

· 研究简报 ·

蒽酮-甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯引发 丙烯腈光聚合的研究*

张举贤 许志献 曹维孝 李福绵

(河南大学化学系, 开封) (北京大学化学系, 北京)

关键词 甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯、蒽酮、丙烯腈、光聚合、光氧化还原引发体系

二苯酮(BP)-脂肪叔胺体系作为光氧化还原引发体系引发烯类单体的光聚合已有许多研究^[1-4]。甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯(DMAEM)是含有脂肪叔胺基的丙烯酸酯类。由于含有叔胺基,它不仅能参与和芳香酮类构成的光氧化还原引发体系,其本身还参与聚合反应。

三川等^[5]报道了 DMAEM 在 BP 存在下的本体光聚合,并指出氧对此聚合体系有加速的作用。在这一体系中, DMAEM 既作为光引发体系的一个组分,又作为单体而进行聚合。考虑到 DMAEM 是一个可聚合的含叔胺基单体,它与 BP 所构成的光聚合引发体系,可以避免一般光氧化还原体系(如 BP-三乙胺(TEA)体系)中游离的小分子胺残留在聚合物内的问题。基于这种设想,我们对蒽酮-DMAEM 光引发体系用于引发烯类单体,就丙烯腈(AN)的光聚合进行了初步的探讨。

DMAEM 是以氢化锂铝作催化剂,由二甲氨基乙醇与甲基丙烯酸甲酯经脂交换而得, ($n_D^{20} = 1.4391$); AN^[6], 二甲基甲酰胺,苯经常规方法精制,蒽酮[FL]、二苯酮(BP)分别为上海试剂一厂、北京化工厂产品。

聚合反应是在距光源 10 cm 的直径为 0.8 cm, 体积约为 6 ml 的硬质玻璃膨胀计中进行,光源为 300 W GGZ 直管型高压汞灯(上海灯泡一厂产品)经硫酸铜滤光液(250 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 升水配制而成,厚度 1 cm)滤掉 365 nm 波长以前的紫外光。体系在聚合前通氮 10 min 排氧。紫外吸收光谱用岛津 -250 紫外分光光度仪测定;光聚合所得的 PAN 的分子量是用粘度法测定,以 $[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} M^{0.75}$ (DMF, 25°C) 公式计算。

1. 几种芳香酮与 DMAEM 所构成的光氧化还原体系引发丙烯腈光聚合

纯的 AN 在光照下难以聚合,在不滤光的紫外光下,芳香胺能引发它聚合^[4]。但在脂肪叔胺, DMAEM 存在下,却很难直接引发 AN 光聚合。芳香酮单独也难以引发 AN 光聚合。然而,脂肪叔胺, DMAEM 与芳香酮所构成的光氧化还原引发体系却能

* 1988 年 7 月 6 日收到。

引发 AN 的光聚合。

表 1 列举了几种芳香酮与 DMAEM 所构成的引发体系引发 AN 光聚合的聚合速率 R_p , 发现蒽酮远较 BP 快, 它们引发 AN 体系聚合的速率大小顺序为: 蒽酮 > 茚酮 > 蒹酮 = 对苯醌 > 二苯酮。

表 1. 芳香酮-DMAEM 引发 AN 的光聚合*

芳香酮	蒽 酮	茚 酮	蒹 酮	对苯醌	二苯酮
$R_p \times 10^4$ (mol/l.s)	5.5	2.9	2.5	2.5	1.7

* [芳香酮] = $3.0 \times 10^{-3} \text{M}$; [DMAEM] = $4.4 \times 10^{-3} \text{M}$; 聚合温度: 25°C ; 本体聚合。

在等吸光度 (0.32) 下比较蒽酮、二苯酮与 DMAEM 所构成的引发体系引发 AN 光聚合的速率分别为 $5.5 \times 10^{-4} \text{mol/l} \cdot \text{s}$ 及 $1.7 \times 10^{-4} \text{mol/l} \cdot \text{s}$, 前者约为后者的三倍, 在等吸光度 (0.32) 下, 蒽酮、二苯酮在此聚合体系的浓度分别为 $2.1 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $5.3 \times 10^{-3} \text{M}$ 。

2. 蒽酮-DMAEM 体系引发 AN 的光聚合

(1) 蒽酮浓度的影响

在芳香酮中, 蒽酮与 DMAEM 所构成的光氧化还原引发体系引发 AN 光聚合的速率最快, 固定 [DMAEM] = $4.4 \times 10^{-3} \text{M}$, 在 8.0×10^{-4} — $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 的范围内改变蒽酮浓度引发 AN 光聚合的 $\lg R_p \sim \lg [\text{EL}]$ 关系如图 1 所示。由直线斜率所求得蒽酮浓度指数为 0.27, 即 $R_p \propto [\text{FL}]^{0.27}$ 。

