高分子二苯甲酮光引发剂的制备及其光化学行为研究

韦 军,陆 荣,邱 峻

(盐城工学院 材料工程学院,江苏 盐城 224051)

摘要:通过3,5-二氨基-4'-苯硫基二苯甲酮(DATBP)与六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)及 N-甲基二乙醇胺(MDEA)进行逐步聚合反应,将二苯硫醚结构及共引发剂胺结构都引入到高 分子链上,从而得到侧链含有二苯硫醚和二苯甲酮,主链含有共引发剂胺的聚氨酯型高分子光 引剂(PUS-HSM)。傅立叶红外变换光谱、核磁共振氢谱及凝胶渗透色谱证实了高分子光引发 剂的结构。紫外光谱证实了高分子的结构对二苯甲酮单元的最大紫外吸收几乎没有影响。电 子自旋共振光谱表明 PUS-HSM 产生自由基的效率较高。

关键词:高分子光引发剂;二苯甲酮;光化学

中图分类号:0631.34 文献标识码:A

紫外光固化技术是涂料、粘合剂和油墨发展 过程中的一个代表性的起步^[1-4],与传统的溶液 成型相比,紫外光固化成型有着许多独特的优点, 如较快的固化速度、优良的耐化学性、较好的耐候 性以及减少环境污染的可能性。光固化体系通常 包括活性单体、预聚物和光引发剂。在紫外辐射 下,通过光引发剂的光解反应产生活性种引发单 体和预聚物的聚合。光引发剂的研究在光固化技 术进步中扮演着一个非常重要的角色[5.6]。侧链 或主链含光敏性发色团的高分子光引发剂在近年 来引起了极大的关注^[7-15]。与小分子的模拟物相 比,高分子光引发剂拥有很多优点,如无黄变、低 臭味、与树脂的相容性好、低的 VOC 排放^[16-18]。 许多高分子光引发剂是基于二苯甲酮的衍生物来 合成的^[18-20],并且它们的光引发活性可在供氢体 胺存在的条件下得到大幅提高^[21-24]。因此,将二 苯甲酮和共引发剂胺引入到同一个大分子链上有 着显著的优势,如有效的能量转移和分子内的反 应可产生更多的活性种,这种活性种将被聚合物 链微环境下的笼子效应所保护^[1,10,11]。

在本文中,考虑到高分子光引发剂的优点及 其在紫外固化体系中的应用,我们提出了一个新 文章编号:1671-5322(2010)02-0007-07

的思路来得到功能性的聚氨酯型高分子光引发 剂。通过二胺单体-3,5-二氨基-4'-苯硫基二苯 甲酮(DATBP),六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI) 和N-甲基二乙醇胺(MDEA)的逐步聚合反应, 我们得到了一个侧链含硫醚和二苯甲酮,主链含 共引发剂胺的聚氨酯型高分子光引发剂(PUS-HSM)。一个主链上不含共引发剂胺的高分子光 引发剂(PUS-HS)、侧链不含硫醚结构的高 分子光引发剂(PUS-HS)、侧链不含硫醚结构的高 分子光引发剂(PUS-HCM)和一个大分子胺 (PUHA)也被合成用作比较。所有聚合物的结构 以傅立叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、凝胶渗透 色谱证实。用紫外可见光谱和顺磁共振波谱来研 究了高分子光引发剂的光化学行为。

- 1 实验部分
- 1.1 原料

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水氢氧化钾、 二月桂酸二丁基锡(T12),由中国医药集团提供; N-甲基二乙醇胺(MDEA),由上海科旺化学试剂 公司提供;六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI),由 Fluka公司提供;3,5-氨基-4'-氯二苯甲酮 (DACBP)和3,5-二氨基-4'-苯硫基二苯甲酮

基金项目:江苏省高校自然科学研究基金项目(08KJB430015);江苏省生态环境重点实验室自然研究基金项目 (XKY2007001)

