

综 述

水溶性光聚合引发剂研究进展

杨建文 陈用烈

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

提要 近几年发展起来的水溶性光聚合引发剂(WSP)属自由基引发剂,按结构可分为芳酮类、稠环芳烃类、聚硅烷类、酰基磷酸盐类、偶氮类及金属有机配合物类。本文综述了这些光引发剂的结构特性、光化学行为、光引发效率及光反应机理等。

关键词 光引发剂, 水溶性, 自由基聚合

光引发聚合作为区别于热引发聚合的一种合成手段,具有许多优越性与实用性。传统的油性UV光固化体系在环境保护、人身健康、工艺操作及膜性能控制等方面存在较大不足,水性光固化体系继承和发展了传统的UV固化技术与水性涂料技术的许多优点,具有可观的发展前景^[1]。

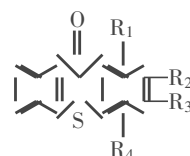
所用光引发剂的性能是水性光固化体系能否顺利聚合固化的关键。用水溶性的自由基光引发剂能够获得其与水性光固化体系很好的相容性,光引发剂得以均匀分散,有利于得到满意的聚合固化结果。按引发机理分类,也可分为第一型和第二型两大类,前者经光激发,在某激发态发生 α -裂解或 β -裂解,产生活性自由基引发聚合;后者一般本身无引发能力,需与助引发剂组合使用。按化学结构不同,WSP主要可分为芳酮类、稠环芳烃类、聚硅烷类、酰基磷酸盐类、偶氮类及金属有机配合物类,其中芳酮类最为丰富,又可分为硫杂蒽酮衍生物、二苯甲酮衍生物、苯偶酰衍生物及烷基芳酮衍生物。

1 芳酮类 WSP

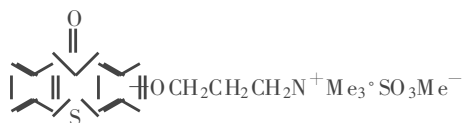
1.1 杂蒽酮衍生物

它在近紫外区的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)在380~420nm且吸收强、峰形宽、夺氢能力强,因此,硫杂蒽酮(Thioxanthone, TX)及其衍生物是理想的光引发剂候选物^[2~5]。白色颜料TiO₂的吸收波段在380nm以下,对于TX系列光引发剂TiO₂不存在吸收屏蔽问题,故TX系列光引发剂通常可用于白色光固化涂料体系。常

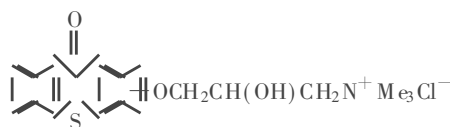
见的TX系列WSP主要有如下一般结构:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 可以是 H、CH₃、卤原子等, R_2 、 R_3 、 R_4 三者之一必为强亲水性基团。TX 系列 WSP 在光解机理上属于第二型。



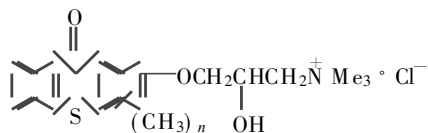
TX-2



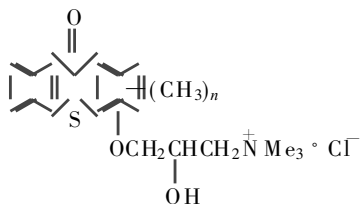
TX-3

TX-2 与 TX-3 是两组具有代表性的 TX 系列 WSP, 离子性基团的取代位置可以是 2、3、4 位三者之一, 分别以 a 、 b 、 c 表示, 即 TX-2 系列, 包括 $2a$ 、 $2b$ 、 $2c$; TX-3 系列包括 $3a$ 、 $3b$ 、 $3c$ 。离子性基团的取代位置影响其光引发效率。比较初始光聚合速度 R_p , Fouassier 等人发现光引发活性顺序是 $2b > 2c > 2a$ 及 $3b > 3c > 3a$ ^[6]。Allen 等人通过比较定时单体转化率, 得出的结果是 4 位取代的 WSP 引发活性最高, 3 位取代的最低^[7]。两者得出的结果不同, 一是因两者所用的单体和助引发剂不同; 二是比较的标准不同。据此, 对引发机理的解释也不同。前者认为活性自由基来源于 WSP 激发

