

二苯甲酮类光引发剂的研究进展

周彦芳,焦晨婕,谢 刚,钟 荣*

(南昌航空大学,江西省造纸化学品工程技术研究中心,南昌 330063)

摘要:二苯甲酮类光引发剂是结构最简单的夺氢型自由基光引发剂,BP的合成路线简单,是价格最便宜的一种光引发剂。但是,它具有活性低、光固化速率较慢、易发生黄变等缺点。为了解决二苯甲酮自身的缺点并发挥它的优点,科学家已经研究出了品种及其性能不断创新、成熟的二苯甲酮类光引发剂。本文将介绍近几年来科学家研发出的新型二苯甲酮类大分子光引发剂、可聚合光引发剂、水性光引发剂、混杂型光引发剂,并综述它们的研究进展及在各个领域中的应用价值。

关键词:光固化涂料;光引发剂;二苯甲酮

引言

近年来,光聚合科学技术广泛应用于各种工业领域,许多产品由于具有经济、环保、节能、高效、有效,快速等优异的特性而被光聚合反应生产,其中紫外光固化材料在无 VOC 排放、低温涂装、快速固化、高效率生产等场合有着重要的应用价值^[1~6]。作为 UV 可固化配方的最重要的组分之一,各种光引发剂已经被开发以满足工业的需要。有效的光引发剂应该具有合适的吸收范围,与所使用的 UV 灯发射光谱相匹配,以获得高的引发量子产率。许多具有低分子量的光引发剂被证明在工业应用中是有效的,但是显示出一些缺点,例如相对强的气味和从固化膜的迁移,随着 UV 固化技术的进步,特别是用于食品相关基材,迫切需要具有低毒性和无迁移的新型光引发剂^[7]。

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。按照上面四类反应机理,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^[8]。

有效的光引发剂应该具有合适的吸收范围,应与所使用的 UV 灯的发射光谱相匹配,以获得高的引发量子产率。许多具有低分子量的光引发剂被证明在工业应用中是有效的,但是在光固化的过程中显示出一些缺点,如相对刺激的气味和较低的固化膜迁移。随着 UV 固化技术的进步,特别是相关光固化涂料领域的基材,人们迫切需要具有低毒性、无迁移、多功能、高活性的新型光引发剂^[9]。二苯甲酮类光引发剂性能优异,国内外对其进行了较多的研究,目前已研究出具有不同结构特征和性能的光引发剂。本文将主要介绍近几年科学家研究出的二苯甲酮类大分子光引发剂、混杂型光引发剂、水基型光引发剂等光引发剂的研究进展。

1 大(高)分子二苯甲酮类

通常,光引发剂通过照射后直接断裂(I型),脱氢或电子转移(II型)作为自由基的发生剂,然后自由基引发单官能或多官能单体和低聚物的聚合或交联^[10-12]。传统的低分子量光引发剂存在一些固有的缺

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.05.003

收稿:2018-07-26;修回:2018-12-30;

基金项目:国家自然科学基金(21364008),江西省科技条件平台专项建设资金(20164BCD40098);

作者简介:周彦芳,女,广西人,硕士,研究方向为紫外光固化涂料及应用。Tel: 15622157330; E-mail: 984773117@qq.com;

* 通讯联系人:钟荣,副教授,研究方向为紫外光固化涂料及应用。Tel: 0791-3953034; E-mail: zhongr@nchu.edu.cn.

点,如气味、变黄、迁移以及与紫外线固化树脂的相容性差,这将导致后固化材料产生不良影响。因此,开发低气味、无毒、不泛黄、低迁移的单组分高分子光引发剂^[13~18]已经获得了更多的关注。

Huang 等^[19]设计并合成了大分子二苯甲酮光引发剂。首先,合成了含羟基的 Michler 酮,然后再与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应,制备聚氨酯型大分子二苯甲酮光引发剂(如图 1 所示)。与小分子光引发剂相比,该化合物含有两个可与二异氰酸酯反应形成的羟基聚氨酯,聚氨酯是一种有用的官能聚合物,可作为大分子 II 型光引发剂,此外,叔胺基团可以用作聚氨酯的共同引发剂和固化剂。

