

· 研究简报 ·

N, N - 二甲基对甲苯胺引发 N - 对甲苯基马来酰亚胺 光聚合的引发机理 *

叶克强 董建华 丘坤元 ** 冯新德

(北京大学化学系, 北京, 100871)

关键词 光引发聚合机理、电荷转移复合物、激基复合物、荧光淬灭、
N, N - 二甲基对甲苯胺、N - 对甲苯基马来酰亚胺

N, N - 二甲基对甲苯胺(DMT)能引发负性单体如丙烯腈等进行光诱导电荷转移聚合反应^[1]. 光诱导电荷转移聚合反应的引发机理主要有两条途径^[2-5]: (1) 电子给体 D 或电子受体 A 受光激发后, 与基态的 A 或 D 经电荷转移生成激基复合物(exciplex); (2) A 与 D 先生成基态电荷转移复合物(CTC), CTC 受光激发形成 exciplex. 文献中曾报道 N - 取代马来酰亚胺在无光敏剂条件下的光聚合, 只有 N - 烷基取代马来酰亚胺可进行聚合, 而 N - 苯基马来酰亚胺不发生光聚合^[6]. 前文已报道了 N - 对甲苯基马来酰亚胺(PMPMI)在 DMT 光诱导的聚合反应和共聚合反应, 在适当条件下能得到高聚物, 并从共聚合 Alfrey - Price 方程中的 e 值讨论了 PMPMI 的缺电子程度^[7]. 本文进一步研究了 DMT 光诱导 PMPMI 聚合反应的引发机理. 测定了 DMT 和 PMPMI 的紫外光谱和荧光光谱, 进行了聚合物的端基分析, 证实 DMT 光诱导 PMPMI 聚合是经电荷转移形成 exciplex 而引发的.

N - 对甲苯基马来酰亚胺(PMPMI)按文献^[8]合成, m. p. 148 — 151 °C. N, N - 二甲基对甲苯胺(DMT)、环己烷、环己酮、偶氮二异丁腈(AIBN)、四氢呋喃(THF)、甲醇和丙酮均为化学试剂. 聚合物合成以环己酮做溶剂, 分别以 AIBN 或 DMT/UV 引发, 在 60 °C 进行封管聚合, 所得聚合物用甲醇沉淀后, 反复用 THF 溶解、甲醇再沉淀纯化, 干燥后备用. 紫外 - 可见吸收光谱(UV - VIS)用日本岛津 UV - 2100 在室温下测定. 荧光光谱用日本日立 850 测定.

1. DMT 与 PMPMI 的基态 CTC

以甲醇为溶剂和测试参比, 分别得到 PMPMI 和 DMT 的 UV - VIS 光谱, 如图 1 所示. 以 DMT 的甲醇溶液为参比, 测得了不同比例 DMT 和 PMPMI 混合溶液的 UV - VIS 光谱, 如图 2 所示. 混合溶液中 DMT 的浓度均与参比相同. 比较图 1 与图 2, 可看到 DMT 与 PMPMI 混合溶液在 280nm 处有一新的吸收峰, 我们认为这是 DMT 与 PMPMI 所形成 CTC 的吸收峰.

* 1993 年 10 月 13 日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 联系人

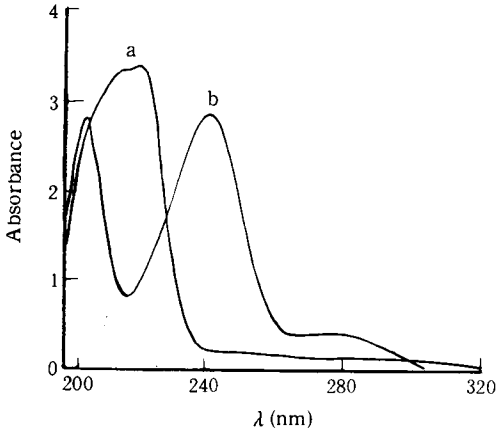


Fig. 1 UV spectra of PMPMI and DMT in methanol
(a) [PMPMI] = 2×10^{-4} mol/ l;
(b) [DMT] = 2×10^{-4} mol/l

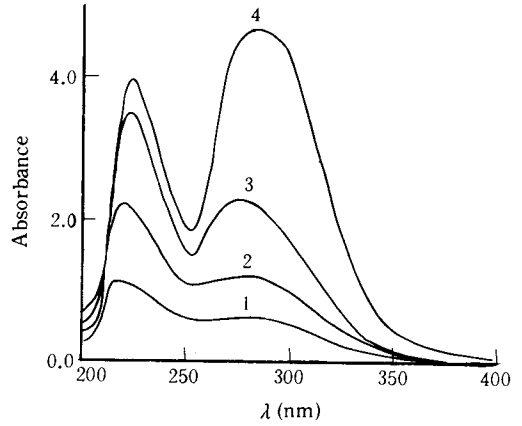


Fig. 2 UV spectra of DMT/PMPMI in methanol. [DMT] = 2×10^{-4} mol / l ,
[DMT]/[PMPMI]: (1) 1 : 0.5; (2) 1 : 1;
(3) 1 : 2 ; (4) 1 : 5

