

含氟二苯甲酮类光引发剂的合成及其光聚合性能研究

张亚兰^{1,3} 陈永惠² 宋国强¹ 余云英¹ 聂俊³ 马贵平³

¹ (常州大学 常州 213164)

² (河南省医药学校 开封 475000)

³ (北京化工大学常州先进材料研究院 常州 213164)

摘要 以 4-(2,3-环氧丙氧基)二苯甲酮与全氟辛酸为原料制备了含氟光引发剂十五氟辛酸 1-(4-苯甲酰-苯氧甲基)-2-羟基乙酯 (EBPFOA)。通过红外光谱 (FT-IR) 和核磁共振 (¹⁹F NMR) 对 EBPFOA 进行了结构表征; 通过紫外吸收光谱测定了 EBPFOA 的紫外光吸收能力; 采用实时红外光谱 (RT-IR) 考察光强和光引发剂浓度等对 EBPFOA 单体的双键转化率和聚合速率的影响, 并研究了其抗氧阻聚性能。结果表明, 随着光强的增加, 单体的双键转化率和聚合速率增加; 在一定的范围之内, 引发剂的浓度越高, 双键转化率越高, 聚合速率越快, 并具有良好的抗氧阻聚性。

关键词 光聚合, 含氟引发剂, 迁移性, 氧阻聚

中图分类号 TL13

光固化技术是 20 世纪 60 年代问世的一种绿色技术, 具有高效 (Efficient)、适应性广 (Enabling)、经济 (Economical)、节能 (Energy saving) 和环境友好 (Environmental friendly) 的“5E”等特点^[1-2]。已被广泛应用于涂料、光刻胶、油墨、粘合剂、微电子、齿科修复和生物材料等多个领域^[3-8], 显示出良好的发展前景。

自由基光聚合由于其高量子效率和反应性而受到工业应用研究的关注^[9]。然而自由基聚合仍然存在诸如氧阻聚, 体积收缩, 光屏蔽等局限性^[10-11]。氧阻聚会造成诱导期长, 反应滞缓, 双键转化效率低等。含氟化合物由于其优异的表面能低、表面张力小而具有表面迁移性^[12]。将氟化物引入到引发剂中, 赋予引发剂以迁移性, 固化体系表面形成含氟层, 可阻隔氧气, 从而达到克服氧阻聚的效果^[13]。

本工作以 4-(2,3-环氧丙氧基)二苯甲酮 (EBP) 和全氟辛酸 (PFOA) 为原料制备了含氟二苯甲酮类衍生物 EBPFOA。通过红外和核磁对 EBPFOA 的结构进行了表征; 对 EBPFOA 进行紫外吸收能力测试; 通过实时红外对 EBPFOA 的光聚合聚合动力学进行研究, 分别考察了引发剂种类, 单体, 光强及引

发剂的浓度对单体双键转化率及聚合速率的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

4-羟基二苯甲酮 (HBP), 常州华钛化学股份有限公司; 环氧氯丙烷、四丁基溴化铵、二氯甲烷, 上海凌峰化学试剂有限公司; 全氟辛酸, Aladdin Chemistry co.ltd; 1,4-二氧六环, 江苏强盛功能股份有限公司; 氢氧化钠, 上海试四赫维化工有限公司; 无水硫酸钠, 上海润捷化学试剂有限公司; 去离子水, 自制; 乙酸乙酯 (Ethyl acetate) 和乙腈 (Acetonitrile) 为国药集团化学试剂有限公司; 三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA), 季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA), 美国沙多玛公司。

Bruker DRX500 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Nicolet5700 FTIR (美国 Nicolet 公司); Rolence-200 UV 高强度紫外点光源, 功率 100 W, 发射光波长 300–500 nm (启定实业股份有限公司); Honle UV 光强计 (德国 Honle 公司); UV3010 紫

基金项目: 江苏省自然基金项目 (BK20131145) 资助

第一作者: 张亚兰, 女, 1988 年 12 月出生, 2011 年毕业于常州大学, 现硕士研究生就读于常州大学攻读有机化学, 主要研究方向有光固化涂料、生物材料

