

两亲性苯甲酰甲酸酯类光引发剂及其引发性能

贾伟¹, 何相龙¹, 孙芳^{1,2*}

(1. 北京化工大学 化学学院, 北京 100029; 2. 北京化工大学 安庆研究院, 安徽 安庆 246000)

摘要: 以苯甲酰甲酸和三乙二醇为原料, 合成了一种两亲性光引发剂苯甲酰甲酸三乙二醇单酯 (TGBF), 并利用 UV-Vis、电子顺磁共振波谱 (ESR) 及实时红外光谱 (RTIR) 探究了 TGBF 的光吸收性能、光降解机理、水中溶解性以及引发光聚合的能力。结果表明, TGBF 在 300 nm 以上波长的摩尔消光系数较低, 但在 405 nm LED 光源照射下, 能够发生分子内或分子间的夺氢反应, 并产生烷基自由基引发单体聚合。TGBF 具有良好的水溶性, 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。TGBF 具有优异的引发油性单体 TPGDA 与水性单体 PEG(400)DA 深度聚合的能力, 聚合深度分别达到 5.6 和 6.5 cm。

关键词: 光引发剂; LED 光聚合; 两亲性; 深度光聚合; 功能材料

中图分类号: O625.3; TN312+8; TQ314.24

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0519-06 **开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):**



Amphiphilic benzoylformate photoinitiator and its initiating property

JIA Wei¹, HE Xianglong¹, SUN Fang^{1,2*}

(1. College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Anqing Research Institute, Beijing University of Chemical Technology, Anqing 246000, Anhui, China)

Abstract: A water-oil amphiphilic photoinitiator, triethylene glycol benzoylformate (TGBF) was synthesized from benzoylformic acid and triethylene glycol. The light absorption properties, photodegradation mechanism, solubility in water and ability to initiate photopolymerization of TGBF were investigated by UV-Vis spectroscopy, electron spin-resonance spectroscopy (ESR) and real-time infrared spectroscopy (RTIR). The results showed that the molar extinction coefficient of TGBF was low at wavelengths above 300 nm. However, TGBF was able to undergo intramolecular or intermolecular hydrogen abstraction reaction to produce alkyl radicals to initiate polymerization of acrylate monomers under 405 nm LED light irradiation. In addition, TGBF had good water solubility, could effectively initiate polymerization of oil-based tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) and water-based polyethylene glycol 400 diacrylate [PEG(400)DA], and the final double bond conversions reached more than 80%. More importantly, TGBF exhibited excellent ability to initiate deep polymerization of oil-based monomer TPGDA and aqueous monomer PEG(400)DA, with polymerization depths of 5.6 and 6.5 cm, respectively.

Key words: photoinitiator; LED photopolymerization; amphiphilicity; deep-layer photopolymerization; functional materials

与汞灯作为光源的传统光聚合体系相比, 发光二极管 (LED) 作为光源的光聚合体系具有使用寿命长、能量转换效率和利用率高、无汞污染及不产生臭氧等优点逐渐成为光固化领域的前沿发展方向^[1-4]。目前, 研究较多的是水溶性 LED 光聚合体

系, 这种体系通常需要添加有机活性单体作为稀释剂以调节体系的黏度及物理力学性能^[5-6]。这些有机活性单体都具有一定的挥发性, 会给环境带来污染。因此, 以水代替体系中的有机活性单体稀释剂, 发展更环保、安全、低毒的水性 LED 光聚合体系极具

收稿日期: 2021-08-19; 定用日期: 2021-12-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210833

基金项目: 国家自然科学基金 (52073018)

