取代超支化聚硅烷紫外光引发剂研究

熊英, 梁秋鸿[#], 王晓玲, 武青青, 杨建静, 唐红定^{*}

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

[#]目前地址, 江西晨光新材料有限公司, 湖口 332500

^{*}通讯作者, E-mail: chhdtang@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-04; 接受日期: 2016-03-07; 网络版发表日期: 2016-04-20

国家自然科学基金(编号: 21574101)资助项目

摘要 以钠缩合法合成的含 Si-Cl 键的超支化聚硅烷(CI-HPS)为基础, 将其分别与 4-羟基二苯甲酮和 2-羟基硫杂蒽酮反应, 制备了小分子光引发剂取代的超支化聚硅烷 BP-HPS 和 TX-HPS. 小分子光引发剂取代的超支化聚硅烷可以不同程度地扩展超支化聚硅烷的紫外吸收. 采用实时红外光谱研究了它们引发己二醇二丙烯酸酯(HDDA)紫外光聚合行为. 结果表明, 小分子光引发剂取代的超支化聚硅烷的自由基引发效率高于未经取代的超支化聚硅烷和它们对应的小分子光引发剂的引发效率. 电子自旋共振光谱研究表明, BP-HPS 和 TX-HPS 既可以裂解产生硅自由基, 也可以通过硅甲基参与的夺氢反应产生碳中心自由基.

关键词 紫外光引发剂, 超支化聚硅烷, 合成, 光聚合性能

1 引言

紫外光固化是以紫外光作为辐射源, 将含双键、环氧等活性基团的液态活性底物固化的技术. 紫外光固化具有高效、适应性广、经济、节能以及环境友好等优点, 因此自 20 世纪 70 年代左右工业化以来, 一直在快速发展, 目前已经在涂料、胶黏剂、油墨等多个领域得到广泛应用^[1-7]. 紫外光固化体系通常包含低聚物、活性稀释剂或单体、光引发剂 3 种组分. 虽然光引发剂在光固化体系中含量较少, 占 3%~5%, 却是其中的关键组分, 直接决定了紫外光固化的速率. 一般而言, 光引发剂按产生活性物种的不同可以分为自由基光引发剂和阳离子光引发剂. 其中, 自由基光引发剂被大量用于引发活性双键的聚合, 尤其

是(甲基)丙烯酸酯系列、苯乙烯系列以及乙烯醚类单体的聚合, 而且已经在实际生产中大量应用. 目前常用的是传统小分子光引发剂, 如以苯偶酰类、苯偶姻类和苯乙酮类为代表的裂解型自由基光引发剂和以二苯甲酮类、硫杂蒽酮类以及蒽醌类为代表的夺氢型自由基光引发剂. 然而, 这些光引发剂在使用时, 或多或少都存在一定的问題: (1) 小分子类光引发剂与树脂类的活性低聚物相容性一般较差, 影响引发聚合/交联效果; (2) 固化后残留的小分子光引发剂和光解产物会向固化产品的表面迁移和扩散而引起毒性和黄变; (3) 传统小分子光引发剂产生的碳自由基, 在空气中易被氧气猝灭或清除而影响紫外光固化性能, 存在“氧阻聚”效应^[1-3,7,8].

引用格式: 熊英, 梁秋鸿, 王晓玲, 武青青, 杨建静, 唐红定. 取代超支化聚硅烷紫外光引发剂研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 517-524
Xiong Y, Liang QH, Wang XL, Wu QQ, Yang JJ, Tang HD. Functionalized hyperbranched polysilanes for UV photoinitiator application. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 517-524, doi: 10.1360/N032015-00247

大分子光引发剂或可聚合光引发剂可以较好地解决前两个问题^[9-12]。硅自由基可以有效克服紫外光自由基聚合中的“氧阻聚”，因为硅自由基在氧气存在下可以发生系列转化而保持有效自由基，引发双键聚合^[13-15]。聚硅烷是一类以硅-硅键为骨架的有机硅高分子，在紫外区具有高的摩尔吸光系数，而且在紫外光照下能高效产生硅自由基引发聚合^[16]。由于其突出的紫外光引发聚合性能，油溶性^[17]、水性^[18,19]、超支化聚硅烷光引发剂^[20]被相继开发出来。Lalevée 等^[21-25]研究了系列硅烷化小分子光引发剂(图 1)的光聚合行为，结果发现，这些小分子光引发剂都具有比硅烷化前更好的光引发效果，同时依赖硅自由基的存在，使它们在有氧情况下依然保持了较快的引发速率。然而，这些小分子光引发剂中硅-硅键部分在紫外区吸收较弱，光解效果仍有待提高，同时硅烷小分子来源也限制其使用。超支化聚硅烷具有高的摩尔吸光系数，合成简便，不需要纯化，可

