

马来酰亚胺引发的自由基光敏聚合体系

肖善强 洪啸吟* 李兆陇

(清华大学化学系 北京 100084)

摘 要 使用马来酰亚胺类化合物代替传统的光引发剂, 可以解决光固化体系的引发剂残留问题。本文综述了相关文献对马来酰亚胺类化合物引发光敏聚合的研究, 着重讨论了它的激发态结构、引发机理、增感及引发效率与结构的关系等。

关键词 马来酰亚胺 光引发剂

Advances in Free Radical Photopolymerization Systems Initiated by Maleimides

XIAO Shanqiang, HONG Xiaoyin, LI Zhaolong

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The use of maleimides as photoinitiator has gained much attention for its potential of solving the remaining of photoinitiators in photocurable free-radical polymerization systems. Herein, the recent development of the use of maleimides as photoinitiator is generalized, regarding the structure of the excited state, the mechanism of initiation, the sensitization of maleimides and the relationship between the structure and initiation efficiency.

Key words Maleimide, Photoinitiator

自由基型光固化涂料由于具有固化速度快、对环境友好等突出优点, 在最近十几年迅速发展, 应用范围日趋扩大^[1]。自由基型光固化涂料中最关键的组分是光引发剂, 即在紫外光照射下能产生活性自由基的物质。传统的光引发剂主要有二苯甲酮、安息香醚及它们的衍生物。这些光引发剂引发效率很高, 已经在实际生产中大量使用, 但它们也存在一些难以克服的缺点。首先, 出于工艺上的考虑, 光固化涂料中通常加入过量的光引发剂。因此, 在涂料固化成膜后里面仍残存有大量未消耗的引发剂, 在受到紫外光或可见光照射后会产生自由基, 从而加速涂膜的老化。这对于长期在室外使用的涂料尤其不利。其次, 这些光引发剂分解后会产生一些有色的副产物, 影响涂膜的外观性能。再次, 常用的光引发剂都是有毒物质, 用它们引发固化的涂料不能在食品工业中大量应用。为了解决这些问题, 研究人员提出了很多方案, 如引发剂的高分子化等, 但都不令人满意^[1,2]。如果能不使用传统的光引发剂, 而是利用单体自身来引发光聚合将是最好的解决方案。最近发现, 马来酰亚胺类化合物 (Maleimides, 简称 MI) 正是这样一种具有自引发作用的单体^[3-7]。MI 的独特之处在于它既可以作为引发剂引发光聚合反应, 本身又可以作为共聚单体参与聚合。这种双重作用使得涂料固化后体系中不会残留引发剂, 而且不会产生有害的副产物。

肖善强 男, 23 岁, 硕士生, 从事混杂光固化的研究。*联系人
国家自然科学基金资助项目(20074021)。

2000-11-14 收稿, 2000-12-11 修回

人们很早就知道 MI 与富电子的烯类单体（例如乙烯基醚、苯乙烯等）在紫外光照射下可以发生交替共聚。值得注意的是，MI 的共聚在无引发剂存在时也可以进行。通过对这些无引发剂体系的研究，研究人员逐渐认识到 MI 也具有和传统光引发剂类似的引发作用，可以引发某些烯类单体，如丙烯酸酯类单体的聚合。由于 MI 是一种可聚合的单体型引发剂，具有普通光引发剂无法比拟的优点，因此引起了人们的关注。另外，一些文献认为在聚合体系中 MI 是一种单体，因此将这一体系称为无引发剂的光敏聚合体系。

目前对于 MI 引发光敏聚合的研究主要集中于激发过渡态的确认、引发机理的分析、引发剂的增感及引发效率与结构的关系等几个方面，下面分别予以介绍。

1 马来酰亚胺激发过渡态的确认

要研究 MI 引发光聚合的机理，首先要搞清楚它的激发态结构。Jonsson 等^[8-11]用激光闪光解来研究 MI 的激发过渡态。在 ns 级激光激发 *N*-甲基马来酰亚胺后，不同的时间内测定激发态的吸收光谱。结果表明，最大吸收强度随时间变化呈指数级衰减，由吸收强度的变化可以计算出激发态的寿命约为 150ns。

