

两亲性光引发剂草酸 4-甲氧基苯硫单酯的合成及性能研究

贾敬琪 贾伟 孙芳*

(北京化工大学化学学院 北京 100029)

摘要 以 4-甲氧基苯硫酚和草酰氯为原料,合成了一种两亲性光引发剂草酸 4-甲氧基苯硫单酯(MO-TEA),并利用紫外-可见吸收光谱、电子顺磁共振波谱、热重分析及实时红外光谱等手段探究了 MO-TEA 的光吸收性能、光降解机理、水中溶解性、热稳定性以及引发光聚合的能力。结果表明,MO-TEA 在 300nm 以上波长的摩尔消光系数虽然较低,但在 405nm LED 光源照射下能够发生硫酯键的断裂,生成硫自由基和酰基自由基引发单体聚合。除此之外,MO-TEA 具有良好的水溶性和热稳定性,可高效地引发油性单体三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)与水性单体聚乙二醇 400 二丙烯酸酯(PEG(400)DA)聚合,最终双键转化率可达 80% 以上,在 LED 光聚合领域表现出巨大的应用潜力。

关键词 光引发剂 LED 光聚合 两亲性 硫酯

Synthesis and Property of Amphiphilic Photoinitiator 4-Methoxyphenyl Thiomonoester Oxalate

Jia Jingqi, Jia Wei, Sun Fang*

(College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

Abstract An amphiphilic photoinitiator, 4-methoxyphenyl thiomonoester oxalate (MO-TEA), was synthesized from 4-methoxyphenylthiophenol and oxaloyl chloride, and the light absorption properties, photodegradation mechanism, solubility in water, thermostability and ability to initiate photopolymerization of MO-TEA were investigated by UV-Vis, ESR, TGA and RT-IR. The results showed that MO-TEA has low molar extinction coefficients at above 300 nm, but it is able to initiate polymerization of acrylate monomers under the irradiation of 405 nm LED through breaking of thioester bond to produce sulfur free radical and acyl free radical. Besides, MO-TEA has good water solubility, and can effectively initiate polymerization of oil-based tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) and water-based polyethylene glycol 400 diacrylate (PEG(400)DA). The final double bond conversions reach higher than 80%. It has a great potential in the field of LED photopolymerization.

Keywords Photoinitiator, LED photopolymerization, Water-oil amphiphilicity, Thioesters

与传统光聚合体系相比,LED 光聚合体系由于其光源发光二极管(LED)具有寿命长、能量利用率高、无汞污染及不产生臭氧等优点而成为目前光固化领域大力发展的方向^[1~4]。相应地,开发适合于 LED 光聚合体系的光引发剂也成为当前的研究热点。目前,报道较多的是油溶性 LED 光引发剂^[5~8]和水溶性 LED 光引发剂^[9~12]。Tang 等^[13]设计的四种油溶性肉桂酰甲酸乙酯衍生物光引发剂(ECFs)在 405 与 455 nm 均有良好的光引发性能,并且还具有良好的细胞相容性。Noon 等^[14]设计了三种以酚噻嗪为骨架的脲酯类

光引发剂(PTZs)有着良好的聚合速率,可以用于丙烯酸酯的自由基聚合、环氧化物的阳离子聚合以及互穿网络的形成。Deng 等^[15]设计合成了四种新型推拉二苯甲酮类光引发剂(MPO、MPBO、MPPO 和 MPBPO),将六氟磷酸二苯基碘鎓(Iod)作为共引发剂可在 5s 内高效引发三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)自由基聚合。四种光引发剂均有良好的溶解度和低迁移性。Le 等^[16]通过引入季铵盐合成了两种水溶性二苯基氧磷光引发剂(MAPO-2 和 MAPO-3),其引发聚合速率与 TPO-Li 相当;使用这种光引发剂还可以制备 3D

