

· 研究简报 ·

含胺基功能性单体的聚合研究

XIII. 丙烯腈在 N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪及其聚合物
作为增感剂下的光聚合*

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 N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪、N-甲基丙烯酰-N'-苯基哌嗪、含胺基功能性单体、光聚合、丙烯腈、荧光

关于含有芳香叔胺基的烯类单体, 我们曾报道过 N, N-二甲氨基苯乙烯^[1], N-(4-N', N'-二甲氨基苯基)丙烯酰胺 (DMPAA), N-(4-N', N'-二甲氨基苯基)甲基丙烯酰胺 (DMPMA)^[2-4], 甲基丙烯酸-4-N, N-二甲氨基苄酯 (DMABMA)^[5,6], 8-丙烯酰氧喹啉(AQ)和 8-甲基丙烯酰氧喹啉 (MAQ)^[7,8] 的合成、聚合、荧光性质, 以及单独或与过氧化二酰构成氧化还原引发体系以引发烯类单体的聚合研究. N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪 (APP)、N-甲基丙烯酰-N'-苯基哌嗪 (MPP) 是带有芳香叔胺基的丙烯酰胺衍生物. 本文报道丙烯腈在 APP、MPP 及其聚合物作为增感剂下的光聚合研究. 关于芳香叔胺例如 N, N-二甲基甲苯胺 (DMT), N, N-二甲基苯胺 (DMA) 作为增感剂的 AN

光聚合研究已有报道^[9], 但从可聚合的芳香叔胺及其聚合物作为增感剂, 进行烯类单体的光聚合研究报道较少.

AN 引发的聚合动力学测定是在体积约为 3ml, 直径 0.7 cm 的硬质玻璃膨胀计中进行的. 光源为上海灯泡厂出品的 300 W 直管型高压汞灯, 并经 K_2CrO_4 滤光液滤光. 灯管中心至膨胀计中心距离为 6 cm. 体系用高纯氮排除氧气后, 在 25℃ 恒温水浴中进行光聚合. 荧光光谱是用 Hitachi M-850 荧光光谱仪在室温下测定, 入射及出射狭缝均为 10 nm, 所用溶剂皆经处理纯化并验证无荧光干扰峰存在.

APP、MPP 和 P(APP) 在 AN-DMF 体系的紫外吸收光谱在 265 nm 附近都有特征吸收, 其峰尾

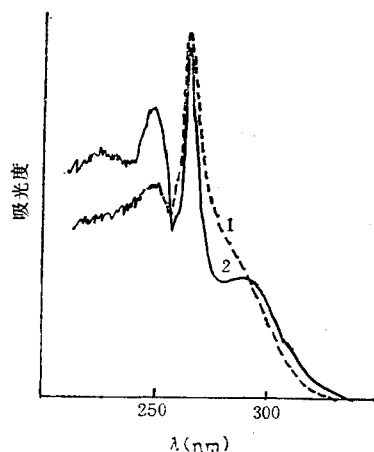


图1 APP 和 P(APP) 在 DMF 中的紫外吸收光谱
(1) APP; (2) P(APP).

* 1988 年 8 月 30 日收到.

拖至 340 nm 以后, 因此, 高压汞灯输出光谱中 313 nm、334 nm 的紫外光皆可引发 AN 的光聚合。图 1 是 APP 和 P(APP) 在 AN-DMF 中的吸收光谱。P(APP) 在 313 nm 处的消光系数为 500 左右, 为保证低的消光度使体系处于均一光激发条件下, 故该项实验, 保持 P(APP) 浓度低于 4×10^{-4} mol/l。APP 和 MPP 作增感剂的实验条件选择与之相仿。

