

丙烯酸系列化学品

硫杂蒽酮引发剂的合成及其在丙烯酸酯 光聚合中的应用

杨赛鹤¹, 陈 帅², 陈鹏忠^{1,3*}, 彭孝军¹

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 中节能万润股份有限公司, 山东 烟台 265599; 3. 大连理工大学宁波研究院, 浙江 宁波 315016)

摘要: 2-乙酰基硫杂蒽酮分别与藜芦醛和 1,4-苯并二噁烷-6-甲醛反应, 合成了两种单组分硫杂蒽酮衍生物光引发剂 2-[2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]-9H-硫氧蒽-9-酮 (CLT1) 和 1-(噻蒽-9-酮-2-基)-3-(3,4-亚甲二氧基苯基)-2-丙烯-1-酮 (CLT2)。采用 NMR、HRMS、UV-Vis 吸收光谱、荧光发射光谱、稳态光降解、TGA、光聚合反应动力学等手段评估了光引发剂的性能。结果表明, 光引发剂 CLT1 和 CLT2 在 365 nm 处的摩尔消光系数 >25000 L/(mol·cm), 表现出良好的 UV-Vis 光吸收能力, 而且热稳定性好, 在 200 °C 下热失重仅分别为 1.7% 和 1.1%。在不同质量分数下引发二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 的聚合时, CLT1 和 CLT2 均实现 >90% 的双键转化率, 而传统商用引发剂 2-异丙基硫杂蒽酮体系在相同条件下的双键转化率 <80%, CLT1 和 CLT2 具有优异的光引发性能和潜在的实际应用价值。

关键词: 硫杂蒽酮; 单组分; 光引发剂; 紫外-发光二极管; 丙烯酸酯

中图分类号: TQ314.241; TQ316.312 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2307-08

Synthesis of thioxanthone photoinitiators and their application in photopolymerization of acrylates

YANG Saihe¹, CHEN Shuai², CHEN Pengzhong^{1,3*}, PENG Xiaojun¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Valiant Co., Ltd., Yantai 265599, Shandong, China; 3. Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315016, Zhejiang, China)

Abstract: Two single-component photoinitiators 2-[2-(4-methoxy-phenyl)vinyl]-9H-thioxanthrone-9-one (CLT1) and 1-(thioxanthen-9-one-2-yl)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)prop-2-en-1-one (CLT2) were synthesized from reaction of 2-acetylthioxanthone with veratraldehyde and 1,4-benzodioxan-6-formaldehyde, respectively, and evaluated by means of NMR, HPMS, UV-Vis absorption spectrum, fluorescence emission spectrum, steady-state photodegradation, TGA and photopolymerization kinetics for property analyses. The results showed that the molar extinction coefficients of CLT1 and CLT2 at 365 nm were more than 25000 L/(mol·cm), demonstrating good UV-Vis light absorption capacity and thermal stability, with the thermal weight loss at 200 °C of only 1.7% and 1.1%, respectively. In the polymerization of tri(propylene glycol) diacrylate (TPGDA), both CLT1 and CLT2 with different mass fractions achieved double bond conversion rates >90%, while the traditional commercial initiator 2-isopropyl-9H-thioxanthen-9-one system achieved double bond conversion rate <80% under the same conditions. CLT1 and CLT2 exhibited excellent photoinitiation performance and potential practical application value.

Key words: thioxanthenes; single-component; photoinitiators; ultraviolet-light emitting diode; acrylates

收稿日期: 2024-09-27; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240740

基金项目: 山东省重点研发 (重大科技创新工程) 项目 (2021CXGC010308)

作者简介: 杨赛鹤 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: h2031376756@163.com. 联系人: 陈鹏忠 (1985—), 男, 副研究员, E-mail: pzchen@dlut.edu.cn.

光聚合是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型绿色技术, 其依赖光或电子束辐照光引发剂产生活性物种(如自由基和阳离子), 进一步引发液态单体或低聚物发生聚合形成固态产物^[1-4]。随着 UV-发光二极管(UV-LED)光源技术的发展, UV-LED 光聚合逐步引起了广泛关注, 相比传统的汞灯引发聚合技术, LED 光聚合具有低能耗(达 70%~80%)、快速高效、消除汞污染等优点, 而且可减少材料固化过程中的热损伤, 使其在 3D 打印、牙科治疗、涂层和胶黏剂等领域具有重要应用价值^[5-7]。

光引发剂作为光聚合体系的关键组成部分, 直接影响聚合反应速率和最终材料性能^[8-9]。但是, 由于 UV-LED 光源发射带较窄, 呈现单色光特性, 传统汞灯体系的光引发剂对 UV-LED 发射波长的吸收效率面临挑战, 因此, 开发适用于 LED 的光引发剂对于 LED 光固化技术的发展和推广应用具有重要意义^[10-11]。硫杂蒽酮染料稳定性好、结构易于修饰, 受光激发后可高效产生三线激发态, 具有较高的化学活性^[12-14]。硫杂蒽酮衍生物是一类重要的自由基引发剂, 通常需要与胺类供氢体配合使用, 形成双组分或多组分引发体系, 但该组合通常具有刺激性气味、毒性和材料黄变等问题^[14-16]。双/多组分体系还面临逆电子转移的问题, 导致引发效率降低^[15,17]。并且在高黏度聚合体系中, 因分子运动受限, 影响光引发剂与供氢体相互作用, 使得引发效率低。

基于上述问题, 本研究拟通过将小分子供氢体共价键合到硫杂蒽酮主体上, 构建单组分光引发剂, 避免传统供氢体因物理混合使用带来的问题^[18-20]。同时, 引入查尔酮连接基元, 利用其独特的不饱和醛酮双键和优异的亲电性增加共轭结构, 实现对 UV-LED 发射光的高效吸收^[21-23], 进而提升其对单体的引发聚合能力。