通讯作者: 宋国强, 副院长, 高级工程师, E-mail: drugs@vip.sina.com

收稿日期: 初稿 2013-07-22, 修回 2013-10-12

外分光光度计(日本 Hitachi 公司);高效液相色谱(HPLC) SPD-10A(日本岛津公司)。

1.2 合成步骤及方法

1.2.1 EBP 的合成 称取 9 g 的 HBP, 溶于 20 g 的环氧氯丙烷中, 恒温 60 °C 时滴加 45% 氢氧化钠水溶液, 滴加完毕后升温至 80 °C, 反应 6 h。停止加热, 待反应液温度降低至室温, 将产生的白色固体过滤掉。滤液用无水硫酸钠干燥。过滤, 旋蒸, 得到初产物。重结晶得到晶状粉末, 称重 8.93 g。高效液相色谱结果显示合成的 4-(2,3-环氧丙氧基)二苯甲酮(EBP)的纯度达到 93%。

1.2.2 EBPFOA 的合成 称取 2.8 g (0.011 mol) 的 EBP 于三口烧瓶中, 加入 10 g 的 1,4-二氧六环和 0.065 g 的四丁基溴化铵, 机械搅拌, 控温于 60 °C, 缓慢滴加 PFOA (5 g PFOA:10 g 的二氧六环) 溶液, 滴加完毕后升温至 75 °C, 反应 3 h。旋蒸, 得到淡黄色液体, 加入适量二氯甲烷溶解并用 0.2 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠水溶液洗涤, 旋蒸, 得到淡黄色粘稠液体。经过柱色谱进行进一步提纯, 得到精制产物。高效液相色谱结果显示最终产物的纯度为 90.2%。引发剂的合成路线见图 1。

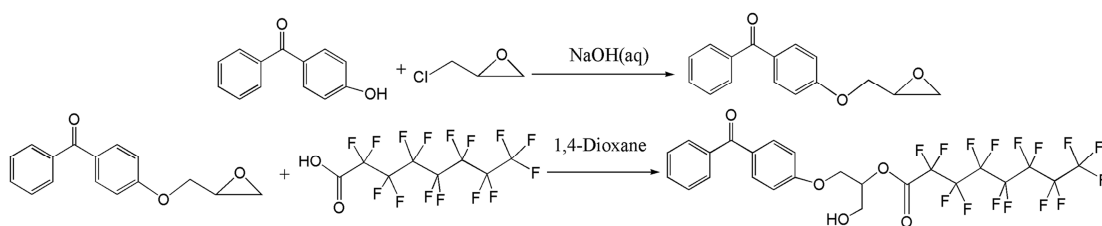


图 1 光引发剂 EBPFOA 的合成路线
Fig.1 Synthesis routes of photoinitiator EBPFOA

1.3 光引发剂的结构表征及紫外吸收测定

利用美国 Nicolet 公司 Nicolet5700 FTIR, 溴化钾研片; Bruker AV400 型核磁共振仪(美国 Bruker 公司), 用氘代氯仿作溶剂, 通过 FTIR 及 ¹⁹F NMR 对其结构进行表征。

利用 Hitachi U-3010 紫外分光光度计(日本 Hitachi 公司), 以乙腈作溶剂, 测定其紫外吸收光谱。

1.4 光聚合反应的动力学研究

通过实时红外监测光聚合动力学, 实验条件分有氧和无氧。将单体和引发剂配制成不同浓度的样品溶液, 有氧条件使用单研片, 将样品均匀涂布在单研片上测试, 无氧条件使用双研片。单体的双键转化率用近红外实时采集, 分辨率为 4 cm⁻¹, 记录近红外区丙烯酸酯双键的特征吸收峰 780–850 cm⁻¹ 之间的峰面积变化, 以此来表征聚合物体系的聚合转化率, 双键转化率(DC)和聚合速率(R_p)由 OMNIC 711 红外软件和 Excel 数据处理软件结合计算得到。按以下公式计算: $DC = (1 - A_t / A_0) \times 100\%$, 其中, A₀ 和 A_t 分别为体系反应前和反应 t 时刻吸收峰的面积。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 红外光谱分析 图 2 是 EBP 和 EBPFOA 的红外光谱图, EBP 中在 913.13 cm⁻² 处的吸收峰是环氧基的特征吸收峰。EBPFOA 中在 913.13 cm⁻² 处代表环氧基的峰消失, 而在 3425.33 cm⁻² 处形成了一个羟基峰(-OH), 这说明 EBPFOA 中的羧基(-COOH)使 EBP 中的环氧基开环, 形成羟基(-OH)所致。并且在 1783.67 cm⁻² 处出现了酯羰基(-C=O)的伸缩振动峰。

