

· 研究简报 ·

含胺基功能性单体的聚合研究

XII. N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪类的合成、光聚合及其
作为氧化还原引发体系组分的研究*

陈双基

李福绵

(北京大学分校化学系, 北京)

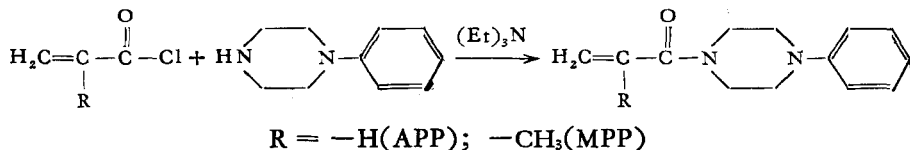
(北京大学化学系, 北京)

关键词 含胺基功能性单体、N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪、N-甲基丙烯酰-N'-苯基哌嗪、荧光、光聚合、可聚合芳香叔胺

我们曾报道了含芳香叔胺基功能性单体的合成及其聚合的研究^[1-6], 这些单体都是既参与引发反应又参与聚合的“引发剂单体”。本文报道了一种含有芳香叔胺基的新单体——N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪 (APP) 和 N-甲基丙烯酰-N'-苯基哌嗪 (MPP) 的合成及其光聚合。由于 APP 或 MPP 含有芳香叔胺基, 它们和过氧化苯甲酰 (BPO) 配合, 可以引发甲基丙烯酸甲酯的热聚合。这类单体的合成、光聚合, 以及作为氧化还原引发体系组分的研究报道较少。

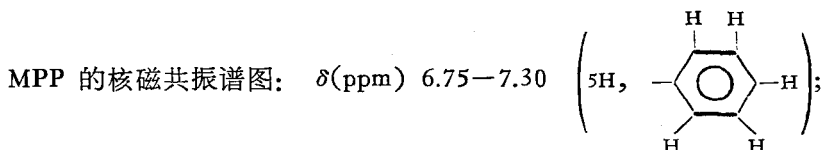
1. APP 和 MPP 的合成和表征

APP 和 MPP 是由 N-苯基哌嗪和相应的丙烯酰氯类在三乙胺存在下反应而得。



以 MPP 的合成为例, 将 2.0 g (0.012 mol) 的 N-苯基哌嗪溶于 50 ml 含有三乙胺的二氯乙烷中, 在 0—5℃ 及搅拌下, 滴加 20 ml 含有 2.8 g (0.028 mol) 甲基丙烯酰氯的二氯乙烷溶液, 然后在室温下搅拌过夜。蒸发掉溶剂后, 用稀碳酸钠溶液和水充分洗涤。所得粗产品用环己烷重结晶两次, 得 MPP 产品 2.5 g, 产率约为 80%。