以很方便地与小分子光引发剂结合。因此，在本文的工作中，我们以超支化聚硅烷作为研究主体，将其与小分子光引发剂相结合，制备了二苯甲酮和硫杂蒽酮修饰的超支化聚硅烷大分子光引发剂(图 2)，并研究了它们的光聚合行为。

图 1 代表性的硅烷化小分子光引发剂

图 2 取代超支化聚硅烷的合成

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甲苯和四氢呋喃(THF): 金属钠回流, 使用前蒸馏纯化, 购自国药集团化学试剂有限公司(中国); 苯基三氯硅烷和甲基苯基二氯硅烷: 工业品, >99%, 购自浙江新安化工集团股份有限公司(中国), 直接使用; 4-羟基二苯甲酮(BP-OH): 分析纯, Alfa Aesar公司(美国), 加热至 50℃ 真空干燥 2 h 后使用; 2-羟基硫杂蒽酮(TX-OH): 按文献[26]中方法合成; 己二醇二丙烯酸酯(HDDA): 按文献[27]中方法合成; 叔丁基苯: 1 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤 3 次, 氯化钙干燥, 蒸馏收集 40 mmHg 压力下 48~50℃ 稳定沸点馏分. 其余未特别说明的试剂和溶剂直接购买使用.

核磁共振(NMR): Varian Mercure-VX300 核磁共振波谱仪(美国). 凝胶色谱仪(GPC): Waters 2960D 凝胶色谱仪; Waters 515 泵(美国), HR1, HR3, HR4 联用 THF 色谱柱; 聚苯乙烯标准曲线. 紫外-可见光谱(UV-Vis): 岛津 UV-3100 型紫外可见分光光度计(日本). 热重分析(TGA): Aetaram Setsys 16 型综合热分析仪, 氮气气氛, 升温速率为 10℃/min. 差示扫描量热仪(DSC): Mettler Toledo DSC822e (瑞士), 氮气气氛, 速率 10℃/min. 电子自旋共振波谱仪(ESR): Bruker X-band A200 (德国). 红外光谱(FTIR): Nicolet IS10 傅里叶变换红外光谱仪(美国). 紫外灯: USHIO SP-9 型紫外点光源机; USHIO 250DB 型 254 nm 增强低压汞灯. 紫外辐照计: UV radiometer UV-B (双通道)(北京师范大学光电仪器厂, 中国), 测量波长范围为 230~330 nm.

2.2 实验方法

取代超支化聚硅烷由甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷与不足量的金属钠缩合产生具有氯封端的超支化聚硅烷 Cl-HPS, 该中间体不分离, 不表征, 直接与正丁基锂、4-羟基二苯甲酮和 2-羟基硫杂蒽酮反应得到取代超支化聚硅烷.

2.2.1 氯封端超支化聚硅烷(Cl-HPS)的制备

在装置有机械搅拌、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和氩气保护装置的干燥 500 mL 三口瓶中加入 50 mL 无水甲苯、3.93 g (0.17 mol) 金属钠, 加热回流, 制备钠砂. 将 11.50 g (60 mmol) 甲基苯基二氯硅烷、4.24 g

(20 mmol) 苯基三氯硅烷以及 20 mL 无水甲苯的混合物缓慢滴入, 反应体系快速转为蓝紫色, 控制滴加速率, 使甲苯保持微沸而不至剧烈沸腾. 滴加完毕后, 继续回流搅拌反应 3 h, 在氩气气氛下冷却至室温后, 用双头针管将上层溶液转移至 Schlenk 瓶内, 并用无水甲苯洗涤瓶内固体 3 次, 合并所得 Cl-HPS 的甲苯溶液并在氩气下保存备用.