* 联系人,孙芳 E-mail: sunfang60@yeah.net

2023-09-06 收稿,2023-10-18 接受

打印水凝胶。值得注意的是,一些分子中具有羟基、羧基、羰基和醚链基团的光引发剂既具有亲水性又具有亲油性,可以适用于油性和水性两种光聚合体系。Wu 等^[17]合成了一种含 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮侧链的大分子水性光引发剂 PSM-2959,其在丙烯酰胺的光引发聚合中表现出优异的光引发性能;更重要的是,所制备的支化结构聚丙烯酰胺表现出良好的溶解性和独特的流变性能。另外,丁二酮^[18]和苯甲酰甲酸三乙二醇单酯^[19]这两种两亲性光引发剂均可引发水性与油性单体。两亲性光引发剂虽显示出更广泛的应用前景,但目前报道的种类仍比较少。所以开发更多两亲性光引发剂具有重要的实际意义和应用价值。

基于以上背景,本文在不加任何催化剂情况下,通过简单的酰化再水解的两步反应成功合成了两亲性光引发剂草酸 4-甲氧基苯硫单酯(MO-TEA)。相比于文献报道的需要用贵金属 Pb 催化剂^[20,21]或通过氩气保护^[22]合成硫酯化合物的方法,本方法具有更经济适用的优势。通过紫外-可见吸收光谱、稳态光降解、分子理论模拟计算、电子顺磁共振和热重分析等手段研究了这种光引发剂的光物理和化学性质以及热稳定性。同时,利用实时红外光谱考察了 MO-TEA 在 405nm LED 光源照射下引发油性单体与水性单体光聚合的能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

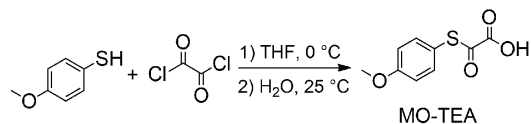
草酰氯(安徽泽升科技有限公司);4-甲氧基苯硫酚、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)(上海毕得医药科技有限公司);叔丁基苯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);四氢呋喃(THF)、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯和乙腈(北京瑞祥能元商贸有限公司);氘代氯仿(北京化工厂);无水硫酸钠和氯化钠(天津市大茂化学试剂厂);聚乙二醇 400 二丙烯酸酯(PEG(400)DA,天津希恩思生化科技有限公司)。

Avance 400MHz 型核磁共振波谱仪、ELEXSYS II 电子顺磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;UV-3600 紫外分光光度计(日本岛津公司);DTG-60AH 热重分析仪(DTG,日本岛津公司);Nicolet 5700 实时红外光谱仪(美国 Thermo

Electron 公司);UVEC-4 II LED 点光源照射机(深圳兰普里克公司)。

1.2 合成

两亲性光引发剂 MO-TEA 的合成路线见式(1)。



(1)

在 100mL 单口烧瓶中加入 1.40g(10mmol)4-甲氧基苯硫酚,并加入 20mL THF 溶解,然后在 0℃的冰水浴条件下,将 1.51g(12mmol)草酰氯溶于 30mL THF 后添加到常压滴液漏斗中,随后以每秒 1~2 滴的速率将其滴加到上述单口烧瓶中。滴加完毕后,继续搅拌 10h,结束反应。减压蒸馏除去 THF,随后向烧瓶中加入 30mL 二氯甲烷,25℃下向上述反应体系中滴加 10mL 去离子水,滴加结束后继续反应 3h。反应结束后,分离水相,用 30mL NaCl 溶液洗涤有机相,减压蒸馏除去溶剂,用硅胶色谱柱进行分离纯化(洗脱液为石油醚/乙酸乙酯(体积比 1:3))得到淡黄色固体产物 MO-TEA(0.81g,产率 58%)。

¹HNMR (400MHz, CDCl₃) δ: 8.16 (s, 1H), 7.44~7.34 (m, 2H), 7.06~7.00 (m, 2H), 3.88 (s, 3H); ¹³CNMR (100MHz, CDCl₃) δ: 187.15, 161.46, 158.66, 135.65, 115.46, 115.29, 55.47; 熔点:100~102℃。

1.3 光吸收性能测试

配制 MO-TEA 浓度为 1×10⁻⁴mol/L 的无水乙腈溶液,使用紫外分光光度计测试该溶液在 200~500 nm 处的吸光度 A。根据朗伯比尔定律公式(A=ε×c×L,其中 ε 为摩尔消光系数,c 为所配制的光引发剂乙腈溶液浓度,L 为吸收层厚度,测试中 L=1cm)计算出光引发剂 MO-TEA 特定波长下的摩尔消光系数。