1 实验部分

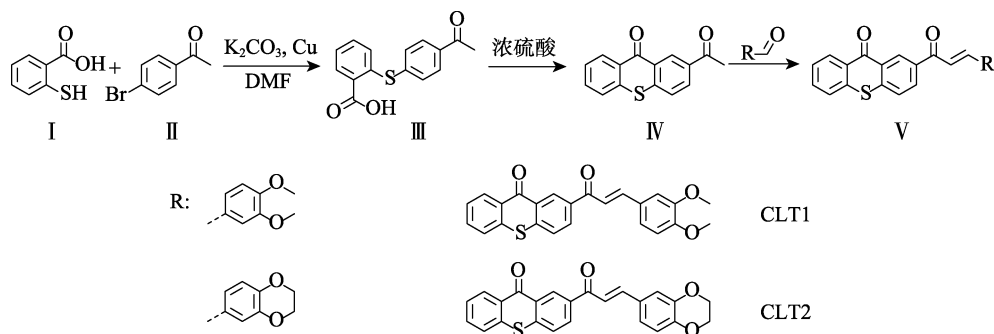
1.1 试剂与仪器

硫代水杨酸(I, 纯度 97%)、对溴苯甲醛(II, 纯度 98%)、藜芦醛(纯度 98%)、1,4-苯并二噁烷-6-甲醛(纯度 97%)、*N*-苯基甘氨酸(NPG, 纯度 98%)、二苯基碘六氟磷酸盐(ION, 纯度 97%)、叔丁基苯(纯度 98%)、苯基-*N*-叔丁基硝酮(PBN, 纯度 98%)、二苯甲酮(BP, 纯度 99%)、2-异丙基硫杂蒽酮(ITX, 纯度 98%)、硫杂蒽酮(TX, 纯度 98%)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA, 纯度 95%)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA, 纯度 96%)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA, 纯度 90%), 上海安耐吉化学有限公司; 无水碳酸钾、铜粉、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 无水乙腈, 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂; 二氯甲烷, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司。

Bruker Avance II 400 MHz 核磁共振波谱仪、A200-9.5/12 型电子顺磁共振光谱仪(ESR), 德国 Bruker 公司; AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司; G6230B 型高分辨质谱仪(HRMS)、Cary 60 UV-Vis 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、Cary Eclipse 型荧光分光光度计, 美国 Agilent 公司; FLS1000 稳态瞬态/荧光光谱仪, 英国爱丁堡仪器公司; Nicolet 5700 型实时红外光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司; TGA/DSC3+ 型热重分析仪(TGA), 瑞士 Mettler 公司。

1.2 方法

光引发剂的合成路线如下所示:



1.2.1 2-乙酰基硫杂蒽酮(IV)的制备

在三口烧瓶中加入 I (10.000 g, 64.86 mmol)、II (11.740 g, 58.96 mmol)、无水碳酸钾(17.930 g, 129.72 mmol)、铜粉(749.36 mg, 11.79 mmol)及 DMF (120 mL), 搅拌溶解, 升温至 155 °C, 氮气

保护下反应 8 h, TLC 监测反应完全, 冷却后过滤, 滤液用稀盐酸酸化至 pH≈1, 过滤, 用去离子水洗滤饼, 45 °C 真空干燥, 去除水分。得 9.687 g 粗产物 2-[(4-乙酰基苯基)硫]苯甲酸(III), 收率 60.32%, 直接用于下一步反应。

取 3.012 g III 和 20 mL 浓硫酸(质量分数 98%) 在 27 °C 下搅拌 33 h, 倒入冷水中, 在沸水浴上加热 1 h, 冷却、过滤, 用去离子水洗涤滤饼, 于 45 °C 真空干燥去除水分, 得到 1.682 g 产物 2-乙酰基硫杂蒽酮, 收率 59.86%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 9.17 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.67 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.44~8.14 (m, 1H), 7.71 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.64 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.76 (s, 3H)。HRMS (ESI), C₁₅H₁₀O₂S, m/z : [M+Na]⁺ 理论值 277.0209, 测试值 277.0281; [M+H]⁺ 理论值 255.0480, 测试值 255.0462。

1.2.2 2-[2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]-9H-硫杂蒽-9-酮 (CLT1) 的合成

向 250 mL 烧瓶中加入 2-乙酰基硫杂蒽酮 (300.00 mg, 1.18 mmol)、藜芦醛 (215.64 mg, 1.30 mmol)、NaOH (94.37 mg, 2.36 mmol)、甲醇 (2.4 mL), 室温下搅拌 20 h 后, 加入 100 mL 去离子水, 用二氯甲烷萃取 (3×30 mL), 收集有机层, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去溶剂。用无水乙醇对所得粗产物进行重结晶, 得到 90 mg 纯净的光引发剂 CLT1, 收率 18.96%。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 9.11 (s, 1H), 8.51 (dd, J = 13.4、8.4 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.92 (dd, J = 11.8、3.1 Hz, 2H), 7.86~7.77 (m, 2H), 7.66 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.46 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.84 (s, 3H)。¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 188.26, 179.13, 151.99, 149.52, 145.84, 141.79, 136.45, 136.35, 133.83, 132.16, 129.72, 129.63, 128.80, 128.75, 127.89, 127.80, 127.63, 127.21, 124.59, 119.70, 112.09, 111.61, 56.28, 56.11。HRMS (ESI), C₂₄H₁₈O₄S, m/z : [M+Na]⁺ 计算值 425.0818, 测试值 425.0817; [M+H]⁺ 计算值 403.0999, 测试值 403.0998。

1.2.3 1-(噻蒽-9-酮-2-基)-3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮 (CLT2) 的合成

向 250 mL 烧瓶中加入 2-乙酰基硫杂蒽酮 (300.00 mg, 1.18 mmol)、1,4-苯并二噁烷-6-甲醛 (213.02 mg, 1.30 mmol)、NaOH (94.37 mg, 2.36 mmol)、甲醇 (2.4 mL), 室温下搅拌 20 h, 加入 100 mL 去离子水, 用二氯甲烷萃取 (3×30 mL), 收集有机层, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去溶剂。用无水乙醇对所得粗产物进行重结晶, 得到 102 mg 纯净的光引发剂 CLT2, 收率 21.59%。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 9.08 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 8.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.46 (dd, J = 8.4、1.4 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.91~7.85 (m, 2H), 7.82 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.41 (dd, J = 8.4、1.4 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 4.31 (dd, J = 13.1、

