

硫杂蒽酮类光引发剂的研究进展

刘 寄 陈亚欣 (贵州民族大学, 贵州 贵阳 550000)

摘 要: 硫杂蒽酮类光引发剂由于其良好的光学性能, 具有广阔的发展前景, 成为目前光引发剂的主要研究方向之一。对近 5 年国内外对硫杂蒽酮类光引发剂的研究工作进行了概述, 并对其发展前景进行了探讨。

关键词: 硫杂蒽酮; 光引发剂; 进展

1 引言

硫杂蒽酮类光引发剂是一类常见的夺氢型自由基光引发剂, 从 20 世纪 70 年代起开始使用, 80~90 年代迅速得以推广使用。一般硫杂蒽酮类化合物在 370~385nm 间有较强的吸收, 但在低聚物和活性稀释剂中溶解性差, 现在多用其衍生物作引发剂。其引发机理是在光的照射下, 变为三重激发态的硫杂蒽酮夺取供氢体的氢而形成自由基来引发聚合反应。最近 5 年很多国内外科学家在这一领域做出了很多努力, 合成了一大批硫杂蒽酮类光引发剂, 并对其性能做了研究。本文对其进行了总结, 希望能给后来的研究者提供借鉴。

2 油性光引发剂

研究者在传统的油性光引发剂基础上, 开发出性能更好的光引发剂, 如双光子型、可见光型等等。Cook 等^[1]研究了一种可用于引发二甲基丙烯酸酯的三组分可见光聚合引发体系, 这种引发体系由 CPXTO、胺类和二苯基碘鎓六氟磷酸盐 Ph_2IPF_6 组成。

实验以其他类似的结构作对照, 显示出该体系引发二甲基丙烯酸酯的优异特性, 并对其引发机理做了较为深刻的研究。Karaca 等^[2]合成了一种新型的硫杂蒽酮引发剂硫杂蒽酮-咔唑。其在 434nm 和 414nm 处呈现明显的特性吸收。用荧光和磷光光谱, 以及激光光解研究了其光物理特性, 并用甲基丙烯酸甲酯的聚合实验证明其是有效的光引发剂。

Nazir 等^[3]设计合成了一种供体-受体型硫杂蒽酮衍生物光引发剂。并研究了其光学特性。该设计使其吸收波长增加到硫杂蒽酮类光引发剂的最高值, 同时由于其在室温下是黏性油状物而保持了优异的溶解性。

3 水溶性光引发剂

水溶性光引发剂由于用水作稀释剂, 所以体系内不含挥发性溶剂, 无气味, 因此减少了对环境的污染和对人体的损害, 受到了研究者的关注。Qiu 等^[4]合成了 3 种新型的高效硫杂蒽酮类光引发剂 IPTX、APTX、HPTX。并用 FT-IR 和 ^1H NMR 证实了其结构。实验表明 3 种光引发剂的紫外光谱是相似的, 都表现出 400nm 附近的最大吸收。荧光光谱显示 IPTX 具有最低的荧光强度。光聚合的研究表明, IPTX 用咪唑作为共引发剂, 引发 TMPTA 的聚合比用脂肪族叔胺基团更有效。

4 高分子型光引发剂

高分子型光引发剂因其具有较低刺激性, 较低的毒性和较低的迁移率, 因此也成为重要的研究方向。Luo 等^[5]以环氧大豆油 (ESO) 的骨架, 接枝了 2-氧乙酸硫杂蒽酮 (ATX) 和 / 或 4-(N,N-二甲基)-苯甲酸 (DBA) 的方式

合成了含有可再生植物油的硫杂蒽酮类光引发剂 ESO-ATX-DBA, ESO-ATX/ESODBA。并做了表征。

实验发现光引发剂系统 ESO-ATX-DBA 和 ESO-ATX/ESODBA 比低分子量类似物的光引发性能更优异, 且表现出更低的迁移。这些特性使其在油墨中有较好的应用潜力, 还提供了从可再生能源制备光引发剂的新思路。Chen 等^[6]将含硫杂蒽酮的基团连接到二氧化硅微球上, 制成一种自由基光引发剂, 得到了很容易在紫外光照射下可以调节厚度的 PMMA 刷子。特别的是, TEM 图像显示混合颗粒的 SP 为核心与 PMMA 层作为外壳具有明显边界。将得到的混合颗粒可被植入到 PMMA 基体中, 以产生强导热性能和机械性能的聚甲基丙烯酸甲酯材料。