他们还发现 *N*-甲基马来酰亚胺的激发态能被典型的三线态猝灭剂——环己二烯猝灭，这表明 *N*-甲基马来酰亚胺激发态可能为三线态。此外还发现，激发态 *N*-甲基马来酰亚胺能敏化β-胡萝卜素，生成三线态β-胡萝卜素，进一步证明了 *N*-甲基马来酰亚胺激发态为三线态。Justus^[12]和 Xia Zhiyu^[13]等也分别用 ESR 证明了 *N*-甲基马来酰亚胺在激发态时为三线态。

对于 *N*-甲基马来酰亚胺的受激跃迁是 $n-\pi^*$ 跃迁还是 $\pi-\pi^*$ 跃迁，目前尚有争论^[9,14]。

2 马来酰亚胺引发光敏聚合的机理

由于 MI 的引发机理比较复杂，而且在不同的化学环境下其机理也不尽相同，对此还没有公认的结论。下面择要介绍目前的主要研究结果。

2.1 马来酰亚胺引发丙烯酸酯光敏聚合

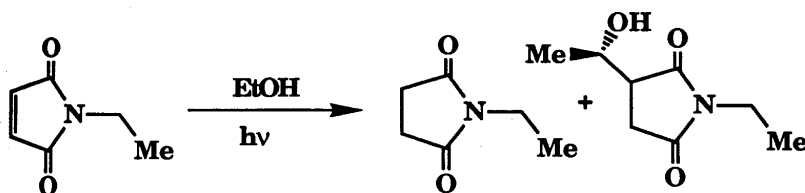
Shimose 等^[3]首先发现在一些双官能团的丙烯酸酯中加入 10% 的 *N*-甲基马来酰亚胺或 *N*-环己基马来酰亚胺，在紫外光照射下就能发生聚合反应，表明 MI 和普通的光引发剂类似，具有引发光聚合的能力。这一结果对光固化涂料的研究具有非常重要的现实意义，因为目前在实际中使用的自由基型光固化涂料绝大部分都是以（甲基）丙烯酸酯预聚物为主体的。为此，对 MI 的光引发机理进行了深入研究。

通常，三线态激发态物质具有很强的夺氢能力，它可以从醚类和二级醇等物质上夺取活泼氢，同时产生自由基。因此有理由认为在体系中存在活泼氢时，MI 是通过夺氢引发光聚合反应的，而事实上大量的实验证据支持这一理论。

Jonsson 等发现，激发态的 *N*-甲基马来酰亚胺和 *N*-特丁基马来酰亚胺能被异丙醇猝灭^[9,14]。随着异丙醇浓度的增加，*N*-甲基马来酰亚胺和 *N*-特丁基马来酰亚胺的激发态寿命减少。利用 Stern-Volmer 方程，可以计算出异丙醇对 *N*-甲基马来酰亚胺的猝灭速率常数约为 $6 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ，对 *N*-特丁基马来酰亚胺的猝灭速率常数约为 $10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而光固化体系中常用的夺氢型光引发剂二苯甲酮在异丙醇中的猝灭速率常数只有 $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ，说明 MI 的夺氢能力超过了二苯甲酮。

Hoyle 和 Jonsson 等把不同 *N* 取代基的 MI 与丙烯酸酯混和, 在紫外光照射下进行光聚合, 并利用 DSC 测量反应中放出的热量, 并以此作为度量聚合反应速度快慢的依据^[5,15]。结果表明 *N* 取代基中的活泼氢越多, 反应放热越多, 也就是聚合反应越快。

此外, Hiroshi 等在 *N*-乙基马来酰亚胺的乙醇溶液光解产物中, 利用 NMR 鉴定出了 *N*-乙基琥珀酰亚胺和 α -(α -羟乙基)-*N*-乙基琥珀酰亚胺^[16]。即