APP 和 MPP 溶于一般溶剂如二氯乙烷、丙酮、四氢呋喃、乙醚、甲苯、二甲基甲酰胺以及热的环己烷中。其元素分析、熔点等性质示于表 1。

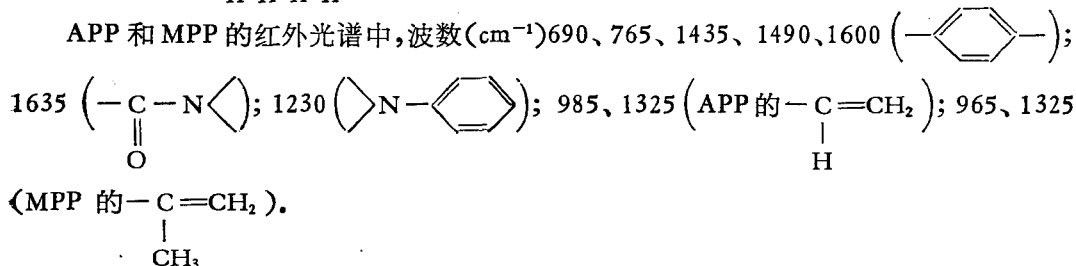
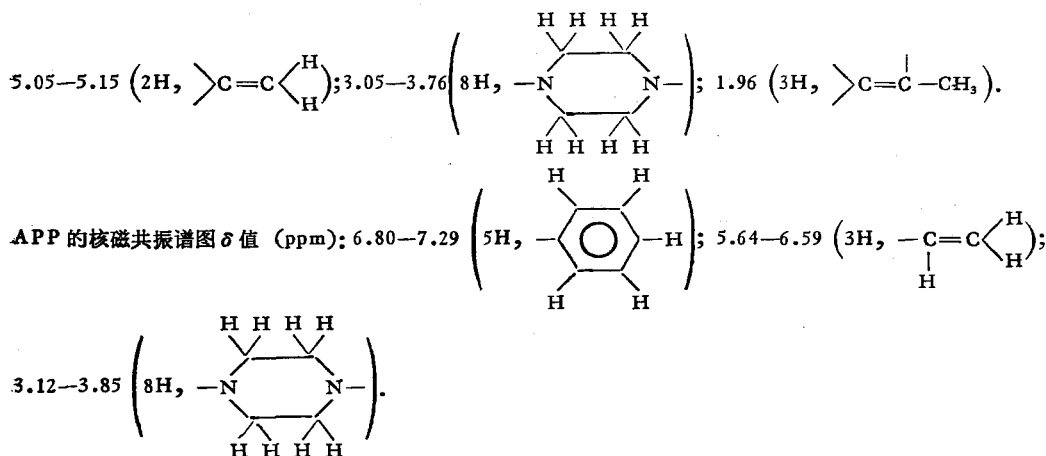


* 1988 年 9 月 25 日收到。

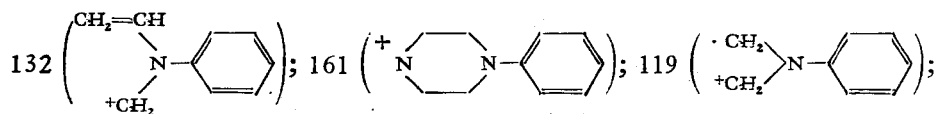
表 1 APP 和 MPP 的物理性质及元素分析结果

单体	外 观	熔点 (°C)	分子量*	元素分析值**		
				C(%)	H(%)	N(%)
APP	白色针状晶体	72—74	216	72.05 (72.19)	7.54 (7.46)	12.61 (12.95)
MPP	白色针状晶体	61—63	230	72.70 (73.01)	7.88 (7.87)	12.15 (12.16)

* 质谱法测定, EI; ** 括号内系计算值.



APP 和 MPP 的质谱图的分子量峰分别为 216 (APP^+) 和 230 (MPP^+), 基峰为



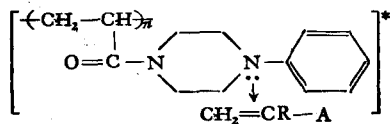
其 56 以下为丙烯酰基裂片峰。

上述表征确证所得产物具有所期望的结构。

2. APP 和 MPP 的光聚合

APP 和 MPP 与我们曾经报道过的甲基丙烯酸 4-(N, N-二甲氨基) 苄酯 (DMA-BMA)、N-(4-N', N'-二甲氨基苯基) 丙烯酰胺 (DMPAA), 8-丙烯酰氧喹啉 (AQ) 等^[7-9] 单体相似, 由于分子中既含有芳香叔胺基的给电子基团又含有丙烯酰基的碳碳双键受电子基团, 表现出“结构自猝灭”效应^[10]。即 APP、MPP 溶液中没有荧光, 而其聚合物 P(APP)、P(MPP) 溶液则由于双键消失而显示出强的荧光现象 (图 1)。P(APP)、P(MPP) 溶液荧光也可以被缺电子双键的单体如丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐等猝