作者简介:韦军(1972-),男,江苏盐城人,副教授,博士,主要研究方向为高分子光引发剂及光电材料。

收稿日期:2010-04-12

(DATBP),由本实验室制备;其它试剂与药品均为 分析纯,由中国医药集团有限公司提供,直接使用。 1.2 性能测试

高分子的分子量由 Perkin Elmer 的 Series200 凝胶色谱仪(GPC)测定,线性聚苯乙烯(PS)为标 准,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为淋洗剂。

红外光谱(FT-IR)在 Perkin-Elmer Paragon1000 傅立叶变换红外光谱仪上,以 KBr 压片 法制样测试得到。

核磁共振氢谱(¹H NMR)在 Mercury Plus400MHz 核磁波谱仪上测得。

紫外光谱(UV-Vis)由 Perkin-Elmer Lambda 20 紫外光谱仪,以氯仿为溶剂。

电子自旋共振光谱(ESR)实验在 Bruker EMS EPR 仪上进行,调频为 200 kHz,以 5-甲基吡咯 啉氧化物(DMPO)为自由基捕捉剂,采用高压汞 灯作为光源,将一个 365 nm 的光栅放置在 ESR 仪器测试的窗口来过滤其它波长的紫外光。将 0.5 mL,浓度为 1×10⁻³ M 的光引发剂的二氯甲 烷溶液置入 ESR 石英管中,然后用氮气鼓泡除掉 溶液中的氧气。

1.3 高分子光引发剂的合成

1.3.1 高分子光引发剂(PUS-HS)的合成

在氮气保护、回流和磁力搅拌下,将1.922 g (6 mmol)3,5-二氨基-4'-苯硫基二苯甲酮溶于 10 mL N,N-二甲基甲酰胺中,然后置于恒压滴液 漏斗中,在室温下15 min内逐渐滴加到含有 0.908 g(5.4 mmol)六亚甲基二异氰酸酯的 10 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中,在室温下反应 2 h,然后升温至 50 ℃反应 2 h,反应结束后降至室 温,将反应液倒入至 250 mL 的稀氨水中沉淀,抽 滤、水洗多次,烘干得到氨基封端的侧链含二苯硫 醚和二苯甲酮结构的高分子光引发剂。

Mn = 8.6 × 10^3 , Mw/Mn = 1.65 (由 CPC 测 定,以 DMF 为淋洗剂);¹H NMR([-d₆]DMSO, 400 MHz): δ = 8.66(4H,NH),7.72(2H,苯环), 7.65-7.45(5H,苯环),7.34(2H,苯环),7.25 (2H,苯环),6.10(1H,苯环),3.02(2H,CH₂), 2.50-2.49(3H, -NCH₃),1.37-1.26(6H,

 $-CH_{2} -); FT - IR(KBr, cm^{-1}): 3 358(N-H),$ $H \overset{O}{\parallel}$ $2 928, 2 858(CH_{2}), 1 690(C = 0 \text{ of } -N - C -),$ $O \overset{O}{\parallel}$ $1 650(C = 0 \text{ of } Ar - C - Ar), 1 080(C - S)_{\circ}$

1.3.2 高分子光引发剂(PUS-HCM)的合成

在氮气保护、回流和磁力搅拌下,将 0.740 g (3 mmol)3,5-二氨基-4′-氯二苯甲酮溶于 10 mL N,N-二甲基甲酰胺中,然后置于恒压滴 液漏斗中,在室温下15 min内逐渐滴加到含有 1.009 g(6 mmol)六亚甲基二异氰酸酯的 10 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中,在室温下反应 2 h, 然后升温至 50 ℃反应 2 h,再加入含 0.536 g(4.5 mmol) N-甲基二乙醇胺的 5 mL N,N-二甲基甲 酰胺溶液和 1 滴二月桂酸二丁基锡,在 70 ℃反应 6 h,反应结束后降至室温,将反应液倒入至 250 mL 的水中沉淀,抽滤、水洗多次,烘干得到羟基封 端的侧链含二苯甲酮主链含有共引发剂肪的高分 子光引发剂。