基于以上这些实验结果, Jonsson 等提出了 MI 的夺氢引发机理^[9,11], 以此对 Hiroshi 等的实验结果做了解释, 其过程可以表示为

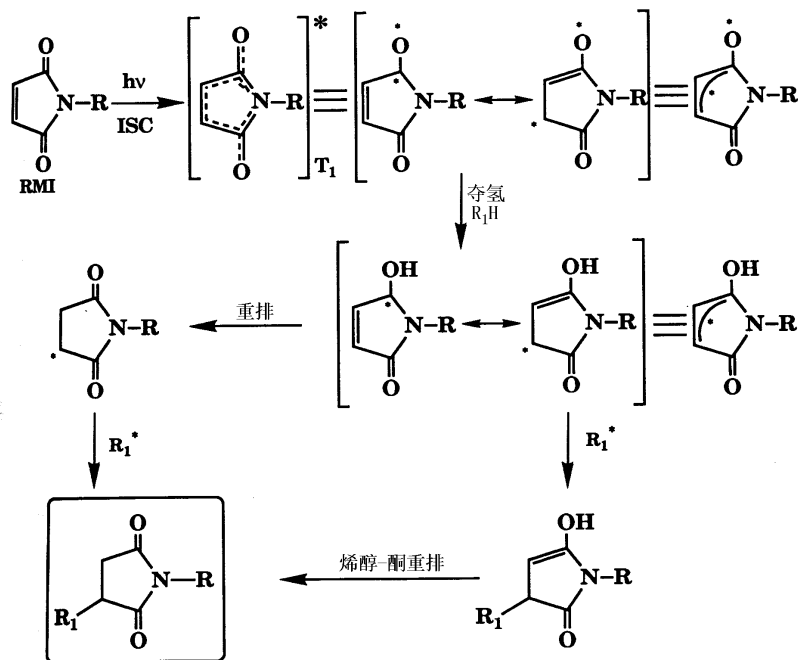
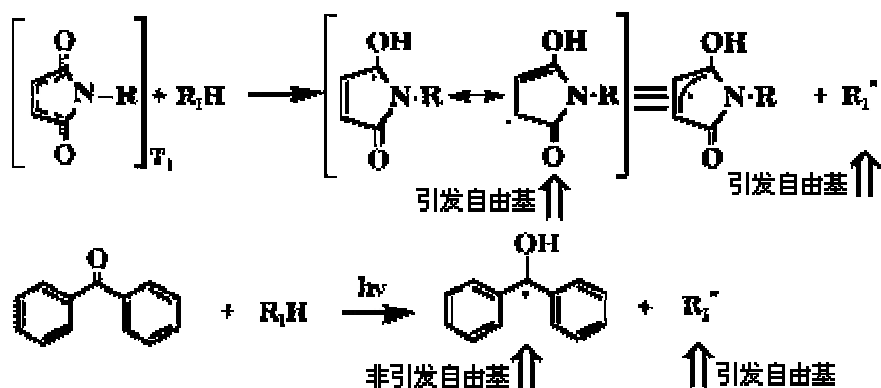


图 1 MI 的直接夺氢^[9]

即 MI 夺氢后产生烯醇式自由基, 它可以与自由基 R_1^* 结合得到取代琥珀酰亚胺。上述过程中产生的烯醇式自由基与 R_1^* 自由基可以引发烯类单体聚合, 这就是 MI 引发光聚合的夺氢机理。

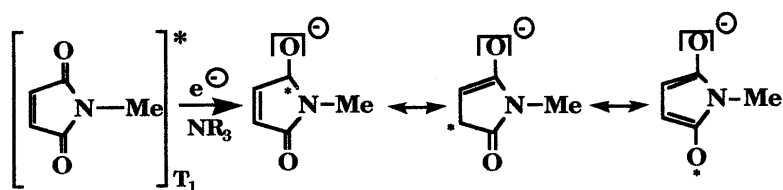
这个夺氢过程与二苯甲酮的夺氢引发过程是相似的。它们的不同之处在于 MI 的夺氢能力要强于二苯甲酮。如前所述, 一般情况下各种不同 *N* 取代基的 MI 在异丙醇中的猝灭速率常数要比二苯甲酮大一个数量级。还有一个例证就是 MI 能夺取伯醇中的活泼氢, 而二苯甲酮则不能。另外 MI 在夺氢后产生两个可引发聚合的活性自由基, 而二苯甲酮只能产生一个活性自由基。即

