,其水溶性按下列顺序递增:葡萄糖<葡萄糖胺<纤维二糖。碳水化合物基团的引入对其紫外吸收性质没有影响,并且提高了引发剂的相对分子质量。同时,可以将它们和甲基丙烯酸酯反应,引入甲基丙烯酸酯双键,合成可共聚的水溶性光引发剂,有效地提高了其抗迁移性。

1.2 大分子硫杂蒽酮类

小分子光引发剂在挥发性及迁移性等性质上,不尽如人意,不能用于食品包装等安全性能比较高的方面,人们开始研究大分子类光引发剂。相对于小分子,大分子具有一些优良的特点,如气味低、挥发度低、抗迁移能力强、环境兼容性好及树脂相容性好等^[11]。大分子硫杂蒽酮类引发剂也逐渐被人们认识和研究。

Neumann 等人^[12]合成了两种大分子硫杂蒽酮丙烯酸衍生物,分别为甲基丙烯酸甲酯与 2-(3'-丙烯酰氧基)-丙氧基-硫杂蒽酮共聚物 [MMA-co-APTX(2)]和甲基丙烯酸甲酯与 1-甲基-4-(3'-丙烯酰氧基)-丙氧基-硫杂蒽酮共聚物 [MMA-co-APTX(4)],其中 TX 感光基团的含量为 2%,实验证明,

此类光引发剂在助引发剂 2-(N,N-二乙氨基)乙醇 (DEOHA)的作用下,光引发性能比低分子量的硫杂蒽酮引发性能好。

Jiang 等人^[13]用聚丙烯亚胺 (PPI) 与 2-(2,3-环氧基)-硫杂蒽酮反应合成两种树突状硫杂蒽酮大分子光引发剂 DAB-16-TX 和 DAB-64-TX。研究表明,这两种引发剂的最大吸收波长一样,引发低聚物时不需要小分子助引发剂,两者的引发效率比硫杂蒽酮引发效率高。并且,DAB-64-TX 引发丙烯酰胺的效率比 DAB-16-TX 高,当溶液中含水量增加时,DAB-64-TX 引发聚合效率增高。

Temel 等人^[14]用邻巯基苯甲酸,1-溴苯丙烷,硫磺等合成大分子硫杂蒽酮光引发剂 PSt-TX-WS,结构式见图 2。此种引发剂和助引发剂 N-甲基二乙醇胺对丙烯酰胺引发效率高,是一种优异的光引发剂。

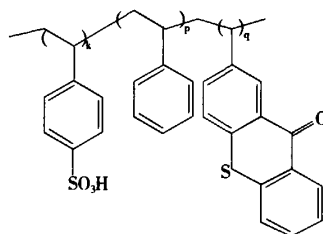


图 2 PSt-TX-WS 光引发剂结构式

1.3 可见光硫杂蒽酮类

硫杂蒽酮引发剂的吸收波长比较长,其主要吸收波长在紫外区,对可见光的响应小,这样对引发剂的贮存,运输和应用有好处。但随着信息技术、计算机技术、激光技术的发展,不少光信息记录材料需要采用可见光和红外光来引发化学反应。因此,可见光引发剂的研究也引起了人们的重视,现在已逐渐开发一些可见光硫杂蒽酮类引发剂。

Balta 等人^[15]合成了硫杂蒽酮-萘引发剂 (TX-Np),并研究此引发剂的一些性质。研究表明,此引发剂的吸收波长至可见光区,与助引发剂甲基二乙醇胺引发聚合时,引发甲基丙烯酸甲酯的效率和硫杂蒽酮差异不大,但是它优异的光学特性使它在实际应用中有很大作用。

Jiang 等人^[16]将助引发剂聚乙烯亚胺连接 2-(2,3-环氧基)-硫杂蒽酮引发剂上,制备出了一种可见光硫杂蒽酮引发剂 PTX,结构式见图 3。此引发

剂的吸收波长比较长,进入可见光区,对三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的引发效率高,并且随着引发剂浓度和光照强度的增加,聚合效率增大,并且温度的升高也会促进引发效率。