三线态与叔胺的夺氢作用,后者认为 WSP 激发单线态与叔胺作用产生活性自由基。



3a 的甲基取代衍生物

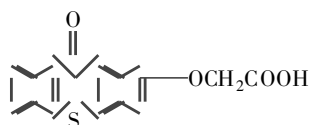


3c 的甲基取代衍生物

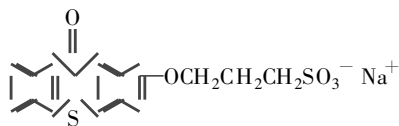
对于 WSP 3a 在其 1、3、4 位进行一甲基或多甲基取代后,引发聚合的活性相对于 3a 本身又进一步提高^[6,8],其中以 4 甲基化 3a 和 1,3,4-三甲基化 3a 的引发活性最高,后者的光引发活性几乎为 3a 本身的两倍。3a 甲基取代前后,吸收光谱并无太大变化。但甲基取代总的趋势是使其荧光量子产率 φ_F 下降。

对于 3c 的甲基取代衍生物, Fouassier 等人报道,除 1,3-二甲甲基化 3c 的光引发活性较高外,其他甲基化 3c 的活性与 3c 相当^[6]。Allen 等人的研究却表明,3c 经甲基取代后,光引发活性明显下降,且 φ_F 下降。1-乙基化 3c 的光引发活性比 1-甲基化 3c 更低,这可能与乙基自由度大,更易与 $\text{C}=\text{O}$ 形成分子内氢键有关,或与乙基的较大空间位阻有关。1-氟或 1-氯代 3c 的光引发活性与 1-甲基化 3c 相当,其中,1-氯代 3c 分子中因有氯原子而表现出明显的重原子效应^[9]。

TX-2 与 TX-3 两组 WSP 的离子性取代基相似,对比该两组的光引发活性,结果为 $2a \approx 3a$ 、 $2b \approx 3b$ 、 $2c \approx 3c$ ^[6~7]。



TX-4

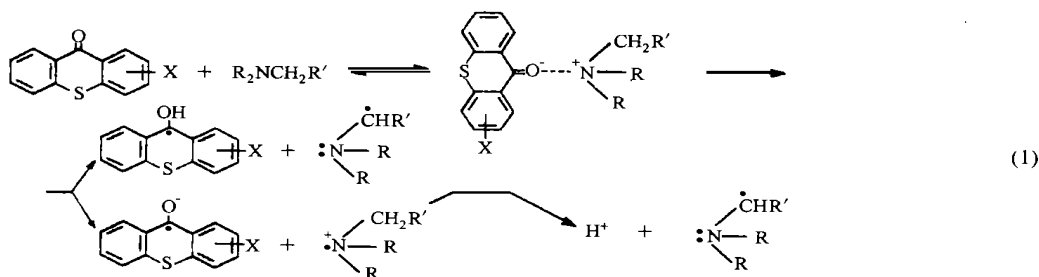


TX-5

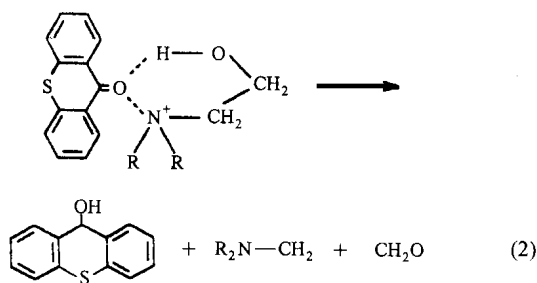
具有阴离子特性的 WSP TX-4 与 TX-5 的光引发活性与 2a 或 3a 相当, TX-5 的活性略低。2a、3a、TX-4 及 TX-5 4 种 WSP 在光化学上有许多相似之处,其 TX 核上 2 位都有供电子的氧原子,它们的 λ_{max} 均在 406nm 左右,这样的特性可使其在近紫外,甚至可见光短波区下激发。TX-4 在中性水溶液中不溶,需调至弱碱性。

TX 系列的 WSP 大多以叔胺作为助引发剂,激发态的 TX 系列 WSP 与叔胺形成激基复合物(exciplex),胺的氮原子失去一个电子后,其 α -H 酸性增强,很容易发生质子转移,生成几乎无引发活性的羰基(ketyl)和引发活性很高的胺烷基自由基(aminoalkyl free radical)^[10],其中,前者主要发生双分子歧化反应^[3];后者可直接引发单体聚合。此外,在激基复合物发生内部质子转移的同时,激基复合物也可能分解为 ketyl 负离子与胺正离子,后者进一步向环境给出质子,也产生胺烷基自由基,该过程图示反应式(1)。