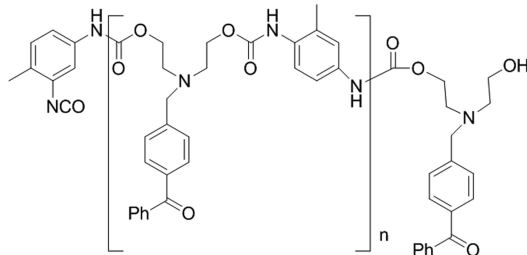


图 1 聚氨酯型大分子二苯甲酮光引发剂

Figure 1 Polyurethane-based macromolecule benzophenone photoinitiator

Zhang 等^[20]报道了一种水性聚硅氧烷改性的二苯甲酮大分子光引发剂(WPSHBP)。该大分子光引发剂具有光聚合强、光解片段的迁移低、挥发性弱和氧阻聚的减少等特点。WPSHBP 在 286 nm 处具有最大吸收峰,摩尔消光系数($\epsilon_{286 \text{ nm}}$)为 $23200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。与小分子光引发剂二苯甲酮(BP)相比,WPSHBP 表现出低的光解片段迁移和挥发性。与 2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮(Irgacure 2959)相比,由 WPSHBP 引发的固化膜具有良好的机械性能和热稳定性。更重要的是,水性聚硅氧烷改性的光引发剂在光聚合体系的表面上发生富集,可以减轻自由基光聚合中的氧抑制。

2 可聚合二苯甲酮类

光引发聚合在工业中应用广泛,如涂料、粘合剂、油墨、牙科填料、光波导和微电子^[21~23]。但是,低效率、较高粘度和在 UV 可固化配方中的溶解性降低等问题妨碍了光引发剂的工业应用。为了解决这些问题,需要仔细考虑分子链中起始位点的分子量调节和分布。已经发现含有侧发色团的聚合光敏引发剂被证明是可行的^[24]。二苯甲酮(BP)已广泛用作自由基 UV 固化体系的常规 II 型光引发剂。早期文献中报道了许多 BP 衍生物^[25,26],它们中的大多数克服了低分子量光引发剂的缺点,但是与 BP 相比同时丧失了光引发活性,通过将发色团引入聚合链中而具有更高引发活性的聚合光引发剂被证明是可行的。因此,近年来,满足大多数上述要求的可聚合的,低聚或聚合光引发剂(PPI)由于与它们相应的低分子量非单类似物相比具有优势而受到持续的关注。

Wang 等^[27]通过二苯甲酮和不同的氨基单体共引发剂逐步聚合合成了三种类型的光引发剂 PBP-P、PBP-E 和 PBP-B(PBP-P、PBP-E 和 PBP-B 的化学式如图 2 所示)。还合成了低分子量类似物 2,4-二(3-(二乙基氨基)-2-羟基丙氧基)-二苯甲酮(DAHBP)作为低分子量模型化合物。PBP-P、PBP-E、PBP-B 和 DAHBP 的 UV-vis 光谱与 BP 相比具有大的红移最大吸收。PBP-P 和 DAHBP 的 ESR 谱具有与 DEBP/TEA 系统相同的光引发机制。通过光-DSC 研究由大分子光引发剂和低分子量类似物光聚合引发的具有不同官能度的两种单体,结果显示光引发剂对单体的不同光引发效率:第一,聚合物光引发剂比低分子量类似物更有效;第二,PBP-E 对于 PPGDA 是最有效的,PBP-B 对于 TMPTA 是最有效的。Han 等^[28]通过硫醇化超支化聚合物与丙烯酸二甲基氨基乙酯和丙烯酸 3-羟基丙酯进行双硫醇-烯反应合成了同时具有二苯甲酮(BP)和叔胺部分(B/A-HPI)封端的一系列含硫超支化聚合光引发剂(4-苯甲酰基苯氧基)丙基酯。从紫外-可见光谱得出,B/A-HPIs 在 $\sim 340 \text{ nm}$ 处显示出更强的 $n-\alpha^*$ 吸收,具有 $371 \text{ L}^{-1} \cdot$