作者简介: 贾伟 (1996—), 男, 硕士生。联系人: 孙芳 (1969—), 女, 教授, E-mail: sunfang60@yeah.net。

吸引力。相应地,开发适用于水性 LED 光聚合体系的水溶性光引发剂也成为目前的研究热点之一^[7-9]。

目前报道的水性 LED 光引发体系多为有机盐类的离子型水溶性光引发剂,例如 BALTA 等^[10]合成了两种硫杂蒽酮基羧酸钠盐类水性光引发剂,在可见光照射下,均能很好地在水中引发丙烯酸酯聚合。BENEDIKT 等^[11]报道了 4 种酰基氧化膦锂盐或钠盐水性光引发剂 Na-TPO、Li-TPO、BAPO-OLi、BAPO-ONa [TPO 为(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦,BAPO 为苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦],这些引发剂都能与 LED 光源较好地匹配并具有良好的水溶性。然而,有机盐类光引发剂的应用会给体系中引入离子基团,而离子基团的引入,尤其是金属离子以及卤素离子的引入,可能会给光固化材料的生物相容性等性能带来一定危害,严重限制了这类光引发剂的应用领域。众所周知,一些具有亲水性的有机基团,例如羟基、羧基、醚键等也能赋予分子亲水性^[12-13],如果将它们引入到引发剂分子中也可提高引发剂的水溶性,这类非离子型水溶性光引发剂不仅不会向光聚合体系中引入有害离子,而且还赋予光引发剂一定的两亲性,应用领域将更为广泛^[14]。另外,大多数用于 LED 光聚合的光引发剂为了更好地与光源匹配,分子中都具有大共轭结构,这种大共轭结构虽然能够提高光引发剂的引发效率,但也会导致光引发剂在丙烯酸酯类单体中的溶解度变差,给产品带来颜色,以及阻挡光向深层穿透等缺点,严重阻碍了这些光引发剂在无色光聚合体系和深层光聚合体系中的应用^[15-17]。目前,解决光引发剂在无色或深层聚合领域中应用受限这一问题的主要途径是赋予光引发剂光漂白能力^[18-20]。然而,在光聚合体系中的光引发剂难以完全分解,尤其对于深层聚合体系来说,光引发剂带来的颜色很难完全消失,而且目前所报道的具有光漂白性能的光引发剂的合成过程繁琐而苛刻,这极大地限制了其实际应用。

基于以上背景,本文设计合成了一种非离子型两亲性光引发剂苯甲酰甲酸三乙二醇单酯(TGBF)。通过紫外-可见吸收光谱、稳态光降解、电子顺磁共振等手段研究了这种光引发剂的光物理和化学性质。同时,利用实时红外光谱考察了 TGBF 在 405 nm LED 光源照射下引发油性单体与水性单体光聚合的能力,并探究了它们引发油性和水性单体深层聚合的能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

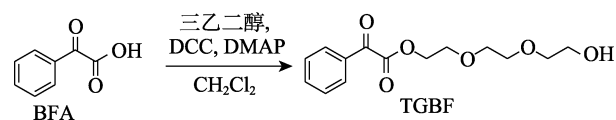
二环己基碳二亚胺(DCC)、苯甲酰甲酸(BFA)、

N-叔丁基- α -苯基硝酮(PBN),AR,上海毕得医药科技有限公司;三乙二醇(TEG)、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯、无水硫酸钠、吡啶,化学纯,北京化工厂;4-二甲氨基吡啶(DMAP)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、光引发剂苯基双(2,4,6-三甲苯甲酰基)氧化膦(BAPO),AR,萨恩化学技术(上海)有限公司;氘代氯仿,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇 400 二丙烯酸酯[PEG(400)DA],AR,长兴化学材料(珠海)有限公司;叔丁基苯,AR,北京百灵威科技有限公司。

Avance 400 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR)、ELEXSYS II 电子顺磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;6540Q-Tof 高分辨质谱(HRMS)仪,美国 Agilent 公司;UV-3600 紫外-可见分光光度计,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 TGBF 的合成路线如下所示。