1. AN 在 ATP 作增感剂下的光聚合

在 DMF 中固定 AN 的浓度为 3.8 mol/l, 在 1.4×10^{-4} — 3.8×10^{-4} mol/l 范围内改变 APP 浓度, 进行 AN 的光聚合。以 APP 浓度的对数对聚合速率 R_p 对数作图, 则得图 2 所示直线 1, 其斜率为 0.81, 即

$$R_p \propto [\text{APP}]^{0.81}$$

固定 APP 浓度为 2.7×10^{-4} mol/l, 在 0.95—4.94 mol/l 范围内改变 AN 浓度进行光聚合。AN 浓度对数与聚合速率 R_p 的对数的关系示于图 3 中直线 3, 由斜率得 $R_p \propto [\text{AN}]^{0.63}$ 。

因此, AN 在 DMF 中, 以 APP 作增感剂的光聚合速度方程式可表示为

$$R_p \propto [\text{APP}]^{0.81} [\text{AN}]^{0.63}$$

2. AN 在 MPP 作增感剂下的光聚合

在 DMF 为溶剂, 固定 AN 的浓度为 3.8 mol/l, 在 1.4×10^{-4} — 4.2×10^{-4} mol/l 范围内改变 MPP 浓度, 进行 AN 的光聚合, 图 3 中直线 2 示出 MPP 浓度对数与 R_p 对数的关系。固定 MPP 浓度为 2.8×10^{-4} mol/l, 在 1.81—5.70 mol/l 范围内, 改变 AN 的浓度进行光聚合, AN 浓度对数与 R_p 对数关系示于图 3 中直线 2。由两图中直线斜率可得 AN 在 DMF 中以 MPP 作增感剂的光聚合动力学方程式为:

$$R_p \propto [\text{MPP}]^{0.43} [\text{AN}]^{0.77}$$

3. AN 在 P(APP) 作增感剂下的光聚合

APP 的聚合物也可以作为增感剂, 进行 AN 的光聚合。以 DMF 为溶剂, 固定 AN 浓度为 3.8 mol/l, 在 3.8×10^{-5} — 2.3×10^{-4} mol/l 范围内改变 P(APP) 的浓度, 进行 AN 的光聚合, P(APP) 浓度对数与 R_p 对数关系示于图 2 直线 3。固定 P(APP) 浓度为 1.1×10^{-3} mol/l, 在 1.1—4.03 mol/l 范围内改变 AN 浓度进行光聚合, AN 浓

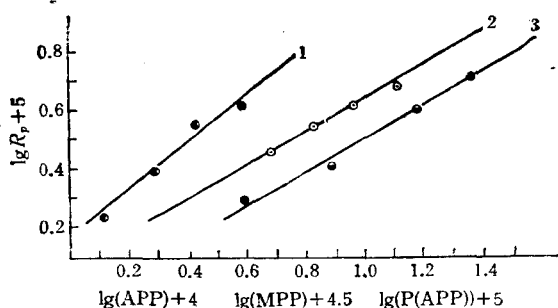


图 2 增感剂浓度和反应速率的关系

溶剂: DMF; 25°C; [AN] = 3.8 mol/l; 增感剂: (1) APP; (2) MPP; (3) P(APP)。

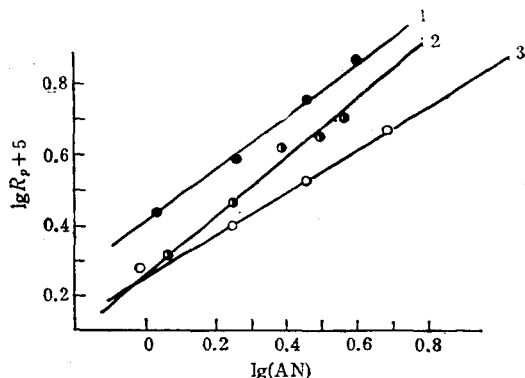


图 3 AN 浓度和反应速率的关系

溶剂: DMF; 25°C; 浓度 (mol/l): (1) [P(APP)] = 1.1×10^{-3} ; (2) [MPP] = 2.8×10^{-4} ; (3) [APP] = 2.7×10^{-4} 。