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数高于 $148 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 BP, 以及从 $\sim 250 \text{ nm}$ 到 $\sim 280 \text{ nm}$ 比 BP 的 $\alpha\text{-}\beta^*$ 吸收发生更明显的红移。根据光-DSC 研究, 由 5% (wt) B/A-HPI 引发的 1,6-己二醇二丙烯酸酯的光聚合速率是 BP 的光聚合速率的两倍。DMTA 结果显示 B/A-HPI 与丙烯酸酯树脂的良好混溶性和固化膜的高交联密度。Özlem 等^[29] 通过叔丁基 α -溴代甲基丙烯酸酯 (TBBBr) 和 4-羟基二苯甲酮合成了新的单体光引发剂, 然后使用该单体光引发剂与具有侧链二苯甲酮 (BP) 基团的 2-((4-苯甲酰基苯氧基)甲基)丙烯酸叔丁酯 (1) 发生自由基聚合反应产生了相应的聚合物光引发剂 (聚-1), 聚合光敏引发剂显示与 (1) 相似的 UV 吸收光谱, 其与 BP 相比发生了红移。通过光-DSC 研究发现聚合引发剂 (聚-1) 具有比 BP 和单体引发剂 1 更高的效率。Wang 等^[30] 基于聚乙二醇 (PEG), 琥珀酸酐, 4-羟基二苯甲酮和表氯醇合成可聚合二苯甲酮光引发剂 (PEG-BP, 其化学式如图 2 所示)。通过紫外分光光度计检测 PEG-BP 的辐射吸收, 在乙腈溶剂中在 283 nm 处具有最大吸收波长, 通过对比于小分子光引发剂 BP 发生了显著红移, 从而提高了 UV 固化体系在长波长区域的光敏效率。此外, PEG-BP 具有比 BP 更好的水溶性, 因此可以用于油和水溶液。该引发剂的明显优点是消除了基于胺的氢供体, 并提供了易于获得和无毒的替代性氢供体。

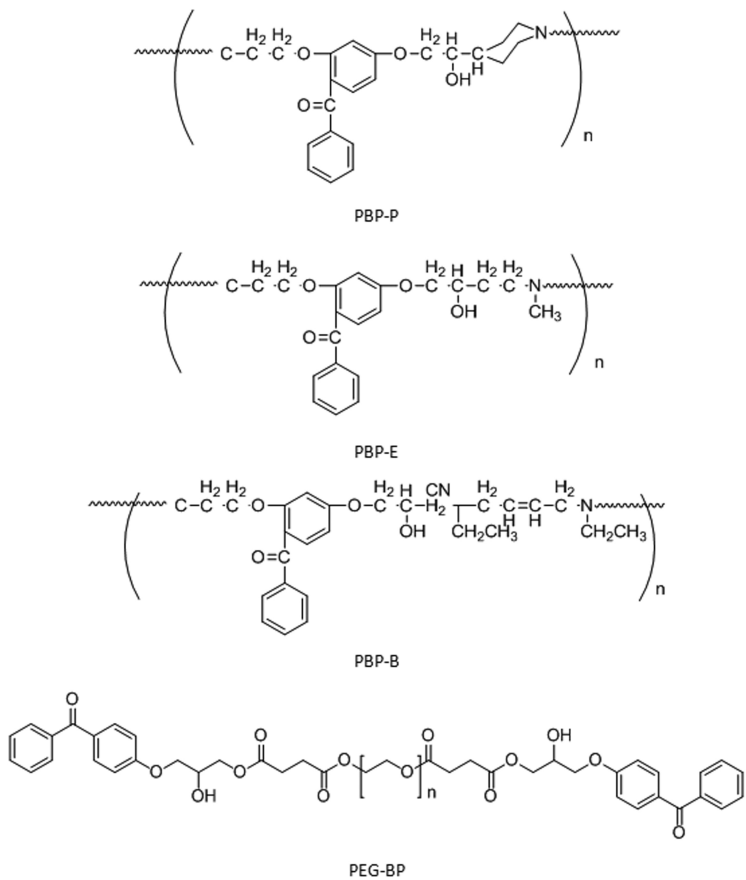


图 2 可聚合二苯甲酮光引发剂 PBP-P、PBP-E、PBP-B、PEG-BP
Figure 2 Polymerizable benzophenone photoinitiator PBP-P, PBP-E, PBP-B and PEG-BP