2.2.2 丁基取代超支化聚硅烷(Bu-HPS)的制备

将上述步骤所获得的 Cl-HPS 甲苯溶液在氩气保护下冰浴冷却, 缓慢加入 5 mL 2.5 mol/L 丁基锂-正己烷溶液(12.5 mmol), 滴加完毕后, 反应物升温至室温, 保持搅拌 0.5 h, 加入数滴去离子水. 反应混合物抽滤, 用甲苯洗涤固体 3 次(20 mL×3), 收集的滤液减压除去溶剂后, 得浅黄色黏稠物. 用 THF/甲醇重沉淀 3 次, 真空干燥后得 5.1 g 白色粉末, 收率 52% (按氯硅烷的投料量计算). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): -1.0~0.7 (Si-CH₃, Si-CH₂-), 0.9 (-CH₃), 1.3 (-CH₂-), 1.6~1.9 (-CH₂-), 6.0~7.9 (Si-C₆H₅). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): -8.0~0 (Si-CH₃, Si-CH₂-), 13.6 (-CH₃), 26.1, 26.4 (-CH₂-CH₂-), 126.0~139.5 (Si-C₆H₅). FTIR (film, cm^{-1}): 3067, 2957, 1427, 1350, 1246, 1098, 463. $M_n=4.2\times10^3$, $M_w=5.0\times10^3$, 多分散性指数(polydispersity index, PDI)=1.21.

2.2.3 二苯甲酮取代超支化聚硅烷(BP-HPS)的制备

称取 4-羟基二苯甲酮 2.2 g (11 mmol) 于 50 mL Schlenk 瓶中, 50℃ 减压干燥 2 h 后, 氩气保护下, 注入 10 mL 无水甲苯溶解, 加入 2.0 g 无水三乙胺, 混合均匀后, 溶液略显黄色. 用注射器将 Cl-HPS 溶液滴入上述溶液中, 室温搅拌反应, 立刻产生不溶固体, 滴入完毕后, 继续搅拌 2 h. 加入少量甲醇于反应液中, 过滤除去三乙胺盐酸盐, 用少量甲苯洗涤滤饼两次, 除去溶剂, 得略带浑浊的黏稠物. 用 THF/甲醇重沉淀 3 次, 真空干燥后得 5.6 g 白色粉末, 收率 47% (按氯硅烷的投料量计算). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): -0.5~0.5 (Si-CH₃), 6.7~7.9 (Si-C₆H₅, BP-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): -8.7~1.5 (Si-CH₃), 115.1, 119.5, 126.6~138.7 (Si-C₆H₅, -O-BP), 160.1 (-CO-). FTIR (film, cm^{-1}): 3067, 2972, 1656, 1596, 1427, 1259, 1098, 463. $M_n=4.6\times10^3$, $M_w=5.6\times10^3$, PDI=1.21.

2.2.4 硫杂蒽酮取代超支化聚硅烷(TX-HPS)的制备

在 250 mL Schlenk 瓶中加入 2.5 g (11 mmol) 干燥 TX-OH, 抽真空充氩气后, 加入 40 mL 无水四氢呋喃, 待 TX-OH 溶解后加入三乙胺 2.0 g, 搅拌混合均匀. 用注射器将 Cl-HPS 甲苯溶液滴入, 立刻出现沉淀. 滴加完毕后, 继续搅拌反应 5 h, 停止反应. 加入少量甲醇于反应液中, 离心除去固体, 减压除去溶剂后, 得到黄褐色黏稠物. THF/甲醇重沉淀 3 次, 真空干燥后得黄色粉末固体 5.3 g, 收率 45% (按氯硅烷的投料量计算). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): $-0.8 \sim 0.7$ (Si-CH₃), $6.3 \sim 7.9$ (Si-C₆H₅). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): $-9.0 \sim 1.6$ (Si-CH₃), $126.0 \sim 139.5$ (Si-C₆H₅, -O-TX), 179.5 (-CO- of TX group). FTIR (film, cm^{-1}): 3067, 2957, 1730, 1639, 1593, 1427, 1260, 1098, 462. $M_n = 4.7 \times 10^3$, $M_w = 6.0 \times 10^3$, PDI = 1.28.

2.2.5 实时红外光谱法(RT-IR)研究光聚合速率

采用两片 KBr 盐片夹住待测的引发剂-HDDA 混合物体系, 形成厚度约为 2 μm 的液膜. 在红外光透过方向射入紫外光, 引发 HDDA 聚合, 每隔 0.37 s 记录一张红外谱图, 观察丙烯酸酯碳碳双键特征吸收峰的峰面积变化确定双键转化率, 对时间作图得到转化率-时间曲线.