在 100 mL 烧瓶中,将三乙二醇(3.604 g, 24 mmol)、DCC(1.032 g, 5 mmol)和 DMAP(0.0244 g, 0.2 mmol)用 30 mL 二氯甲烷溶解;将 BFA(0.450 g, 3 mmol)用 30 mL 二氯甲烷溶解后转移至 50 mL 滴液漏斗中。25 °C 搅拌条件下,将 BFA 溶液以 1 滴/s 的速率滴加至上述 100 mL 烧瓶中。滴加结束后,过滤除去白色沉淀,减压蒸馏除去溶剂,用硅胶柱色谱提纯,洗脱液为 *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=1:3,得到淡黄色油状产物 TGBF(产率 56%)。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.05 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.72~7.65 (m, 1H), 7.55 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.61~4.53 (m, 2H), 3.91~3.84 (m, 2H), 3.72 (q, *J* = 3.5、2.7 Hz, 6H), 3.65~3.59 (m, 2H); ¹³CNMR(100 MHz, CDCl₃), δ : 186.13, 163.71, 134.98, 132.42, 130.12 (d, *J* = 4.8 Hz), 128.90, 77.23, 72.50, 70.74, 70.41, 68.65, 64.89, 61.79, 52.79; HRMS(ESI)[M + H]⁺: C₁₄H₁₉O₆⁺, 理论值: 283.1137, 实测值: 283.1149。

1.3 光吸收性能测试

配制 TGBF 浓度为 1×10^{-4} mol/L 的无水乙腈溶液,使用紫外-可见分光光度计测试该溶液在 200~500 nm 的吸光度(*A*),根据朗伯-比尔定律 [$A = \epsilon bc$ (*b* 为吸收层厚度, cm; *c* 为吸光物质浓度, mol/L)] 计算出光引发剂 TGBF 特定波长下的摩尔消光系数(ϵ)。

1.4 光降解实验

使用波长为 405 nm 的 LED 点光源(光强为

100 mW/cm²) 照射浓度为 1×10⁻⁴ mol/L 的 TGBF 光引发剂无水乙腈溶液,每隔一段时间取出 5 mL 样品,测试样品在 200~500 nm 内的吸光度。照射过程在氮气保护下进行。

1.5 电子顺磁共振波谱 (ESR) 测试

以叔丁基苯为溶剂,配制 TGBF 浓度为 1×10⁻⁴ mol/L 的溶液,随后加入光引发剂物质的量 5 倍的 PBN 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 405 nm 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。

1.6 水溶性测试

25 °C 下,将不同质量的光引发剂 TGBF 分别加入 1 mL 去离子水中,随后在避光条件下搅拌水溶液 10 min,随后静置 1 h 观察其透明程度。如光引发剂的水溶液透明,则为完全溶解;如浑浊或产生絮凝沉淀物,则为不完全溶解或不溶。

1.7 光聚合动力学测试

以 TPGDA 为单体,将 TGBF 和 BAPO 分别溶解在 TPGDA 中,配制 TGBF 和 BAPO 质量分数为 3% 和 4% 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 405 nm 的 LED 光源持续照射盐片 110 s,光强为 20 mW/cm²,使用实时红外光谱仪进行测试,设置扫描间隔为 0.85 s,光照结束后计算光照射前后碳碳双键在 1660~1600 cm⁻¹ 范围内的峰面积比值可得单体中碳碳双键的转化率 (DC)。计算公式: $DC/\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100$ 。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。求双键转化率对时间的一阶导数可绘制得聚合速率曲线。

再以 PEG(400)DA 为单体,将 TGBF 溶于水性光聚合体系中 [PEG(400)DA 与水的质量比为 6 : 4],使光引发剂的质量分数为 3%。将水性光聚合体系放入 60 °C 的干燥箱中加热以除去体系中的水,待水除尽后按照上述方法测试光照射前后光聚合体系的碳碳双键转化率。

1.8 深层聚合实验

以 TPGDA 为单体,取 9.9 g 该单体,然后分别将光引发剂 BAPO 和 TGBF 以质量分数为 1% 加入到单体中,配制成感光液,并分别取上述两种感光液适量,滴入长 7.5 cm、内壁直径 0.7 cm 的透明玻璃试管中,液面高度均为 7 cm。以发射波长为 405 nm 的 LED 光源从试管底部向上照射试管,光源距试管底部 4 cm,照射时长为 40 s。照射结束后,