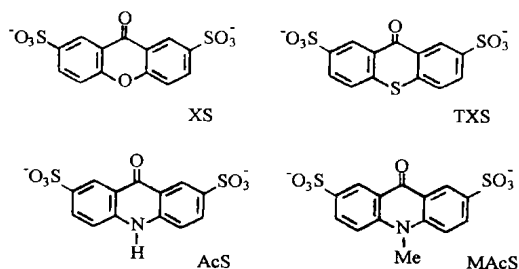
叔胺浓度增加, ketyl 自由基、ketyl 自由基负离子及胺烷基自由基浓度也相应提高。助引发剂叔胺的电离势(ionization potential, IP)越低,其氮原子越容易给出电子,有利于激基复合物的形成,也就越容易产生活性引发自由基^[7]。反常的是,诸如三乙醇胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺(MDEA)等含 β -羟基的叔胺,虽然 IP 较高,但仍能非常有效地与激发态 TX 衍生物发生质子转移反应,这种反常可解释为 β -羟基叔胺与激发态 TX 衍生物通过氢



键形成相对稳定的六元环中间态, 促进了激基复合物的形成及质子的转移^[11] [反应式(2)]。

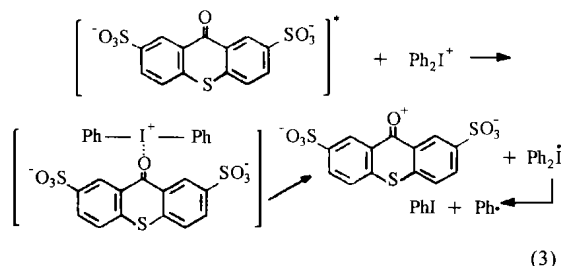


TX 系列 WSP 具有相当高的抗氧能力, 相应的光谱动力学研究表明, 这种特殊性与 WSP 激发单线态和叔胺的猝灭作用有着密切联系, 这种猝灭作用到底是纯物理过程还是形成激基复合物产生活性引发自由基的化学过程, 目前尚有争议^[3, 6, 12]。

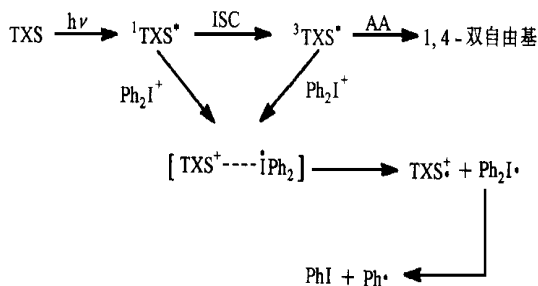


硫杂蒽酮及其类似物的 2,7-二磺酸钠盐与二苯基碘鎓盐可构成水溶性光引发体系^[13], Ph_2I^+ 有较强的接受电子倾向, 激发态的蒽酮衍生物作为电子给体与 Ph_2I^+ 经电子转移作用得到酮的自由基正离子(即 ketyl 正离子)和二苯基碘自由基, 后者不稳定, 分解为碘苯和有聚

合引发活性的苯基自由基[反应式(3)]。



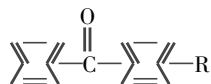
XS、TXS、AcS 及 MAcS 均可同时以其激发单线态和激发三线态与 Ph_2I^+ 发生电子转移, 产生自由基 $\text{Ph}\cdot$ 。即使在无 Ph_2I^+ 条件下, 上述磺酸基杂蒽酮也有很低的引发活性, 其机理是激发三线态的磺酸基杂蒽酮以其 $\text{C}=\text{O}$ 对单体 $\text{C}=\text{C}$ 加成, 得到 1,4-双自由基, 可引发聚合^[14, 15]。因此, 这类 WSP 有 3 条产生活性自由基的途径:



TXS/ Ph_2I^+ 体系的引发活性特别高, 这与 TXS 激发三线态的高效率电子转移猝灭有关。随着 Ph_2I^+ 浓度的增加, Ph_2I^+ 作为链终止剂的特性明显表现出来。