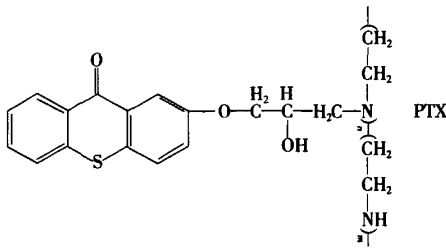


图3 PTX光引发剂结构式

1.4 复合型硫杂蒽酮类

这类光引发剂在分子设计方面涵盖了两种具有光引发性能的官能团,因此除了具有这两种光引发剂的优点外,往往还可以产生一些不可预期的优点及协同引发效果。

梁驻军等人^[17]报道一种复合型引发剂,将硫杂

蒽酮和 α -羟基酮等结构设计在同一分子中,结构见图4。

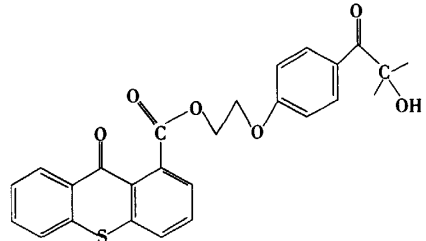


图4 复合型硫杂蒽酮类引发剂

Anglioni等人^[18]合成了一种复合型高分子光引发剂,在同一主链中同时引入两种感光基团,分子式见图5.该分子ATX-co-AMMP中含有侧链硫杂蒽酮和 α -吗琳苯乙酮成分.其引发活性比相应的低分子物混合体系活性高一个数量级,主要是因为从TX三线态到相邻 α -吗琳苯乙酮基态的活化能量转移提高了活化络合物的稳定性,从而提高了光引发速率和反应效率。

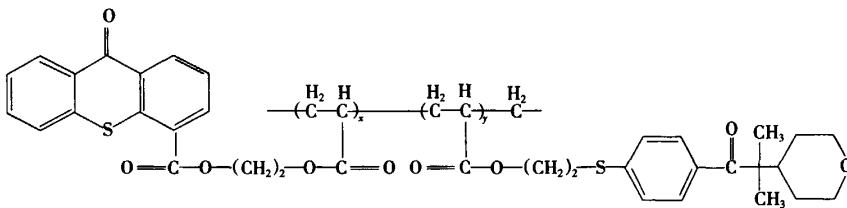


图5 ATX-co-AMMP光引发剂结构式

1.5 两亲型硫杂蒽酮类

目前光引发剂一般只限于一种引发体系中,油溶或水溶引发体系.有研究报道了两亲型硫杂蒽酮类光引发剂。

Wen等人^[19]合成了一类硫杂蒽酮类的光引发剂,硫杂蒽酮(TX)和聚乙二醇一乙醚的缩水甘油醚(E-PEO)合成了AHPTXs两亲型光引发剂.此种光引发剂不仅溶于水,还溶于有机物,此引发剂和硫杂蒽酮的吸收波长一样,引发丙烯酸酯和聚乙二醇二

丙烯酸酯(PEGDA)的效率比硫杂蒽酮的引发效率高,是一类性能优异的光引发剂。

Jiang^[20]也合成了此类的光引发剂,硫杂蒽酮衍生物(DETX),哌啶和聚乙烯氧化物(PEO-DE)生成亲水亲油硫杂蒽酮光引发剂(APTX),如图6所示.此种引发剂对三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和丙烯酰胺(AM)的引发效率高,是一种优异的光引发剂。

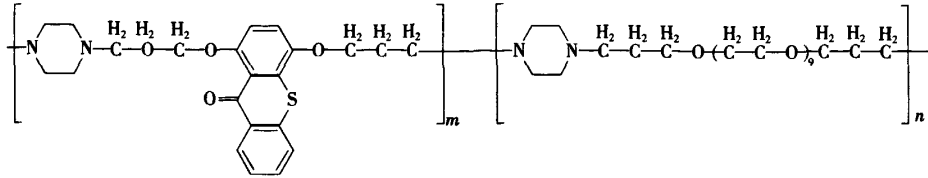


图6 APTX光引发剂结构式($m:n=1:2$)