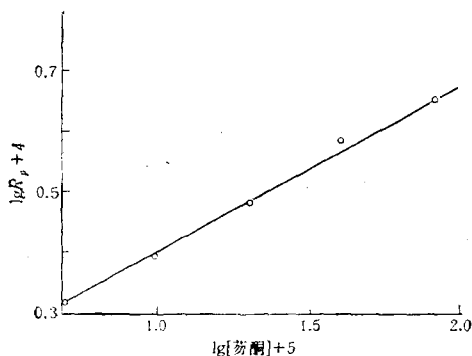


图 1 $\lg R_p \sim \lg [\text{FL}]$ 关系

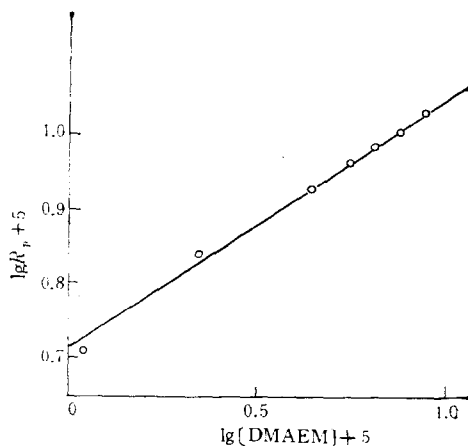


图 2 $\lg R_p \sim \lg [\text{DMAEM}]$ 关系

实验尽管是在蒽酮小于 $1.3 \times 10^{-3} \text{M}$ 即满足于 $\delta \cdot [s] \cdot I < 0.1$ 的条件下进行, 其指数仍偏离 0.5 次方的规律, 这很可能是由于链转移, 引发效率等不利于初级光反应因素所致。

(2) DMAEM 浓度影响

固定蒽酮浓度, [FL] = $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$, 在 9.0×10^{-3} — $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 范围内改变 DMAEM 浓度以引发 AN 光聚合, 由图 2 的 $\lg R_p \sim \lg [\text{DMAEM}]$ 作图得斜率为 0.27, 即 $R_p \propto [\text{DMAEM}]^{0.27}$, 这与文献所报道的以 BP-TEA 体系引发 MMA 光聚合的三乙胺

(TEA) 浓度指数相差不多^[4]。

(3) 单体浓度的影响

固定 $[FL] = 1.0 \times 10^{-3}M$, $[DMAEM] = 4.4 \times 10^{-3}M$, 在 4.5—9.0M 范围内, 分别以 DMF、DMSO、苯以及 DMF-苯混合溶剂作溶剂, 改变 AN 浓度进行光聚合。结果表明, 溶剂的极性对于单体 AN 浓度指数的影响很大: 在 DMF 和 DMSO 中的指数分别为 0.64 和 0.62, 而在苯中的指数则为 1.74; 在不同比例的苯-DMF 混合溶剂中, 单体指数随苯含量的增加而增加, 亦即有聚合物析出时其单体浓度指数大于 1, 如图 4 所示, 这很可能是由于在生成沉淀时自由基被包埋, 链终止较难所致。