4.7 Hz, 4H)。¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 188.19, 179.17, 146.56, 145.26, 144.12, 141.91, 136.47, 136.24, 133.90, 132.21, 129.81, 129.64, 128.76, 128.56, 127.85, 127.72, 127.27, 123.79, 120.16, 117.96, 117.93, 64.92, 64.43。HRMS (ESI), C₂₄H₁₆O₄S, m/z : [M+Na]⁺ 理论值 423.0661, 测试值 423.0653。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

NMR 测试: 产物及中间体通过核磁共振波谱仪进行¹H NMR 和¹³C NMR 测试, 溶剂为氘代二甲基亚砜 (DMSO-*d*₆) 或氘代氯仿 (CDCl₃)。

HRMS 测试: 利用高分辨质谱仪 (ESI-HRMS) 对目标产物的相对分子质量进行确认, 样品溶解于甲醇, 采用正离子模式。

1.3.2 光谱测试

产物的吸收光谱使用 UV-Vis 测试, 溶剂为无水乙腈。测试不同浓度下的 UV-Vis 吸收光谱, 然后基于朗伯-比尔定律 (Lambert-Beer Law), 根据式 (1) 计算摩尔消光系数:

$$A = \varepsilon \times c \times L \quad (1)$$

式中: A 为溶液吸光度; ε 为摩尔消光系数, L/(mol·cm); c 表示浓度, mol/L; L 是比色皿的厚度, 1 cm。

荧光发射光谱采用荧光分光光度计进行测试, 溶剂为无水乙腈, CLT1 和 CLT2 的浓度为 20 μmol/L。选择 365 nm 的波长作为激发波长。

1.3.3 稳态光降解测试

将两个光引发剂分子分别配制成浓度为 20 μmol/L 的乙腈溶液, 取 3 mL 溶液加入到光程为 1 cm 的比色皿中。将溶液在光照强度为 100 mW/cm² 的 LED@365 nm 光源下进行照射, 测试溶液在不同光照时间下的 UV-Vis 吸收光谱。利用式 (2) 计算不同光引发剂的光降解速率:

$$R_d = (C_0 - A_0) \times (A_0 - A) \quad (2)$$

式中: R_d 为光降解速率, mol/(L·s); C_0 为初始浓度, mol/L; A_0 和 A 分别表示光引发剂在光照前后的吸光度; t 表示光照时间, s。

1.3.4 热稳定性测试

准确称取一定量的光引发剂分子, 使用 TGA 对固体粉末进行热稳定性测试。设定升温范围为 50~600 °C, 升温速率为 10 °C/min, 并在氩气气氛中进行测试。

1.3.5 光聚合性能测试

以 TMPTA、HDDA 和 TPGDA (质量均为 1 g) 为反应性稀释剂, 配制光引发剂质量分数为 0.1%、0.3%、0.5% 的光敏配方, 用于性能评价。然后用毛细管沾取少量的光敏液, 将其滴在溴化钾盐片表面并均匀涂抹, 用另一块溴化钾晶体盖上并挤压, 以

排除两晶体之间的气体, 实现无氧环境。光聚合反应使用 LED@365 nm 光源辐照, 光照强度为 100 mW/cm^2 , 使用实时红外光谱仪进行测量。最终双键转化率由式 (3) 计算:

$$C/\% = (1 - S_t/S_0) \times 100 \quad (3)$$

式中: C 为双键转化率, %; S_t 为 t 时体系的特征峰的峰面积; S_0 光照前体系的特征峰的峰面积。

1.3.6 EPR 测试

将 CLT1 制成 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的叔丁基苯溶液, 再加入光引发剂 3 倍量的 NPG 或 IOD 及光引发剂 10 倍量的 PBN 作为自由基捕获剂。在黑暗条件下, 向溶液中充入氮气 15 min, 以去除溶液中的氧气。然后, 将溶液装入毛细管, 并用 LED@365 nm 的光源辐照, 使用光谱仪记录 EPR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 光物理性质分析

商用光引发剂二苯甲酮 (BP)、2-异丙基硫杂蒽酮 (ITX)、母体硫杂蒽酮 (TX)、CLT1 和 CLT2 在无水乙腈 ($20 \mu\text{mol/L}$) 中的 UV-Vis 吸收光谱及 CLT1 和 CLT2 在乙腈中的荧光发射光谱如图 1 所示。CLT1 和 CLT2 在乙腈中的光物理性质参数见表 1。

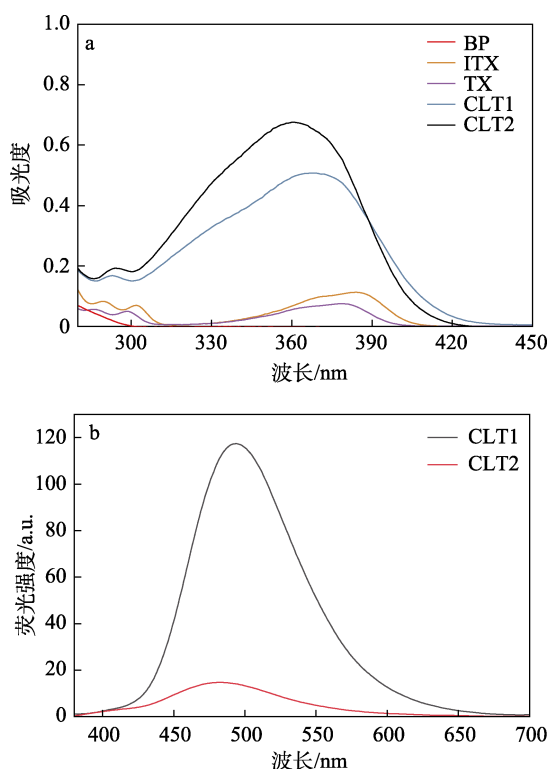


图 1 BP、ITX、TX、CLT1 和 CLT2 在无水乙腈中的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 及 CLT1 和 CLT2 在乙腈中的荧光发射光谱 (b)