1.6 供氢体硫杂蒽酮类

在硫杂蒽酮类光引发剂中,需要加入叔胺等助引发剂来引发光反应,由于溶剂笼效应将阻碍自由基的分离,从而影响了光聚合反应的发生,并且加入的助引发剂在一定程度上会影响涂膜的性能^[21].有很多研究报道了将助引发剂或供氢体连接在硫杂蒽酮引发剂上.

李浩等人^[22]将硫杂蒽酮光引发剂和助引发剂葡萄糖胺(GA)引入同一个高分子链上,合成新型硫杂蒽酮光引发剂(PTX-GA),通过改变PTX-GA中TX与GA的比例,合成出了三种光引发剂PTX-GA1,PTX-GA2和PTX-GA3.研究表明,这类硫杂蒽酮光引发剂即使在没有助引发剂胺的情况下,引发丙烯酸酯(AAM)的聚合效率也非常显著,引发速率会随着PTX-GA中胺官能团的增加而变快.

Balta等人^[23]合成了由2-羧甲氧基硫杂蒽酮和2-羧甲硫基分别与NaOH反应制备两种硫杂蒽酮盐类光引发剂.这两种光引发剂的吸收波长高且最大波长都已经到可见光区,并且不需要加氢供体,在水中他们都能引发丙烯酸酯聚合,且后者的引发效率比前者高.

Jiang等人^[24]合成了三种不同的硫杂蒽酮类光引发剂PTXB,PTXE和PTXP,此3种光引发剂中助引发剂都连接在引发剂在上面,引发聚合时不需要加入助引发剂,并且三种引发剂的吸收波长相似.实验证明,PTXP对甲基丙烯酸甲酯(MMA)的引发效率最高,PTXE对聚丙二醇二丙烯酸酯(PPGDA)的引发效率最高,PTXB对三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的引发效率最高.

1.7 氧开放型硫杂蒽酮类

在自由基光固化体系存在着氧阻聚作用,不仅延长了辐射固化时间,而且可能损害固化后涂膜性能,因此,消除光固化过程中氧阻聚作用一直是人们研究的热点,研究具有消除氧阻聚作用的光引发剂也成为重点.

Balta等人^[25]用萘和邻巯基苯甲酸合成了硫杂蒽酮-蒽(TX-A)光引发剂.研究表明,此种引发剂不需要加入助引发剂,并且在空气中聚合固化比在氮气保护下聚合固化时间更快.当引发剂中加入助引发剂N-甲基二乙醇胺时,效率不高,聚合固化不能在氮气中进行,并且随着引发剂的浓度增大,固化效率降低.此种固化剂有优异的光学吸收特性,这些性质在实际应用中有很好的运用,是种优异的光引发剂.

2 结 语

硫杂蒽酮类光引发剂得到很好的发展,实验室里制备出很多类型的光引发剂,但由于硫杂蒽酮类原料价格昂贵,开发应用成本较高,商品化品种很少,此类光引发剂大部分仍处于实验研究阶段.将其应用于工业上,转化为生产力还需要一定的时间,因此,开发价格低廉,性能优良的光引发剂成为研究此类光引发剂的重点,相信将来此类光引发剂会得到很大的应用.

参考文献:

- [1] 蒋洗涛,周之海.国内光引发剂发展概况[J].辐射固化通讯,1998(3):28-30.
- [2] 王德海,江枫.紫外光固化材料-理论与应用[M].北京:科学出版社,2001:28.
- [3] 张强.服务于中国UV固化工业的汽巴-嘉基公司的添加剂[J].辐射固化通讯,1996(1):25-26.
- [4] 姚桃花.紫外光固化涂料用光引发剂的研究进展[J].甘肃石油和化工,2007(3):8-13.
- [5] 曹靖.UV固化中阳离子光引发剂及可高分子化的自由基光引发剂的合成与研究[D].湖南:湘潭大学,2004.
- [6] ARUS N, DAVIDSON R S, HOBMAN R. Factors affecting the photoyellowing which occurs during the photoinitiated polymerization of acrylates[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1995, 87: 169-175.
- [7] 魏杰,金养智.光固化涂料[M].北京:化学工业出版社,

