

利用哌啶氮氧自由基研究光引发聚合体系的引发机理*

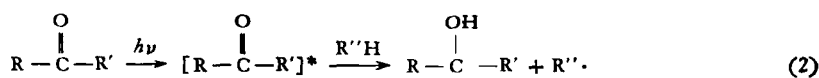
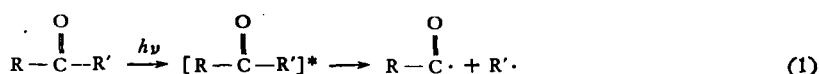
吴世康 戴光松 刘鲁生 李妙贞
康致泉 蒋 可 冯新德**

(中国科学院感光化学研究所)

摘 要

本文报道了一种利用稳定的四甲基哌啶氮氧自由基来研究光聚合引发机理的新方法。以质谱为检出手段,对三种不同的光引发体系进行了研究,其中1-羟基-环己基苯酮的引发机理的研究是新的结果。

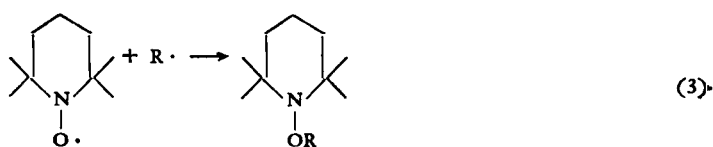
在光引发聚合过程中,二苯甲酮、苯乙酮及其衍生物是常用的引发剂。它们可通过分子内光裂解反应产生自由基碎片,也可通过分子间的氢提取反应产生自由基来引发聚合反应。这些化合物一般在吸光后通过 $n\pi^*$ 跃迁,达到激发单线态,然后经系间窜越达到最低能量的激发三线态,再进一步发生反应,如下式:



光引发聚合过程的效率和多种因素有关,其中生成的自由基反应活性是十分重要的一环。对光引发产生的自由基活性,近年来有较多的争议,如对安息香醚光裂解生成的二种自由基碎片是否均有引发单体聚合的能力就存在不同的看法。Pappas^[1] 采用标记元素 ^{14}C 的方法认为:二个碎片具有同等引发单体聚合的能力。而 Schnabel^[2,3] 采用激光闪光光解的方法认为二个自由基中,仅苯甲酰自由基有引发能力,另一个则不能引发单体聚合。2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基为一稳定自由基,它不能从烃类化合物中提取氢,但却能和碳自由基重合成烷氧基胺化物,因此它可用来抑制烯类单体的自由基聚合^[4]。实际上该化合物用作自由基捕获剂在防止高分子材料的光氧化和光降解中已得到广泛的应用^[5]。

* 1981年6月25日收到;

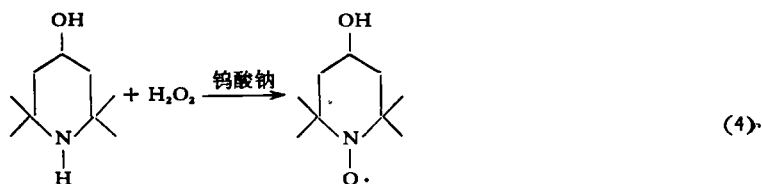
** 北京大学化学系。



由于该稳定自由基可捕获能引发单体聚合的活泼自由基而抑制聚合反应, 因此就有可能利用这一反应来判别自由基的活性^[6]。本文即采用上述方法, 以质谱法为检出手段, 对几种芳酮类化合物在光引发时所生成的自由基活性进行了初步的研究。

实 验 部 分

1. 稳定自由基的制备 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基系按文献[7]方法合成。以钨酸钠为催化剂, 用过氧化氢氧化 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇, 得到桔黄色的产物, 反应式为:

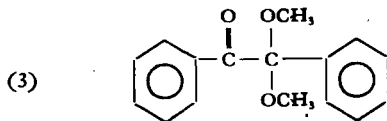
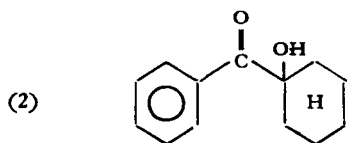