 $Mn = 4: 6 \times 10^{3}, Mw/Mn = 1.45 (由 GPC 测$ 定, 以 DMF 为淋洗剂);¹H NMR([-d₆] DMSO, $400 MHz);<math>\delta = 8.63(1H, -NH-)$, 8.36(1H, -NH-), 7.68-7.65(2H, 苯环), 7.62-7.59(2H, 苯环), 6.93(1H, 苯环), 6.88(1H, 苯环), 6.47(1H, 苯环), 3.98-3.94(4H, -CH₂-), 3.03-3.00(2H, -CH₂-), 2.92-2.91(6H, -CH₂-), 2.54-2.52(3H, -NCH₃), 2.19(4H, -CH₂-), 1.36-1.19(12H, -CH₂-); FT-IR(KBr, cm⁻¹): 3.352(-N-H), 2.934, 2.860

$$(-CH_2 -), 1\ 694(C = 0\ of\ -N - C), 1\ 660(C = 0)$$

1.3.3 高分子光引发剂(PUS-HSM)的合成

在氦气保护、回流和磁力搅拌下,将 0.961 g (3 mmol)3,5-二氨基-4'-苯硫基二苯甲酮溶于 10 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中,然后置于恒压 滴液漏斗中,在室温下 15 min 内逐渐滴加到含有 1.009 g(6 mmol)六亚甲基二异氰酸酯的 10 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中,在室温下反应 2 h, 然后升温至 50 ℃反应 2 h,再加入含 0.536 g(4.5 mmol)N-甲基二乙醇胺的 5 mL N,N-二甲基甲 酰胺溶液和 1 滴二月桂酸二丁基锡,在 70 ℃反应 6 h,反应结束后降至室温,将反应液倒入 250 mL 的水中沉淀,抽滤、水洗多次,烘干得到羟基封端 的侧链含二苯硫醚和二苯甲酮结构的高分子光引 发剂。

Mn = 5.1 × 10³, Mw/Mn = 1.35(由 GPC 测 定,以 DMF 为淋洗剂);¹H NMR([-d₆]DMSO, 400 MHz):δ=8.53(4H, -NH),7.67-7.63(2H, 苯环),7.52(2H,苯环),7.45(2H,苯环),7.33 (1H,苯环),7.25-7.24(2H,苯环),7.08-7.07 (2H,苯环),6.10-6.08(1H,苯环),3.95(4H,

 $(3H_1 - NCH_3)$, 2. 41 - 2. 39 (4H, -CH₂ -), 2. 52 - 2. 48 (3H, -NCH₃), 2. 41 - 2. 39 (4H, -CH₂ -), 1. 3 -1. 19 (12H, -CH₂ -); FT - IR (KBr, cm⁻¹); 3 344 (-NH), 2 928, 2 854 (-CH₂ -), 1 700 (C = 0 of ... 0 0

$$\begin{array}{c} H & \| \\ -N - C - \rangle , 1 \ 652 (C = 0 \ of \ Ar - C - Ar) , 1 \ 078 \\ (C - S)_{\circ} \end{array}$$

1.3.4 高分子胺(PUHA)的合成

在氦气保护、回流和磁力搅拌下,将含1.430 g(12.0 mmol)N-甲基二乙醇胺的5 mLN,N-二 甲基甲酰胺溶液,置于恒压滴液漏斗中,在室温下 10 min 内逐渐滴加到含有1.816 g(10.8 mmol)六 亚甲基二异氰酸酯的 10 mLN,N-二甲基甲酰胺溶 液中,再加入1 滴二月桂酸二丁基锡,在70 ℃反应 6 h,反应结束后降至室温,将反应液倒入至 250 mL的稀氨水中沉淀,抽虑、水洗多次,烘干得到羟 基封端的主链含有叔胺结构的高分子共引发剂。