1.2 二苯甲酮系列 WSP

该系列 WSP 占有相当重要的地位, 主要是在二苯甲酮(BP)母核上引入离子性基团 R 而得, 如季铵盐基团和磺酸盐基团^[16]。已见报道的离子性基团如下:



WB-4784(或 Quantacure BPQ)

R 为 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$

WB-4792

R 为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{SO}_3\text{Me}^-$

BPOQ

R 为 $\text{OCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$

Quantacure ABQ

R 为 $\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2\text{Br}^-$

WB-4698

R 为 $\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$

Quantacure BTC

R 为 $\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$

WB-4785

R 为 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$

WB-4789

R 为 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$

该类 WSP 也属于第二型光引发剂。以三乙胺(TEA)为助引发剂, 比较它们引发甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA)聚合时的转化率, 发现 WB-4784、WB-4792、WB-4785 及 WB-4789 的光引发活性相差不大^[17]。Allen 等人还发现这 4 个 WSP 在引发聚合时的单体消耗量子产率 φ_m 与引发剂本身的光还原量子产率 φ_r 之间存在着线性关系^[18], 这至少说明引发剂还原过程(电子转移/质子转移)对 WSP 引发活性的重要性。如以 φ_m 为比较标准, WB-4698 则具有较高的光引发活性。WB-4784 与 WB-4792 相比, 前者光引发活性较低, 这可能与分子侧基含羟基有关^[19]。但在丙烯酸酯化的树脂体系中, WB-4784 却有很好的光引发活性^[20]。在 MDEA 或 TEA 存在下, BPOQ 的光引发效率大约为其他 BP 系列 WSP

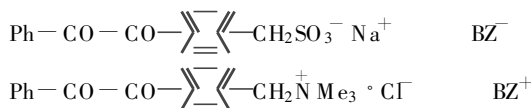
的 3 倍^[12, 15]; 单独使用时, 它也可与单体作用产生低活性的 1,4-双自由基, 引发效率只有 TEA 存在时的 1/10。WB-4698 在无胺时的光引发活性约为有 TEA 存在时的 1/3, 其有胺时的引发活性也略低于 Quantacure BTC。

光化学研究表明, BP 系列 WSP 与油性同系列光引发剂一样都是以其激发三线态与叔胺形成激基复合物, 叔胺氮原子在给出一个电子后, 其一个 α -质子速转移给 ketyl 负离子, 形成了高引发活性的胺烷基自由基和几乎无引发活性的 ketyl, 后者一般是互相结合而生成四苯基片呐醇(pinacol)。该机理只是 BP 系列 WSP 的主要光引发过程, 在实际的水溶性光引发体系中, 还可能存在一些更复杂的光引发过程, Fouassier 等人在这方面做了较为全面的研究和讨论^[15]。

WSP 在应用于水性光固化涂料体系时, 应当考虑到光引发剂或其衍生物在固化膜中的渗透迁移问题, 采用可共聚的光引发剂可以解决这个问题, 例如 Quantacure ABQ^[21]。

1.3 苯偶酰系列 WSP

苯偶酰(BZ)衍生的 WSP 主要有如下 2 个品种:



Fouassier 等人简要报道了这类 WSP 的光引发活性和机理研究^[12]。将其用于水溶液中丙烯酸(AA)的光引发聚合, 其活性远远低于 BP 系列和 TX 系列的 WSP。一般认为, 它们属第一型, 光照时, 发生双光子激励, 裂解为两个苯甲酰自由基碎片, 引发聚合^[22~24]。

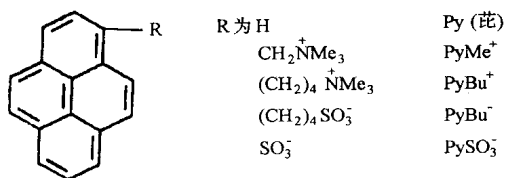
1.4 羟基苯基酮衍生物

α -羟基苯基酮是一大类很有效的油性光引发剂, 其中有代表性的一个是 2-羟基-2-甲基苯丙酮-1, 商品名 Darocur 1173, 代号 HIPK, 应用广泛。由它衍生出的 WSP 也是在苯环对位上引入离子性基团或其他极性基团, 图示如下:

时,激发态分子在苯甲酰基团的作用下,发生 β —裂解,产生的硫代硫酸盐自由基可有效地引发聚合,苯甲酰甲基自由基由于共轭稳定化,反应性低。

2 稠环芳烃衍生物

Encinas 等人曾报道油性的芘/TEA 光引发体系能有效地引发乙烯基单体聚合^[31, 32]。在芘环上导入离子性取代基,即得芘系列 WSP, 见于报道的主要有如下几种^[33]。



将它们与叔胺组合,应用于水溶液中 *N*—乙烯基吡咯烷酮(VP)的光引发聚合,发现其引发活性顺序为 $\text{PyMe}^+ > \text{PyBu}^+ > \text{PyBu}^- \gg \text{PySO}_3^-$ 。其中,含阳离子取代基的 WSP 有较高引发活性,含阴离子的活性较低, PySO_3^- 根本无活性。

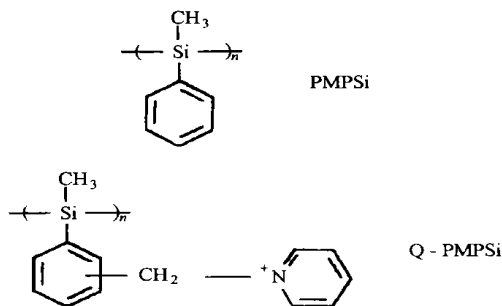
Encinas 等人认为 Py 系列 WSP(Pys) 的光引发机理与油性 Py 一致,也是通过其激发单线态与叔胺发生电子转移作用,芘环接受电子,胺的氮原子提供电子,产生芘环自由基负离子 $\text{Pys}^{\cdot-}$ 与胺自由基正离子 $\text{Am}^{\cdot+}$; $\text{Pys}^{\cdot-}$ 又与单体 VP 发生电子转移作用, $\text{Pys}^{\cdot-}$ 作为电子给体,给出电子后成为原型 Pys 引发剂, VP 接受电子成为自由基负离子 $\text{VP}^{\cdot-}$, $\text{VP}^{\cdot-}$ 又从 $\text{Am}^{\cdot+}$ 夺取一个 α -质子生成具有引发活性的单体自由基(H) $\text{VP}^{\cdot}$ 和胺烷基自由基 $\text{Am}^{\cdot}$ 。

3 聚硅烷衍生物

聚硅烷(poly silane)的一般结构为 $(\text{SiR}_1\text{R}_2)_n$,因主链 Si 原子上的电子离域化,可产生发色作用,最大吸收波长在(295 ~ 400) nm, λ_{max} 及 ϵ_{max} 处的消光系数与分子链中的硅原子数和侧基性质有关^[34]。光照下,聚硅烷主链发生裂解产生自由基,引发聚合。聚硅烷属第一

型光引发剂^[35]。尽管它的光裂解效率高,其总体引发活性并不高,主要原因是光裂解产生的初级自由基相互发生歧化反应。

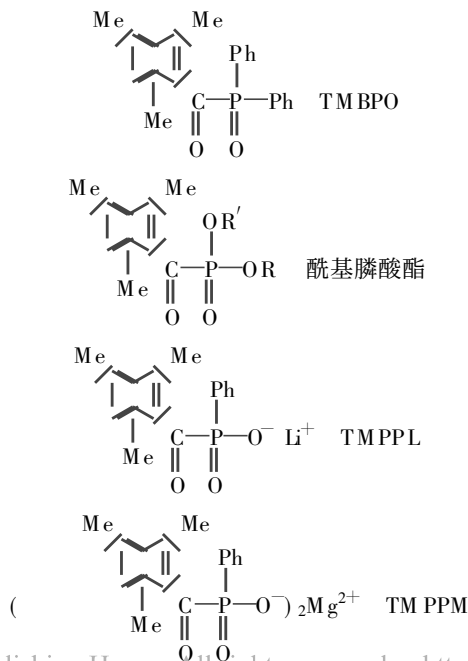
这类光引发剂的一个重要特点是抗氧能力强^[36]。如将部分苯环氯甲基化的 PMPSi 与吡啶作用,则得到相应的 WSP Q—PMPSi^[37]。



