

• 研究论文 •

含硫二苯甲酮夺氢光引发体系的研究 *

李红茹

(中国科学院感光化学所 北京 100101)

顾江楠 余尚先

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 合成了 3 种含硫二苯甲酮化合物及一种新型脂肪族三级胺光促进剂, 并对其组成的二光引发体系的引发性能进行了研究, 测定了其最低固化光量。

关键词 夺氢光引发剂, 留膜段数, 含硫二苯甲酮, 三级胺

中图分类号 TQ314.24⁺1, TQ314.24⁺3, O623.54⁺3, O623.731

光引发剂作为一种添加剂, 被广泛应用到 UV 涂料、油墨、粘附剂、光致抗蚀剂等领域, 在 UV 固化方面占有重要地位^[1]。作为好的光引发剂, 必须具备引发性能好、储存稳定性好、不泛黄或少泛黄以及混溶性性能好等特点。到目前为止, 现有的光引发剂可以分为自由基型光引发剂和阳离子型光引发剂。自由基型光引发剂在光照或辐射的条件下产生自由基, 引发自由基聚合。夺氢型光引发剂属于自由基型光引发剂, 这类光引发剂在光照激发后从供氢分子中夺取氢原子而产生活性自由基^[2]



二苯甲酮作为典型的夺氢型光引发剂一直是光化学研究的中心, 它的优点是廉价易得, 和许多单体、齐聚物的混溶性好, 自身无色且不易发生黄变, 虽然自身光引发性能很弱, 但与其它光引发剂复合效果较好。然而二苯甲酮作为光引发剂又有以下缺点: 沸点低、挥发性强、热损失大。有关二苯甲酮的研究应用目前有两种趋势: (1) 寻找合适的复合体, 组成复合光引发体系, 通过协同作用提高引发效果; (2) 制备二苯甲酮的衍生物, 得到性能更好的夺氢型光引发剂。苯硫基的引入可以使摩尔消光系数增大, 光谱响应范围变宽, 并略向长波长方向移动, 与黑光灯等近紫外光源的输出光谱能很好地匹配。本工作合成了 3 种含硫二苯甲酮衍生物。

由于二苯甲酮中缺少弱的碳碳键, 并且二苯甲酮具有长寿命的三线态, 因此二苯甲酮易与其它化合物发生双分子反应, 在光诱导作用下从其它化合物中夺取氢原子, 产生自由基引发聚合, 故二苯甲酮可与不同的供氢体复合使用^[3]。三级胺为好的供氢体, 三级胺与长寿命的二苯甲酮三线态有强的亲合力, 产生的 α -氨基烷基自由基引发聚合反应。甲基二乙醇胺是通常使用的一种高感度水溶性三级胺促进剂, 但其在非水感光体系中不能很好地溶解或分散。二甲氨基苯甲酸酯类也是一种较好的供氢体^[4], 其感度高、热稳定性好, 但其在暴光和储存过程中易于黄变, 且其在水系感光组成物中不能很好地溶解或分散。本工作通过 Michael 反应和

* 瑞士 Ciba Specialty Chemicals Inc. 资助

收稿日期: 初稿 1999-07-09, 修回 1999-11-09

氨解脱醇反应合成了一种新型的性能好的三级胺光促进剂,并研究了其与含硫二苯甲酮化合物组成的二元复合光引发体系的引发性能。

1 材 料 和 方 法

1.1 原料

甲磺酸、无水磷酸、无水 AlCl_3 、对甲氧基苯甲酸、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ 、苯甲酰氯、甲基丙烯酸 β 羟乙酯、二缩三乙二醇二丙烯酸酯均为北京化工厂、东方化工厂等的产品。二苯基硫醚、对二甲氨基苯甲酸为自己合成的。Quant-BMS 为英国大湖公司的产品。

1.2 仪器

IR-408 型红外光谱仪(日本岛津)、ARX400 型碳谱仪(美国)、用 $\text{DEPT}\theta=135^\circ\text{C}$ 法定量测定, DMS-300 型紫外分光光度计, ORG 型紫外照度计, 21 段灰梯尺, 多功能制版机。

1.3 光引发剂的合成

1.3.1 化合物 1 (4-甲氧基-4'-苯硫基二苯甲酮) 在甲磺酸和无水磷酸的催化作用下^[5], 二苯基硫醚和对甲氧基苯甲酸在 40°C 反应数小时, 用 700mL 5%NaOH 水溶液洗涤, 重结晶得到熔点为 68°C 的乳白色固体, 产率为 85%。

1.3.2 化合物 2 (4-苯硫基二苯甲酮) 用无水 AlCl_3 的 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ 溶液催化^[6], 二苯基硫醚和苯甲酰氯在 50°C 反应数小时, 水洗、干燥、旋蒸得到浅棕色熔点为 58°C 的固体, 产率为 82%。

1.3.3 化合物 3 (4-二甲氨基-4'-苯硫基二苯甲酮) 以对二甲氨基苯甲酸为原料, 其合成方法与 4-甲氧基-4'-苯硫基二苯甲酮合成方法相似, 产率为 75%。