度对数与 R_p 对数的关系示于图 3 中直线 1。由图 2 和图 3 中两直线斜率所得该反应的聚合动力学方程式为:

$$R_p \propto [P(APP)]^{0.53} [AN]^{0.78}$$

4. 以 APP、MPP 和 P(APP) 作增感剂所得 PAN 的荧光分析

和以前的研究相类似^[8,10], APP、MPP 溶液的荧光由于自身的缺电子双键和给电子

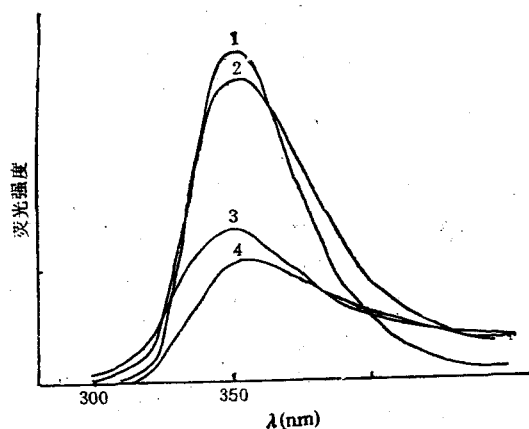


图 4 P(APP) 及以 APP、MPP、P(APP) 作为增感剂时 AN 光聚合产物的荧光光谱

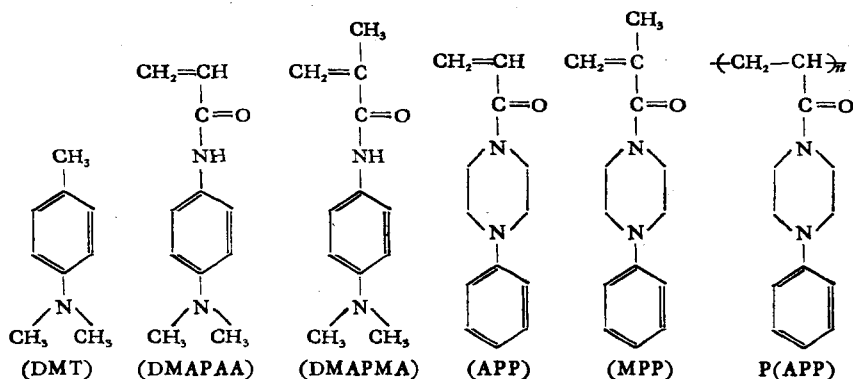
溶剂: DMF; $E_s = 277\text{nm}$; (1) P(APP) ($1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$); (2) APP 为增感剂时的 PAN 产物 ($0.2\text{g}/10\text{ml}$); (3) MPP 为增感剂时的 PAN 产物 ($0.1\text{g}/10\text{ml}$); (4) P(APP) 为增感剂时的 PAN 产物 ($0.1\text{g}/10\text{ml}$).

的 N 原子的复合而猝灭, 但其聚合物溶液由于双键的消失而显示很强的荧光。以 APP、MPP、P(APP) 作增感剂时 AN 光聚合所得的 PAN 溶液, 在紫外光照下也具有荧光现象, 如图 4 所示。和 P(APP) 溶液相同, 这些 PAN 的荧光峰均出现在 353 nm 左右, 而从 AIBN 引发聚合所得的 PAN 溶液并无此现象。用只能溶解 APP、MPP 及其聚合物而不能溶解 PAN 的二氯乙烷萃取使用上述增感剂的 PAN 产物, PAN 溶液的荧光强度不随萃取时间而改变, 这表示 N-苯基哌嗪已参与聚合物链中, 即 APP、MPP 和 P(APP) 不仅参与光聚合的引发, 而且自身也进入聚合物链中。