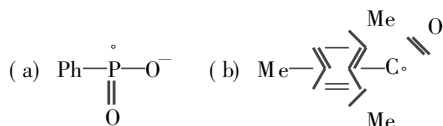
但其水溶性并不很理想,聚硅烷以胶体粒子分散于水中。Q—PMPSi 的抗氧能力不如非水溶性的聚硅烷,如在惰性气体保护下,可有效引发 AA 膜光固化^[38]。

4 酰基膦酸盐类

酰基氧化膦及酰基膦酸酯曾被报道可用作固化膜的光引发剂,引发效率高、热稳定性好,但光稳定性太差,且易受亲核物质进攻而分解。

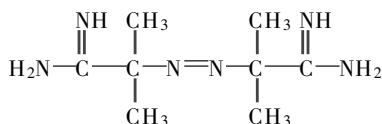


苯环的酰基邻位上导入甲基,增大了酰基的位阻,改善了其稳定性^[19]。如用 LiBr 或 MgBr₂ 与三甲基苯酰基膦酸酯反应,可制得膦氧型 WSP TMPPL 和 TMPPM^[39]。两者水溶性良好,吸收光谱与油溶性光引发剂 TMBPO 相似^[40], $\lambda_{\max}$ 位于 370nm,红向拖尾宽。在其激发态发生 α -裂解,产生自由基负离子(a)和三甲基苯甲酰自由基(b),其中(a)对乙烯基单体有很高的加成反应性^[41]。

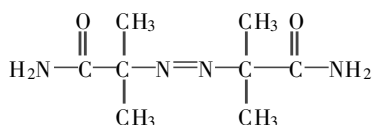


5 偶氮型 WSP

偶氮化合物也有一定的光引发聚合活性,只因分子中缺少大的电子离域体系,吸光性能差,影响其光引发效率。Encinas 等人研究了水溶性偶氮型光引发剂 2,2'-偶氮基-双(2-脒基丙烷)(ABAP)的光引发行为^[42]。



ABAP



AIBA

ABAP 的 $\lambda_{\max}$ 位于 367nm,但此处的消光系数只有 $19\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,且热稳定性差。2,2'-偶氮二异丁腈(AIBA)也可作为偶氮型 WSP^[43]。

6 金属配合物

水溶性无机盐作为光聚合引发剂的研究早已有报道^[44~45],例如 V^{n+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^{+} 、 Cr^{2+} 、 Ti^{3+} 等离子的盐类^[46]。其引发活性通常较低,副作用也大,现已很少能引起人们的兴趣。一些水溶性金属配合物也被作为 WSP 研究,例如 $[\text{Cu}(\text{glu})_2]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ (X 为

Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 N_3^- 、 I^-)、 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{Cl}$ 等^[46],它们光照受激后,配合物均裂解产生自由基,可引发聚合。其中有代表性的是三(2,2'-双吡啶)钌(II)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[47],其水溶液在可见光区有较大吸收,化学稳定性好。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 单独使用时,对 AA 几乎没有光引发能力,与 TEA 共存,可有效引发聚合。

7 参考文献

- Garratt P G, Klimesch K F. Eur Poly Paint Colour J, 1994, 184(4343): 30
- Amirzadeh G, Schnabel W. Makromol Chem, 1981, 182: 2821
- Allen N S, Catalina F, Green P N, et al. Eur Polym J, 1986, 22: 347
- Ibid. 1986, 22: 793
- Peinado C, Catalina F, Corrales T, et al. ibid, 1992, 28: 1315
- Loungnot D J, Truck C, Fouassier J P. Macromolecules, 1989, 22: 108
- Allen N S, Catalina F, Green P N, et al. J Photochem, 1987, 36: 99
- Allen N S, Catalina F, Green P N, et al. Eur Polym J, 1986, 22: 871
- Catalina F, Corrales T, Peinado C, et al. Eur Polym J, 1993, 29: 125
- Gruher H F. Prog Polym Sci, 1992, 17: 953
- Davidson R S, Orton S P. J Chem Soc; Chem Commun, 1974, 6: 209
- Loungnot D J, Fouassier J P, J Polym Sci; Part A, 1988, 26: 1021
- Timpe H J, Kronfeld K P, Mahlow R. Eur Polym J, 1991, 27: 69
- Timpe H J, Kronfeld K P. J Photochem Photobiol; Part A, 1989, 46: 253
- Fouassier J P, Loungnot D J, Zuchowicz I, et al. J Photochem, 1987, 36: 347
- a) Green P N, Green W A. EP, 279475. 1988
b) Ibid. EP, 333291. 1988
c) Kronfeld K P, Timpe H J. J Prakt Chem, 1988, 330: 571 (CA 111: 6782)
- Allen N S, Chen W, Catalina F. J Photochem Photobiol; Part A, 1988, 44: 349
- Allen N S, Catalina F, Mateo J L, et al. J Photochem Photobiol; Part A, 1988, 44: 171