2.3.4 化合物 4 (新型脂肪族三级胺) 通过 Michael 反应和氨解脱醇反应, 由丙烯酸甲酯与仲胺反应制得。

1.4 感度测定

$7.0 \times 10^{-5}\text{mol}$ 光引发剂和光促进剂溶解在 1g 主体树脂(二缩三乙二醇二丙烯酸酯与丙烯酸 β 羟乙酯配制而成, 其质量比为 2:1) 中, 将配制好的溶液均匀涂在涤纶片基上, 涂膜量为 $2\text{g}/\text{m}^2$, 然后用吹风机吹干, 抽真空条件下, 用 21 段灰梯尺(KODAK NO_2) 在多功能制版机上曝光, 于室温下显影, 显影液采用 1% 三乙醇胺的水溶液, 感度用最低固化光量 E 表示

$$E = I \cdot T \cdot t (\text{mJ}/\text{cm}^2)$$

式中, I 为照射强度 (mW/cm^2); T 为留膜段数 (n) 对应的灰梯尺透光率 (%); t 为曝光时间 (s)^[7]。

2 结 果 与 讨 论

2.1 吸收光谱

二苯甲酮的吸收主要出现在 300nm 以前, 可以归于强烈的 (π, π^*) 跃迁。然而在 300~350nm 之间则有极小的吸收, $\lambda_{325\text{nm}}$ 是这个区间的最大吸收峰位置, 可以归于弱的 (n, π^*) 跃迁。苯硫基的引入可以扩大其光谱响应范围, 从图 1 中可以看出, 由于苯硫基的引入, 使 (n, π^*) 跃迁明显增强, 光谱有一定的红移, 吸收几乎可以延长到 400nm, 有效地吸收紫外光, 形成激发三线态, 再进行电子转移及质子转移过程, 更多地形成可引发聚合的自由基。4-甲氧基-4'-苯硫基二苯甲酮(化合物 1)、4-苯硫基二苯甲酮(化合物 2) 与 4-二甲氨基-4'-苯硫基二苯甲酮(化合物 3) 谱图更为相近; 对于化合物 3, 由于存在从二甲氨基到羰基的电子转移, 与化

合物 1 和化合物 2 相比较, 其光谱响应范围变宽, 已延至 400nm, 在极性更强的介质中, 其红移会更为明显。从吸收谱图来看, 三个化合物都可以与黑光灯的波长相匹配。

2.2 光引发性能的比较

2.2.1 光引发剂 引入苯硫基的二苯甲酮化合物与未取代的二苯甲酮相比较 (见表 1), 在黑光灯等近紫外光的照射下, 取代的二苯甲酮可以引发单体聚合, 而未取代的二苯甲酮则没有光反应发生。其主要原因是由于二苯甲酮缺乏弱的化学键, 并且由于二苯甲酮在近紫外区吸收很小, 故而不易解离成自由基, 从而引发单体聚合。而对于取代的二苯甲酮, 一方面在近紫外区的吸收很强, 并且存在弱的 C-S 键 (小于 C-C 键 13kJ/mol), 可以发生 C-S 键的断裂, 产生自由基, 引发单体聚合。值得注意的是对于 3 种化合物得到的留膜段数来看, 产生自由基的活性不高, 反应可能是按下式进行的。

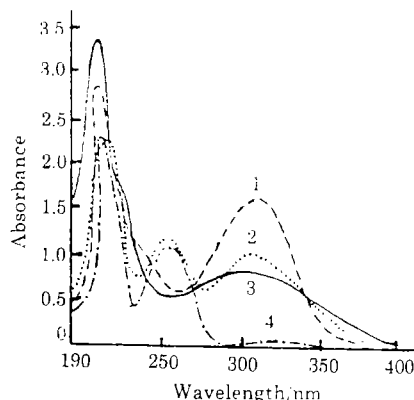
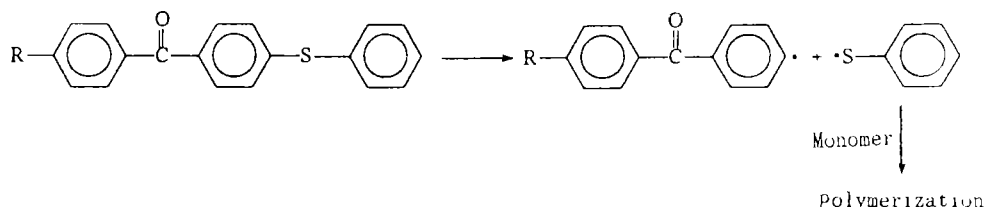