Mn = 7.0×10³, Mw/Mn = 1.24(由 GPC 测 定,以DMF为淋洗剂);¹HNMR([-d₆]DMSO, 400 MHz):δ=7.05(2H,-NH-),3.97-3.96 $(4H, -CH_2 -), 2.92 - 2.90(4H, -CH_2 -), 2.54 - 2.51(3H, -NCH_3), 2.49 - 2.47(2H, CH_2), 1.33$ $(4H, -CH_2 -), 1.91(4H, -CH_2 -);$ FT - IR $(KBr, cm^{-1}); 330(-NH -), 2938, 2858(-CH_2 -),$

2 结果与讨论

2.1 高分子光引发剂的合成

高分子光引发剂的合成路线如图1所示。以 HDI和 DATBP 为原料,控制[NCO]/[NH,]=0.9:1, 合成了氨基封端的侧链含二苯硫醚和二苯甲酮的 高分子光引发剂(PUS-HS);以 DACBP 或 DAT-BP 与 HDI 反应,控制 [NCO]/[NH,]=2:1,得到 异氰酸根封端的中间体,该中间体再与 MDEA 进 行扩链([NCO]/[OH] = 1:1.5),二月桂酸二丁 基锡为催化剂, 叔胺结构被成功地引入到大分子 链上,合成出侧链含有二苯硫醚和/或二苯甲酮主 链含有共引发剂胺的高分子光引发剂(PUS-HSM 或 PUS-HCM); 以 HDI 和 MDEA 为原料, 控制[NCO]/[OH] = 0.9:1, 合成出羟基封端的 含有共引发剂胺的聚氨酯大分子。红外光谱中3 340 cm⁻¹和1 700 cm⁻¹左右的特征吸收可证明学 位移在 8.6 ppm 左右的峰进一步证实了这一 氨酯键或脲键的形成,并且核磁共振氢谱中化点。









当然,由 GPC 测定的聚合物分子量同样也证实了 聚合物的形成。

2.2 紫外 - 可见光吸收光谱

3 种高分子光引发剂 PUS - HSM、PUS - HCM、 PUS - HS 及小分子二苯甲酮光引发剂(BP)和 DATBP 在氯仿中的紫外吸收光谱如图 2 所示,它 们的最大吸收波长(λ_{max})与摩尔消光系数(ε)见 表 1。二苯甲酮及其衍生物的 $\pi - \pi^*$ 激发跃迁的 最大吸收值一般在 250 - 300 nm 左右^[14],图 2 中 所有光引发剂的最大吸收都归因于酮羰基的 $\pi - \pi^*$ 跃迁。与二苯甲酮的最大吸收波长相比, DATBP 的最大吸收波长红移到了 316 nm。这主 要是由于苯硫基团的供电性及其与二苯甲酮之间 形成的共轭效应,使紫外吸收发生了红移。相比 于小分子的二胺单体 - DATBP,PUS - HSM 和 PUS - HS 的最大吸收波长分别为 320 nm 和 319 nm, 这说明大分子结构对二苯甲酮单元的紫外吸收影 响不大。



图 2 3 种高分子光引发剂 PUS-HSM、PUS-HCM、 PUS-HS 及小分子 BP 和 DATBP 在氯仿中的紫外吸收 光谱 ([PI] = 5×10⁻⁵ mol・L⁻¹)

Fig. 2 UV – Vis absorption spectra of PUS – HSM, PUS – HCM, PUS – HS, BP and DATBP in chloroform solution. ([PI] = 5×10^{-5} mol \cdot L⁻¹) 表1 3 种高分子光引发剂 PUS-HSM、PUS-HCM、 PUS-HS 及小分子 BP 和 DATBP 在氯仿中的紫外吸收光 谱数据([PI] = 5 × 10⁻⁵ mol・L⁻¹)