5. 关于光聚合机理

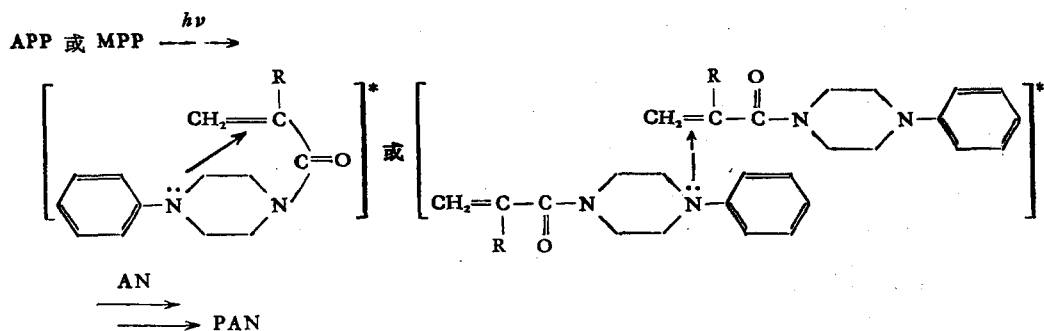
APP、MPP 和 DMAPAA、DMAPMA

皆是带有芳香叔胺基的丙烯酰胺衍生物, 不过 APP、MPP 是芳香叔胺的 N, N-二烷基取代的丙烯酰胺, 即通过两个次甲基取代丙烯酰胺氮上的氢原子桥联, 而后者是苯环取代酰胺氮上的一个氢原子相连。APP、MPP 是在同一分子中既含有丙烯酰胺缺电子双键,



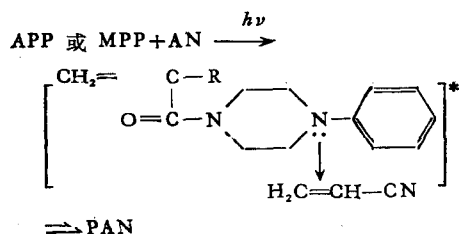
又含有给电子的芳香叔胺生色基团的可聚合芳香叔胺, 由于我们曾报道过的“结构自猝灭”效应, 和 DMAPAA 等相似, 这类单体在紫外光激发下的荧光强度与其聚合物相比, 大为减弱。APP 本身在紫外光激发下可以进行光聚合, 基于此实验事实和我们以往的研

究^[5-8], AN 在 APP、MPP 作增感剂下的光聚合引发机理是:



即 APP 或 MPP 分子内或分子间在紫外光照射下形成复合物, 经过某种途径, 产生自由基进而引发 AN 的聚合。

又由于 APP、MPP 发色团产生的荧光不仅可以被 APP、MPP 的双键所猝灭, 而且可以为其它单体如 AN、MMA、丙烯酸甲酯、马来酸酐等缺电子双键所猝灭, 图 5 示出 P(APP) 溶液荧光被 AN 所猝灭的情况。因而 AN 在 APP 或 MPP 为增感剂而发生光聚合的另一可能途径为:



即 AN 的缺电子碳-碳双键和 APP 或 MPP 的给电子生色基团在紫外光下形成复合物, 进而引发 AN 聚合。

对于以 P(APP) 为增感剂的 AN 光聚合, 则为 PAN 与 AN 形成复合物, 进而引发 AN 聚合, 其引发机理与 DMT 引发 AN 光聚合机理相似^[9]:

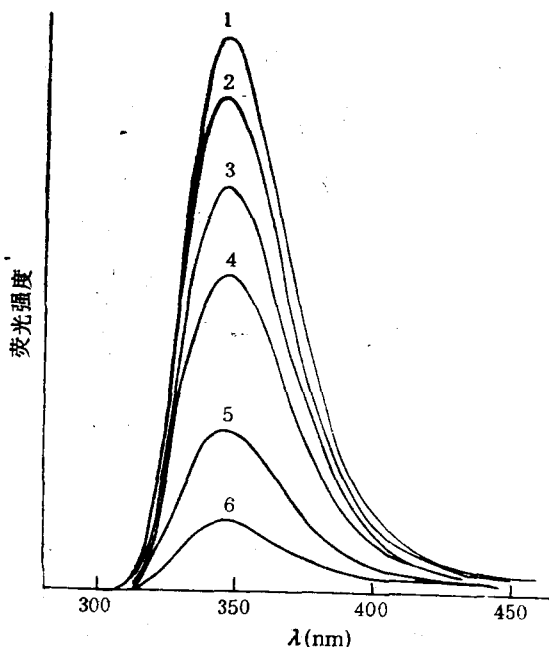
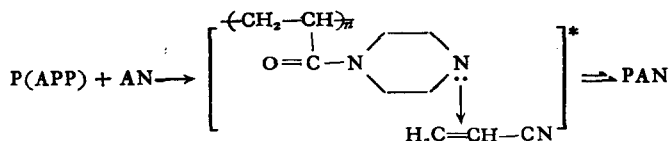