1.4 光降解实验

使用波长为 405nm 的 LED 点光源(光强为 60mW/cm²)照射浓度为 1×10⁻⁴mol/L 的 MO-TEA 光引发剂溶液,每隔一段时间取出 5mL 样品,测试样品在 200~450 nm 波长范围内的吸光度。照射过程在氮气保护下进行。

1.5 分子理论计算

分子理论计算均使用 Gaussian 09 软件进行,

选择密度泛函理论(DFT)作为其计算方法,以乙腈作为溶剂模型,计算泛函设置为 B3LYP,选择的计算机组为 6-31G(d),使用 GaussView 6.0 构建好分子结构后提交到 Gaussian 09 进行基态或激发态最优化结构计算,在优化好的基础上通过频率计算,得到 MO-TEA 的键能、跃迁能以及分子的 HOMO-LUMO 轨道分布^[23]。

1.6 电子顺磁共振(ESR)测试

以叔丁基苯为溶剂,配制 MO-TEA 浓度为 1×10^{-5} mol/L 的溶液,随后加入光引发剂物质的量 10 倍的 DMPO 作为自由基捕捉剂。用毛细管吸取适量溶液,装入标准石英管,随后用波长为 405nm 的 LED 光源照射标准石英管中的毛细管,再使用电子顺磁共振波谱仪进行测试。

1.7 水溶性测试

在 25℃ 条件下,将所要测试的 MO-TEA 研磨成粉末状,随后取 10mL 量筒,向其中分别加入 0.1g 的 MO-TEA,然后将去离子水分批缓慢加入到量筒中,在每次加入去离子水后,充分混合搅拌 10min,并观察样品是否完全溶解,若加入大于 10mL 的去离子水后仍存在未完全溶解的光引发剂,则应换用更大容积的量筒(例如 100mL)继续进行上述实验。

1.8 光聚合动力学测试

以 TPGDA 为单体,将 MO-TEA 溶解在 TPGDA 中,配制质量分数为 0.2(wt)% 的感光液。用毛细管吸取少量感光液,均匀地涂在 KBr 盐片上,再覆盖上另一片 KBr 盐片,随后用发射波长为 405nm 的 LED 光源持续照射盐片 110s,光强为 $60\text{mW}/\text{cm}^2$,使用实时红外光谱仪进行测试,设置扫描间隔为 0.85s,光照结束后计算碳碳双键在 $1660 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰面积比值可得单体中碳碳双键的转化率。计算公式: $\text{DC} = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$ 。其中, A_0 是照射前双键吸收峰积分面积, A_t 是照射时间 t 时双键吸收峰积分面积。以时间为横坐标、转化率为纵坐标制得光聚合动力学曲线图。相同实验条件下测试 3 次。

对于 PEG(400)DA 单体的光聚合,首先将所合成的 MO-TEA 溶于 PEG(400)DA 和水组成的质量比为 5:1 的水性光聚合体系当中,光引发剂的加入量为 1(wt)%。随后将上述光引发体系放入真空烘箱中干燥,以除掉体系中的水分,烘箱温度设置为 65℃。待水分完全除尽之后利用上述

方法测定 PEG(400)DA 的双键转化率。

1.9 热稳定性测试

MO-TEA 的热稳定性测试利用 DTG-60AH (中国岛津)热重分析仪进行,首先分别称取 5mg 的 MO-TEA,将其装入到氧化铝坩埚中,并放入热重分析仪中进行加热测试,加热速率设定为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,设置氮气流速为 $30\text{mL}/\text{min}$,加热温度区间为 $30 \sim 350^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 MO-TEA 的光吸收性能

MO-TEA 的紫外-可见吸收光谱如图 1 所示。从图 1 中可以发现,MO-TEA 的最大吸收波长 λ_{max} 为 239nm,最大吸收波长处的摩尔消光系数为 $10200\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。MO-TEA 在 395 和 405 nm 处均有一定的弱吸收,这也意味着该引发剂可能在这些波长光照射下引发光聚合。因为光引发剂的引发能力不仅与其光吸收能力有关,还与其分子中弱键断裂的能力、引发剂在单体中的溶解性、所产生自由基种类和活性等多方面因素有关^[24~26]。