5 硫杂蒽酮的合成新方法

除了用传统工艺, 即用硫代水杨酸与苯的衍生物在浓硫酸催化下制取各种新型的硫杂蒽酮衍生物之外, 部分研究者也用催化剂或微波辅助合成的方式对这一步反应工艺进行了探索。Verbanac 等^[7]利用微波辅助合成的新方法合成了硫杂蒽酮、氧杂蒽酮及其多种衍生物。实验发现, 通过微波辅助的方法, 能够大大地提高产物的选择性, 反应转化率 > 80%, 并大大缩短反应时间 (50 秒), 具有广阔的发展前景。但是由于设备技术原因, 微波辅助的方式在现阶段难以大规模应用, 这也需要科研工作者作进一步努力。

6 结语

光引发剂尤其是硫杂蒽酮类光引发剂因其独有的特点受到了极大的关注, 发展迅猛。近些年来, 随着研究的不断深入, 涌现出了很多性能良好的新型可见光引发剂、水溶性光引发剂及高分子型光引发剂, 为光引发聚合产品开辟了新的天地, 具有极大的发展潜力。但是因为其成本太高, 至今还少有工业化应用。因此, 优化合成工艺, 降低成本是科研工作者需要努力的方向之一。

参考文献:

- [1] Cook W D, Chen F. Enhanced visible radiation photopolymerization of dimethacrylates with the three component thioxanthone (CPTXO)-amineiodonium salt system[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(8):1325-1338.
- [2] Karaca N, Balta D K, Ocal N, et al. Mechanistic studies of thioxanthone-carbazole-saone-component type II photoinitiator[J]. Journal of Luminescence, 2014, 146:424-429.
- [3] Nazir R, Balciunas E, Buczynska D, et al. Donor acceptor type thioxanthenes: synthesis, optical properties, and two-photon induced polymerization[J]. Macromolecules, 2015, 48(8):2466-2472.

- [4] Qiu J, Wei J. Novel imidazole-containing thioxanthone derivative for photopolymerization[J] Journal of Polymer Research, 2014, 21(5468).
- [5] Luo A, Jiang X, Yin J. Thioxanthone-containing renewable vegetable oil as photoinitiators[J] Polymer, 2012, 53(11):2183-2189.
- [6] Chen F, Jiang X, Liu R, Yin J. Well-defined Pmma brush on silica particles fabricated by surface-initiated photopolymerization(SIPP) [J]. Acs Applied Materials & Interlaces, 2010, 2(4):1031-1037.
- [7] Verbanac D, Jain S C, Jain N, et al. An efficient and convenient microwave-assisted chemical synthesis of (thio)xanthenes with additional in vitro and in silico characterization[J] Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2012, 20(10):3180-3185.

作者简介:

刘寄(1997-), 男, 籍贯: 辽宁鞍山, 民族: 汉族, 学历: 研究生在读, 专业: 化学工程与技术, 研究方向: 应用化学。

(上接第 227 页) 状态, 这样的情况就会使工业锅炉的氧腐蚀变得更加剧烈, 从而对工业锅炉的安全工作造成不同程度的影响。

2.4 对水进行除盐处理

在对天然水进行软化处理之后, 是将其中存在的钙离子与镁离子进行了去除, 但是伴随着工业锅炉参数的不断升高, 工业锅炉对水的纯净度的要求也变得越来越严格, 因此, 需要相关工作人员将水中的盐分也要进行去除。

2.5 对水质化验结果进行仔细的分析与研究

水质化验在确保水质质量方面有着至关重要的作用和影响, 因此, 锅炉水质监督检测部门一定要配备专业的工作人员和专业的化验机器, 并定时、定期、有计划的对于锅炉的单位水质进行认真、细致、全面的化验。对于那些水质化验分析不合格的单位来说, 要第一时间让这些单位进行整改, 并为他们提出整改的实际方法。