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of BP, ITX, TX, CLT1 and CLT2 in anhydrous acetonitrile (a) as well as fluorescence emission spectra of CLT1 and CLT2 in acetonitrile (b)

从图 1a 可以看出, 光引发剂 CLT1 和 CLT2 的吸光度远大于 BP、ITX 和 TX。光引发剂 CLT1 和 CLT2 的主吸收峰位于 365 nm 左右, 归因于分子共轭体系 $\pi-\pi^*$ 电子的跃迁。此外, 两个光引发剂分子在 365 nm 处的摩尔消光系数 $>25000 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 表明其可有效吸收 365 nm 的光, 为在 UV-LED@365 nm 光源下的应用奠定了基础。由图 1b 可知, 室温下采用 365 nm 波长的光激发引发剂 CLT1 和 CLT2, 其荧光强度有较大差异, 其对应的荧光发射峰分别位于 494 和 483 nm 处, 荧光寿命处于纳秒级别。此外, CLT1 和 CLT2 的荧光量子收率分别为 2.13%、0.97%, 表明分子中供氢体结构的细微差异会对引发剂分子的激发态过程产生显著影响。并且, 较低的荧光量子收率表明引发剂在吸收光能后, 可能高效地经系间窜越过程到达三重激发态, 实现后续高效的引发性能。

表 1 CLT1 和 CLT2 在乙腈中的光物理性质参数
Table 1 Photophysical properties of CLT1 and CLT2 in acetonitrile

样品	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$	$\epsilon_{365}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	τ/ns	QY/%
CLT1	366	25590	25610	494	5.7	2.13
CLT2	360	33910	33240	483	6.0	0.97

注: λ_{max} 为最大吸收波长; ϵ_{max} 为最大摩尔消光系数; ϵ_{365} 为 365 nm 波长处的摩尔消光系数; λ_{ex} 为荧光发射波长; τ 为荧光寿命; QY 为荧光量子收率。

光引发剂 CLT1 和 CLT2 的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 如图 2 所示。

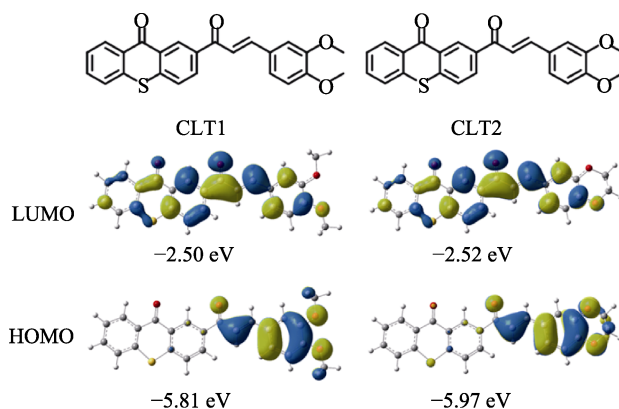


图 2 CLT1 和 CLT2 在 B3LYP/def2-SVP 基组下的分子轨道
Fig. 2 Molecular orbitals of CLT1 and CLT2 in B3LYP/def2-SVP basis set

从图 2 可以看出, HOMO 轨道主要集中在分子的供氢体基元一端, 而 LUMO 轨道则分布在整体共轭体系上, 这种分布有助于促进分子在光激发下的电子跃迁。CLT1 和 CLT2 展现出相近的带隙值, 说

明其在电子跃迁潜力上具有一定的相似性。

2.2 稳态光降解和热稳定性分析

CLT1 和 CLT2 在不同光照时间下的降解情况如图 3 所示。

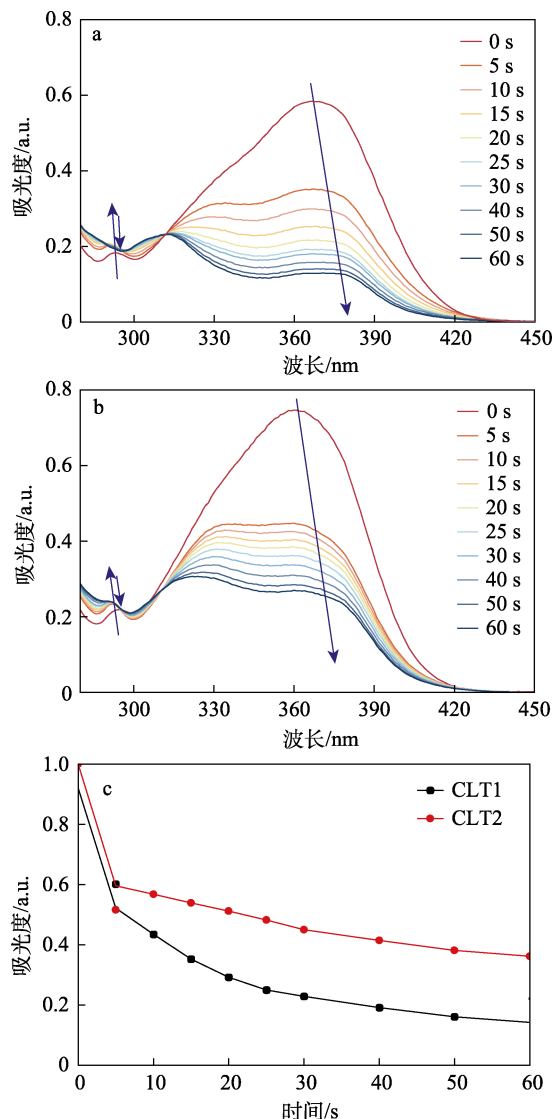


图 3 光引发剂分子 CLT1 (a) 和 CLT2 (b) 在无水乙腈中的稳态光降解图; CLT1 和 CLT2 在光降解过程中 365 nm 波长处的吸光度变化 (c)