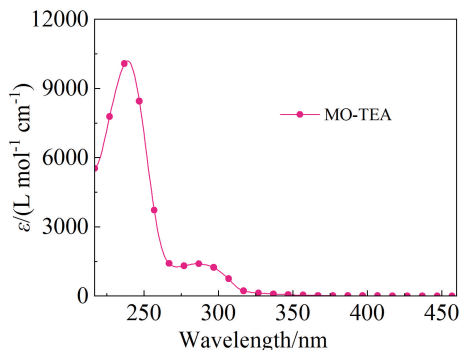


图 1 MO-TEA 的紫外-可见吸收光谱(无水乙腈为溶剂,浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$)

Fig. 1 UV-Vis absorption spectrum of MO-TEA in anhydrous acetonitrile (concentration = $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$)

MO-TEA 的前线分子轨道(HOMO 与 LUMO)分布以及跃迁能隙如图 2 所示。从计算结果可以看出,MO-TEA 的 HOMO 轨道中的电子云分布在整个分子之中,而 LUMO 轨道中的电子云主要集中在二羰基和硫原子一侧,这说明 MO-TEA 分子在激发时很容易将电子云转移到具有吸电子能力的二羰基或硫原子上。MO-TEA 分子的跃迁方式主要为 $n-\pi^*$ 或 $\pi-\pi^*$ 跃迁,其跃迁能为 3.83eV。

2.2 MO-TEA 的光解机制

图 3 是 MO-TEA 在 405nm LED 光源照射下

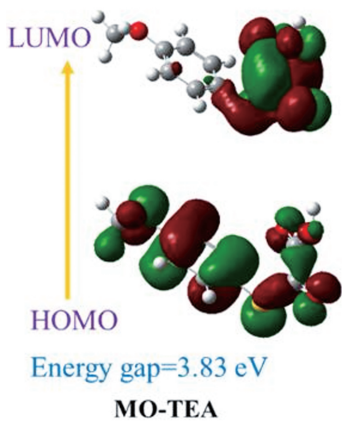


图 2 MO-TEA 的 HOMO-LUMO 轨道及其跃迁能
Fig. 2 Transition energy and HOMO-LUMO orbits for MO-TEA

在无水乙腈溶剂中的光降解行为。从图中得知,虽然 MO-TEA 在 405nm 处的摩尔吸光系数较低,但它在 405nm 光照下仍然发生了一定程度的光降解,位于 250~300 nm 波长处主吸收峰的吸光度有所降低,表明 MO-TEA 能够在 405nm LED 光源照射下发生光化学反应。

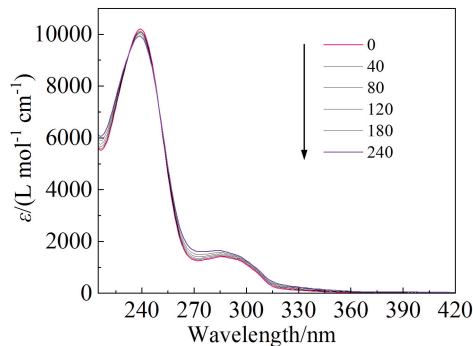


图 3 MO-TEA 无水乙腈溶液在 405nm LED 照射下
光降解曲线(浓度: 1×10^{-4} mol/L)
Fig. 3 Photolysis curves of MO-TEA in anhydrous acetonitrile upon LED irradiation at 405 nm (concentration: 1×10^{-4} mol/L)

进一步地,为了探究光引发剂 MO-TEA 的引发机理,测试了 MO-TEA 在 405nm LED 光源照射下,DMPO 作为捕捉剂的 ESR 谱图,如图 4 所示,横坐标(B)为磁场强度。