3 水性二苯甲酮类

在光固化体系涂料中, 二苯甲酮类光引发剂具有良好的溶解性, 因而是被研发得最多的水性光引发剂, 其要是在二苯甲酮主体上接枝亲水性的基团, 如引入磺酸盐基团或季铵盐基团等^[31]。二苯甲酮类水

性光引发剂表现出高度水溶性的,这种特征在很宽的 pH 值范围内都是,并且光引发效率高、无色、无味。因此,这类光引发剂的合成具有广泛的应用前景。

程传杰等^[32]以通过亲核加成得到了两种水性可聚合二苯甲酮类光引发剂: 4-[N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)二甲基溴化铵甲基]二苯甲酮(见图 3)和 4,4'-双[N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)二甲基溴化铵甲基]二苯甲酮(见图 4)。通过简单的方法,合成的两种水性可聚合二苯甲酮光引发剂与二苯甲酮相比,其优点体现在:(1)可在反应中作为单体或交联剂;(2)有望用于水性光固化体系中;(3)所含季铵盐基团可能具有防腐抗菌作用。

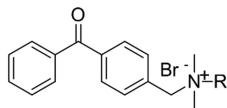


图 3 4-[N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)二甲基溴化铵甲基]二苯甲酮

Figure 3 4-[N-(2-Methacryloyloxyethyl) dimethylammonium bromide methyl] benzophenone

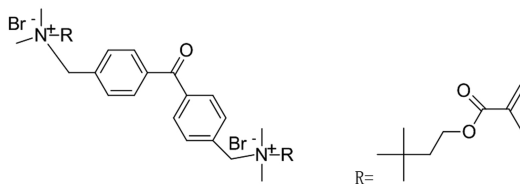


图 4 4,4'-双[N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)二甲基溴化铵甲基]二苯甲酮

Figure 4 4,4'-Bis[N-(2-methacryloyloxyethyl) dimethylammonium bromide methyl] benzophenone

Wang 等^[33]基于传统的光引发剂 4-羟基二苯甲酮(HBP)和氨基聚硅氧烷合成了具有用于制备梯度聚合物的各种硅含量的三种水溶性聚硅氧烷二苯甲酮光引发剂(W-Si—HBP2-A/B/C)。这三种光引发剂在水中显示相对良好的溶解度、更长的三线态寿命、比 HBP 更小的反应速率常数。研究发现,具有最高硅含量的光引发剂由于较低的聚硅氧烷的表面张力和能量而具有最佳的浮动能力。通过使用该光引发剂,获得具有显著分子量梯度的梯度聚合物。此外,聚硅氧烷基光引发剂可以降低梯度聚合物的分散表面能,并且光引发剂含量的增加可以改变梯度聚合物膜的微结构。

4 可见光二苯甲酮类

可见光聚合引起了人们的关注,不仅是由于可见光源的廉价,安全和高的穿透能力,而且由于目标应用,如印版、集成电路、光刻胶、牙科材料、激光诱导、3D 固化、全息记录和纳米级微机械^[34~42]。作为光聚合体系中最重要的一部分,可见光光引发剂吸收可见光,然后产生活性物质以引发聚合,其可以基于活性物质的类型分类为自由基或阳离子光引发剂。尽管对阳离子光引发剂的研究越来越感兴趣,但是自由基光引发剂不仅由于其基于丙烯酸酯,苯乙烯和不饱和聚酯等的通用结构而具有更多的潜在应用,而且由于其潜在的易于转移到阳离子引发剂通过在氧化剂存在下通过氧化过程。出现低反应性和与许多树脂体系的相容性差等问题。许多研究集中在开发单组分可见光光引发剂来克服这些问题。单组分可见光光引发剂由相同分子中的可见光发色团和氢供体组成,甚至由一些仅在氧气存在下产生光致自由基的新发展的发色团组成。这种方法可以有效消除气味,毒性和迁移问题。