Fig. 3 Steady-state photodegradation of photoinitiator molecules CLT1 (a) and CLT2 (b) in anhydrous acetonitrile; Absorbance changes at 365 nm during photodegradation of CLT1 and CLT2 (c)

从图 3 可以看出, 最大吸收峰强度随光照时间增加而逐渐减弱。这是因为, 光照引起光引发剂分子结构发生变化, 导致浓度逐步降低, 吸光度也会相应减小。同时, 光降解过程中在 300 nm 以下的吸收峰强度逐渐增强, 这意味着生成了共轭体系减小的新结构物质。依据吸光度随时间的变化, 可以计算出 CLT1 和 CLT2 的光降解速率常数分别为 2.60×10^{-7} 和 2.13×10^{-7} mol/(L·s)。值得注意的是, 在

光照起始 5 s 内, CLT1 和 CLT2 吸收峰强度急剧降低至初始状态的 60.2% 和 59.6%, 表明引发剂分子吸收光能后, 能够快速有效地发生光化学反应生成自由基活性物种。

引发剂 CLT1 和 CLT2 的 TGA 结果如图 4 所示。

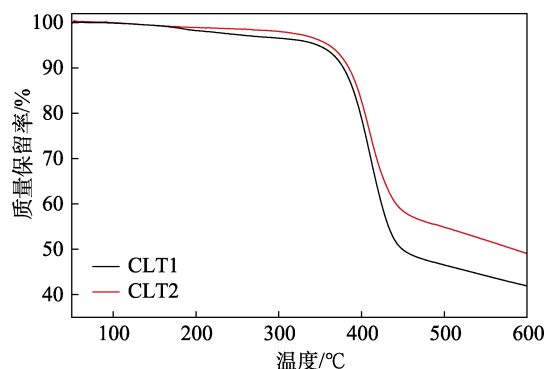


图 4 引发剂 CLT1 和 CLT2 的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of CLT1 和 CLT2

从图 4 可以看出, CLT1 的热分解温度起始于 192 °C, 在 200 °C 时, 质量减少了 1.7%; CLT2 的热分解起始温度为 183 °C, 在 200 °C 时的质量损失率为 1.1%, 略低于 CLT1。结果表明, 两种光引发剂在 200 °C 或更低温度下均表现出良好的热稳定性, 能够满足多数领域的应用需求。

2.3 光聚合性能分析

通过实时红外光谱仪监测光引发剂引发丙烯酸类单体发生自由基聚合的性能, 图 5 为光聚合过程示意图及单体结构式。

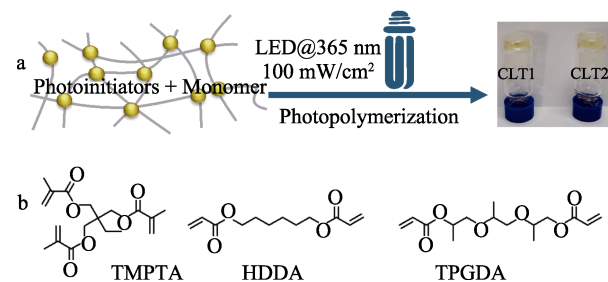


图 5 光聚合过程示意图 (a) 及单体结构式 (b)

Fig. 5 Schematic diagram of photopolymerization process (a) and structure of monomers (b)

从图 5 可以看出, 测试过程采用的 TPGDA、HDDA 和 TMPTA 的结构式。

图 6a、b 为 CLT1 和 CLT2 在不同质量分数下引发单体 TPGDA 聚合的碳碳双键转化率。可以看出, 随着光引发剂质量分数的增大, TPGDA 的双键转化率和最终转化率均增大。如图 6a 所示, 质量分数为 0.1% 的 CLT1 体系中, 单体所呈现的最终转化率为 92%, 低于质量分数为 0.3% 和 0.5% 体系所达到的 95% 和 96% 双键转化率。