图 4 显示对甲氧基苯硫自由基以及酮酰基自由基超精细偶合常数分别为 $\alpha_N = 13.30\text{G}$, $\alpha_H = 14.50\text{G}$ 以及 $\alpha_N = 13.30\text{G}$, $\alpha_H = 17.50\text{G}$ 。根据文献报道^[27,28],推测发生了硫酯键的断裂,生成了苯硫自由基和酰基自由基。某些羧酸类化合物可

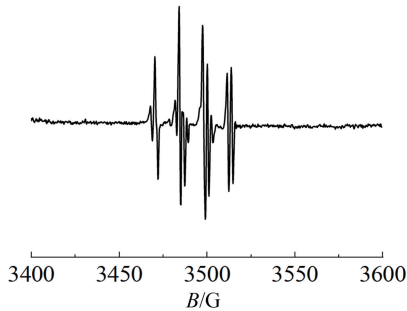


图 4 叔丁基苯溶液中 MO-TEA 在 405nm LED 光源照射后被 DMPO 捕捉的 ESR 谱图
Fig. 4 ESR spectrum of radicals generated by MO-TEA upon exposure to LED at 405 nm trapped by DMPO in tert-butylbenzene

以作为良好的共引发剂促进光聚合过程,这可能会赋予生成的含有羧酸的酰基自由基一定的引发能力^[29]。此外,由于 MO-TEA 中含有容易在光照下发生脱羧反应生成二氧化碳的羧基官能团,所以为了验证其在光照下是否发生了脱羧反应,测试了含有 MO-TEA 的感光液在光照前后的红外谱图,如图 5(a) 所示,光照后在 2200~2500 cm^{-1} 波数范围内并没有发现二氧化碳的吸收峰。同时,还使用溴甲酚绿指示剂检测了光照后有无二氧化碳的生成,如图 5(b) 所示。将装有 MO-TEA 的乙腈溶液通过一根中空的导管连接装有溴甲酚绿指示剂的称量瓶,并用凡士林涂附在瓶塞的连

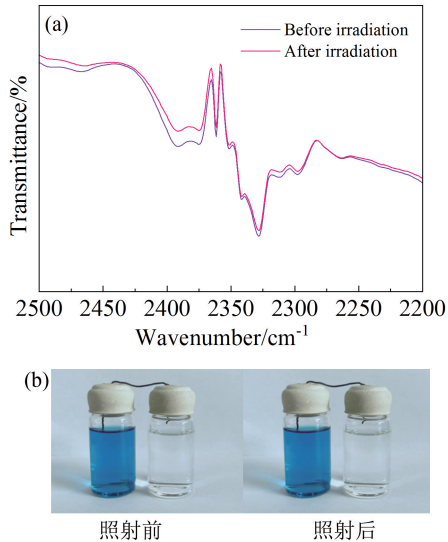
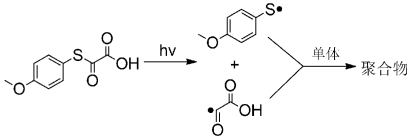


图 5 MO-TEA 在光照前后的红外谱图 (a) 和以溴甲酚绿指示剂的二氧化碳检测实验 (b)
Fig. 5 (a) Infrared spectra of MO-TEA before and after irradiation and (b) CO_2 detection experiments with bromocresol green indicator

接口处,保证装置的气密性良好,随后使用 405nm LED 光源照射 MO-TEA 的乙腈溶液。但照射一段时间后并没有发现碱性的蓝色溴甲酚绿溶液发生颜色改变,这也表明 MO-TEA 在光照过程中并没有发生脱羧反应。根据上述实验结果,推测 MO-TEA 降解引发机制如图式 1 所示。



图式 1 MO-TEA 可能的引发机理

Scheme 1 Possible initiation mechanism of MO-TEA

2.3 MO-TEA 的水溶性

表 1 显示了 MO-TEA 的水溶解性。从表 1 可以看出,MO-TEA 在水中溶解度接近 25g/L,高于目前商用 UV 非离子型水溶性光引发剂 Irgacure 2959 的溶解度 12g/L^[30],这是因为 MO-TEA 分子内存在可以与水分子形成氢键的羧基,增大了光引发剂在水中的溶解度。同时,MO-TEA 为极性分子,其偶极矩达到 4.61,偶极矩越大极性越大,这也意味着与水的混溶性会越好。