Zhou 等^[43]选择二苯甲酮和蒽醌的两种羟基衍生物作为锆配合物的配体,以替代丙氧基锆以获得基于锆的多官能可见光引发剂(MPI)——Zr-OBP。合成的 Zr-OBP 具有较高的吸收率,已经用光引发剂制备了常规单体 SR349 和 HDDA 的混合物作为 UV 固化制剂。含有 Zr-OBP 的配方比含有 AQ-N-OH 和 BP-OH 的配方具有更高的最终转化率,这说明它们是有效的 MPIs。通过共焦拉曼显微镜获得的深度转换分布图显示 Zr-OBP 在 UV 固化制剂中具有较高的克服氧抑制的效率。

5 混杂型二苯甲酮类

混杂型光引发剂可为两种。第一种是将夺氢型和裂解型双引发基团组合在同一个分子中形成双引发基的混杂光引发剂,已商品化的有 Esacure 1001(如图 5 所示),此外还有将二苯甲酮与 α -羟基酮(如图 6 所示)、硫杂蒽酮与 α -羟基酮(如图 7 所示),设计在一个分子中的双引发基的混杂光引发剂由于有二苯甲酮结构,也可以发生夺氢反应,Esacure 1001 光解后,分解产物无气味,而且毒性低,其 λ_{max} 为 316 nm,在 370 nm 处摩尔消光系数达到 1000L/(mol · cm),因此可用于 UV 油墨和 UV 色漆中^[44]。

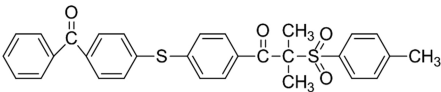


图 5 Esacure 1001

Figure 5 Esacure 1001

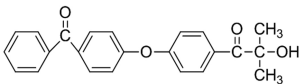


图 6 二苯甲酮与 α -羟基酮

Figure 6 Benzophenone with alpha-hydroxy ketone

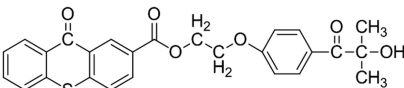


图 7 硫杂蒽酮与 α -羟基酮

Figure 7 Squalone and α -hydroxy ketone

第二种是自由基-阳离子混杂光引发剂,自由基研发体系固化速度快,但收缩较大。而阳离子光固化时体积收缩小、粘接力强,固化过程不被氧气阻聚,反应不易终止,“后固化”能力强,适于厚膜的光固化,但固化速度慢。综合二者的优点,将自由基与阳离子光引发剂配成混杂体系,既可自由基聚合游客发生阳离子聚合,可以扬长避短,具有协同效应。两种以上的光引发剂配伍使用,更能获得令人满意的效果。

两大类型光引发剂因为引发机理的差异,自然也各有优劣,某些方面不分伯仲,某些方面大相径庭,可以进行互补,所以,在实际应用中,不同种类的两种以上的引发剂可以混合一起来使用,经过这样处理,引发效率和涂膜的性能都可得到改善^[45]。研究者对自由基-阳离子混杂固化树脂进行研究的同时,也开发出可以同时进行自由基-阳离子混杂光固化的新型光引发剂,如苯基膦二苯甲酮类、p,p-双(三苯基膦亚甲基)二苯甲酮盐等。阳年发等^[46]对普通碘鎓盐的结构改造,设计合成了一类新型的碘鎓离子六氟磷酸盐(见图 8),他的设计路线避免了氧化反应,整个反应的温度适中(55~65℃),反应产率较高,有一定的工业应用前景。

Crivello 等^[47]将二苯甲酮类化合物和二苯基碘鎓盐的基本结构特点加以结合,将可产生阳离子的基团和可产生自由基的基团嫁接到同一分子中,设计合成出了效果较好的混杂引发剂。