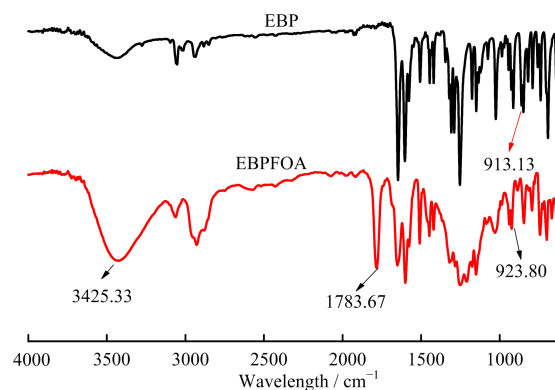


图 2 EBP/EBPFOA 的红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectra of EBP/EBPFOA

2.1.2 核磁分析 图3为EBPFOA的 ^{19}F NMR谱图。 $\delta=80.77$ 处的峰为 $-\text{CF}_3$ 上的氟原子的特征吸收峰, -218.28 、 -221.83 、 -222.16 、 -222.48 、 -222.76 和 -226.13 处 分 别 为 $-(\text{CF}_2)_a(\text{CF}_2)_b(\text{CF}_2)_c(\text{CF}_2)_d(\text{CF}_2)_e(\text{CF}_2)_f(\text{CF}_3)_g$ 上 f、e、d、c、b 和 a 上的氟原子的特征吸收峰。从红外光谱图和核磁共振氟谱可证明合成了含氟的二苯甲酮类的光引发剂 EBPFOA。

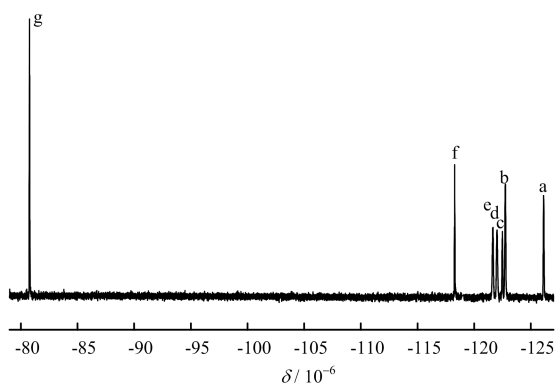


图3 EBPFOA 的核磁共振氟谱
Fig.3 ^{19}F NMR spectrum of EBPFOA

2.2 紫外测试

光引发剂的引发活性与其吸收紫外光的能力有着密切的关系。从图4可以发现EBPFOA和HBP的紫外吸收波长相似,最大的吸收波长在285 nm左右。说明虽然增加了链长,但是EBPFOA是以引发剂二苯甲酮结构为母体的,两者的吸光基团一致,所以它们的吸收波长是相似的。HBP的摩尔消光系数 $\epsilon_{\lambda=285}=5.134 \times 10^4$, EBPFOA的摩尔消光系数 $\epsilon_{\lambda=285}=4.637 \times 10^4$, EBPFOA的摩尔消光系数略小于HBP的摩尔消光系数。摩尔消光系数值越大,对紫外光的吸收能力越强,光化学反应具有越快的速度, HBP吸收紫外光的能力强于EBPFOA,可能是分子

链的变长稍微降低了对紫外光的吸收能力。

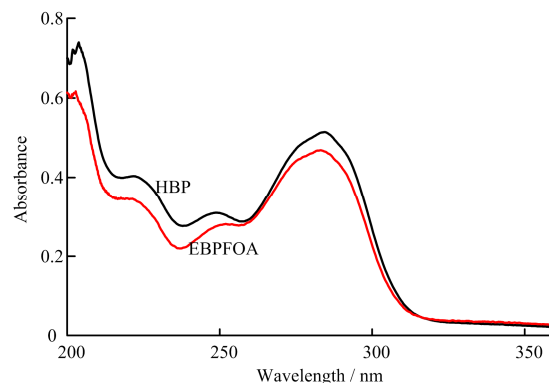


图4 HBP与EBPFOA的紫外吸收光谱
(浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.4 UV absorption spectra of HBP and EBPFOA in acetonitrile solution (the concentration is $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.3 引发光聚合动力学测试研究