用直尺测量完全固化部分的深度。

以 PEG(400)DA 为单体,按照 1.7 节中配制水性光聚合体系的方法配制 TGBF 质量分数为 1%、PEG(400)DA 与水的质量比为 6 : 4 的感光液 10 g,将水性光聚合体系放入 60 °C 的干燥箱中加热以除去体系中的水,随后取适量感光液加入到长 8.0 cm、内壁直径 0.6 cm 的透明玻璃试管中,液面高度为 7 cm。以发射波长为 405 nm 的 LED 光源从试管底部向上照射试管,光源距试管底部 4 cm,照射 40 s,然后用直尺测量完全固化部分的深度。图 1 为实验示意图。

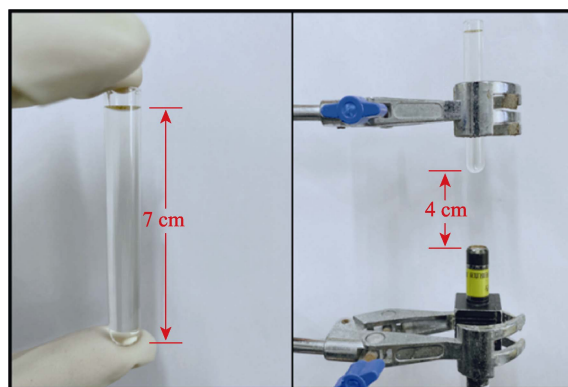


图 1 405 nm LED 光源照射下 TGBF/TPGDA、TGBF/PEG(400)DA 以及 BAPO/TPGDA 体系深层聚合的实验示意图

Fig. 1 Experimental diagram of deep-layer polymerization of TGBF/TPGDA, TGBF/PEG(400)DA and BAPO/TPGDA systems under irradiation by 405 nm LED light source

2 结果与讨论

2.1 引发剂的光吸收性能

TGBF 的紫外-可见吸收光谱如图 2 所示。

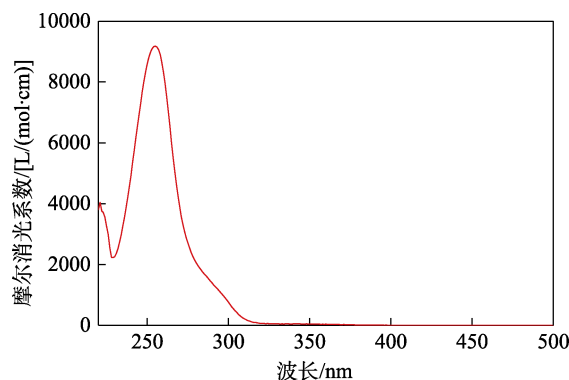


图 2 TGBF 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectrum of TGBF

由图 2 可知, TGBF 的最大吸收波长 (λ_{\max}) 为 255 nm, 最大吸收波长处的摩尔消光系数为 9180 L/(mol·cm)。值得注意的是, TGBF 在常用 LED 光源发射波长 (400 nm 以上) 下的吸收能力较弱,

摩尔消光系数均 $\leq 20 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。但低吸收并不意味着光引发剂的引发能力差, 因为光引发剂的引发能力受引发剂分子中能够断裂产生自由基的弱键键能、引发剂在单体中的溶解度、所产生自由基的活性等多方面因素影响^[21-23], 光吸收能力只是其中的一个因素, 而这种低吸收反而利于光穿透, 从而可引发深度聚合^[24]。

2.2 引发剂的光解机制

TGBF 在无水乙腈中的稳态光降解曲线如图 3 所示。在 405 nm LED 光源照射下, TGBF 在最大吸收波长处的摩尔消光系数随光照时间延长逐渐下降, 说明 TGBF 在光照射下可发生光化学反应。