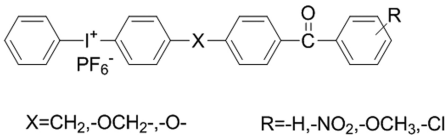


图 8 碘鎓离子六氟磷酸盐

Figure 8 Iodonium ion hexafluorophosphate

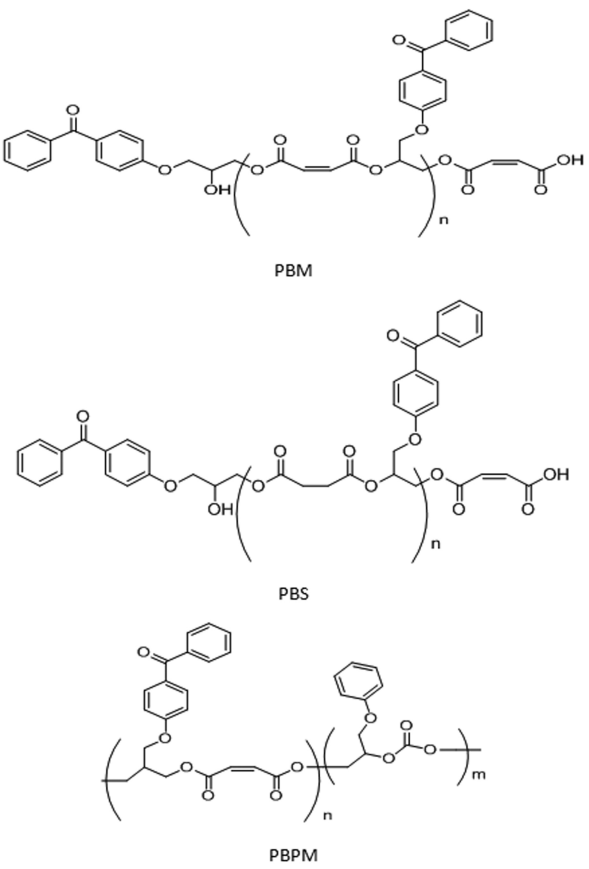


图 10 复合型二苯甲酮光引发剂 PBM、PBS、PBPM

Figure 10 Polymerizable benzophenone photoinitiator PBM,PBS and PBPM

参考文献：

[1] Xu Y J, Wang Q, Cao Y F, et al. RSC Adv, 2017, 7: 18172~18177.
[2] Al-Shroofy M, Zhang Q L, Xu J G, et al. J Power Sources, 2017, 352: 187~193.
[3] Dai J Y, Ma S Q, Wu Y G, et al. Prog Org Coat, 2015, 87: 197~203.
[4] Aznar M, Domeno C, Nerin C, et al. Dyes and Pigments, 2015, 114: 85~92.
[5] Sun Y J, Wang X P, Wang D B, et al. J Chem Thermodynamics, 2017,112: 122~128.
[6] Hwang H D, Park C H, Moon J I, et al. Prog Org Coat, 2011,72: 663~675.
[7] 姚桃花.甘肃石油化工,2007,3:8~13.
[8] 金养智. 光固化材料性能及应用手册.北京:化学工业出版社,2009: 137~153.
[9] 陈永烈,杨建文,曾兆华. 辐射固化材料及其应用.北京:化学工业出版社,2003: 108~146.
[10] Dursun C, Degirmenci M, Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Polymer, 2003, 44: 7389~7396.
[11] Grotzinger C, Burget D, Jacques P, Fouassier J.Polymer, 2003, 44: 3671~3677.
[12] Przyjazna B, Kucybała Z, Pączkowski J. Polymer, 2004, 45: 2559~2566.
[13] Akat H, Gacal B, Balta D K, Arsu N, Yagci Y. Polym Sci Pol Chem, 2010, 48: 2109~2114.
[14] Kork S, Yilmaz G, Yagci Y. Macromol Rapid Commun, 2015, 36: 923~928.
[15] Temel G, Aydogan B, Arsu N, Yagci Y. Macromolecules, 2009, 42: 6098~6106.
[16] Wang K, Lu Y, Chen P, Shi J, Wang H, Yu Q. Mater Chem Phys, 2014, 143: 1391~1395.
[17] Xiao P, Shi S, Nie J.Polym Adv Technol, 2008, 19: 1305~1310.
[18] Xiao P, Wang Y, Dai M, Shi S, Wu G, Nie J. Polym Eng Sci, 2008, 48: 884~888.
[19] Huang Q H, Gu L L, Bai X X, Cheng C J. IOP Confer Series; Mater Sci Eng, 2014, 62: 12014.