表 1 MO-TEA 的水溶解性						
Tab.1 Solubility of MO-TEA in water						
光引发剂	溶解度/(g/L)					
	5	10	25	50	75	100
MO-TEA	++	++	+	-	-	-

注:++;为完全溶解;+为部分溶解;-为不溶解。

2.4 MO-TEA 的热稳定性

众所周知,羧酸类化合物在高温下容易受热分解,因此含有羧基的光引发剂的热稳定性是实际应用中需要考虑的重要指标。为此我们测试了 MO-TEA 的热稳定性,如图 6 所示。MO-TEA 的初始分解温度($T_{5\%}$)和最大分解温度(T_{max1})分别为 140℃ 和 180℃。说明 MO-TEA 具有良好的热稳定性,能够满足引发剂使用要求。

2.5 MO-TEA 引发光聚合动力学

图 7 显示了在 405nm LED 光源照射下,MO-TEA 引发油性单体 TPGDA 与水性单体 PEG(400)DA 聚合的动力学曲线。从图 7 可以看出,MO-TEA 能够有效地引发 TPGDA 的聚合。在光照 10s、20s、40s、240s 时 MO-TEA 引发 TPGDA 单体的双键转化率分别为 53.9%、65.8%、73.1%、84.5%,表现出较高的引发能力。MO-TEA 在引发 PEG(400)DA 聚合时与引发 TPGDA 聚合时

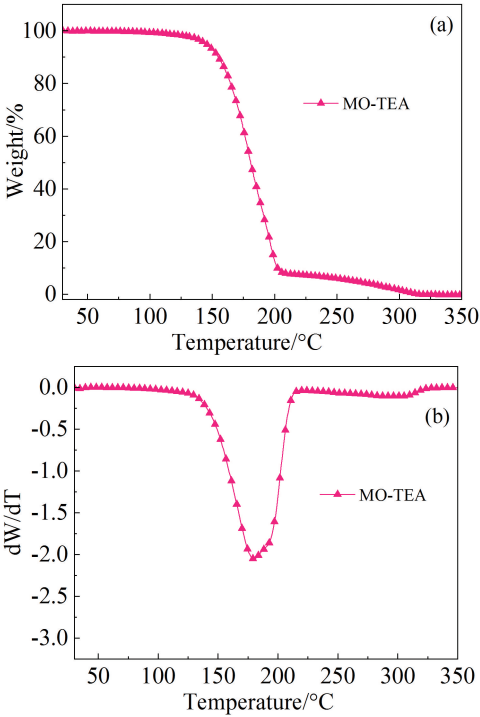


图 6 MO-TEA 的热失重曲线 (a) 和热失重速率 (b) 曲线
Fig.6 Thermogravimetry (a) and derivative thermogravimetry (b) curves of MO-TEA

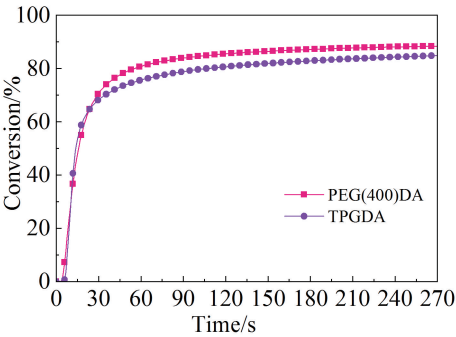


图 7 405nm LED 光源照射下 MO-TEA 引发 TPGDA 和 PEG(400)DA 的光聚合动力学曲线(引发剂浓度为 1(wt)%,阻氧条件)
Fig.7 Photopolymerization kinetic curves of TPGDA and PEG(400)DA initiated by MO-TEA under 405 nm LED light source irradiation (concentration of initiator: 1 (wt) %, anaerobic condition)

具有相似的性能表现,MO-TEA/PEG(400)DA 体系在光照 10s、20s、40s、240s 时的双键转化率分别为 48.5%、65.7%、77.5%和 88.1%。