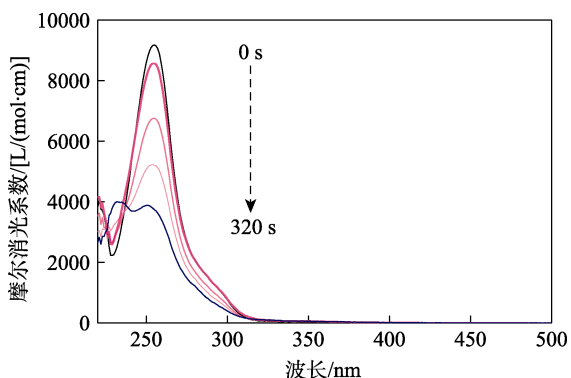


图 3 TGBF 的无水乙腈溶液在 405 nm LED 照射下光降解曲线
Fig. 3 Photolysis curves of TGBF in anhydrous acetonitrile under 405 nm LED light irradiation

为了探究光引发剂 TGBF 的引发机理, 测试了 TGBF 在 405 nm LED 光源照射下, PBN 作为捕捉剂的 ESR 谱图, 如图 4 所示, B 为磁场强度。

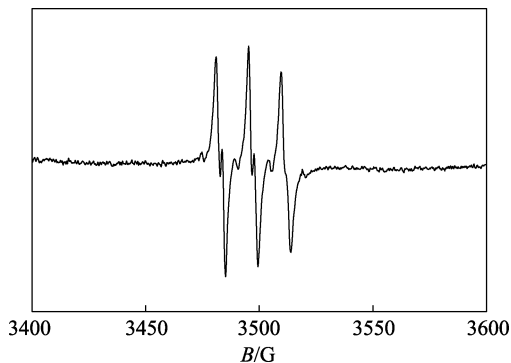


图 4 叔丁基苯溶液中 TGBF 在 405 nm LED 光源照射后被 PBN 捕捉的 ESR 谱图
Fig. 4 ESR spectrum of radicals generated by TGBF under 405 nm LED light irradiation trapped by PBN in *tert*-butylbenzene

由图 4 可得, TGBF 的 ESR 信号的超精细裂分常数为 $a_N = 14.3 \text{ G}$ 与 $a_H = 2.5 \text{ G}$ (超精细裂分谱线的间隔)。根据文献^[25]推测, 在光照下, 含有醚链的 TGBF 在激发态发生分子内或分子间的夺氢反应生成了烷基自由基。图 5 为 TGBF 可能的引发机制。在光照下, 处于激发态的 TGBF 分子经过分子内或分子间夺氢反应生成烷基自由基, 该烷基自由基能够引发丙烯酸酯类单体聚合生成聚合物。

2.3 引发剂的水溶性

光引发剂 TGBF 的水溶性如表 1 所示。从表 1 可以看出, TGBF 在水中溶解度接近 $100 \text{ g}/\text{L}$, 远高于目前商用 UV 非离子型水溶性光引发剂 Irgacure 2959 的溶解度 ($\sim 12 \text{ g}/\text{L}$)^[26], 也高于 BENEDIKT 等^[11]报道的 LED 离子型光引发剂 Na-TPO ($\sim 29 \text{ g}/\text{L}$) 与 BAPO-ONa ($\sim 60 \text{ g}/\text{L}$)。因此, TGBF 具有优异的水溶性。