图 2 MI 夺氢与二苯甲酮夺氢的对比^[11]

由于这两点不同, MI 的引发效率要高于二苯甲酮。但是大多数 MI 的紫外吸收光谱的最大吸收峰在小于 300 nm 的远紫外区, 与紫外光固化时常用的光源中压或高压汞灯的发射光谱不匹配, 因此 MI 的表观引发效率通常不如二苯甲酮。

此外, MI 夺氢引发过程中产生的副产物琥珀酰亚胺在 300 nm 以上无吸收, 是一种无色无害的副产物; 而剩余未参加夺氢反应的 MI 则会与体系中的其它单体共聚。因此以 MI 作为光引发剂进行光固化, 固化后体系中不会有残留引发剂, 也不会产生有害副产物。这是其它光引发剂无法比拟的。

MI 和三级胺的混和体系也可以引发丙烯酸酯光聚合, 而且引发效率比单独的 MI 要高。通过 Stern-Volmer 方程, 可以计算出甲基二乙醇胺对 *N*-甲基马来酰亚胺的猝灭速率常数约为 $4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 这比异丙醇大两个数量级^[10], 表明三级胺和异丙醇猝灭 MI 分别是通过不同的机理实现的。三级胺是一种典型的电子给体, Jonsson 等认为这是一种电子转移机理^[9]。即

图 3 电子转移机理^[9]

电子转移后形成的阴离子自由基也可以夺取活泼氢, 进而引发聚合, 因此可以认为 MI/三级胺体系引发光聚合是通过两步的电子转移—夺氢机理实现的, 或者说是一种间接的夺氢引发机理。

2.2 马来酰亚胺与乙烯基醚的共聚合

MI 与乙烯基醚在紫外光照射下能发生交替共聚, 在这方面的研究开始的较早。在这种体系中 MI 与乙烯基醚的物质的量之比接近 1:1, 因此严格说来, 在这种体系中 MI 不能称为引发剂, 只是一种能自引发的共聚单体。

MI 与乙烯基醚的共聚, 其引发机理比较复杂, 而且当 MI 与乙烯基醚的结构变化时, 它们

吸引电子和给电子能力也相应变化, 它们共聚的机理也各不相同。对此目前还有很多争论^[9,12,14]。总的看来, 有两种最有可能的机理: 电子转移-夺氢机理和双自由基机理。

由于特丁基乙烯基醚对 *N*-特丁基马来酰亚胺的猝灭速率常数约为 $4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 与三级胺相当^[17], 而且乙烯基醚与三级胺一样是很强的电子给体, 因此可以设想 MI 与乙烯基醚的共聚也是通过电子转移-夺氢机理实现的, 这个过程可以用图 4 表示:

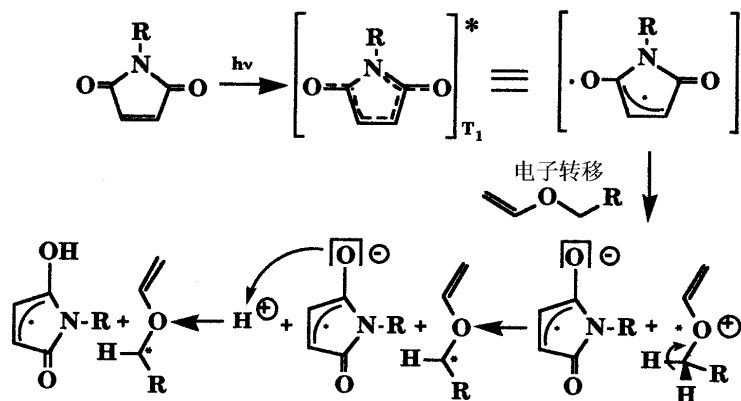


图 4 电子转移-夺氢机理^[11]

上述过程同样产生了两个活性自由基, 可以引发聚合反应。这种机理有很多的实验证据支持, 但是用它来解释 MI 和乙烯基醚的交替共聚有些困难。另外一种可能的机理是双自由基机理。其过程见图 5。