- 19 Allen N S, Lam E, 陈文祥. 应用化学, 1989, 6(2): 89
- 20 Allen N S, Catalina F, Chen W, et al. Polym Mater Sci Eng Proc Acs Dir, 1989, 60: 10
- 21 Green P N, Green W A. Eur Polym Paint Colour J, 1990, 180(4253): 42
- 22 Hutchinson J, Ledwith A. Polymer, 1973, 14: 405
- 23 Allen N S, Catalina F, Green P N, et al. Eur Polym J, 1986, 22: 49
- 24 Scarano J C, Johnson L J. XIth IUPAC Symp on Photochem, Lisbon, Portugal, 1986
- 25 Fouassier J P, Burr D, Wieder F. J Polym Sci: Part A, 1991, 29: 1319
- 26 Fouassier J P, Ruhlmann D, Graff B, et al. Prog Org Coat, 1995, 25: 169
- 27 Merlin A, Lougnot D J, Fouassier J P. Polym Bull, 1980, 2: 847
- 28 Rist G, Borer A, Dietliker K, et al. Macromolecules, 1992, 25: 4182
- 29 Fouassier J P, Ruhlmann D. J Photochem Photobiol: Part A, 1991, 61: 47
- 30 Bassi G Li, Broggi F. Eur Polym Paint Colour J, 1988, 178 (4210): 197
- 31 Encinas M V, Majmud C, Lissi E A, et al. Macromolecules, 1991, 24: 2111
- 32 Encinas M V, Majmud C, Garrido J, et al. ibid, 1989, 22: 563
- 33 Encinas M V, Lissi E A, Majmud C. ibid, 1993, 26: 6384
- 34 Miller R D, Michl J. Chem Rev, 1989, 89: 1359
- 35 Trefonas P, Miller R D, West R J. J Am Chem Soc, 1985, 107: 2737
- 36 Brook A C, Kallury R K, Peon Y C. Organometallics, 1982, 1: 987
- 37 Kminek I, Brynda E, Schnabel W. Eur Polym J, 1991, 27: 1073
- 38 Kminek I, Yagai Y, Schnabel W. Polym Bull, 1992, 29: 277
- 39 Henne A, Hesse A, Jacobi M, et al. EP, 62839. 1982
- 40 Sumiyoshi T, Schnabel W, Henne A. J Photochem, 1985, 30: 63
- 41 Majima T, Schnabel W, Weber W. Makromol Chem, 1991, 192: 2307
- 42 Encinas M V, Lissi E A, Quiroz J. Eur Polym J, 1992, 28: 471
- 43 Tanaka M, Nawa H, Ishihara M, et al. 日本特公开, 62—22749. 1987
- 44 Oster G, Yang N—L. Chem Rev, 1968, 68: 125
- 45 Adamson A W, Waltz W L, Zinato E, et al. ibid, 1968, 68: 541
- 46 Mishra M K. J Macromol Sci: Part C, 1983—83, 22: 409
- 47 Iwai K, Uesugi M, Takemura F. Polym J, 1985, 17: 1005

Recent Development in the Study of Water—soluble Photoinitiators

Yang Jianwen, Chen Yonglie

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Summary The water—soluble photoinitiators (WSP) that have been studied belong to free—radical type photoinitiators. In structure, they can be classified into aromatic ketone type, condensed aromatic hydrocarbon type, polysilane type, acylphosphonate salt type, azo type and organometallic complex type. This article reviewed the structure, photochemical properties, photoinitiation efficiency and photoinitiation mechanism of these water—soluble photoinitiators

Key Words Photoinitiator, Water—soluble, Free—radical polymerization

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》为 16 开本, 季刊, 自 1998 年起增至 96 页。邮发代号: 10—109; 定价: 7 元/期, 全年 4 期, 共计 28 元。每季末出版, 欢迎到各地邮局订阅。