产物经重结晶纯化后备用。其红外、紫外和可见光谱均与文献[8]相符。产品的质谱数据最大质量数为 172—173。所得谱图和标准图完全一致。

2. 光化学反应 所有光引发反应均在苯溶液中进行。光源为 375 瓦高压汞灯, 反应器为硬质玻璃制品以除去波长短于 300nm 的辐射, 光照时反应器保持恒温(室温)以防止热反应发生。光照时间不等, 因体系不同而异, 一般为 3—4 小时。光照时体系不断通氮。光照结束后逐去溶剂, 作质谱测定。

3. 质谱测定 所用质谱仪为 Finnigan 4021 型。样品经固体进样杆直接进样。所得结果除质谱图外, 还可按混合样品在不同温度下, 不同的挥发速度而得到质量碎片谱从而提供更多的信息。

4. 研究的体系 (1) 二苯甲酮-三乙胺体系。(2) 苯基-1-羟基环己基酮。(3) α -苯基- α, α -二甲氧基苯乙酮。

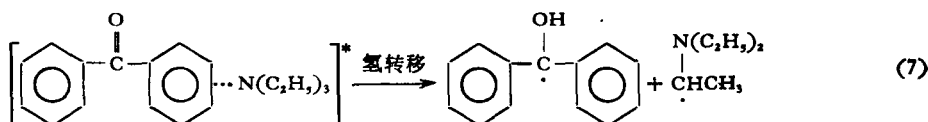


上述体系中诸化合物均系分析纯试剂, 其中二苯甲酮、三乙胺及 α -苯基- α, α -二甲氧基苯乙酮在使用前均经进一步纯化。苯基-1-羟基环己基酮为 Ciba-Geigy 公司新产品, 商品号 Irgacure 184, 系瑞典皇家工学院 Rånby 及 Rabek 教授赠送。

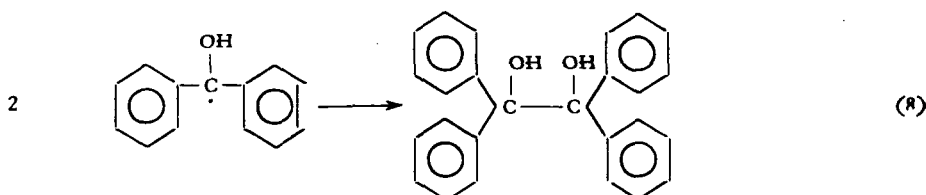
结 果 与 讨 论

1. 二苯甲酮-三乙胺光引发体系 由于对二苯甲酮-三乙胺体系已有报道^[10], 因此用

该体系为检验本法的一个标准。二苯甲酮 (BP) 和三乙胺 (TEA) 体系已知有如下反应:



其中能引发单体聚合的是三乙胺自由基, 而另一个半频哪醇自由基则不能引发单体聚合, 一般经二聚形成频哪醇。如下式:



从得到的质谱图 1 中可清楚地看到质荷比 m/e 为 271 的吡啶氮氧自由基-三乙胺自由基重合物离子峰和 $m/e = 349$ 的频哪醇脱水物离子峰。

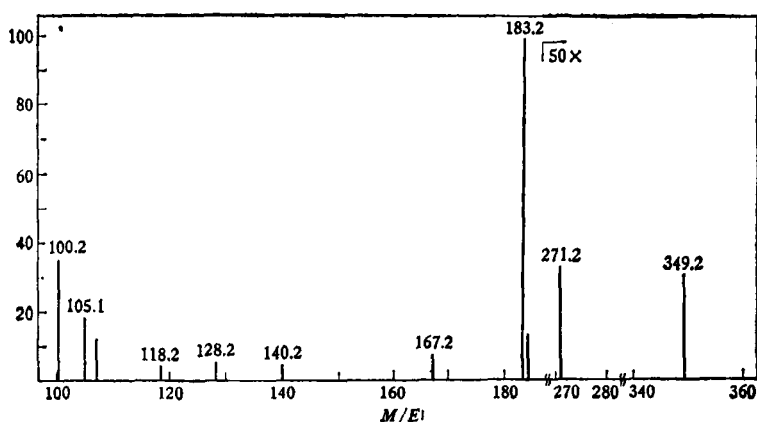
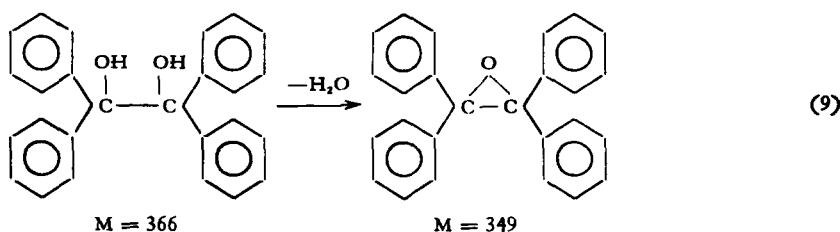