灭。和 DMABMA 的研究相仿, P(APP) 和 P(MPP) 荧光的猝灭是由于生成了下图所示的复合物。



A: 吸电子基团。

由于 APP、MPP 在 DMF 中在 264 nm 附近的紫外特征吸收峰拖至 360 nm 之后, 在此波长范围内的紫外光可以引发其自身光聚合。将以高纯氮排氧后的 APP 的 DMF 溶液经紫外灯照射后, 倾入石油醚中, 即有白色沉淀析出, 其 IR 光谱的 985、1325 cm⁻¹ 等双键吸收峰消失, 表明沉淀为 APP 的聚合物。

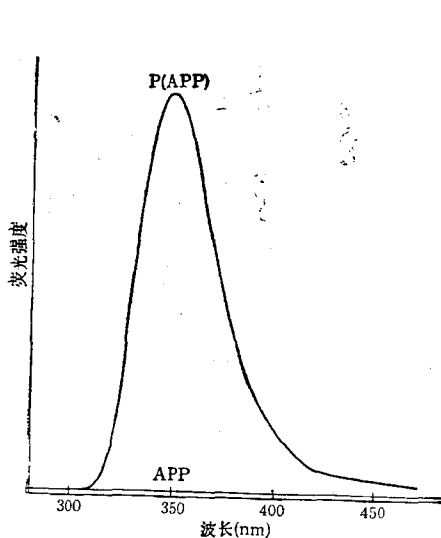


图1 APP 和 P(APP) 的荧光发射光谱

$E_s = 272 \text{ nm}$; 浓度: $5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;

溶剂: 二氯乙烷。

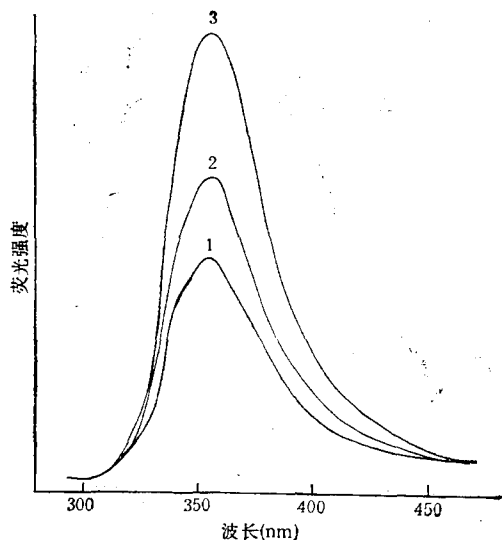


图2 紫外光照射下的 APP 溶液的荧光光谱

光照时间 (h): (1)1; (2)2; (3)3.

浓度: $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

APP 的 DMF 溶液用紫外光照射, 测其不同照射时间下的荧光强度, 则如图 2 所示。

可以看出其荧光发射峰位和 P(APP) 的 DMF 溶液的荧光峰 353 nm 一致, 而且随着光照时间增加其荧光强度也在增大, 和 DMABMA、DMAPAA 所表现的相似。从而可以确认 APP、MPP 在紫外光下进行自身的光聚合。

鉴于我们以往的工作^[7,8]和 APP、MPP 光聚合和荧光行为, 说明该体系在光照下可能通过电荷转移生成离子自由基或通过其它途径来实现单体的聚合:



APP、MPP 亦可在通常自由基引发剂如 AIBN 作用下很容易发生热聚合、聚合产物的紫外、荧光光谱行为同光聚合产物相同。

3. MMA 在 APP 和 BPO 引发的聚合

聚合动力学的测定是在体积约 3 ml 的膨胀计中进行的。

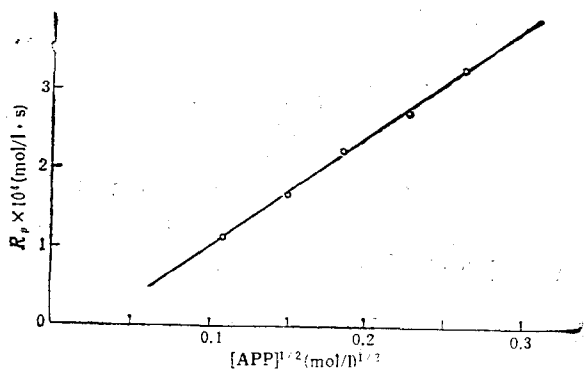


图3 R_p 与 $[APP]^{1/2}$ 的关系

浓度 (mol/l): $[MMA] = 7.05$; $[BPO] = 1.42 \times 10^{-2}$;
 $[APP] = 1.16 \times 10^{-2} - 6.94 \times 10^{-2}$; 45°C