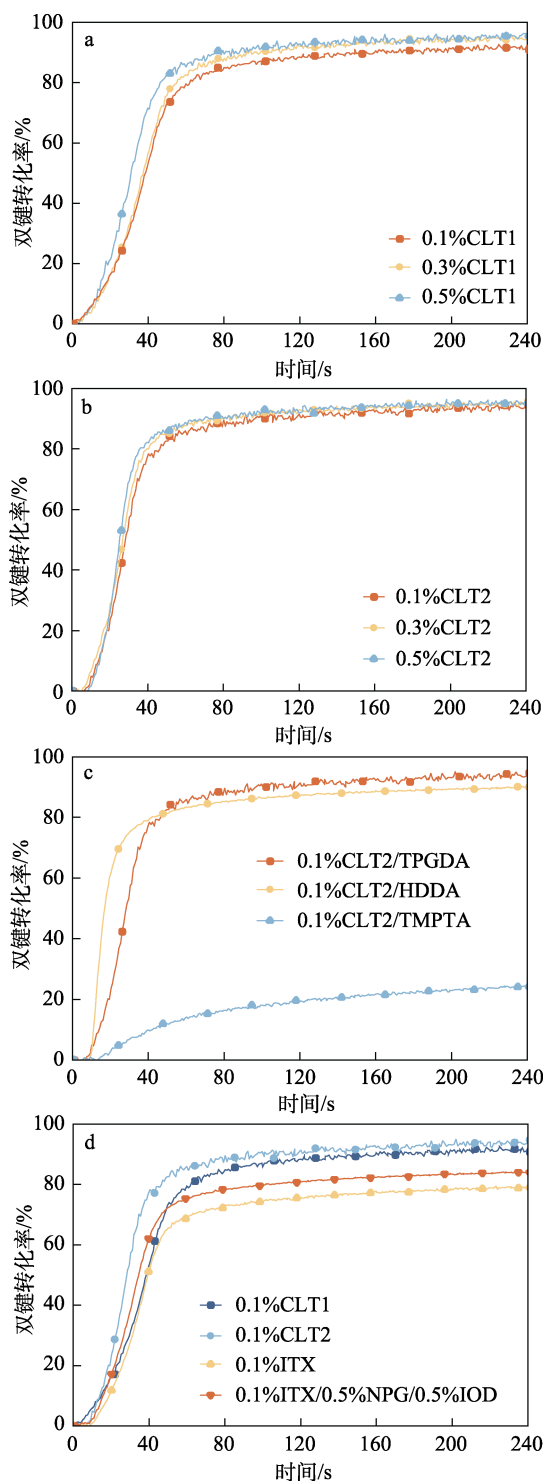


图 6 不同质量分数 CLT1 (a) 和 CLT2 (b) 引发 TPGDA 聚合的动力学曲线; 质量分数为 0.1% 的 CLT2 引发不同单体聚合的动力学曲线 (c); CLT1、CLT2 与商用光引发剂 ITX 引发 TPGDA 聚合的动力学曲线 (d)

Fig. 6 Kinetic curves of TPGDA polymerization initiated by CLT1 (a) and CTL2 (b) with different mass fractions; Kinetic curves of different monomers polymerization initiated by CLT2 with a mass fraction of 0.1% (c); Kinetic curves of TPGDA polymerization initiated by CLT1, CLT2 and commercial photoinitiator ITX (d)

CLT2 在质量分数为 0.1%、0.3% 和 0.5% 时, 实现的单体双键转化率无明显差异, 分别为 94%、95% 和 96% (图 6b)。需说明的是, 当引发剂质量分数从 0.3% 增至 0.5% 时, TPGDA 的双键转化率变化较小, 表明光引发剂质量分数的增加对最终光聚合效果的提升是有限的。尽管 CLT1 和 CLT2 实现的最终双键转化率 (>90%) 几乎一致, 然而通过曲线陡度变化可以发现, CLT2 具有更加快速的双键聚合引发速率, 表明助引发剂供氢体结构的细微差异会对引发剂的性能产生显著影响。

进一步以质量分数为 0.1% 的 CLT2 为例, 探究了其引发不同官能度单体聚合的能力, 结果如图 6c 所示。TPGDA 因其较高的双键密度和低黏度而展示出比其他两种单体更高的双键转化率。对于 HDDA 单体, 在聚合初始阶段转化速率要快于 TPGDA, 但是其双键转化率为 90%, 低于 TPGDA。相比之下, TMPTA 的转化率和聚合速率远低于 TPGDA 和 HDDA, 这可能是因为, 该三官能度单体密度和体系黏度较大, 从而在一定程度上抑制了光引发剂在体系内的运动与分散, 降低了光引发聚合效率。

最后, 将光引发剂 CLT1 和 CLT2 与商用光引发剂 ITX 进行对比, 结果如图 6d 所示。在相同质量分数 (0.1%) 下, CLT1 和 CLT2 引发 TPGDA 聚合的双键转化率显著优于 ITX。ITX 单一体系实现的双键转化率为 79% (<80%), 添加质量分数为 0.5% 的助剂 NPG 和 IOD 后, 得到 ITX 三组分引发体系 (0.1%ITX/0.5%NPG/0.5%IOD), 双键转化率提升至 83%, 但仍低于 CLT1 和 CLT2。上述结果表明, 单组分光引发剂 CLT1 和 CLT2 在引发单体 TPGDA 的自由基聚合中表现出的优异性能使其具有潜在的实际应用价值。

2.4 机理分析

为了更好地理解光反应过程, 使用 EPR 来分析光引发过程中产生的活性物种。图 7 为单组分体系和双组分体系的 EPR 谱图。

从图 7 可以看出, 在单组分体系中, EPR 检测到新产生的自由基信号。如图 7a 所示, 验证了光引发剂 CLT1 和 CLT2 在单组分下均可以产生自由基引发双键聚合, 与上述结果一致。进一步地, 以 CLT1 为研究对象, 对 CLT1/NPG 和 CLT1/IOD 这两个双组分体系进行检测。在自由基捕获剂 PBN 的存在下, 分别观察到了特征性的自由基信号 PBN/NPG ($-\dot{\text{H}}$ 、 $-\text{CO}_2$) 和 PBN/Ar $\cdot$ (图 7b)。这证实了在 UV-LED@365 nm 光源的辐照下, CLT1 能够有效进入单重激发态和三重激发态, 进而发生从供氢体基元的夺氢反应或电子转移反应。在单组分体系中, 硫杂蒽酮母体和查尔酮结构的羰基均具有形成酮

碳自由基的能力。因此, 推测单组分体系的光引发可能机理如图 8 所示, 两种羰基结构都可能参

与到自由基的形成过程中^[12,14,24], 从而实现了高效的引发双键聚合能力。

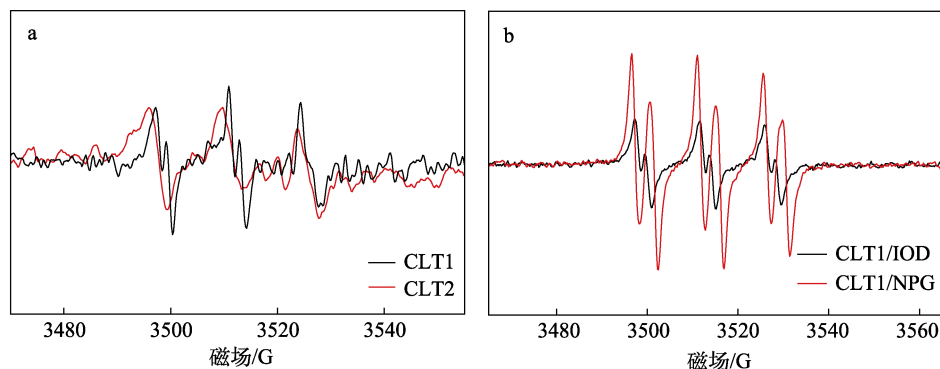


图 7 单组分体系 (a) 和双组分体系 (b) 的 EPR 谱图

Fig. 7 EPR spectra of single-component system (a) and two-component system (b)