图 1 在吡啶氮氧自由基存在时二苯甲酮-三乙胺引发体系经光照后的质谱图



(这种多羟基化合物在质谱中脱水是常见的。)至于吡啶氮氧自由基和半频哪醇自由基重合的现象始终未能在质谱中发现。这就充分地说明三乙胺自由基存在着较大的反应活性。在质谱图中还可看到其它几个有较大丰度的离子峰, 如 $m/e = 100, 105, 183$ 等, 它

们所代表的化合物列于表 1:

表 1*

质 荷 比 (m/e)	离 子 峰 类 别	计 算 式 量
100	三乙胺自由基	100
105	苯甲酰碎片	105
183	半频哪醇或二苯甲酮	183 或 182
271	哌啶氮氧自由基和三乙胺自由基重合物	272**
349	频哪醇脱水物	349

* 实验中二苯甲酮浓度 5×10^{-4} mol/L, 三乙胺浓度为 5×10^{-2} mol/L; 四甲基哌啶氮氧自由基浓度为 1.6×10^{-3} mol/L; 反应温度为 30℃. ** 胺类化合物的分子离子峰较不稳定, 当与分子碰撞时, 分子离子有获得或失去一个氢原子的可能性, 因而质荷比有加 1 或减 1 的情况.

2. 苯基-1-羟基环己基酮是一种新型的引发剂 最近在瑞典皇家工学院, 王尔鉴和 Rånby 等曾对此作过系统的光引发聚合研究. 在得到的光照产物质谱图(图 2)中, 清楚地看到被哌啶氮氧自由基捕获住的苯甲酰自由基重合物离子峰 ($m/e = 278$), 但未看到另一裂解产物羟基环己基自由基被捕获的现象 (m/e 值应为 271). 在质谱中还可看到另一些重要的离子峰, 如表 2 所示:

表 2*

质荷比 (m/e)	离 子 峰 类 别	计 算 式 量	根 据
276, 277, 278	哌啶氮氧自由基和苯甲酰自由基的重合物	277	m/e 和式量相符
172	四甲基哌啶氮氧自由基碎片	172	碎片谱表明系与 277 峰同—来源
158	四甲基哌啶氮氧自由基之碎片 ($-\text{CH}_3$)	157	根据碎片谱和哌啶自由基之标准谱图
140	四甲基哌啶氮氧自由基之碎片 ($-\text{CH}_3, -\text{OH}$)	140	同上
102, 85, 74, 71	均为四甲基哌啶氮氧自由基之碎片, 结构不详	—	按标准图谱
105	苯甲酰自由基	105	m/e 值与式量相符
98	环己酮或羟基环己基自由基	98, 99	同上
77	苯	78	同上

* Irg-184 之浓度为 1×10^{-2} mol/L, 哌啶氮氧自由基为 1.7×10^{-2} mol/L.

表中列出的 172, 158, 140 等离子峰均系重合物 ($m/e = 278$) 经电子轰击而得, 这可从质量碎片谱中离子峰 $m/e = 278, 173, 158, 140$ 等具有相同的挥发逸出时间而得以证实. 离子峰 $m/e = 102, 85, 74, 71$ 均为哌啶氮氧自由基的碎片, 这可从该化合物的标准图谱加以辨认. 从谱图中可看到电子轰击产物中有大量苯甲酰自由基, 显然它们主要应由重合物分解而得, 因为在质谱中未发现有起始原料—苯基-1-羟基环己基酮 ($M=204$) 的离子峰, 表明经 3—4 小时光照、裂解反应是较彻底的, 因此苯甲酰自由基应主要来自重合物的分解. $m/e = 77$ 估计是苯的离子峰, 因为光化学反应以苯为溶剂, 可能有少量残余苯存在. 至于 $m/e = 98$ 的离子峰估计为环己酮, 它可能是原料在光裂解后未被四甲基哌啶氮氧自由基所捕获的另一碎片经歧化反应而成. 因此总的反应如下式:

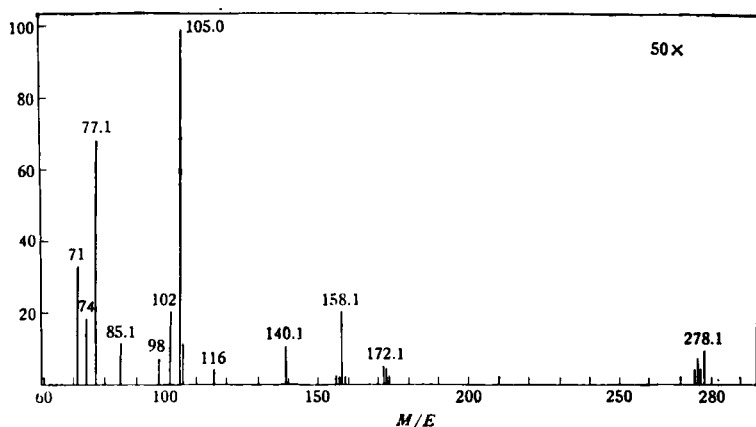
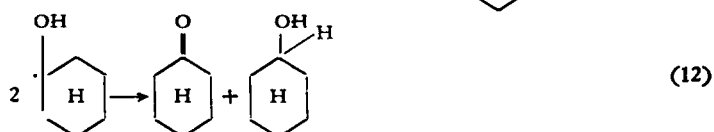
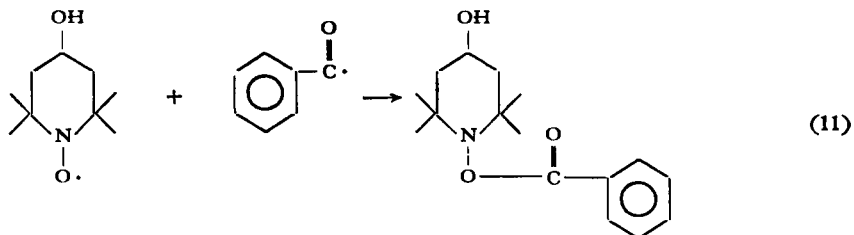
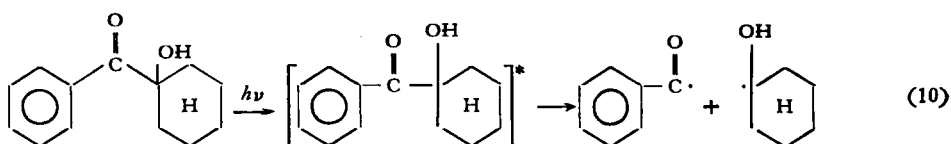
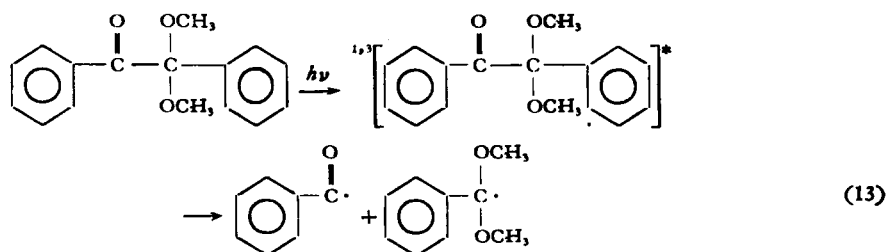


图2 在吡啶氮氧自由基存在下, 苯基-1-羟基环己基酮体系经光照后的质谱图



从所得结果可以认为在光引发单体聚合时, 能起引发作用的只是苯甲酰自由基, 而羟基环己烷自由基可能很不稳定, 会很快因歧化反应而消失。最近王尔鉴等曾用叔丁基亚硝基化合物捕获上述光解产物并用 ESR 检测所形成的自由基, 发现主要的捕获者也是苯甲酰自由基, 而不能找到代表羟基环己烷自由基的信号, 也证实了这一点。