2.2.6 电子自旋共振波谱(ESR)测试

采用 Bruker X-band A200 电子自旋波谱仪在 9.399 GHz 下测得 ESR 谱图, 调频 100 kHz, 测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$. 以叔丁基苯为溶剂, 几种待测聚硅烷浓度为 1.5 mg/mL. 选用 *N*-叔丁基- α -苯基硝酮(PBN)为自由基捕获剂, 浓度为 0.05 mol/L, 配制完成的溶液经氩气鼓泡除氧后, 在 30 mW/cm² 强度紫外光下照射 30 s 后用于测试.

3 结果与讨论

3.1 取代超支化聚硅烷的合成与表征

3.1.1 取代超支化聚硅烷的合成

Si-Cl 键化学活性高, 极易与羟基、巯基、氨基、羧基、金属有机化合物等反应. 因此, 我们选择含 Si-Cl 键的超支化聚硅烷作为前体化合物用于制备取代超支化聚硅烷光引发剂.

聚硅烷高分子链段较硬, 结晶性较高. 为了保证所获得的超支化聚硅烷具有好的溶解性, 我们选择合成枝化度 DB (degree of branching) 较低的超支化聚硅烷, 同时可以获得高的成功率. 本文中, 我们选择甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷的比例为 3:1, 控制金属钠的投料量为总硅氯键的 95%, 可以设计超支化聚硅烷的 DB 在 0.2 左右(假设甲基苯基二氯硅烷全部缩合完全, 部分苯基三氯硅烷缩合完全), 同时保留了部分可进一步反应的 Si-Cl 键. 从后续结果来看, 所得到的超支化聚硅烷具有好的溶解性、较高的分子量以及小的多分散性等特征.

将 Cl-HPS 与 BP-OH 和 TX-OH 在三乙胺为碱的情况下进行取代反应, 得到取代超支化聚硅烷 BP-HPS 和 TX-HPS. 为了保证得到的取代超支化聚硅烷不再含有 Si-Cl 键, 我们在反应后期加入部分甲醇使其反应完全. 在核磁分析结果中并未发现硅甲氧基峰出现, 说明取代很完全. 取代超支化聚硅烷都通过多次重沉淀以除去包含的小分子化合物. 同时, 为了后续光聚合研究对比, 我们将 Cl-HPS 与丁基锂反应得到了不含小分子光引发剂的超支化聚硅烷 Bu-HPS.

3.1.2 取代超支化聚硅烷的表征

核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱都证实了所合成的取代超支化聚硅烷的结构. 3 个超支化聚硅烷的核磁共振氢谱中, 在 0 ppm 附近均出现了硅甲基共振吸收峰, 说明甲基苯基结构单元已经成功引入. 而 BP-HPS 和 TX-HPS 的核磁共振碳谱在 160 和 179 ppm 处出现羰基碳共振峰, 说明 BP 和 TX 已经被成功引入. 红外光谱中, 3 个超支化聚硅烷在 463 cm^{-1} 附近出现了 Si-Si 键特征吸收峰, 表明它们的结构中确实存在 Si-Si 结构. 而 BP-HPS 和 TX-HPS 中 1660 cm^{-1} 附近出现了明显的羰基特征吸收峰, 则再次证明 BP 和 TX 已与聚硅烷链接.

GPC 测试结果表明, 制备的 3 个取代超支化聚硅烷分子量大小略有区别, 均呈现较窄的分子量分布, 说明该合成方法可以较稳定地得到取代超支化聚硅烷. 适中分子量既可以保证其在活性底物中可以较快溶解, 又可以保证其具有大分子光引发剂低挥发、低毒性等优点.

取代超支化聚硅烷的热分析数据(表 1)显示, 它们均具有较好的热稳定性, 其 5% 热失重温度(T_d)均

表1 取代超支化聚硅烷热分析数据

	T_g (°C)	T_d (°C)
Bu-HPS	120	349
BP-HPS	96	370
TX-HPS	100	353

高于 340°C. 超支化聚硅烷的 DSC 分析结果表明, Bu-HPS 的玻璃化转变温度(T_g)高于 BP-HPS 和 TX-HPS, 可能的原因是通过 Si-O 键接方式引入的 BP 和 TX 基团打破了超支化聚硅烷的结构规整性, 增加了聚硅烷分子链间的自由体积, 因此它们的玻璃化转变温度也相对较低.