2.3.1 引发剂对聚合动力学的影响 引发剂在光固化体系中的含量只有0.1%~5%左右,但是它可以影响到整个固化的速率以及固化产品的性质。图5比较了不同的引发剂对单体TPGDA双键转化率的影响,在空气氛围中,光强为 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, EBPFOA的引发效率高与BP,聚合速率也远远高于BP的聚合速率。这是由于EBPFOA链段上还有大量的氟,其表面能比HBP的表面能小,在固化体系中含氟链端会迁移到固化体系的表面形成一层隔层,从而减少氧气进入光固化体系内部,降低氧阻聚对光聚合过程的影响。同时比较在有氧与无氧的条件下,单体双键转化率不同。无氧条件下,BP引发TPGDA聚合时最终双键转化率比有氧时高10%。而EBPFOA在两种氛围中对单体双键转化率相差不大,说明EBPFOA可以达到一种抗氧阻聚的效果。

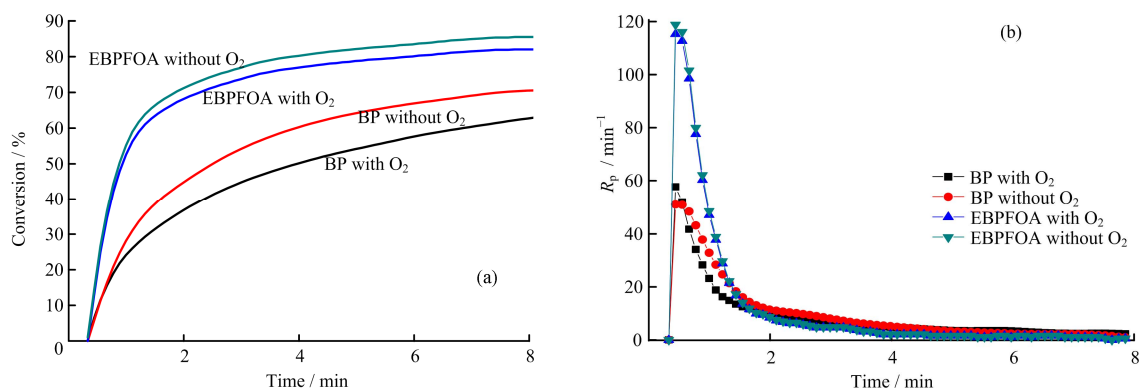


图5 不同引发剂及气体氛围对单体TPGDA双键转化率(a)和聚合速率(b)的影响
Fig.5 Effects of different initiators and atmosphere on conversion(a) and R_p (b) of TPGDA

2.3.2 光强对聚合动力学的影响 光照强度对固化体系光聚合有很大的影响, 一般情况下, 随着光照强度的增加, 单体的双键转化率和聚合速率都会随之增加^[14]。图 6 是在不同光强下引发剂 EBPFOA 对单体 TPGDA 双键转化率和聚合速率的影响。从图 6 中可以看出, 随着光强变强, EBPFOA 引发双键聚合的能力增强。这是由于光强变强可以激发光引发剂产生更多的活性自由基, 增加与双键的碰撞几率从而提高光聚合速率与双键转化率^[15]。在光强为 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 单体 TPGDA 的双键转化率可达到 82%, 而光强为 $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 双键转化率只有 50% 左右。

2.3.3 不同的单体对聚合动力学的影响 相同的引发剂对不同官能度, 不同结构单体的引发效果不尽相同。在光强为 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 引发剂浓度为 1% 时, 图 7 是 EBPFOA 引发不同单体聚合转化率, 从图 7 中可以看出双官能度单体 TPGDA 的双键转化率明