3. α -苯基- α, α -二甲氧基苯乙酮的光降解的研究 指出, 该化合物系通过三线态而发生 Norrish I 型裂解反应生成二个自由基, 然后其中一个可进一步发生二次裂解^[11], 如下式:



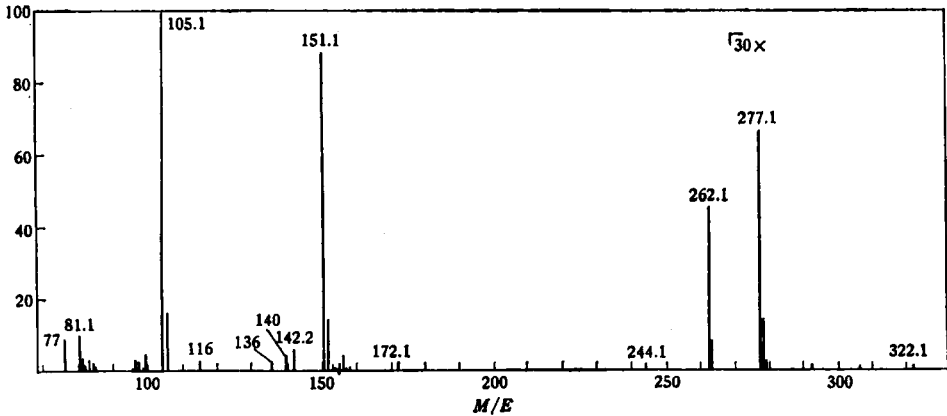
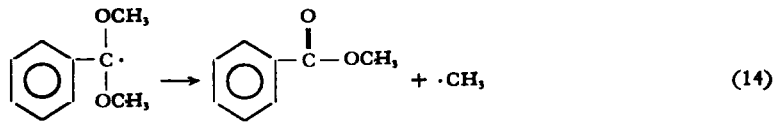


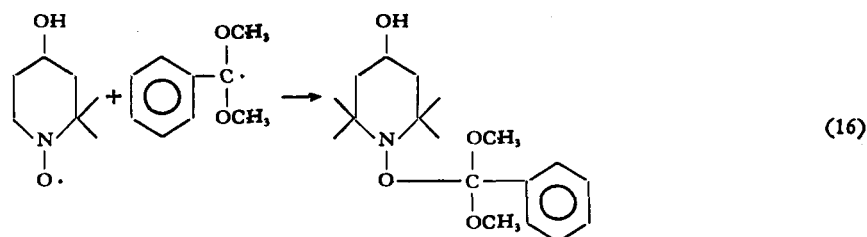
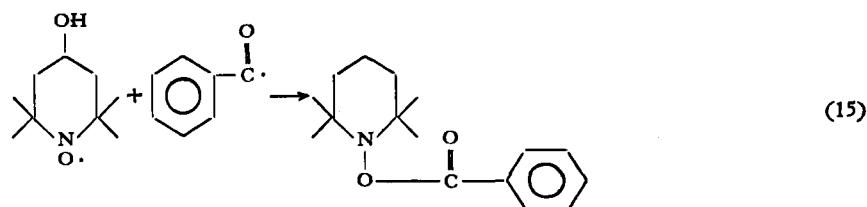
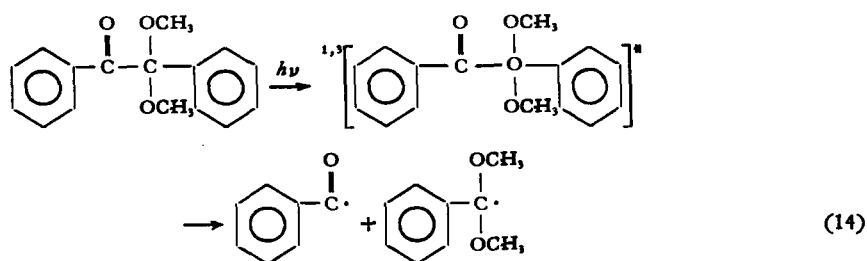
图3 在吡啶氮氧自由基存在下, α -苯基- α, α -二甲氧基苯乙酮经光照后的质谱图