2. DMT和PMPMI所形成的 CTC 的平衡常数

用 Benesi – Hildebrand 方程^[9]:

$$1 / O. D. = (1 / K_c \cdot b \cdot \epsilon_c) (1/a) + 1/b \cdot \epsilon_c \tag{1}$$

可计算 CTC 的平衡常数 k_c 和 CTC 的吸光系数 ϵ_c . 式中 b 为电子给体的浓度, a 为电子受

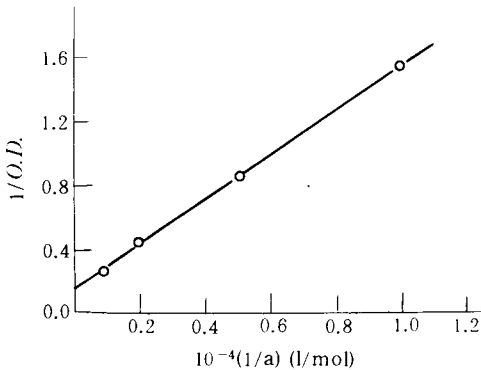


Fig.3 Benesi – Hildebrand plot of DMT/PMPMI (in cyclohexane) [DMT] = 2×10^{-4} mol/ l

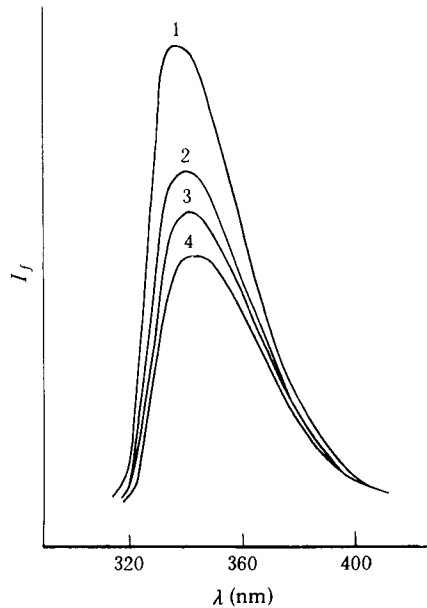


Fig. 4 Fluorescence spectra of DMT/PMPMI (in cyclohexane). Exciting wavelength; 303 nm. [DMT] = 1×10^{-5} mol/l . [PMPMI]/[DMT] : (1) 0; (2) 1; (3) 2; (4) 3

体浓度, $O.D.$ 为 CTC 的吸光度.

从 UV 光谱 280nm (CTC UV 吸收峰位 λ_c) 处得到不同 PMPMI 浓度 (a) 时 DMT/PMPMI 在环己烷中所形成 CTC 的吸光度 ($O.D.$), 以 $1/O.D.$ 对 $1/a$ 作图, 得到图 3, 从图 3 得到的截距和斜率得到 DMT/PMPMI 所形成的 CTC 的 K_c 为 0.056, CTC 的 ϵ_c 为 6.52×10^4 l/(mol · cm).

3. DMT/PMPMI 的激基复合物

一般在下列两种情况下可确定电子给体与电子受体生成了 exciplex: 一是观察 exciplex 的荧光发射峰; 二是当给体(或受体)的荧光有规律地被受体(或给体)淬灭, 且由于受激分子的波长长于淬灭分子的吸收, 不可能发生能量转移在符合 Stern-Volmer 关系式^[4]的情况, 可以认为其间发生了电子转移.

$$I_0/I = 1 + k_q \cdot \tau [Q] \quad (2)$$

式中 I_0 、 I 分别表示不加淬灭剂及存在淬灭剂时的荧光强度, K_q 为淬灭速度常数, τ 为荧光寿命, k_q , τ 为淬灭常数, $[Q]$ 为淬灭剂浓度. 以 DMT 的 UV 吸收波长 303nm 光激发时, DMT 的环己烷溶液在 345nm 处有荧光峰, 当 DMT 与 PMPMI 混合后, 虽未观察到新荧光峰, 但 PMPMI 能有规律地淬灭 DMT 的荧光, 即如图 4 所示, 随着 $[PMPMI]$ 的增大, DMT 的荧光峰逐渐降低, 而且 DMT 荧光峰强度与 $[PMPMI]$ 之间符合 Stern-Volmer 关系式(图 5), 说明 DMT/PMPMI 形成了激基复合物. 从图 5 的直线斜率得到淬灭常数 $k_q \cdot \tau$ 为 5.9×10^4 l/(s · mol).