显高于三官能度的单体, TPGDA 的双键转化率可以达到最大 81% 左右。而在相同时间内, PETA 的转化率只有 40%。这是因为三官能度单体的粘度和交联密度比双官能度单体大, 在聚合过程中, 体系粘度增大, 光引发剂的迁移性能受到限制^[16,17], 导致光聚合速率降低; 同时聚合过程中受单体扩散的影响, 不容易链增长, 最终双键转化率也随之降低。

2.3.4 引发剂浓度对聚合动力学的影响 引发剂浓度对固化体系有较大的影响, 一般情况下随着引发剂的量的增加, 单体双键转化率会相应的增加^[18]。图 8 表示, 在相同的时间下, 引发剂浓度为 1% 时双键转化率可达到 82%, 而浓度为 0.1% 时, TPGDA 的双键转化率只有 35% 左右。这是由于在相同的光强的条件下(光强为 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 增加引发剂的浓度, 在相同的时间内产生了更多的活性自由基, 来引发单体聚合。所以增加引发剂的浓度, 可以增加聚合速率和单体的双键转化率。

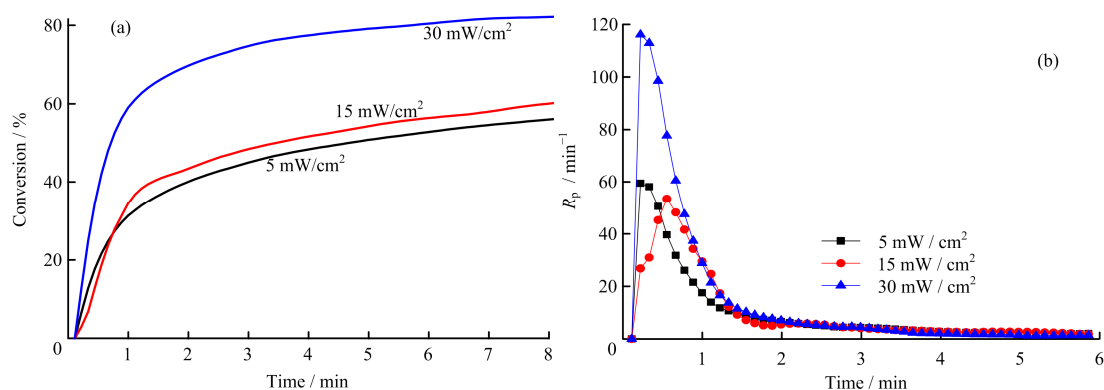


图 6 光强对 TPGDA 双键转化率(a)及聚合速率(b)的影响, 引发剂为 EBPFOA
Fig.6 Effects of light intensity on conversion(a) and R_p (b) of TPGDA initiated by EBPFOA

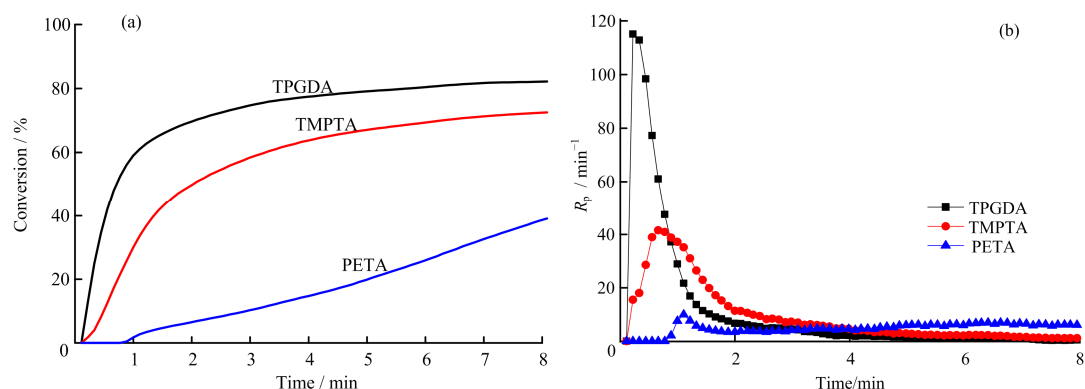


图 7 EBPFOA 引发不同单体时双键转化率(a)和聚合速率(b)谱图
Fig.7 Double bonds conversion(a) and R_p (b) of different monomers initiated by EBPFOA