 Table 1
 Absorption properties of PUS - HSM, PUS

 HCM, PUS - HS, BP and DATBP in chloroform solution

$([PI] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1})$		
Photoinitiator	λ _{max} /nm	$\varepsilon \times 10^{-4}$ /Lmol · cm
PUS-HSM	320	1.808
PUS-HS	319	1.643
PUS-HCM	250	2.589
DTABP	316	1.588
BP	254	1.931

2.3 电子顺磁共振(ESR)谱

在自由基聚合的研究中,电子自旋共振波谱 (ESR)是检测自由基最直接、最灵敏的方法。在 二苯甲酮与叔胺的光引发体系中,产生的氨基自 由基具有非常高的活性,寿命非常短。因此我们 采用了自旋捕捉技术,将自由基捕捉剂加入到光 引发体系中,激发产生的活泼的胺自由基与 DM-PO 反应,生成稳定的氮氧自由基,其捕捉机理如 图 3 所示。







图 4 是 DATBP/MDEA、DATBP/PUHA、PUS -HS/PUHA、PUS -HS/MDEA、PUS -HSM、PUS -HCM 和 PUS -HS 的 ESR 谱图。从图 4a 和 b 中 可看出,DATBP/MDEA 和 DATBP/PUHA 所产生 的自由基信号强度非常弱,这主要是由于 DATBP 的分子结构造成的。一方面,双分子间的夺氢反 应究其本质是属于亲核取代反应,由于在二苯甲 酮上引入了两个具有供电能力的氨基,使酮羰基 上碳原子的正电性下降,不利于亲核反应的进行, 所以产生的自由基的浓度较低;另一方面,在紫外 光照射下,二苯甲酮受激发在与叔胺进行夺氢反 应时,其自身变成了半频呐醇自由基,由于两个具 有供电能力的氨基直接连接在二苯甲酮上,使半 频呐醇自由基的富电性增加,因此其作为链终结 剂的能力随之增强。与 DATBP/MDEA 引发体系 相比, DATBP/PUHA 的 ESR 谱图的信号强度稍 高一点,这主要是由于夺氢反应形成的大分子胺 自由基受大分子链的保护,相对较难被终止。



图4 光引发剂体系的电子自旋共振谱图 (光解时间为5 min, [PI] = 0.001 mol・L⁻¹) Fig.4 ESR spectra of photoinitiator systems (irradiated for 5 min, [PI] = 0.001 mol・L⁻¹)

由于在 MDEA 结构中,与氮原子直接相连的 亚甲基的供电能力要比甲基强得多,因此激发态 的二苯甲酮主要夺取亚甲基上的氢^[14]。图 4e 所 标注的超精细六线结构,它是由 α -氦原子的三 重裂分和 β -氢原子的进一步裂分形成的,也是 二苯甲酮夺氢后产生的主要自由基。对 PUS -HS 引发体系而言(图 4g),从图中可观察到有 20 条 线,这表明至少有 4 种自由基产生。由于该引发 体系中没有加入共引发剂,产生的自由基可完全 归于碳硫键(C-S)光解^[25]。

从图 4c 和 d 中可看出,与 PUS – HS/PUHA 引发体系比较,PUS – HS/MDEA 的 ESR 光谱的信 号强度要高得多。这主要是由于小分子共引发剂 胺(MDEA)的运动能力较高分子共引发剂(PU-HA)要强得多。在引发体系中,容易扩散到大分 子光引发剂的内部,在二苯甲酮单元局部形成较 高的浓度,有利于双分子间夺氢反应的进行。因 此形成的自由基浓度较高,在 ESR 谱图上呈现较 高的信号强度。