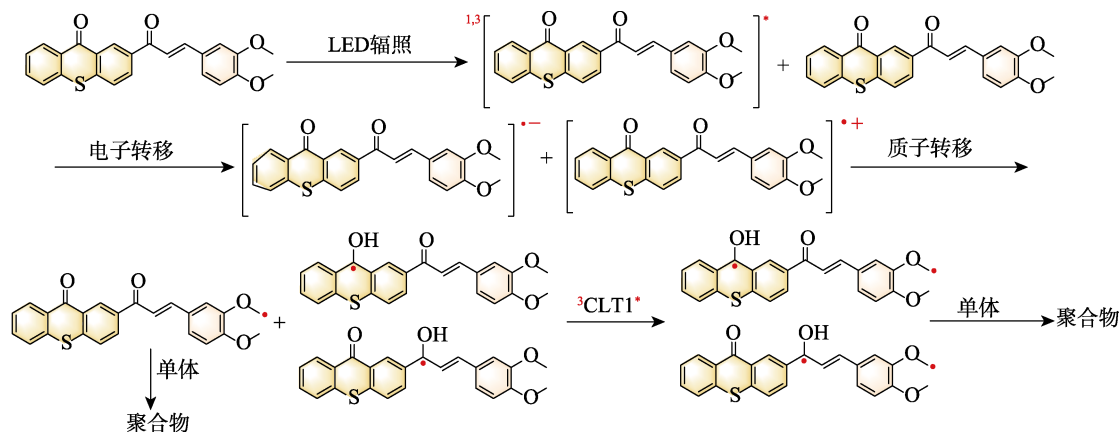


图 8 CLT1 的光化学反应可能机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of possible photochemical reaction mechanism of CLT1

3 结论

本研究通过共价键合小分子供氢体 1,2-二甲氧基苯和苯并二氧六环至硫杂蒽酮母体, 并引入查尔酮连接单元, 构建了两种单组分光引发剂 CLT1 和 CLT2。与传统硫杂蒽酮类引发剂相比, CLT1 和 CLT2 实现了更宽的吸收波长范围和更高的摩尔消光系数, 从而显著增强了对 UV-LED@365 nm 光源的光响应性。UV-Vis 吸收光谱和 EPR 波谱实验结果表明, 在 UV-LED@365 nm 光源照射下, 光引发剂能高效地生成自由基。在所制备的 LED 光固化配方体系中, 这两种光引发剂能够快速引发丙烯酸酯单体聚合, 展现出了优异的引发效率, 其中, 质量分数为 0.5% 的 CLT2 实现了高达 96% 的单体双键转化率, 显著优于传统光引发剂 ITX, 甚至远超 ITX/NPG/IOD 三组分体系, 证明了其在光聚合反应过程中的高效引发效率和潜在的商业应用价值。

参考文献:

[1] LU J (路俊), SONG G Q (宋国强), WANG K M (王克敏), *et al.*

- Synthesis and photopolymerization kinetics of 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazine photoinitiator[J]. *Imaging Science and Photochemistry* (影像科学与光化学), 2011, 29(2): 99-107.
- [2] WU W T (伍文涛), MA G P (马贵平), LU J (路俊), *et al.* Photopolymerization kinetics of 2,2',4-(2-chlorophenyl)-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-4',5'-diphenyl-1,1'-two midazole containing initiator system[J]. *Imaging Science and Photochemistry* (影像科学与光化学), 2013, 31(2): 53-62.
- [3] PAN Q Z, WANG S Q, REN X Z, *et al.* Photo-assisted ultrasonic curing for ultrafast and deep prototyping based on coumarin derivatives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147104.
- [4] DENG L (邓琳), QU J Q (瞿金清). New research progress of photoinitiators for UV-LED curing system[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2020, 37(2): 222-230.
- [5] DING T H (丁婷慧). Research progress of acylphosphine oxide based photoinitiator[J]. *Modern Plastics Processing and Applications* (现代塑料加工应用), 2024, 36(4): 56-59.
- [6] LIU S Y. The future of free radical polymerizations[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(4): 1779-1780.
- [7] LIU Z, GAO T, ZHANG Y J, *et al.* Carbazole-fused coumarin bis oxime esters (CCOBOEs) as efficient photoinitiators of polymerization for 3D printing with 405 nm LED[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 215: 113186.
- [8] JAGTAP A, MORE A. A review on self-initiated and photoinitiator-free system for photopolymerization[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79(10): 8057-8091.
- [9] BALCERAK A, KABATC J, CZECH Z, *et al.* High-performance UV-Vis light induces radical photopolymerization using novel 2-aminobenzothiazole-based photosensitizers[J]. *Materials*, 2021,