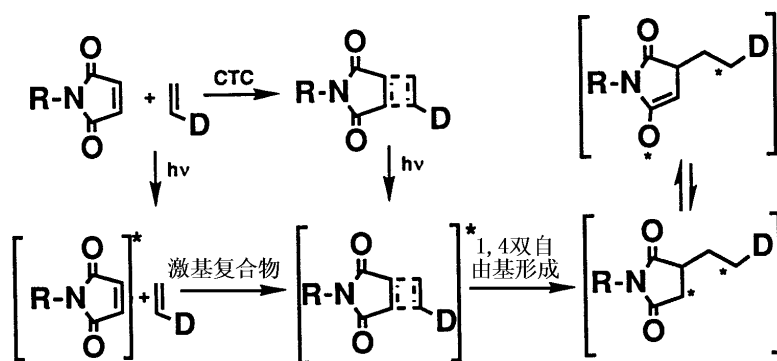


图 5 双自由基机理^[14]

这个过程是由 MI 直接激发, 或者 MI 与乙烯基醚先形成基态电荷转移络合物 (CTC) 再激发, 得到激基复合物, 再由激基复合物形成双自由基, 从而引发聚合。

Jonsson 等把不同 *N* 取代基的 MI 和乙烯基醚混合, 用紫外光照射, 同时使用实时红外光谱跟踪检测体系中双键浓度的变化来计算聚合反应的速度^[9,11]。结果证实, 在反应初期 MI 和乙烯基醚消耗的速率相同, 是交替共聚; 反应后期 MI 的消耗速率变大, 据认为是发生了 MI 的均聚和成环反应。实时红外的实验结果还表明, 体系中活泼氢越多, 聚合反应越快。

Jonsson 等在实验中还发现, MI/乙烯基醚体系的共聚对氧气不是很敏感^[14]。这与一般的自由基聚合不同, 具有潜在的商业应用价值。

3 马来酰亚胺的增感

尽管 MI 能有效的引发烯类单体的聚合,但是与传统的光解均裂型引发剂(如安息香醚)相比,效率还是较低。这主要是因为 MI 的吸收光谱与常用的中压或高压汞灯的发射光谱不匹配。因此可以使用增感剂来增大它的有效吸收强度,从而提高它的引发效率。

Miller 等研究了 MI/三级胺体系的增感剂^[18],发现二苯甲酮与异丙基噻吨酮都能有效地增感 MI。令人惊喜的是,用二苯甲酮增感的 *N*-甲基马来酰亚胺/二乙醇胺体系来引发丙烯酸酯聚合时,聚合速率超过了传统的二苯甲酮/三乙胺体系,与常用的均裂型光引发剂相当。这对于夺氢型光引发剂来说是非常罕见的。这也预示着 MI 在光固化体系中有广阔的应用前景。

此外, Xia 等合成了一种二苯甲酮的衍生物,用它来增感 MI 时,增感的效果超过了二苯甲酮。这种体系的引发效率甚至超过了一般的均裂型光引发剂^[13]。这更是一个令人鼓舞的结果。

但是这些增感剂的加入又在光聚合体系中引入了新的有害杂质,抵消了 MI 无杂质残留的主要优势,因此新型无残留的增感剂将是今后发展的主要方向。

4 马来酰亚胺结构对引发效率的影响

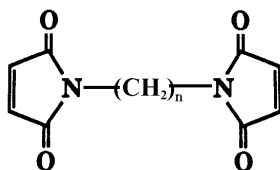
MI 的 *N* 取代基的结构不同,其引发效率也差别很大。从实验结果来看,MI 的引发效率主要受 *N* 取代基中活泼氢的个数影响。*N* 取代基中活泼氢越多,引发效率越高^[5,11,15]。在体系中含外加的活泼氢的情况下,不同 *N* 取代基的 MI 在引发光聚合时,其引发效率大致如下:

碳酸二乙酯基 \approx 羟乙基 \approx 羟戊基 $>$ 环己基 $>$ 己基 $>$ 甲基 $>$ 特丁基

碳酸二乙酯基、羟乙基等取代基由于含有杂原子,在 MI 自身中引入了活泼氢,因此引发效率非常高,远高于一般的烃基取代的 MI。而 *N*-特丁基马来酰亚胺由于没有可供夺取的氢,引发效率特别低,在聚合体系中不含其它活泼氢的情况下几乎不能引发聚合。