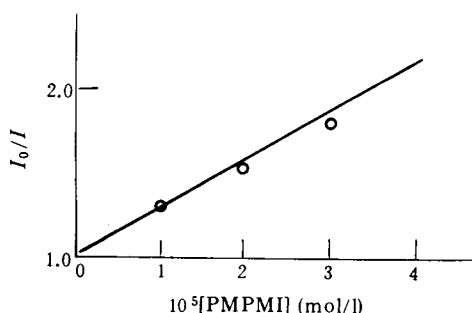


Fig. 5 Stern-Volmer plot of DMT in cyclohexane solution by quencher PMPMI.
[DMT] = 1×10^{-5} mol/l;
Exciting wavelength: 303 nm

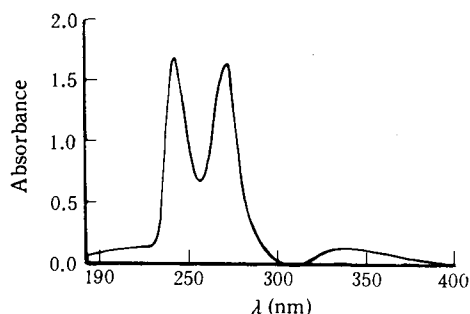


Fig. 6 UV spectrum of (PMPMI-MMA) copolymer in THF.
Copolymer formed by photoinduced copolymerization in the presence of DMT with monomer feed 50/50.
[copolymer] = 1×10^{-4} mol/l

4. 端基分析

分别测定了用 DMT 光诱导引发或用 AIBN 引发得到的 PMPMI 均聚物或 PMPMI 与 MMA 共聚物的 UV 吸收光谱, 从图 6 可看出用 DMT/UV 引发的 PMPMI/MMA 共聚物在 340nm 处有一吸收峰, 而用 AIBN 引发的在此处无吸收峰, 可认为是 DMT 中氮原子的孤对电子的 $n-\pi^*$ 跃迁的 UV 吸收峰, 表明聚合物的链端有 DMT 的碎片, DMT 参与了引发反应.

基于上述结果, DMT 引发 PMNPMI 光聚合的引发具有与 DMT 引发 AN 光聚合相类似的机理^[1].

参 考 文 献

- [1] 李 樟、曹维孝、冯新德, 高分子通讯, **1983**, (4), 260
- [2] Yokata, K., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, 10, 1335
- [3] Barton, J., Capek, I., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, (a). **1974**, 12, 327. (b). **1975**, 13, 2671; 2961; (c). **1979**, 17, 943
- [4] Shirota, Y., Mikawa, H., *J. Macromol. Sci. - Rev., Macromol. Chem.*, **1977-1978**, C 16 (2), 129
- [5] Li, T., Cao, W. X., Feng, X. D., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1989**, C 29 (2-3), 153
- [6] 山田正盛, 高濂岩, 向当宣昭, 高分子化学(*Kobunshi Kagaku*), **1971**, 28 (315), 582
- [7] 丘坤元、叶克强, 高分子学报, **1993**, (1), 125
- [8] Tawney, P. O., Snyder, R. H., Conger, R. P., Leibbrand, K. A., Stiteler, C. H., Williams, A. R., *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 15
- [9] Davis, K. M. C., Farmer, M. F., *J. Chem. Soc.*, (B), **1968**, 13, 859

INITIATION MECHANISM OF PHOTO-INDUCED POLYMERIZATION OF N-4-METHYLPHENYL MALEIMIDE INITIATED BY N,N-DIMETHYL-P-TOLUIDINE

YE Keqiang, DONG Jianhua, QIU Kunyuan, FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

The initiation mechanism of photopolymerization has been studied by means of UV spectroscopy, fluorescence spectroscopy and end group analysis methods. UV spectroscopy measurements revealed the formation of charge transfer complexes (CTC) between N-4-methylphenyl maleimide (PMPMI) and N,N-dimethyl-p-toluidine (DMT). The equilibrium constant of the CTC determined from Benesi-Hildebrand equation was 0.056. The fluorescence spectroscopy experimental results identified the formation of exciplex of PMPMI and DMT. The UV measurements of polymer confirmed the presence of DMT moieties as end groups in resulting polymers. Based on the experimental results, it is proposed that the initiation mechanism of photopolymerization of PMPMI initiated by DMT was via exciplex either by the excitation of CTC formed in the ground state or through the local excitation pathway.

Key words N-4-Methylphenyl maleimide N, N-Dimethyl-p-toluidine Charge transfer complex, Exciplex; Initiation mechanism of photopolymerization