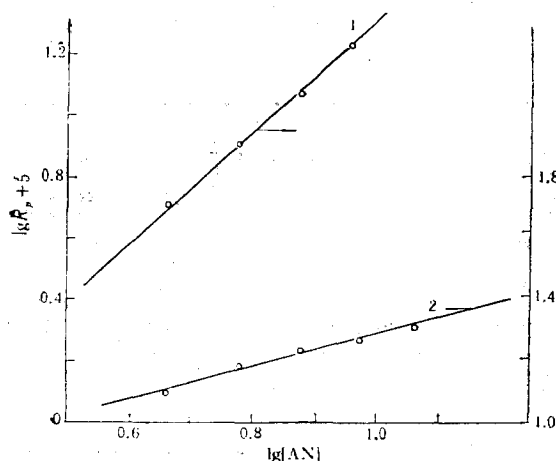


图 3 $\lg R_p \sim \lg [AN]$ 关系

(1) 以苯作溶剂; (2) 以 DMF 作溶剂

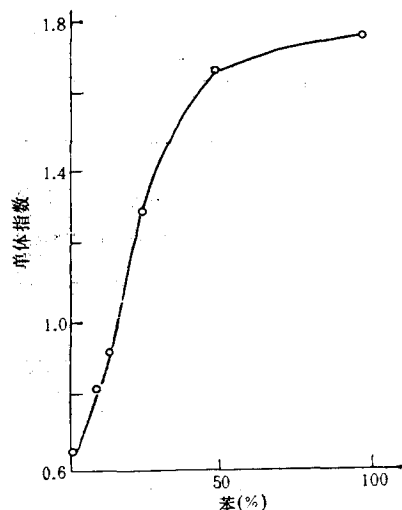


图 4 AN 在苯-DMF 混合溶剂中聚合的单体浓度指数

(4) 温度的影响

固定 $[蒽酮] = 1.0 \times 10^{-3}M$, $[DMAEM] = 4.4 \times 10^{-3}M$, 在 20—40℃ 的范围内改变 AN 光聚合温度, 以 $\lg R_p$ 对 $1/T$ 作图得如图 5 所示的直线关系。由直线斜率所求得的表现活化能 $E_a = 6.6 \text{ kcal/mol}$, 这与一般光聚合所得 6—7 kcal/mol 相当。在此温度范围内所得 PAN 的分子量变化不大, 约为 4.0×10^{-4} 左右, 这没有改变引发剂浓度的影响大。

3. 芳香酮与胺结构对 AN 光聚合的影响

二苯酮与蒽酮是芳香酮中常用的光敏剂, 它们与芳香叔胺、脂肪叔胺组成光引发体系引发 AN 光聚合时, 对速率的影响甚异。

(1) 脂肪叔胺类

脂肪叔胺与 BP、FL 组成光氧化还原引发体系以引发 AN 的光聚合时发现, 后者比前者要快一倍, 而 DMAEM 与蒽酮所构成的体系约为 DMAEM-BP 体系的三倍, 如表 2 所

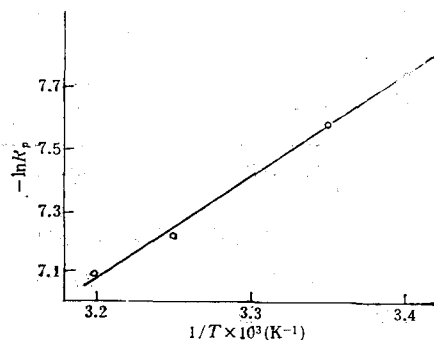
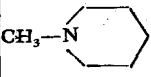
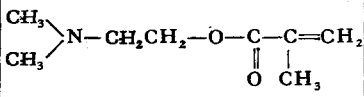


图 5 $\lg R_p \sim 1/T$ 关系

表 2 BP、FL 与不同脂肪叔胺引发 AN 光聚合 (25°C)

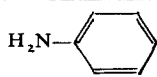
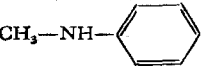
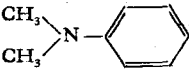
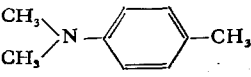
名 称	结 构	浓度(M)	光聚合速率 $R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$		
			BP(R_{p1})	FL(R_{p2})	R_{p2}/R_{p1}
三乙胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	4.8×10^{-3}	2.4	5.5	2.3
三丙胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	4.1×10^{-3}	2.4	4.6	1.9
三丁胺	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	3.0×10^{-3}	3.1	4.1	1.4
N-甲基哌啶		6.6×10^{-3}	2.2	5.5	2.5
甲基丙烯酸二甲氨基乙脂		4.4×10^{-3}	1.7	5.5	2.9

示, 这很可能是 DMAEM 的双键也参加聚合反应所致。上述聚合反应是在 365 nm 等吸光度 0.32 下进行的, 即在蒽酮比 BP 浓度低的情况下所得的结果, 如果采用等摩尔浓度, 它们之间的聚合速率会差得更大, 其原因尚待进一步研究。

(2) 芳香胺类

以不同的芳香胺分别与 BP、FL 组成引发体系引发 AN 光聚合所得结果如表 3 所示。

表 3 芳香胺与 BP、FL 引发 AN 的光聚合*

名 称	结 构	浓度 (M)	光聚合速率 $R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$		
			BP(R_{p1})	FL(R_{p2})	R_{p1}/R_{p2}
苯胺		1.3×10^{-2}	1.9	1.6	1.2
N-甲基苯胺		8.0×10^{-3}	1.6	0.62	2.5
N, N-二甲基苯胺		7.4×10^{-3}	3.1	2.8	1.1
N,N-二甲基对甲苯胺		6.0×10^{-3}	2.8	2.8	1.0