3.2 取代超支化聚硅烷紫外吸收光谱研究

紫外光谱提供了重要的分子结构内电子跃迁信息. 我们对比了 BP-HPS 和 TX-HPS 与其对应的小分子光引发剂以及 Bu-PS 的紫外吸收光谱(图 3), 可以看出, Bu-PS 在 325 和 265 nm 处出现了两个吸收峰, 分别对应其 σ - σ^* 激发和 Si-Si 键 σ (或 σ^*)轨道和 Si-C 键 π 轨道的共同作用结果^[16,28]. 小分子光引发剂取代后的超支化聚硅烷的紫外吸收光谱形状与两种光引发剂叠加后的峰形基本吻合. 因此, 引入小分子光引发剂后的超支化聚硅烷扩大了其在远紫外区的吸收, 这可以使它们具有更宽的紫外吸收区域, 对提高紫外光利用率及提高引发效率有重要意义.

3.3 取代超支化聚硅烷光引发聚合速率实时红外光谱研究

实时红外光谱是研究光聚合动力学常用的工具.

图3 取代超支化聚硅烷以及其对应的小分子光引发剂在 THF 中的紫外吸收光谱图

我们以己二醇二丙烯酸酯(HDDA)为单体, 采用实时红外法研究了取代超支化聚硅烷光引发剂对丙烯酸酯双键的聚合速率. 以 HDDA 中 C=C 双键在 1630 cm^{-1} 附近的特征吸收峰峰面积变化对时间作图(图 4), 得到时间-双键转化率曲线, 从而对比光引发剂的引发效率.

在 30 mW/cm^2 紫外光辐照下, 分别用 1 wt% 的二苯甲酮、Bu-HPS 和 BP-HPS 引发 HDDA 光聚合, 三者的光引发速率曲线如图 5 所示. 在此条件下, BP-HPS 和 Bu-HPS 在 10 s 内基本完成丙烯酸酯双键的转化, 转化率达到 95% 左右. 从图 5 中不难发现,

图4 30 mW/cm^2 紫外光辐照下 1 wt% 的 Bu-HPS 引发 HDDA 中 C=C 双键聚合前后 1630 cm^{-1} 波数附近红外光谱变化(网络版彩图)

图5 30 mW/cm^2 强度紫外光辐照下 1 wt% BP、Bu-HPS 和 BP-HPS 分别引发 HDDA 聚合的时间-双键转化率曲线. 插图: 15 mW/cm^2 强度紫外光辐照下 0.25 wt% Bu-HPS 和 BP-HPS 分别引发 HDDA 聚合的时间-双键转化率曲线(网络版彩图)

BP-HPS 光引发速率略大于 Bu-HPS, 而远大于二苯甲酮, 这表明取代超支化聚硅烷具有比二苯甲酮和无小分子紫外光引发剂取代的聚硅烷更高的紫外光自由基引发效率. 同时, 更低的紫外光照度 (15 mW/cm^2) 和更低的光引发剂浓度 (0.25 wt%) 使 BP-HPS 和 Bu-HPS 光引发速率差别更加明显(图 5 插图).

同样, 在 30 mW/cm^2 紫外光辐照下, 对比 1 wt% 引发剂浓度下 TX-HPS、Bu-HPS 和 TX-OH 的紫外光引发速率(图 6)发现, TX-HPS 光引发速率略大于 Bu-HPS, 而远大于 TX-OH; 与 TX-OH 相比, TX-HPS 和 Bu-HPS 几乎没有诱导期. 因此, 从实时红外实验可以看出, 小分子光引发剂取代的超支化聚硅烷在紫外光光照下引发 HDDA 聚合过程中, 由于取代的聚硅烷具有更宽的紫外吸收光谱, 小分子光引发剂二苯甲酮和硫杂蒽酮基团以及超支化聚硅烷分别吸收紫外光产生自由基而参与了光引发过程, 因此, TX-HPS 和 Bu-HPS 具有比 Bu-HPS 和相应小分子光引发剂更高的引发效率, 并且赋予一定的抗“氧阻聚”作用.