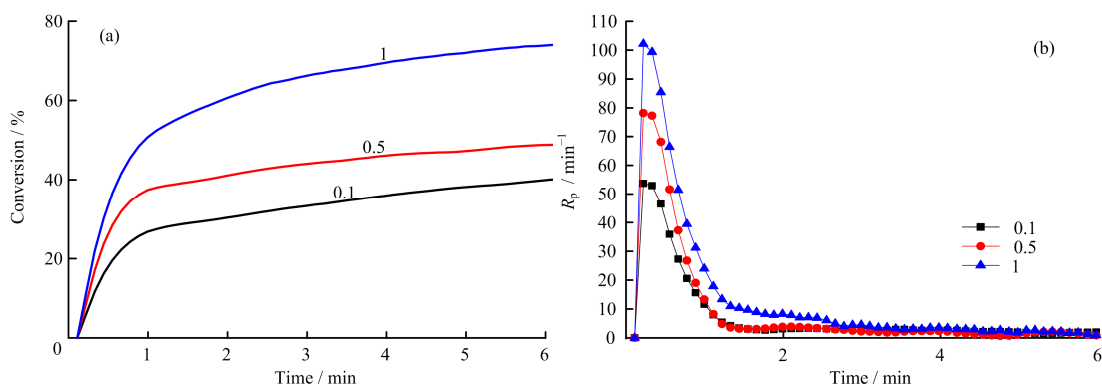


图8 EBPFOA 的浓度对 TPGDA 的转化率(a)及聚合速率(b)的影响
Fig.8 Effects of EBPFOA concentration on the conversion(a) and R_p (b) of TPGDA

3 结论

本文以 4-(2,3-环氧丙氧基)二苯甲酮与全氟辛酸为原料制备了含氟光引发剂十五氟辛酸 1-(4-苯甲酰-苯氧甲基)-2-羟基乙酯 EBPFOA。利用 FT-IR 及 ¹F NMR 对其进行结构表征。紫外吸收谱图显示 HBP 与 EBPFOA 有着相似的吸收波长。采用 RT-IR 研究了 EBPFOA 的光聚合动力学。结果表明,在空气氛围中 EBPFOA 的引发效率高于 BP; 在一定的范围之类,随着光强或引发剂浓度的增加,EBPFOA 引发双键转化率会增加; 对于低粘度双官能度的 TPGDA 的引发效率最大。EBPFOA 是一种具有抗氧阻聚效果的含氟自由基光引发剂。

参考文献

- 1 聂俊, 肖鸣. 光聚合技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1-5
NIE Jun, XIAO Ming. Photopolymerization Technology and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 1-5
- 2 陈用烈, 曾兆华, 杨建文, 等. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京化学工业出版社, 2003: 130-140
CHEN Yonglie, ZENG Zhaohua, YANG Jianwen, *et al.* Radiant-curable Materials and Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 130-140
- 3 Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities [J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(15): 6245-6260
- 4 Nie J, Linden L A, Rabek J F, *et al.* Photocuring kinetic studies of new dental restorative resins based on poly (ethylene glycol) diacrylate and tris [2,2(acryloyloxy) ethyl] isocyanurated [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1998, **257**: 47-52
- 5 Nie J, Linden L A, Rabek J F, *et al.* A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethylene glycol di-methacrylate initiated by camphor quinone N, N-di-methyltoluidine for dental purposes [J]. *Acta Polymer*, 1998, **49**(4): 145-161
- 6 白新德, 查萍, 尹应武. 紫外光固化涂料的研究现状 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, **41**(10): 545-550
BAI Xinde, ZHA Ping, YIN Yingwu. Research status of UV curable coatings [J]. *J Tsinghua Univ*, 2001, **41**(10): 545-550
- 7 WANG Yuanlong, JIANG Xuesong, YIN Jie. Novel polymeric photoinitiators comprising of side-chain benzophenone and coinitiator amine: Photochemical and photopolymerization behaviors [J]. *Eur Polym J*, 2009, **45**(2): 437-447
- 8 余宗萍, 廖申伟, 罗荣荣. 常用光引发剂在紫外光固化涂料中的应用研究 [J]. 上海涂料, 2010, **48**(8): 13-16
YU Zongping, LIAO Shenwei, LUO Rongrong. Research of common photoinitiators applied in UV-Curable coatings [J]. *Shanghai Coat*, 2010, **48**(8): 13-16
- 9 Fouassier J P. Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: fundamentals and applications [M]. Hanser/Gardner Publications: Munich, Germany, 1995: 1-25
- 10 Decker C, Jenkins A D. Kinetic approach of O₂ inhibition in ultraviolet and laser-induced polymerizations [J]. *Macromolecules*, 1985, **18**(6): 1241-1244
- 11 Biswal D, Hilt J Z. Analysis of oxygen inhibition in photopolymerizations of hydrogel micropatterns using