Fig.1 UV spectra of three sulfo-benzophenone compounds

1 Compound 1, 2 Compound 2, 3 Compound 3



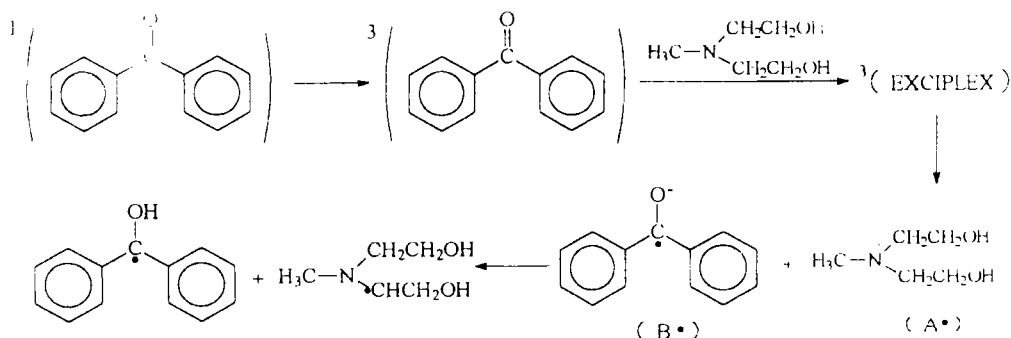
文献 [8] 报道 $\text{PhS}\cdot$ 在浓度不高的情况下, 具有一定的引发作用。

Tab.1 Initiating effect of unitary photoinitiating system ($t=5\text{min}$)

Photoinitiating system	Residual step/n	$E/\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$
Benzophenone	0	
Compound1	1	133.8
Compound2	1	133.8
Compound3	2	94.7
G.L.-BMS	1	133.8

以前, 我们曾报道过化合物 4 作为光促进剂, 可以提高光引发体系的感度^[9]。为了进一步研究 3 种苯硫基的引发性能, 我们以化合物 4 作为协同剂引发单体聚合。从结果来看, 化合物 4 作为光促进剂大大提高了感光体系的感度。文献 [9] 报道二苯甲酮在 MDEA 的作用下可以产生胺的自由基, 胺自由基在聚合反应中起链引发作用, 半频呐醇自由基则无引发作用, 反而起到链的终结剂作用。从表 2 可以看出, 三级胺与二苯甲酮的取代物在近紫外光的照射下发生了快速的光反应, 得到了较高的留膜段数。但二苯甲酮未发现有留膜段数, 这可能由于二苯甲酮在近紫外区的吸收太小了, 我们在实验中所用的二苯甲酮的用量也太小, 在加大了二苯甲酮的量 (大 1~2 个数量级) 后, 完全可以观察到光聚合现象; 化合物 1 和化合物 3 与三

级胺的作用效果不如化合物 2, 从吸收光谱来看, 化合物 1 和化合物 3 在 300 ~ 400nm 的吸收都大于化合物 1, 而引发性能却有相反的结果。这可能是由于苯环上存在取代基, 从而使半频呐醇自由基的链终结能力增强, 降低了引发效率。



Tab.2 Initiating effect of binary photoinitiating system ($t=5\text{min}$)

Photoinitiating system	Residual step/n	$E/\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$
Benzophenone + Compound4	0	
Compound1 + Compound4	10	6.0
Compound2 + Compound4	8	11.9
Compound3 + Compound4	6~7	16.8~23.8
G.L.-BM + Compound4	8~9	≥ 6.0

所合成的 3 种化合物在近紫外区具有明显的吸收。引发剂单独引发单体时引发效率由于 PhS• 的活性不高而不高。但在三级胺的协同作用下, 可以大大促进光反应的发生, 有效地引发单体聚合, 得到较高的感度。

参 考 文 献

- 1 Dietliker K K. Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks, Paints, 1991, 3:168-176
- 2 Cowan D O, Drisko R L. Elements of Organic Photochemistry. New York: Plenum Press, 1976, 75-76
- 3 Turro N J. Modern Molecular Photochemistry, Benjamin-cumming, Menlo Park, CA, 1978, 383-385
- 4 日本专利 JP 06.122,743
- 5 日本专利 JP 07.41,509
- 6 日本专利 JP 04.09,350
- 7 Yu S X, Tsuguo Yamaoka. J Jpn Chem Soc, 1983, 7:975-978
- 8 Tomioka H, Takimoto Y, Kawabata M *et al.* J Photochem Photobiol, A Chem, 1990, 53:359-365
- 9 Li H R, Yu S X, Gu J N. Radiat Tech Asia'97, Pacific Convention, Plaza Yokhama, Japan, 1997, 4~ 7:309-313

STUDY OF SULFO-BENZOPHENONE HYDROGEN ABSTRACTION PHOTOINITIATING SYSTEM

LI Hongru

(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

GU Jiangnan YU Shangxian

(*Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875*)

ABSTRACT As a hydrogen abstracting photoinitiator, sulfo-benzophenone has low volatility, high sensitivity and broad photoresponse range. The binary photoinitiating system composed of sulfo-benzophenone and tertiary amine has even higher photoinitiating efficiency. Three sulfo-benzophenone compounds and a new aliphatic tertiary amine were synthesized. The photographic sensitivities of binary photoinitiating systems composed of sulfo-benzophenone and tertiary amine synthesized were measured.

KEYWORDS Hydrogen abstraction photoinitiate, Residual step, Sulfo-benzophenone, Tertiary amine

CLC TQ314.24⁺¹, TQ314.24⁺³, O623.54⁺³, O623.731