从图 4 中可看出, PUS - HSM (图 4e) 引发体 系的信号强度最高。这是由于将共引发剂胺和光 引发剂引入到了同一个大分子链上,在紫外光照 射下,激发态的二苯甲酮与共引发剂胺之间沿着 高分子链的电子转移和质子转移效率很高,利于 分子内夺氢反应的进行。并且由于夺氢反应生成 的胺自由基受大分子链的保护,相对较为稳定,易 于为 DMPO 捕捉,从而在 ESR 谱图上呈现最高的 信号强度。

从图 4e 和 f 中可看出,与 PUS-HSM 引发体 系比较,PUS-HCM 的信号强度相对较弱。由于 氯原子的诱导效应虽然是吸电子的,但其共轭效 应却是供电子的,与 PUS - HSM 中的苯硫基团相 比,其供电能力更强,造成酮羰基上碳原子的正电 性下降,不利于激发态的二苯甲酮与供氢体之间 亲核反应的进行。因而,产生的活性种浓度较低, 这反过来也证实了在 PUS - HSM 引发体系中苯硫 键的引入对光引发活性有较大的贡献。

3 结论

在本文中,我们通过分子设计合成了侧链含 硫醚和二苯甲酮主链含共引发剂胺的聚氨酯型高 分子光引发剂,并以红外光谱、核磁共振氢谱及凝 胶渗透色谱证实了其分子结构,这将为合成功能 性的高分子光引发剂提供一个新的思路。高分子 光引发剂的光化学行为研究证明:高分子光引发 剂与其对应的单体有着类似的紫外吸收,但含共 引发剂胺和硫醚结构的高分子光引发剂。

参考文献:

- Yu H, Yuan Q L, Wang D N, et al. Preparation of an ultraviolet curable water borne poly(urethane acrylate)/silica dispersion and properties of its hybrid film[J]. J. Appl. Polym. Sci,2004,94:1 347 - 1 352.
- [2] Huang W K, Chen K J, Yeh J T, et al. Curing and combustion properties of a PU coating system with UV reactive phosphazene[J]. J. Appl. Polym. Sci, 2002, 94:1 980 - 1 991.
- [3] Kayaman Apohan N, Amanoel A, Arsu N, et al. Synthesis and characterization of UV curable vinyl ether functionalized urethane oligomers[J]. Prog. Org. Coat, 2004, 49:23 - 32.
- [4] Decker C, Masson F, Schwalm R. Weathering resistance of waterbased UV cured polyurethane acrylate coatings [J].
 Polym. Degrad. Stabil, 2004, 83:309 320.
- [5] Allen N S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties [J]. J. Photochem. Photobiol. A, 1996, 100:101-112.
- [6] Fouassier J P, Yamashita K. Visible light induced polymerization reactions: The seven role of the electron transfer process in the dye/iron arene complex/amine system[J]. J. Appl. Polym. Sci, 1996, 62:1 877 - 1 885.
- [7] Temel G, Arsu N, Yagei Y. Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization [J]. Polym. Bul, 2006, 57:51-56.
- [8] Si Q F, Fan X D, Liu Y Y, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(siloxysilane) based polymeric photoinitiators[J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, 2006, 44:3 261 - 3 270.
- [9] Seok J W, Han Y S, Kwon Y, et al. Structural effect of photoinitiators on electro optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films [J]. J. Appl. Polym. Sci, 2006, 99:162 - 169.
- [10] Carlini C, Angiolini L, Caretti D, et al. Recent advances on photosensitive polymers: polymeric photoinitiator [J]. Polym. Adv. Technol, 1997, 7:379 - 384.
- [11] Jiang X S, Yin J. Dendritic Macrophotoinitiator Containing Thioxanthone and Coinitiator Amine[J]. Macromolecules, 2004, 37:7 850 - 7 853.
- [12] Jiang X S, Xu H J, Yin J. Polymeric Amine Bearing Side Chain Thioxanthone as a Novel Photoinitiator for Photopolymerization[J]. Polymer, 2004, 45:133 - 140.