3.4 取代超支化聚硅烷电子自旋共振(ESR)研究

电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)又称电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR), 是研究电子自旋能级跃迁的一门学科, 是检测自由基最直接最有效的方法^[29]. 在光引发体系中, 自由基存在的时间很短, 难以直接由仪器检测到, 因此需要采用自旋捕捉技术(spin-trapping), 在体系中加入自

图 6 30 mW/cm^2 强度紫外光辐照下 1 wt% TX-OH、Bu-HPS 和 TX-HPS 分别引发 HDDA 聚合的时间-双键转化率曲线

旋捕捉剂, 与自由基形成较稳定的自旋加合物, 间接研究得到的自由基^[30]. 本文使用 PBN 捕捉体系内产生的自由基, PBN 捕获不同自由基后, 在 ESR 谱图(图 7)中可以在不同磁场强度下出现吸收峰, 不同自由基的谱线超精细裂分值(a_H 和 a_N)也会不同. 例如, 在叔丁基苯中, 聚硅烷裂解产生的硅自由基 $a_H=7.2$, $a_N=14.5$, 而碳自由基 $a_H=2.3$, $a_N=14.6$. Bu-HPS 在紫外光下只产生硅自由基, 因此在 ESR 谱图中只出现一种自由基, 共 6 条谱线. 而 BP-HPS 和 TX-HPS 在紫外光照射下, 其 ESR 谱图中可以观察到 12 条谱线, 分别对应硅自由基($a_H=7.2$, $a_N=14.5$)和碳自由基($a_H=2.3$, $a_N=14.6$). 这可能是因为 BP 和 TX 基团与聚硅烷中的 Si-CH_3 基团发生夺氢过程而产生碳自由基被 PBN 捕捉到而出现在 ESR 谱图中, 因此在 BP-HPS 和 TX-HPS 的 ESR 谱图中出现的是同一种碳自由基.

3.5 取代超支化聚硅烷自由基产生的可能机理

聚硅烷是主链完全由 Si-Si 键构成, 是一类典型的裂解型自由基光引发剂. Si-Si 键在紫外光辐照下, 可以裂解产生硅自由基, 硅自由基可以高效引发双键聚合^[16]. 因此, Bu-HPS 对丙烯酸双键表现出了很高的光引发聚合活性. 而 BP-HPS 和 TX-HPS 中, 由

图 7 Bu-HPS、BP-HPS 和 TX-HPS 在叔丁基苯中的 ESR 谱. 聚硅烷浓度为 1.5 mg/mL , 0.05 mol/L PBN 为自由基捕获剂

于二苯甲酮基团和硫杂蒽酮基团的存在, 夺氢和裂解两个产生自由基的过程均可能发生. 然而夺氢过程必须有供氢体参与. Lalevée^[23]的研究结果表明, Si-CH₃ 是一个有效的供氢体. 因此, 我们超支化聚硅烷中的 Si-CH₃ 可以作为供氢体, 而不需要另加供氢体, 即可产生碳自由基. ESR 测试结果也证实, 在此过程中有碳自由基的存在. 所以可以推测, TX-HPS在紫外光照射下通过夺氢产生自由基的过程如图8所示.

4 结论

具有抗“氧阻聚”的大分子紫外光引发剂在紫外

图8 紫外光照射下TX-HPS夺氢产生自由基的过程

光固化工业生产中具有重要意义. 聚硅烷虽然性能独特, 但实际应用却非常少见. 本文合成的取代超支化聚硅烷 BP-HPS 和 TX-HPS 既可以裂解产生硅自由基, 也可以通过硅甲基参与的夺氢过程产生碳自由基, 过程中不产生小分子碎片. 同时, 产生的硅自由基也有效克服了氧气的影响, 具有较高的应用潜力.