改变 APP 浓度,测其聚合速率,由聚合速率 R_p 对 APP 的 0.5 次方作图得图 3 所示的直线关系,即 $R_p \propto [APP]^{0.5}$.

改变 BPO 浓度,测定聚合速率,由其聚合速率 R_p 对 BPO 的 0.5 次方作图则得图 4 所示的直线关系,即

$$R_p \propto [BPO]^{0.5}$$

改变 MMA 浓度进行聚合. 图 5 示出 R_p 与 MMA 浓度的直线关系,即

$$R_p \propto [MMA]$$

从而可得其动力学方程为:

$$R_p = K_p [APP]^{0.5} [BPO]^{0.5} [MMA]$$

固定其它条件,改变温度测定聚合速率,以聚合速率的对数对温度的倒数作图则得图 6 所示的线性关系. 由其斜率算出

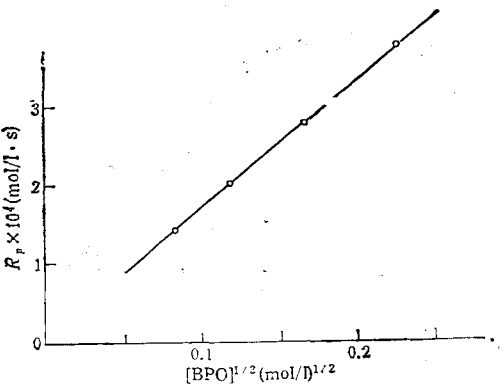


图4 R_p 与 $[BPO]^{1/2}$ 的关系

浓度 (mol/l); $[MMA] = 7.05$; $[APP] = 2.31 \times 10^{-2}$;
 $[BPO] = 0.702 \times 10^{-2} - 5.17 \times 10^{-2}$; 45°C .

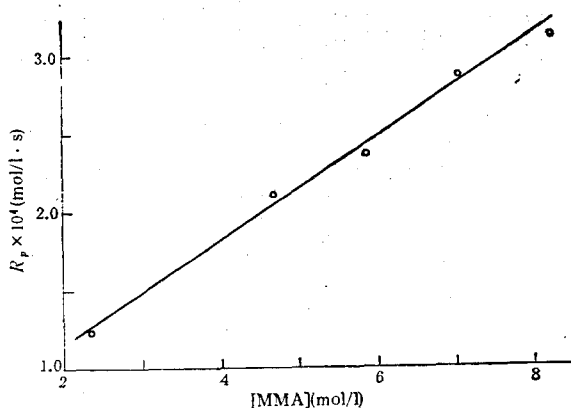
的聚合表观活化能 $E_a = 13.9\text{Kcal/mol}$.

表 2 列出了一些芳香叔胺-BPO 体系引发 MMA 聚合的表观活化能 E_a 和引发活化能 E_i .

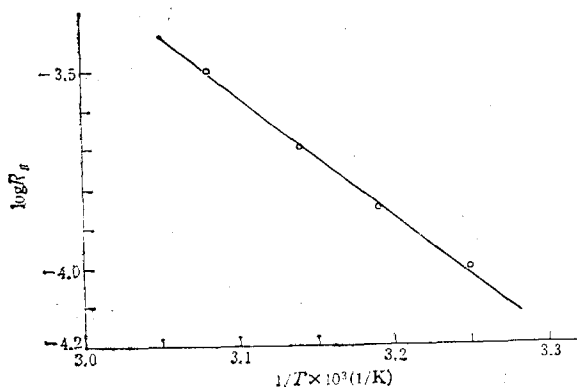
聚合动力学方程及较低的活化能表明 APP 与 BPO 组成了氧化还原引发体系引发