带有芳香族 *N* 取代基的 MI 一般引发效率较低,比如 *N*-苯基马来酰亚胺几乎没有引发活性。但是在苯环邻位引入别的取代基时,如 *N*-(2-碘苯基)-马来酰亚胺却表现出非常高的引发活性^[7]。Miller 等认为这可能是由于邻位取代基的引入而形成了空间扭曲结构的结果。

有趣的是,Clark 等研究了如下形式的双官能团的 MI^[4]:



研究发现,这种 MI 的引发效率要高于 *N*-甲基马来酰亚胺,而且当 *n* 为 2 或 3 时,引发效率最高;*n* 为 6 时其次;*n* 为 9 或 12 时效率最低。他们用夺氢机理对此进行解释:(CH₂)_{*n*} 中两端的碳因为与氮原子相连,它们上面的氢为活泼氢,因此共有 4 个活泼氢,所以引发效率高于 *N*-甲基马来酰亚胺;而且 *n* 为 2 或 3 时,分子中活泼氢所占的比例最高,因此引发效率也最高。但是这种解释还未经实验证实。

此外,MI 的 α , β 位也可以连接不同的取代基,但是这方面的研究目前还不多见^[7]。

目前对 MI 的结构与引发效率关系的研究刚刚开始,主要是定性研究。还没有人对此进行系统的定量研究,也没有积累起足够多的可靠的数据。

总的看来, MI 是一种很有前途的可聚合单体型光引发剂。它具有引发效率高、不产生有害副产物、对氧气敏感性低等优点, 有可能取代传统的丙烯酸酯光固化体系中常用的二苯甲酮; 此外 MI/乙烯基醚体系也有可能发展成一种新型的光固化涂料体系。但是目前相关的理论与基础研究还远远不够。

参考文献

- [1] Fouassier J P, Rabek J F. Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vols I -IV. New York: Elsevier Applied Science, 1993.
- [2] Fouassier J P. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Application. Munich: Hanser, 1995.
- [3] Shimose M, Hoyle C E, Jonsson S et al. Polym. Prepr., 1995, 36(2): 485~487.
- [4] Clark S C, Jonsson S, Hoyle C E. RadTech Europe 97-Acad. Days. Nyon, 1997: 163~168.
- [5] Hoyle C E, Clark S C, Jonsson S et al. Polymer, 1997, 38(22): 5695~5697.
- [6] Hoyle C E, Clark S C, Jonsson S. WO: 9807759, 1998.
- [7] Miller C W, Hoyle C E, Jonsson S. WO: 9854134, 1998.
- [8] Viswanathan K, Clark S C, Miller C. Polym. Prepr., 1998, 38(2): 644~645.
- [9] Jonsson S, Viswanathan K, Hoyle C E. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 1999, 151(1-4): 268~278.
- [10] Hoyle C E, Viswanathan K, Clark S C et al. Macromolecules, 1999, 32(8): 2793~2795.
- [11] Jonsson S, Viswanathan K, Hoyle C E et al. J. Photopolym. Sci. Technol., 2000, 13(1): 125~143.
- [12] Justus V S, Dieter B, Wolfgang K et al. Radiat. Phys. Chem., 1999, 55(5-6): 609~613.
- [13] Xia Zy, Hill D, Hoyle C E et al. RadTech Asia 99 Conf. Proc., Kuala Lumpur, 1999: 367~372.
- [14] Jonsson S, Doucet G, Mattson G. RadTech Europe 97 - Acad. Days. Nyon, 1997: 103~112.
- [15] Jonsson S, Sundell P E, Shimose M et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 1997, 131: 276~290.
- [16] Hiroshi A, Takase I, Nozi T. Makromol. Chem., 1989, 190: 2821~2831.
- [17] Hoyle C E, Yang D, Viswanathan K et al. Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., 1999, 40(2): 934~935.
- [18] Miller C W, Nguyen C K, Viswanathan K et al. Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., 1999, 40(2): 936~937.