表 3*

质荷比 (m/e)	离子峰类别	计算量	根 据
322	吡啶自由基和二甲氧基苯甲基自由基重合物	323	m/e 和式量相符
277	吡啶自由基和苯甲酰自由基重合物	277	同上
262	277 离子峰失去 CH_3	262	碎片谱表明和 277 同来源
244	277 离子峰失去 $\text{CH}_3, \text{H}_2\text{O}$	244	同上
172	四甲基吡啶醇氮氧自由基	172	m/e 和式量相符
142, 140, 81, 116, 85	172 离子峰之碎片	—	吡啶氮氧自由基之标准谱图
151	二甲氧基苯甲基自由基	151	m/e 和式量相符
136	苯甲酸甲酯	136	同上
105	苯甲酰自由基	105	同上
77	苯	77	同上

* α -苯基- α, α -二甲氧基苯乙酮浓度 1×10^{-3} mol/L, 吡啶氮氧自由基 1.7×10^{-2} mol/L.

在得到的质谱图3中,可看到第一步光解中(式13)生成的二个碎片都可被四甲基吡啶自由基所捕获。其中苯甲酰自由基的捕获物($m/e = 277$)有较大的丰度,而另一碎片之捕获物则较少($m/e = 322$)。从图3中这可看到反应(14)所得到的产物苯甲酸甲酯($m/e = 136$)的离子峰,但未能找到甲基自由基的捕获物。质谱图(3)中的离子峰列于表3。在图3中未发现原始反应物 α -苯基- α, α -二甲氧基苯乙酮的离子峰,表明在上述光化学反应条件下,原始反应物已全部裂解,因此 $m/e = 151$ 和 105 二种自由基产物均系由相应重合物经电子轰击形成。质谱中始终未发现被吡啶自由基所捕获的甲基自由基,同时质谱中可看到存在着大量的二甲氧基苯甲基自由基,表明在本文的实验条件下,二甲氧基苯甲基自由基不能顺利地按反应(14)进一步分裂为苯甲酸甲酯和甲基自由基,因而在谱图中不易找到被捕获的甲基自由基重合物。整个过程如下式:



以上讨论的几个光引发反应中可以看到, 利用稳定的四甲基哌啶氮氧自由基来捕获光引发体系中生成的自由基, 借以判断自由基的活性是一种可行的方法。

致谢 本工作承边雅明同志协助测定质谱, 深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Carlblom, L. H. and Pappas, S. P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1381 (1977).
- [2] Kuhlmann, R. and Schnabel, W., *Polymer*, **18**, 1163 (1977).
- [3] Kuhlmann, R. and Schnabel, W., *Angew Makromol. Chem.*, **70**, 145 (1978).
- [4] Fujita, T. Yoshioka, T. and Sona, N., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3253 (1980).
- [5] Carlsson, D. J. and Wiles, D. M., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C14**, 155 (1976).
- [6] Horspool, W. M., "Aspects of organic photochemistry" Academy Press (1976).
- [7] Karrer, F. E., *Makromol. Chem.*, **181**, 595 (1980).
- [8] Morat, C. and Rasset, A., *Tetrahedron*, **28**, 735 (1972).
- [9] Heller, S. K., Milen, G. W. A., EPA/NIH Mass Spectral Data base vol. 1, p. 788 NSRDS (1978).
- [10] Cohen, S. O., *Chem. Rev.*, **73**, 141 (1973).
- [11] Sandner, M. R., Osborn, C. D., *Tetrahedron Lett.*, 415, (1974).

INITIATION MECHANISM OF PHOTOPOLYMERIZATION BY USING PIPERIDYL-NITROXYL RADICAL

Wu Shikang, Dai Guangsong, Liu Lusheng, Li Miaozen, Kang Zhiquan,
Jiang Ke and Feng Xinde

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new method to study the initiation mechanism of photopolymerization by piperidyl-nitroxyl stable radical was described. The mass-spectrum was used as a means of detection. Three photo-initiation systems including a new one which has not yet been studied in detail previously were investigated.