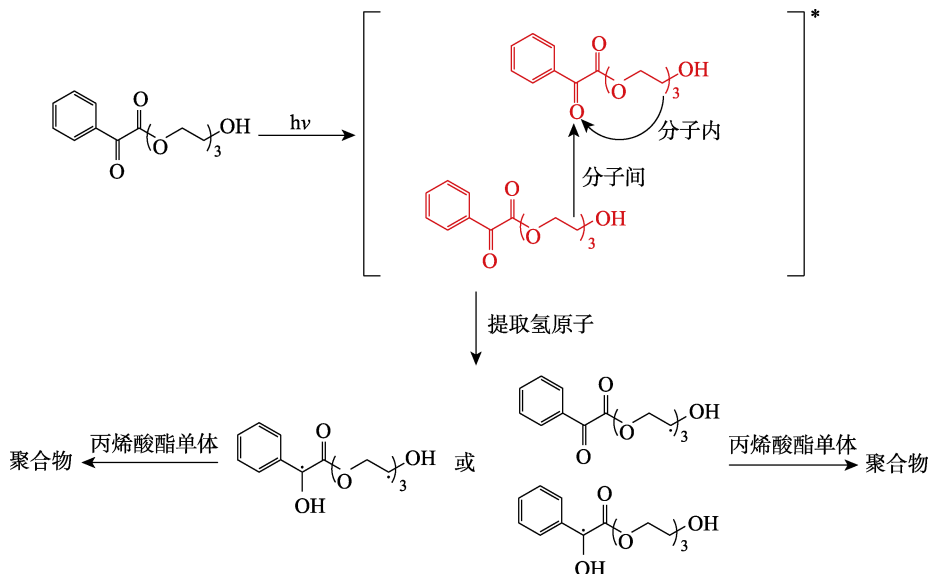


图 5 TGBF 可能的光引发机制
Fig. 5 Possible photoinitiation mechanism of TGBF

表1 TGBF 在水中的溶解度
Table 1 Solubility of TGBF in water

光引发剂	溶解度/(g/L)					
	5	10	30	50	100	200
TGBF	++	++	++	++	+	-

注: ++为完全溶解; +为部分溶解; -为不溶解。

2.4 光聚合动力学

405 nm LED 光源照射下, TGBF 引发油性单体 TPGDA 与水性单体 PEG(400)DA 聚合的光聚合动力学曲线见图 6, 同时与 LED 光聚合常用商业化油性引发剂 BAPO 进行了对比。从图 6 可以看出, 与 BAPO 相比, 虽然 TGBF 引发 TPGDA 的速率略低, 聚合速率为 11.07%/s, 但最终双键转化率达到 82%, 而 TGBF 引发 PEG(400)DA 的聚合速率与引发 TPGDA 相近, 为 11.60%/s, 在光照 20 s 时双键转化率已达到 70%左右, 最终双键转化率超过 80%。这说明 TGBF 在 405 nm LED 光源下可以高效地引发油性单体与水性单体聚合。