- 14(24): 7814.
- [10] LI Y (李阳). Synthesis and performance of long-wavelength benzophenone photoinitiators[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2021.
 - [11] LI J, WU X Y, CHEN Y, *et al.* Capsanthin-iodonium salt system for free radical photopolymerization under LED irradiation[J]. *Dyes and Pigments*, 2024, 230: 112347.
 - [12] DONG X Q (董晓庆). Synthesis and properties of novel photoinitiators based on thioxanthenes[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2017.
 - [13] DADASHI-SILAB S, AYDOGAN C, YAGCI Y. Shining a light on an adaptable photoinitiator: Advances in photopolymerizations initiated by thioxanthenes[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(37): 6595-6615.
 - [14] DONG X Q, SHEN W S, HU P, *et al.* Efficient benzodioxole-based unimolecular photoinitiators: From synthesis to photopolymerization under UV-A and visible LED light irradiation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 133(13): 43239.
 - [15] YANG J L, SHI S Q, NIE J. Reasons for the yellowness of photocured samples by the benzophenone/1,3-benzodioxole photoinitiating system [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(7): 5453-5458.
 - [16] LIANG H, ZHANG X, LU M L, *et al.* Novel photocatalyst based on through - space charge transfer induced intersystem crossing enables rapid and efficient polymerization under low-power excitation light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(29): e202402774.
 - [17] HUANG T L, CHEN Y C. Synthesis and free radical photopolymerization of one-component type II photoinitiator based on benzophenone segment[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 429: 113900.
 - [18] LU H W, ZHU X Q. Synthesis of D- π -A- π -D photoinitiator with high-photoinitiation efficiency by restricting photoinduced isomerization process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(5): e51569.
 - [19] KESKIN D S, DOGRUYOL Z, OZCELIK K E, *et al.* Thioxanthone of 2-naphthalene-thioacetic acid as a visible-light photoinitiator: The investigation of photophysical and photochemical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 198: 112440.
 - [20] LIU S H, CHEN H, ZHANG Y J, *et al.* Monocomponent photoinitiators based on benzophenone-carbazole structure for LED photoinitiating systems and application on 3D printing[J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1394.
 - [21] LU H W (鲁鸿伟). Synthesis and performance research of chalcone derivatives as LED photoinitiators[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2023.
 - [22] IBRAHIM-OUALI M, DUMUR F. Recent advances on chalcone-based photoinitiators of polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 158: 110688.
 - [23] YEN S C, NI J S, CHEN Y C. Triphenylamine-functionalized chalcones as one-component type II visible-light-absorbing photoinitiators for free radical photopolymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 187: 111885.
 - [24] DENG L, TANG L Y, QU J Q. Novel chalcone-based phenothiazine derivative photoinitiators for visible light induced photopolymerization with photobleaching and good biocompatibility[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 167: 106859.

(上接第 2213 页)

- [3] MA M, HUANG X M, ZHAN E S, *et al.* Synthesis of mordenite nanosheets with shortened channel lengths and enhanced catalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(19): 8887-8891.
- [4] LIU S P, FANG X D, LIU Y, *et al.* Dimethyl ether carbonylation over mordenite zeolite modified by alkylimidazolium ions[J]. *Catalysis Communications*, 2020, 147: 106161.
- [5] WU J X, DAI M Z, YANG B M, *et al.* The effect of hierarchical pore structure SAPO-34 catalyst on the diffusion and reaction behavior in MTO reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148947.
- [6] SUN M H, ZHOU J, HU Z Y, *et al.* Hierarchical zeolite single-crystal reactor for excellent catalytic efficiency[J]. *Matter*, 2020, 3(4): 1226-1245.
- [7] SUN M H, GAO S S, HU Z Y, *et al.* Boosting molecular diffusion following the generalized Murray's Law by constructing hierarchical zeolites for maximized catalytic activity[J]. *National Science Review*, 2022, 9(12): 149-162.
- [8] QIN Z X, CYCHOSZ K A, MELINTE G, *et al.* Opening the cages of Faujasite-type zeolite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(48): 17273-17276.
- [9] XUE H F, HUANG X M, ZHAN E S, *et al.* Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 75-79.
- [10] ZHANG K, LIU Z W, WANG M, *et al.* Synthesis and catalytic performance of hierarchically structured beta zeolites by a dual-functional templating approach[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(10): 1-7.
- [11] TIAN H F, CHEN Z Y, YANG X, *et al.* Catalytic performance of methanol to aromatics over hierarchical ZSM-5 zeolite synthesized by a soft template method[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(18): 14180-14191.
- [12] CHO K, CHO H S, DE MÉNORVAL L C, *et al.* Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(23): 5664-5673.
- [13] CHOI M, CHO H S, SRIVASTAVA R, *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(9): 718-723.
- [14] SHENG H B, QIAN W X, ZHANG H T, *et al.* Synthesis of hierarchical porous H-mordenite zeolite for carbonylation of dimethyl ether[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 295: 109950.
- [15] CHEN F, FENG X B, ZHAO J P, *et al.* Designing mordenite zeolites with tunable distribution of acid sites in channels and nano-morphology to boost the catalytic behavior performance of dimethyl ether carbonylation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119250.
- [16] WANG S Y, HE B, TIAN R, *et al.* Synthesis and catalytic performance of hierarchically structured MOR zeolites by a dual-functional templating approach[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 527: 339-345.
- [17] CHOI M, SRIVASTAVA R, RYOO R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2006(42): 4380-4382.
- [18] ZHAO C, HU X M, LIU C X, *et al.* Hierarchical architectures of ZSM-5 with controllable mesoporous and their particular adsorption/desorption performance for VOCs[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 106868.
- [19] WANG X S, LIU S D, WANG H J, *et al.* Synthesis of hierarchical mordenite by solvent-free method for dimethyl ether carbonylation reaction[J]. *RSC Advances*, 2024, 14: 4734-4741.
- [20] LIU Y H, LIU S D, WANG X S, *et al.* Synthesis of mordenite by solvent-free method and its application in the dimethyl ether carbonylation reaction[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 66: 216-223.
- [21] HE P, WANG J H, LI Y, *et al.* Efficient synthesis of mordenite zeolite for dimethyl ether carbonylation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(22): 8085-8093.
- [22] CHENG Z Z, HUANG S Y, LI Y, *et al.* Role of Brønsted acid sites within 8-MR of mordenite in the deactivation roadmap for dimethyl Ether carbonylation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(9): 5647-5657.
- [23] CHEN F, FENG X B, ZHANG L Y, *et al.* Selective enrichment of Brønsted acid site in 8-membered ring channels of MOR zeolite to enhance the catalytic reactivity of dimethyl ether carbonylation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 263: 118110.
- [24] WANG X S, LI R J, YU C C, *et al.* Study on the deactivation process of dimethyl ether carbonylation reaction over mordenite catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 286(10): 119480.