3 结束语

因为工业企业当中的锅炉都是通过燃料燃烧加热来提供热能的, 与此同时, 锅炉需要承受着压力、热度等等, 如果锅炉水质再出现不良问题, 势必会对蒸汽使用设备运

行安全造成不同程度的影响, 同时还会大幅度的缩短锅炉正常的使用年限, 甚至对相关工作人员和工业企业产生严重的后果, 因此, 要用科学、正确的方法和措施对锅炉用水进行细致的处理, 将水质进行改善, 确保锅炉稳定安全的运行与工作, 并进一步的延长锅炉的使用期限和寿命。

参考文献:

- [1] 朱勇吉. 不良水质对锅炉的危害与锅炉水处理措施研究[J]. 中国设备工程, 2020(09):144-145.
- [2] 张燕, 丁昆. 工业锅炉水质不良的危害及水质控制环节研究[J]. 化工管理, 2020(20):22-23.
- [3] 庄国华, 张迎友. 水处理对于工业锅炉运行的重要性以及常用水处理方法概述[J]. 科技创新与应用, 2020(26):121-123.
- [4] 李秀峰. 水处理对于锅炉运行的重要性以及常用水处理方法[J]. 食品安全导刊, 2020(26):65-67.
- [5] 李小良, 莫文彬, 李玉英. 基于故障树法分析工业锅炉水质超标原因[J]. 清洗世界, 2015, 31(07):12-14+50.
- [6] 苏广明. 水质不良对工业锅炉的危害及防护研究[J]. 现代商贸工业, 2009, 21(10):283-284.

(上接第 226 页) 4pg TEQ/kg 执行, 经呼吸进入人体的允许摄入量按每日可耐受摄入量 10% 执行。按每个健康成年人平均体重为 60kg 计, 则经呼吸进入人体每人允许摄入量小时限值为 1pg TEQ/人·h。资料显示, 一般人安静时 1min 内通气量为 0.0042m³, 小时通气量为 0.252m³。经计算, 经呼吸进入人体二噁英浓度限值为 3.97pg TEQ/m³。我国未制定二噁英的大气质量标准, 参考日本的年均标准为 0.6pg TEQ/Nm³ 评价。拟建项目二噁英排放量很小, 根据预测二噁英最大小时落地浓度贡献值为 0.000047pg TEQ/Nm³, 占标率为 0.003%; 年均浓度贡献最大值为 0.000003pg TEQ/Nm³, 占标率为 0.001%。因此, 拟建项目排放的二噁英满足评价标准, 对周围环境影响很小。

4 分析评价

①某有机硅厂拟建有机硅副产物焚烧项目, 处置规模 10000t/a。采用 AERMOD 模型进行预测, 正常排放情况下, 各污染因子最大浓度贡献值占标率较小, 对周边大气环境影响不大。非正常排放情况下, 颗粒物、HCl 最大落地浓度贡献值超标, 对周边环境影响较大; ②有机硅副产物的

综合利用, 目前虽然已有不少工业化应用, 但尚存在市场容量有限、处理后部分产物去向难以解决, 部分处理工艺成本高、能耗大等问题。有机硅副产物焚烧项目的建设, 短期内有利于消除企业生产安全、环保隐患问题, 但不利于资源重新利用。今后, 有机硅产业仍需加强对副产物无害化处理、节能环保、提质降耗、新品研发等方面的研究。

参考文献:

- [1] 杨润庭, 鲁磊. 有机硅副产物的综合处理[J]. 有机硅材料, 2011, 25(5):343-346.
- [2] 国庆, 谷佳占, 汪进. 有机硅高沸物利用的研究进展[J]. 山东化工, 2015, 44(17):40-43.
- [3] 蔡冬利. 三氯化铝催化歧化有机硅低沸物研究[J]. 有机硅材料, 2017, 31(3):183-186.
- [4] 张亚文. 有机硅单体共沸物的分离和再利用[J]. 中国高新技术企业, 2016(7):56-57.

作者简介:

梁先献(1984-), 男, 壮族, 广西贵港人, 硕士, 工程师, 研究方向: 环境影响评价。