- [20] Zhang G, Cao Y, Yu J, et al. J Adhes Sci Technol, 2016,30(21): 2289~2300.
- [21] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Macromolecules, 2010, 43: 6245~6260.
- [22] Dietliker K, Jung T, Benkhoff J, et al. Macromol Symp, 2004, 217: 77~98.
- [23] Fouassier J P, Lalevee J. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency. 2012.
- [24] Carlini C, Angiolini L. Adv Polym Sci, 1995,123: 127~214.
- [25] Jauk S, Liska R. Macromol Rapid Commun, 2005,26: 1687~1692.
- [26] Wang C Y, Wei L, Lai G Q, et al. Polym Adv Technol, 2010, 21: 72~76.
- [27] Wang Y L, Jiang X, Yin J. Eur Polym J,2009,45: 437~447.
- [28] Xie H, Hu L H, Zhang Y, Shi W F. Prog Org Coat, 2011, 3(72): 572~578.
- [29] Karahan Ö, Balta D K, Arsu N, et al. J Photochem Photobio A: Chem,2014,274: 43~49.
- [30] Wang K M, Lu Y, Chen P, et al. Mater Chem Phys, 2014, 3(143): 1391~1395.
- [31] 刘蕤.二苯甲酮类水性光引发剂的合成新方法研究.长沙:湖南大学, 2005.
- [32] 程传杰,范伍琴,孙剑,等.化学研究与应用, 2013,8: 1200~1203.
- [33] Wang J S, Cheng J Y, Liu J C, Gao Y J, Sun F. Green Chem, 2013, 15(9): 2457~2465.
- [34] Yang J J, Liao W, Xiong Y, Wang X L, Li Z, Tang H D. Prog Org Coat,2018,115: 151~158.
- [35] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Macromolecules, 2010, 43: 6245 - 6260.
- [36] Fouassier J P. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency, John Wiley & Sons, 2012.
- [37] Jiang D, Huang X, Qiu F, Luo C, Huang L L. Macromolecules, 2010, 43:71e6.
- [38] Zhang N, Li M, Nie J, Sun F. J Mater Chem, 2012, 22:9166e72.
- [39] Zhang Y. J Eur Ceram Soc, 2012, 32:2623e32.
- [40] Bhat R R, Chaney B N, Rowley J, Liebmman-Vinson A, Genzer J. Adv Mater,2005,17:2802~2807.
- [41] Jiang D, Huang X, Qiu F, Luo C, Huang L L. Macromolecules, 2010, 43:71e6.
- [42] Zhang N, Li M, Nie J, Sun F. J Mater Chem, 2012, 22:9166e72.
- [43] Zhou J Y, Allonas X, Liu X X. J Photochem Photobio A: Chem, 2018,356:580~586.
- [44] 金养智.光固化材料性能及应用手册.北京:化学工业出版社,2009: 137~153.
- [45] 李艳. 部分酯化环氧豆油丙烯酸酯自由基——阳离子混杂光固化体系的研究. 武汉理工大学, 2014.
- [46] 阳年发,曹靖,杨利文.中国,0211403312. 2002-04-04.
- [47] Crivello J V, Ma J, Jiang F. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40 (20): 3465~3480.
- [48] 胡丽华. 混杂型光引发剂的合成、光引发行为及其有机/无机杂化材料的研究.合肥:中国科学技术大学, 2011.
- [49] 赵双琪.广州化工,2014,22: 88~91.
- [50] Cheng L L, Shi W F. Prog Org Coat, 2011, 4(71): 355~361.

Research Progress of Benzophenone Photoinitiators

ZHOU Yan-fang, JIAO Chen-jie, XIE Gang, ZHONG Rong*

(Nanchang Hangkong University, Jiangxi Province Engineering Technology Research
Center of Papermaking Chemicals, Nanchang 330063, China)

Abstract: Benzophenone photoinitiators are the simplest hydrogen abstraction type photoinitiators with simple structure. They are the cheapest photoinitiators. However, it has the disadvantages of low activity, slow photocuring rate and easy yellowing. In order to solve the shortcomings of benzophenone itself and give full play to its advantages, scientists have developed novel and mature benzophenone photoinitiators for varieties and their properties. This article will introduce the new benzophenone macromolecular photoinitiators, polymerizable photoinitiators, aqueous photoinitiators, and hybrid photoinitiators developed by scientists in recent years, and review their research progress and application value in various fields.

Key words: Photocurable coating; Photoinitiator; Benzophenone