- [13] Wei J, Wang H Y, Jiang X S, et al. Novel photosensitive thio containing polyurethane as macrophotoinitiator comprising side - chain benzophenone and coinitiator amine for photopolymerization [J]. Macromolecules, 2007, 40:2 344 - 2 351.
- [14] Wei J, Wang H Y, Jiang X S, et al. A highly efficient PU type polymeric photoinitiator containing in chain benzophenone and coinitiator amine for photopolymerization of PU prepolymer[J]. Macromol. Chem. Phys, 2006, 207; 2 321 - 2 328.
- [15] Wei J, Wang H Y, Jiang X S, et al. Study of novel PU type polymeric photoinitiators comprising side chain benzophenone and coinitiator amine[J]. Macromol. Chem. Phys, 2007, 208:287 - 294.
- [16] Corrales T, Catalina F, Peinado C, et al. Photochemical study and photoinitiation activity of macroinitiators based on thioxanthone [J]. Polymer, 2002, 43:4 591 - 4 597.
- [17] Jiang X S, Yin J. Polymeric photoinitiator containing in chain thioxanthone and coinitiator amine [J]. Macromol. Rapid Commun, 2004, 25:748 - 752.
- [18] Angiolini L, Caretti D, Carlini C, et al. Polymeric photoinitiators having benzoin methylether moieties connected to the main chain through the benzyl aromatic ring and their activity for ultraviolet - curable coatings[J]. Polymer, 1999, 40: 7 197 - 7 207.
- [19] Carlini C, Gurzoni F. optically active polymers containing side chain benzophenone chromophores [J]. Polymer, 1983, 24: 101 - 106.
- [20] Davidson R S, Hageman H J, Lewis S P. The application of some polymeric type I photoinitiators based on α hydroxymethylbenzoin and α - hydroxymethylbenzoin methyl ether [J]. J. Photochem. Photobiol. A, 1998, 118:183 - 188.
- [21] Corrales T, Peinado C, Catalina F, et al. Photopolymerization of methyl methacrylate initiated by thioxanthone derivatives: photoinitiation mechanism[J]. Polymer, 2002, 41:9 103 - 9 108.
- [22] Aydin M, Arsu N, Yagci Y. One Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2 Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization [J]. Macromol. Rapid Commun, 2003, 24:718-723.
- [23] Cokbaglan L, Arsu N, Yagci Y, et al. 2 Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization [J]. Macromolecules, 2003, 36:2 649 - 2 653.
- [24] Yang J W, Zeng Z H, Chen Y L. Amine linked thioxanthones as water compatible photoinitiators [J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, 1998, 36:2 563 - 2 570.
- [25] Jiang G J, Shirota Y, Mikawa H. Photopolymerization of the N, N dialkylaminoethyl methacrylate benzophenone system [J]. Polym. Photochem, 1986, 7:311 - 317.

Synthesis and Photochemical Research of Polymeric Benzophenone Photoinitiators

WEI Jun, LU Rong, QIU Jun

(School of Materials engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: A novel thio - containing polyurethane as macrophotoinitiator (PUS - HSM) was synthesized through step polymerization of 3,5 - diamino -4' - thiophenylbenzophenone (DATBP), hexamethylene -1,6 - diissocyanate (HDI) and N - methyldiethanolamine (MDEA). The benzophenone and coinitiator amine structures were successfully introduced into the backbones of PUS-HSM. A macrophotoinitiator without coinitiator amine in polymer chain (PUS - HS), a macrophotoinitiator without thio group (PUS-HCM) and a macroamine (PUHA) were also synthesized for comparison. FT - IR, 1H NMR and CPC analyses confirmed the structures of all polymers. UV - Vis spectra show the macromolecular chain has no obvious effect on the maximal absorption of benzophenone moieties. ESR spectra indicate PUS - HSM can generate free radicals most efficiently. Keywords; polymeric photoinitiator; benzophenone; photochemistry

(责任编辑:范大和: 校对:沈建新)