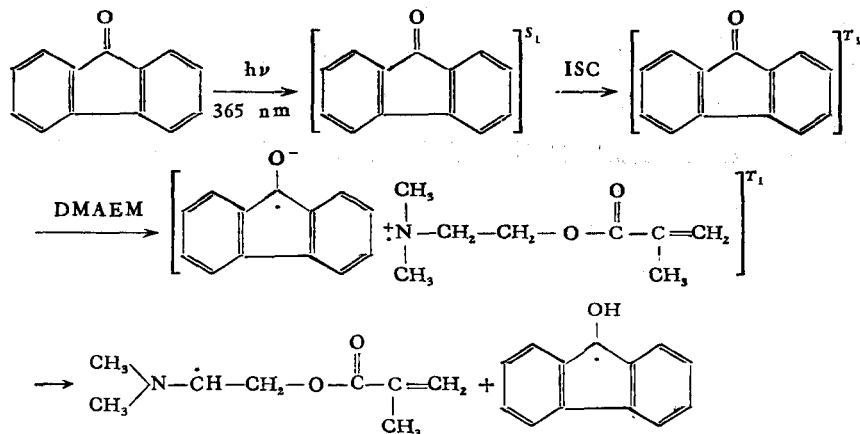
*[FL] = $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$; [BP] = $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$; $t = 25^\circ\text{C}$ 。

可以看到二苯酮几乎和所列举的芳香胺组成的引发体系引发 AN 的光聚合速率都较与蒽酮所组成的大。N-甲基苯胺与 BP 组成的引发体系为与 FL 所构成的 25 倍, 其理由有待进一步究明。

4. 关于引发机理

蒽酮-DMAEM 的光氧化还原体系引发烯类单体聚合的机理, 可能和蒽酮-脂肪叔胺光氧化还原体系相似, 即形成 9-羟基-9-蒽基自由基和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯自由基^[7],

如下列所示:



蒽酮在紫外光照射下被激发,经系间窜越 (ISC) 进入三线激发态 (T_1) 和 DMAEM 产生电荷转移和质子转移而产生自由基,其中 DMAEM 的自由基引发烯类单体 AN 聚合,而 9-羟基 9-蒽基自由基与 BP-TEA 体系所产生的半频哪醇自由基相似,由于活性太低不起引发作用,而主要起链终止作用。

参 考 文 献

- [1] Cohen, S. G., Parola, A. and Parson, G. H., *Chem. Rev.*, **1973**, 73, 2: 153.
- [2] Sandner, M. R., Osborn, C. L. and Tracker, D. J., *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1972**, 10, 3173.
- [3] Weis, P., *Pure Appl. Chem.*, **1967**, 15, 587.
- [4] 王尔鉴、李妙贞、康红、冯新德, 高分子通讯, **1982**, 5, 326.
- [5] Jiang, G. J., Shirota, S. and Mikawa, H., *Polymer Photo-Chemistry*, **1986**, 7, 311.
- [6] 李懂、曹维孝、冯新德, 中国科学 **1987**, 7, B 辑.
- [7] Cohen, S. G. and Guttentplan, J. B., *Tetrahedron Letter*, **1968**, 5353.

A STUDY ON THE PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE SENSITIZED BY FLUORENONE-N,N-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE

ZHANG Juxian, XU Zhixian,

(*Department of Chemistry, Henan University, Kaifeng*)

CAO Weixiao and LI Fumian

(*Department of Chemistry Peking University, Beijing*)

ABSTRACT

Photopolymerization of acrylonitrile sensitized by aryl ketones combining with aliphatic tertiary amines or aryl amines has been studied. Among fluorenon-9(FL), acenaphthenequinone, anthraquinone, p-benzoquinone and benzophenone, fluorenon is the most effective when it combines with aliphatic tertrary amine or DMAEM to form the photo-redox system for the acrylonitrile (AN) photopolymerization. From the kinetic study for the photopolymerization of AN sensitized by FL-DMAEM system, the polymerization rate is proportional to 0.27th power of DMAEM concentration, 0.27th power of FL concentration and 0.64th, 1.74th power of AN concentration performed in DMF, benzene as solvent respectively. The overall activation energy for the polymerization was obtained as 6.6 kcal/mol. The mechanism of the photopolymerization of AN sensitized by using FL-DMAEM system as photo-sensitizer may be via the formation of 9-hydroxy-9-fluorenyl free radical and DMAEM free radical under the UV irradiation. The latter would cause the polymerization mainly.

Key words Photo-polymerization, Acrylonitrile Photo-redox system, Fluorenone-9, DMAEM