图 5 AN 猝灭 P(APP) 的荧光光谱

溶剂: 二氯乙烷; $E_s = 272 \text{ nm}$; $[\text{P(APP)}] = 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[\text{AN}] (\text{mol/l})$: (1) 0; (2) 3.0×10^{-2} ; (3) 6.1×10^{-2} ; (4) 1.5×10^{-1} ; (5) 3.8×10^{-1} ; (6) 7.6×10^{-1} .

以 P(APP) 作增感剂而得 PAN 经萃取后, 其荧光强度不变, 这表明 PAN 链和 P(APP) 链是以共价键相连, 即形成了嵌段共聚物或接枝共聚物, 我们倾向于后者, 即。

聚丙烯腈链段接枝在与苯环相近的哌嗪碳环上,这有待于进一步证明。

参 考 文 献

- [1] 李福绵、崔强、冯新德,高分子通讯, **1983**, (5), 396.
- [2] 李福绵、王林、冯新德,高分子学报, **1987**, (2), 145.
- [3] 李福绵、王林、冯新德,高分子通讯, **1984**, (3), 237.
- [4] 吴世康、朱琴琴、李福绵、冯新德,感光科学与光化学, **1984**, (4), 28.
- [5] 李福绵、叶卫平、冯新德,科学通报, **1983**, (9), 533.
- [6] Wu, S. K., Jing, Y. C., Li, F. M., and Feng, X. D., *Polymer Bulletin*, **1982**, (8), 275.
- [7] 李福绵、王林、李跃青、冯新德,高分子通讯, **1986**, (1), 75.
- [8] 王林、李福绵、冯新德,感光科学与光化学, **1987**, (3), 42.
- [9] 李懂、曹维孝、冯新德,高分子通讯, **1983**, (4), 260.
- [10] S. K. Wu, F. M. Li, in "New Trends in The Photochemistry of Polymers", Edited by N. S. Allen, J. F. Rabak, Elsevier, Amsterdam, 1985, p85.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUP

XIII. The Photopolymerization of Acrylonitrile by Using N-Acryloyl-N'-Phenylpiperazines and Their Polymers as Sensitizers

CHEN Shuangji

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

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The photopolymerization of AN by using N-acryloyl-N'-phenylpiperazine (APP) and N-methacryloyl-N'-phenylpiperazine (MPP) as sensitizers under UV irradiation has been investigated. The corresponding polymerization kinetic equations are as follows:

$$R_p \propto [\text{APP}]^{0.81} [\text{AN}]^{0.67} \quad R_p \propto [\text{MPP}]^{0.48} [\text{AN}]^{0.77} \quad R_p \propto [\text{P(APP)}]^{0.53} [\text{AN}]^{0.78}$$

From the fluorescent analysis, it was confirmed that APP, MPP and P(APP) not only initiated the polymerization of AN but also entered into the chains of AN polymer. The photopolymerization mechanism for exciplex formation of AN with above sensitizers was proposed.

Key Words N-acryloyl-N'-phenylpiperazine, N-methacryloyl-N'-phenylpiperazine, Acrylonitrile, Photopolymerization, Functional monomers containing amino-group, Fluorescence