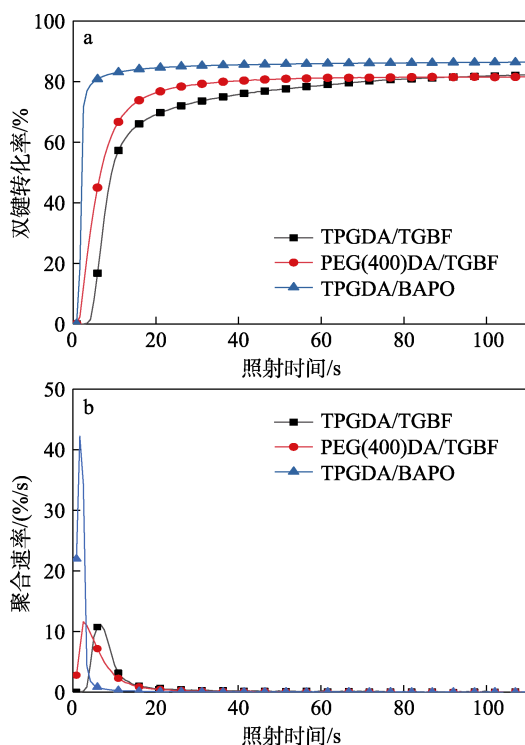


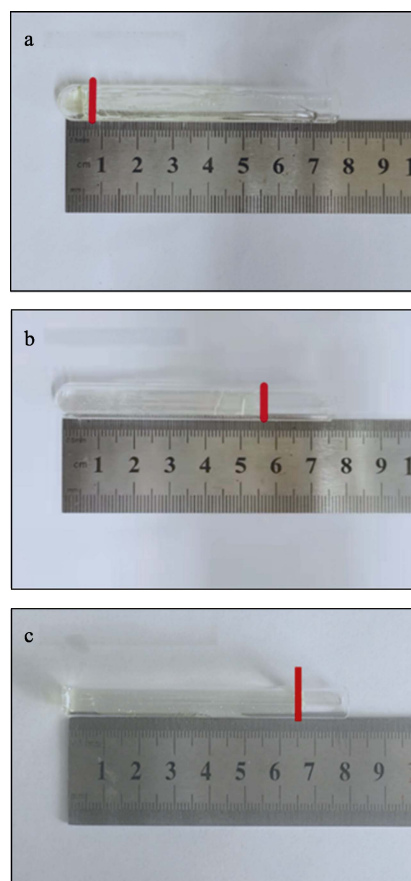
图 6 405 nm LED 光源照射下 TGBF 和 BAPO 引发 TPGDA 与 TGBF 引发 PEG(400)DA 聚合的光聚合动力学曲线(引发剂质量分数为 3%或 4%, 阻氧条件)(a)和聚合速率曲线(b)

Fig. 6 Photopolymerization kinetic curves (the mass fraction of photoinitiator is 3% or 4%, anaerobic condition) (a) and polymerization rate curves (b) of TGBF and BAPO initiated TPGDA and TGBF initiated PEG(400)DA polymerization under 405 nm LED light irradiation

2.5 引发深层聚合性能

由于 TGBF 在可见光区吸收较弱, 摩尔消光系

数很低, 但在 405 nm LED 光源照射下具有良好的引发水性单体聚合的能力, 这说明其具有应用于水性无色、深层聚合领域的潜力。因此, 用 TGBF 进行了引发油性单体 TPGDA 和水性单体 PEG(400)DA 深层聚合的实验。图 7 为 TGBF 引发 TPGDA 和 PEG(400)DA 单体深层聚合的实验结果, 并与 BAPO 作了对比。



a—TPGDA/BAPO; b—TPGDA/TGBF; c—PEG(400)DA/TGBF
图 7 TGBF 和 BAPO 引发 TPGDA 和 PEG(400)DA 深层聚合实验

Fig. 7 Deep-layer polymerization experiments of TPGDA and PEG(400)DA initiated by TGBF and BAPO

从图 7a 可以看出, BAPO 引发 TPGDA 的聚合深度不足 1 cm, 而 TGBF 引发 TPGDA 的聚合深度达到 5.6 cm (图 7b)。图 7c 显示, TGBF 也能很好地引发 PEG(400)DA 的深度聚合, 聚合深度达到 6.5 cm。另外, TGBF 引发所获得的 PTPGDA 和 PPEG(400)DA 聚合物棒都是无色的, 而 BAPO 引发获得的聚合物棒是淡黄色的。这些结果表明, TGBF 在深层 LED 聚合领域具有广阔的应用前景。