参考文献

- Fouassier JP, Lalevée J. *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications*. Munich: Hanser Verlag, 1995
- Fouassier JP, Lalevée J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012
- 金养智. 光固化材料-性能及应用手册. 北京: 化学工业出版社, 2010
- Yagci Y, Jockusch S, Turro NJ. *Macromolecules*, 2010, 43: 6245–6260
- Tehfe MA, Louradour F, Lalevée J, Fouassier JP. *Appl Sci*, 2013, 3: 490–514
- Bella F, Bongiovanni R. *J Photochem Photobio C*, 2013, 16: 1–21
- 刘茵, 张鹏云, 原炳发, 刘怀清. 精细与专用化学品, 2011, 19: 42–46
- 金养智. 影像技术, 2011, 3: 8–18
- Corrales T, Catalina F, Peinado C, Allen NS. *J Photochem Photobio A*, 2003, 159: 103–114
- Qiu J, Wei J. *J Polym Res*, 2014, 21: 559
- Peinado C, Alonso A, Salvado EF, Baselga J, Fernando C. *Polymer*, 2003, 43: 5355–5361
- Angiolini L, Caretti D, Saltali E. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2646–2653
- Trefonas P, West R, Miller RD. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 2737–2742
- Lalevée J, Dirani A, El-Roz M, Allonas X, Fouassier JP. *Macromolecules*, 2008, 41: 2003–2010
- He L, Chen B, Iso M. *Polym Adv Technol*, 2009, 22: 1056–1059
- Miller RD, Michl J. *Chem Rev*, 1989, 89: 1359–1410
- Peinado C, Alonso A, Catalina F, Schnabel W. *J Photochem Photobio A*, 2001, 141: 85–91
- Reuss VS, Frey H. *Macromolecules*, 2010, 43: 8462–8467
- Liang Q, Zhang L, Xiong Y, Wu Q, Tang H. *J Photochem Photobio A*, 2015, 299: 9–17
- Tehfe MA, Lalevée J, Shankar R, Sahoo U, Morlet-Savary F, Graff B, Fouassier JP. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 2619–2625
- Lalevée J, Allonas X, Fouassier JP. *J Org Chem*, 2007, 72: 6434–6439
- Lalevée J, El-Roz M, Morlet-Savary F, Graff B, Allonas X, Fouassier JP. *Macromolecules*, 2007, 40: 8527–8530
- Lalevée J, Blanchard N, El-Roz M, Graff B, Allonas X, Fouassier JP. *Macromolecules*, 2008, 41: 4180–4186
- Lalevée J, Blanchard N, Chany AC, El-Roz M, Souane R, Graff B, Allonas X, Fouassier JP. *Macromolecules*, 2009, 42: 6031–6037
- Lalevée J, Blanchard N, Tehfe MA, Fries C, Morlet-Savary F, Gimes D, Fouassier JP. *Polym Chem*, 2011, 2: 1077–1084
- Salimi BAR, Hashem S. *Synthesis*, 2004, 17: 2900–2904
- Skinner WA, Hayford J, Shellenberger TE, Colwell WT. *J Med Chem*, 1966, 9: 605–607
- Ma N, Yu Y, Sun Z, Huang S. *J Lumin*, 2007, 126: 827–832
- 赵保路. 电子自旋共振技术在生物和医学中的应用. 合肥: 中国科学技术出版社, 2009
- 卢景霖. 现代电子顺磁共振波谱学及其应用. 北京: 北京大学医学出版社, 2012

Functionalized hyperbranched polysilanes for UV photoinitiator application

Ying Xiong, Qihong Liang[#], Xiaoling Wang, Qingqing Wu, Jianjing Yang, Hongding Tang^{*}

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

[#]Present address: Jiangxi Chenguang New Materials Co., Ltd., Hukou 332500, China

^{}Corresponding author (email: chhdtang@whu.edu.cn)*

Abstract: Two hyperbranched polysilanes, BP-HPS and TX-HPS, have been synthesized by the esterification of Cl-HPS, a Si-Cl containing hyperbranched intermediate which has been prepared by the Wurtz reaction of phenyltrichlorosilane and methylphenyldichlorosilane with sodium, with (4-hydroxyphenyl)(phenyl)methanone (BP-OH) and 2-hydroxy-9*H*-thioxanthen-9-one (TX-OH), respectively. The photopolymerization behaviors of hexane-1,6-diyl diacrylate (HDDA) initiated by BP-HPS and TX-HPS under UV irradiation have been investigated by Real-time IR. Results show that the introduction of BP and TX into hyperbranched polysilanes not only broadens their UV absorption, but also brings about higher efficiency in comparison to the hyperbranched polysilane and BP or TX. Electron spin resonance (ESR) analysis demonstrates that BP-HPS and TX-HPS not only produce silyl radical by the decomposition of Si-Si bonds, but also generate carbon radical by an efficient hydrogen abstract procedure from Si-CH₃.

Keywords: UV photoinitiator, hyperbranched polysilane, synthesis, photopolymerization

doi: 10.1360/N032015-00247