3 结论

设计合成了一种两亲性硫酯类光引发剂 MO-TEA,其最大吸收波长在 239nm 处,在常见 LED 光源发射波长处有微弱吸收。光降解、ESR 及光

聚合动力学实验结果证明,MO-TEA 能够在 405nm LED 光源照射下发生硫酯键的断裂,生成硫自由基和酰基自由基从而引发单体聚合。MO-TEA 具有良好的水溶性和热稳定性,在水中最大溶解度接近 25g/L,初始分解温度($T_{5\%}$)和 $T_{\max1}$ 分别达到 140℃ 和 180℃。MO-TEA 可有效地引发油性单体 TPGDA 与水性单体 PEG(400)DA 聚合,最终双键转化率均超过 80%,其在 LED 光聚合领域具有极大的应用潜力。

参 考 文 献

[1] 谢洁,周启月,绳冠宇,等. 涂料工业, 2023, 53(02): 67~78.

[2] Hu T Y, Fu H Y, Xiong J P, et al. J. Photochem. Photobiol. A, 2021, 405: 112968.

[3] Liao W, Jin M. Eur. Polym. J., 2023, 187: 111899.

[4] 鞠小兵,张玉含,孙芳. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(06): 14~22.

[5] Wu Y P, Li R, Ke J, et al. Eur. Polym. J., 2022, 168: 111093.

[6] Zhang T J, Morlet-Savary F, Schmitt M, et al. Dyes Pigments, 2023, 215: 111202.

[7] Wang S, Wu Y, Hsieh J, et al. J. Photochem. Photobiol. A, 2023, 443: 114870.

[8] Yen S, Lee Z, Ni J, et al. Polym. Chem., 2022, 13(25): 3780~3789.

[9] Eren T N, Kariksiz N, Demirci G, et al. Polym. Chem., 2021, 12(18): 2772~2785.

[10] Liu Y, Huang X, Han K C, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7(4): 4004~4011.

[11] Tomal W, Ortyl J. Polymers, 2020, 12(5): 1073~1103.

[12] Balta D K, Temel G, Aydin M, et al. Eur. Polym. J., 2010, 46(6): 1374~1379.

[13] Tang Z X, Gao Y J, Jiang S L, et al. Prog. Org. Coat., 2022, 170: 106969.

[14] Noon A, Hammoud F, Graff B, et al. Adv. Mater. Technol., 2023, 2300205.

[15] Deng L, Qu J Q. Prog. Org. Coat., 2023, 183: 107766.

[16] Le C M Q, Petitory T, Wu X Y, et al. Macromol. Chem. Phys., 2021, 222(19): 2100217.

[17] Wu Y X, Zhang X H, Chen D, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2021, 60(21): 7755~7763.

[18] 唐招贤. 可用于 LED 光聚合的 α -二羰基类光引发剂的合成与性能研究. 北京化工大学, 2023.

[19] 贾伟,何相龙,孙芳. 精细化工, 2022, 39(03): 519~524.

[20] Zhao B, Fu Y, Shang R. Org. Lett., 2019, 21(23): 9521~9526.

[21] Li K, Shen N, Liu C, et al. Synlett, 2022, 33(8): 767~770.

[22] 傅尧,赵斌,尚睿,等. 中国. CN: 110590626 A, 2019-12-20.

[23] Kosar N, Mahmood T, Ayub K. J. Mol. Struct., 2017, 1150: 447~458.

[24] Frick E, Schweigert C, Barner-Kowollik C, et al. Macromolecules, 2016, 49(1): 80~89.

[25] Cinar S A, Guven M N, Eren T N, et al. J. Photochem. Photobiol. A, 2016, 329: 77~87.

[26] Lalevée J, Allonas X, Jradi S, et al. Macromolecules, 2006, 39(5): 1872~1879.

[27] Nan X, Sun L, Luo Y, et al. Polym. Bull., 2022, 79(12): 10865~10880.

[28] Walton J C. J. Phys. Chem. A, 2017, 121(40): 7761~7767.

[29] Ogbu I M, Kurtay G, Robert F, et al. Chem. Commun., 2022, 58: 7593~7607.

[30] Wei M, Gao Y, Jiang S, et al. Polym. Chem., 2019, 10(22): 2812~2821.