3 结论

设计合成了一种两亲性光引发剂 TGBF, 其最大吸收波长在 255 nm 处, 在常见 LED 光源发射波

长处摩尔消光系数很低。稳态光降解、ESR 及光聚合动力学实验结果证明, TGBF 能够在 405 nm LED 光源下发生分子内或者分子间的夺氢反应, 生成烷基自由基引发单体聚合。TGBF 具有优异的水溶性, 在水中最大溶解度接近 100 g/L, 且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%。重要的是, TGBF 能够引发油性单体 TPGDA 与水性单体 PEG(400)DA 深度聚合, 聚合深度分别达到 5.6 与 6.5 cm, 在深层 LED 光聚合领域具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] WEI J K (卫珺堃), JIN M (金明). Photoinitiators and LED light source: The basis of UV curing[J]. *Fine and Specialty Chemicals (精细与专用化学品)*, 2020, 28(6): 1-10.
- [2] DIETLIN C, SCHWEIZER S, XIAO P, *et al.* Photopolymerization upon LEDs: New photoinitiating systems and strategies[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(21): 3895-3912.
- [3] HU T Y, FU H Y, XIONG J P, *et al.* Benzylidene piperidones as photosensitizers for visible light photopolymerization[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 405: 112968.
- [4] WU Q Q (武青青), SHEN H J (沈虎峻), DENG M S (邓明森). The research progress in visible light photoinitiation[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2020, 50(8): 71-80.
- [5] WEI G, XU H, CHEN L, *et al.* Isosorbide-based high performance UV-curable reactive diluents[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 126: 162-167.
- [6] HAMMER T J, MEHR H M S, PUGH C, *et al.* Urethane methacrylate reactive diluents for UV-curable polyester powder coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18(2): 333-348.
- [7] EREN T N, KARIKSIZ N, DEMIRCI G, *et al.* Irgacure 2959-functionalized poly(ethyleneimine)s as improved photoinitiators: Enhanced water solubility, migration stability and visible-light operation[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(18): 2772-2785.
- [8] LIU Y, HUANG X, HAN K C, *et al.* High-performance lignin-based water-soluble macromolecular photoinitiator for the fabrication of hybrid hydrogel[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4004-4011.
- [9] TOMAL W, ORTYL J. Water-soluble photoinitiators in biomedical applications[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1073-1103.
- [10] BALTA D K, TEMEL G, AYDIN M, *et al.* Thioxanthone-based water-soluble photoinitiators for acrylamide photopolymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(6): 1374-1379.
- [11] BENEDIKT S, WANG J, MARKOVIC M, *et al.* Highly efficient water-soluble visible light photoinitiators[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54(4): 473-479.
- [12] LI T T, SU Z L, XU H J, *et al.* A supramolecular polymeric photoinitiator with enhanced dispersion in photo-curing systems[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(11): 1885-1893.
- [13] WU Q Q, XIONG Y, YANG J Y, *et al.* Thioxanthone-based hydrophilic visible photoinitiators for radical polymerization[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(14): 1569-1578.
- [14] JIANG X S, LUO J, YIN J. A novel amphiphatic polymeric thioxanthone photoinitiator[J]. *Polymer*, 2009, 50(1): 37-41.
- [15] ZHOU R C, PAN H Y, WAN D C, *et al.* Bicarbazole-based oxime esters as novel efficient photoinitiators for photopolymerization under UV-Vis LEDs[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 157: 106306.
- [16] MA X Y, CAO D, HU X T, *et al.* Carbazolyl α -diketones as novel photoinitiators in photopolymerization under LEDs[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 144: 105651.
- [17] MAU A, LE T H, DIETLIN C, *et al.* Donor-acceptor-donor structured thioxanthone derivatives as visible photoinitiators[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(45): 7221-7234.
- [18] LI Z Q, ZOU X C, ZHU G G, *et al.* Coumarin-based oxime esters: Photobleachable and versatile unimolecular initiators for acrylate and thiol-based click photopolymerization under visible light-emitting diode light irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 16113-16123.
- [19] LIAO W, XU C, WU X, *et al.* Photobleachable cinnamoyl dyes for radical visible photoinitiators[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 178: 108350.
- [20] QIU W W, LI M Q, YANG Y N, *et al.* Cleavable coumarin-based oxime esters with terminal heterocyclic moieties: Photobleachable initiators for deep photocuring under visible LED light irradiation[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(7): 1356-1363.
- [21] FRICK E, SCHWEIGERT C, BARNER-KOWOLLIK C, *et al.* Toward a quantitative description of radical photoinitiator structure-reactivity correlations[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(1): 80-89.
- [22] CINAR S A, GUVEN M N, EREN T N, *et al.* Structure-reactivity relationships of novel monomeric photoinitiators[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 329: 77-87.
- [23] LALEVÉE J, ALLONAS X, JRADI S, *et al.* Role of the medium on the reactivity of cleavable photoinitiators in photopolymerization reactions[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1872-1879.
- [24] MO Y (默圆), LU Q (鲁沁), KE J (柯杰). Research progress in deep photocuring [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 712-720.
- [25] YANG J J, XU C, XIONG Y, *et al.* A green and highly efficient naphthalimide visible photoinitiator with an ability initiating free radical polymerization under air[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018, 219: 1800256.
- [26] ZHANG G W, JIANG S L, GAO Y J, *et al.* Design of green hydrophilic polysiloxane-polyether-modified macromolecular photoinitiators with ionic liquid character[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(16): 9931-9945.