表2 芳香叔胺-BPO 体系引发 MMA聚合的 E_a 和 E_i

引发体系	$E_a(\text{Kcal/mol})$	$E_i(\text{Kcal/mol})$	备注
DMA-BPO	10.7	11.6	文献[11]
DMT-BPO	8.6	7.8	文献[11]
DMAS-BPO	7.4	5.0	文献[3]
DMA PAA-BPO	8.4	7.0	文献[4]
DMA PMA-BPO	7.2	4.6	文献[4]
APP-BPO	13.9	18.0	实验值

图5 R_p 与 $[MMA]$ 的关系

浓度 (mol/l): $[APP] = 2.3 \times 10^{-2}$; $[BPO] = 2.81 \times 10^{-2}$;
 $[MMA] = 2.35 - 8.23$; 溶剂: 二氯甲烷, 45°C .

图6 $\log R_p$ 与 $1/T$ 的关系

浓度 (mol/l): $[MMA] = 7.05$; $[APP] = 2.31 \times 10^{-2}$;
 $[BPO] = 1.40 \times 10^{-2}$; $35-50^\circ\text{C}$.

了 MMA 的聚合。

用 APP 和 BPO 引发的 PMMA 经多次沉淀后, 配成 DMF 的溶液, 具有和 P(APP) 的 DMF 溶液相似峰位的荧光发射光谱, 而无芳香叔胺基的 PMMA 溶液无此现象。并且经数次沉淀后的样品的荧光强度几乎一样, 说明 APP 不仅参与引发反应, 而且还参与 MMA 聚合物链中。

参 考 文 献

- [1] 李福绵、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1982, (5), 397
- [2] 李福绵、叶卫平、冯新德, 科学通报, 1983, (9), 533
- [3] 李福绵、崔强、冯新德, 高分子通讯, 1983, (5), 396
- [4] 李福绵、王林、冯新德, 高分子通讯, 1984, (3), 237
- [5] 李福绵、王林、冯新德, 高分子学报, 1987, (2), 145
- [6] 李福绵、王林、李跃青、冯新德, 高分子通讯, 1986, (1), 76
- [7] Wu S. K., Jing Y. C., Li F. M., Feng X. D., Polymer Bulletin 1982, 8, 275

- [8] 吴世康、朱琴琴、李福绵、冯新德, 感光科学与光化学, 1984, (4), 28
- [9] 王林、李福绵、冯新德, 感光科学与光化学, 1987, (3), 42
- [10] Wu S. K., Li F. M., in "New Trends in the Photochemistry of Polymers", Alleu, N. S., Rabak, J. F. (Ed.) Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 85.
- [11] Qiu Kunyuan, "Preprint of the 2nd China-Japan Symposium on Radical Polymerization", Beijing, China, 1982, p. 104.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUP

XII Synthesis and Photopolymerization of a Novel Functional Monomers-Np-acryloyl-N'-Phenylpiperazines and Its Uses as a Component of Redox Initiation

CHEN Shuangji

(Department of Chemistry, Branch Campus of Peking University, Beijing)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

N-acryloyl-N'-phenylpiperazine (APP) and N-methacryloyl-N'-phenylpiperazine (MPP) were synthesized by the reaction of N-phenylpiperazine with corresponding acryloyl chlorides. The solution of these polymers display the fluorescence phenomenon, but these monomers do not. APP and MPP can be photopolymerized under the UV irradiation. The rate equation of MMA polymerization initiated by APP and BPO is given as $R_p = [APP]^{0.5} [BPO]^{0.5} [MMA]$. The redox initiation system would be formed by the combination of APP and BPO. APP not only initiates the polymerization of MMA, but also incorporates into the MMA polymer chains.

Key words Polymerizable functional monomer having tertiary amino-group, N-acryloyl-N'-phenylpiperazines, Fluorescence, Photopolymerization, Redox initiation system