- 2005;60-61.
- [8] 林毅清,王金娣,祁国珍.新型水性硫杂蒽酮类光引发剂的合成及性质[J].应用化学,1999(10):25-28.
- [9] 赵长阔,林毅清,王金娣,等.新型水性硫杂蒽酮类光引发剂的合成 II⁺ [J].华东理工大学学报,1999(2):160-162.
- [10] LISKA R. Photoinitiators with functional groups. V. new water-soluble photoinitiators containing carbohydrate residues and copolymerizable derivatives thereof [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40(10): 1504-1518.
- [11] 杨保平,崔锦峰,陈建敏,等.自由基光引发剂的研究进展[J].涂料工业,2005(1):36-43.
- [12] NEUMANN N M, GEHLEN M H, ENCINAS M V, et al. Photophysics and photoreactivity of substituted thioxanthenes [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1997, 93:1517-1512.
- [13] JIANG Xuesong, WANG Wenfeng, XUA Hongjie, et al. Water-compatible dendritic macrophotoinitiator containing thioxanthone [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 181: 233-237.
- [14] GOKHAN T, NERGIS A. One-pot synthesis of water-soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process [J]. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2009, 202: 63-66.
- [15] DEMET K B, NIHAL C, GOKHAN T, et al. An annealed thioxanthone as a new type II initiator [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 199: 316-321.
- [16] JIANG Xuesong, XU Hongjie, YIN Jie. Polymeric amine bearing side-chain thioxanthone as a novel photoinitiator for photopolymerization [J]. Polymer, 2004, 45: 133-140.
- [17] 梁驻军,杨洪梅,顾欣宇,等.大分子光引发剂研究进展(一)[J].精细与专用化学品,2003,19:15-18.
- [18] ANGLIONI L, CARETTI D, CORELLI E, et al. Copolymeric systems with pendant thioxanthone and alpha-morpholinoacetophenone moieties as photosensitizing and photoinitiating agents for UV-curable pigmented coatings [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 1477-1488.
- [19] WEN Yanna, JIANG Xuesong, LIU Rui, et al. Amphiphathic hyperbranched polymeric thioxanthone photoinitiators (AHPTXs): Synthesis, characterization and photoinitiated polymerization [J]. Polymer, 2009, 50: 917-3923.
- [20] JIANG Xuesong, LUO Jue, YIN Jie. A novel amphiphathic polymeric thioxanthone photoinitiator [J]. Polymer, 2009, 50: 37-41.
- [21] 肖浦,聂俊.水溶性自由基光引发剂及其研究现状[J].涂料技术与文摘,2008(4):2-8.
- [22] 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(6):445-451.
- [23] DEMET K B, GOKHAN T, MERAL A, et al. Thioxanthone based water-soluble photoinitiators for acrylamide photopolymerization [J]. European Polymer Journal, 2010(3):1-29.
- [24] JIANG Xuesong, YIN Jie. Study of macrophotoinitiator containing in-chain thioxanthone and coinitiator amines [J]. Polymer, 2004, 45: 5057-5063.
- [25] DEMET K B, NERGIS A, YUSUF Y, et al. Thioxanthone-anthracene: A new photoinitiator for free radical polymerization in the presence of oxygen [J]. Macromolecules, 2007, 40: 4138-4141.

Thioxanthone photoinitiator and its development

QU Yue-fei, QING Ning

(College of Chemical and Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: UV curing technology is widely used in coatings. Photoinitiator as an important part of coating is rapidly development. Thioxanthone photoinitiator with excellent properties was concern by the people. This paper introduces thioxanthone photoinitiator, and reviews its development.

Key words: UV curing; photoinitiators; thioxanthone