- FTIR imaging [J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(4): 973-979
- 12 Valtola L, Hietala S, Tenhu H, *et al.* Association behavior and properties of copolymers of perfluorooctyl ethyl methacrylate and eicosanyl methacrylate [J]. *Polym Adv Technol*, 2009, **20**(3): 225-234
 - 13 XU Fei, YANG Jinliang, GONG Yushan, *et al.* A fluorinated photoinitiator for surface oxygen inhibition resistance [J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(3): 1158-1164
 - 14 路健, 宋国强, 王克敏, 等. 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-S-三嗪光引发剂的合成及其光聚合动力学性能研究[J]. *影像科学与光化学*, 2011, **29**(2): 99-107
LU Jian, SONG Guoqiang, WANG Kemin, *et al.* Synthesis and photopolymerization kinetics of 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazine photoinitiator [J]. *Imag Sci chem*, 2011, **29**(2): 99-107
 - 15 O'Brien A K, Bowman C N. Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure [J]. *Macromolecules*, 2006, **39**: 2501-2506
 - 16 宋国强, 王彦臣, 沈力, 等. 4-(2-甲基丙烯酰氧基)甲基二苯甲酮光引发剂的合成及其光聚合动力学研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2012, **30**(4): 209-214
SONG Guoqiang, WANG Yanchen, SHEN Li, *et al.* Synthesis and Photo-polymerization Kinetics of 4-(2-methacryloxy) methylbenzophenone as polymerizable photoinitiator [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2012, **30**(4): 209-214
 - 17 史素青, 吴刚强, 肖浦, 等. 一种可聚合光引发体系及其性能研究 [J]. *高分子学报*, 2007(9): 857-861
SHI Suqing, WU Gangqiang, XIAO Pu, *et al.* A polymerization photoinitiating system and its performance [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007(9): 857-861
 - 18 朱晓丹, 王克敏, 钱晓春, 等. 丙烯酸酯单体的邻氯代六芳基双咪唑复合光引发聚合动力学研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2012, **30**(5): 268-273
ZHU Xiaodan, WANG Kemin, QIAN Xiaochun, *et al.* Photo-polymerization kinetics of acrylate monomer initiated by bis[2-(ochlorophenyl)-4,5- diphenylimidazole] compound photo-initiator system [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2012, **30**(5): 268-273

Synthesis and photo-polymerization kinetics of fluorinated diphenyl ketone type photoinitiator

ZHANG Yalan^{1,3} CHEN Yonghui² SONG Guoqiang¹ YU Yunying¹ NIE Jun³ MA Guiping³

¹(Changzhou University, Changzhou 213164, China)

²(Henan Pharmaceutical School, Kaifeng 475000, China)

³(Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT Pentadecafluoro-octanoic acid 1-(4-benzoyl-phenoxy-methyl)-2-hydroxy-ethyl ester(EBPFOA) was synthesized with (4-Oxiranylmethoxy-phenyl)-phenyl-methanone (EBP) and Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA), which was characterized by FT-IR, ¹⁹F NMR, and UV absorption spectra. Real time infrared spectroscopy (RT-IR) was applied to investigate the effects of different monomer system, various light intensity and concentration of photo-initiator on the polymerization kinetics and the ability of EBPFOA to overcome oxygen inhibition. The results indicate that the rate of polymerization (R_p) and final double bond conversion increase with increasing light intensity. In a certain range, the higher the concentration of initiator, the higher the double bond conversion and the faster the R_p . EBPFOA shows good ability to overcome the oxygen inhibition.

KEYWORDS Radical photo-polymerization, Fluorinated photo-initiator, Migratory, Oxygen inhibition

CLC TL13