

· 研究简报 ·

N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苯胺敏化的 丙烯腈光聚合*

张 举 贤 高 青 雨

李 福 绵

(河南大学化学化工系, 开封 475001)

(北京大学化学系, 北京 100871)

关键词 N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苯胺、可聚合光敏剂、丙烯腈、光聚合

含有芳香叔胺基的烯类单体如 N,N-二甲氨基苯乙烯^[1], N-4-N',N'-二甲氨基苯基代丙烯酰胺(DMAPAA), N-4-N',N'-二甲氨基苯基代甲基丙烯酰胺(DMAPMA)^[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)等不仅与过氧化物构成氧化还原引发体系以引发其它烯类单体的光聚合还可以作为光敏剂引发烯类单体的光聚合。由于这类功能性单体在同一分子中既含有缺电子双键基团又含有供电子生色基团, 所以给电子基团可以与缺电子双键在光照下形成激基复合物而参与引发反应, 同时其自身的双键也参与聚合反应。关于芳香叔胺的烯类单体, 即可聚合芳香叔胺来敏化丙烯腈的光聚合, 虽然我们曾有所报道^[7-8], 但文献上报道尚少。为了进一步研究这类单体做为可聚合光敏剂的普适性, 本文主要研究了以 N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-苯胺(MEMA)敏化的丙烯腈光聚合。这类可聚合芳香叔胺可用于医用现场固化材料的引发体系, 以避免小分子胺逸入活体内。

丙烯腈(AN)光聚合动力学测定是以 DMF 为溶剂在体积约为 3ml 的硬质玻璃膨胀计中进行的。光源为 300W 直管型高压汞灯, 并经 K_2CrO_4 滤液滤掉 313nm 以前的光。灯管中心至膨胀计中心距离为 5cm。反应前用高纯氮排氧 10 分钟, 在 25℃ 恒温水浴中进行光聚合, 紫外光谱用岛津 UV-250 型光度计记录, 荧光光谱用日立 850 型荧光光谱仪在室温下记录, 其入射及出射狭缝为 10nm。所用溶剂 DMF 皆经处理纯化并验证无荧光干扰峰存在。

1. AN 在 MEMA 作敏化剂下的光聚合

AN 浓度影响: 固定 MEMA 浓度为 1.03×10^{-3} mol/l, 在 3.8~8.36mol/l 范围内改变 AN 浓度进行 AN 光聚合, 图 1 直线 1 为聚合速率对数对 AN 浓度对数关系曲线, 其斜率为 1.20, 即 $R_p \propto [AN]^{1.20}$ 。

MEMA 浓度影响: 在 DMF 中固定 AN 浓度为 3.8mol/l, 在 $15.9 \sim 1.03 \times 10^{-4}$ mol/l 范围内改变 MEMA 的浓度进行 AN 光聚合, 测得的聚合速率 (R_p) 对数对 MEMA 浓度对数作图, 则得图 1 所示的直线 2, 其斜率为 0.32。即 $R_p \propto [MEMA]^{0.32}$ 。

* 1990 年 6 月 1 日收到。

因此, AN 在 DMF 中以 MEMA 作光敏剂的光聚合速率方程可表示为: $R_p \propto [\text{MEMA}]^{0.32} [\text{AN}]^{1.20}$.

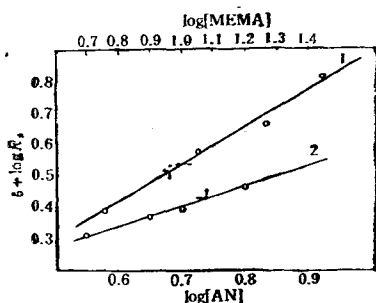


图 1 聚合速率对数对光敏剂或单体浓度关系图
(1) AN; (2) MEMA.

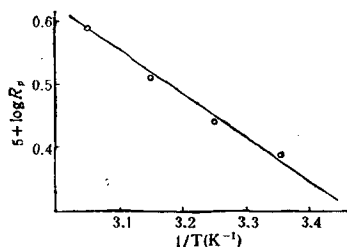


图 2 聚合速率对数对温度倒数关系图

温度影响: 固定 $[\text{MEMA}] = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AN}] = 3.8 \text{ mol/l}$, 在 $25 \sim 55^\circ\text{C}$ 范围内改变温度进行 AN 光聚合, 其聚合速率对数和温度倒数成直线关系如图 2 所示, 由其直线斜率得到 AN 光聚合表观活化能 (E_a) 为 4.82 Kcal/mol , 这和一般光聚合活化能 (E_a) 相当。

2. 以 MEMA 敏化所得聚合物的荧光分析

我们曾观察过 MEMA 及其聚合物 P(MEMA) 的荧光行为^[9], 和以往我们所观察到的现象相似, MEMA 即前者由于结构自猝灭现象, 其荧光强度较其聚合物弱得多。以 MEMA 敏化 AN 光聚合所得产物在索氏萃取器中用二氯乙烷充分萃取以除去可能存在的 P(MEMA), 所得的 PAN 的 DMF 溶液的荧光光谱和 MEMA 聚合物一样, 在同一位置即 350 nm 处出现荧光峰, 而且所得 PAN 的荧光强度不随萃取时间而改变。这表明 MEMA 不仅参与光聚合的引发反应, 而且其自身也进入聚合物链中。

3. MEMA 的紫外光谱

MEMA 的 DMF 溶液的紫外光谱如图 3 的曲线 1 所示。

可以看到当加入 AN 后, MEMA 的吸收光谱随 AN 的量的增加而发生明显的变化。在约 267 nm 和 300 nm 处的吸收峰都明显向长波加宽, 两峰之间逐渐被填平, 电子吸收光谱的这些变化

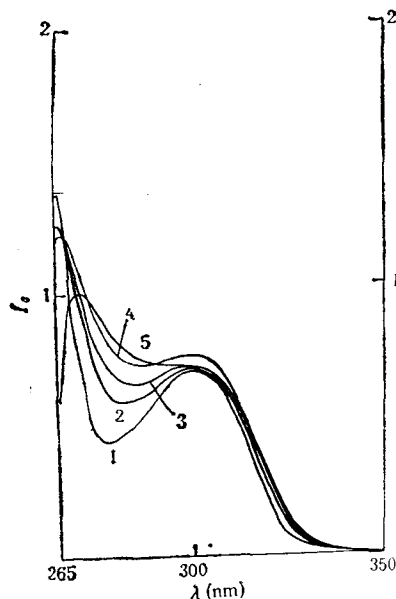
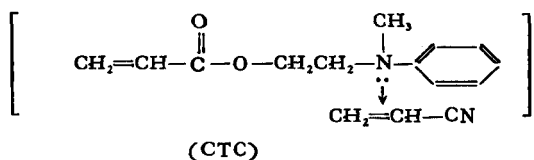


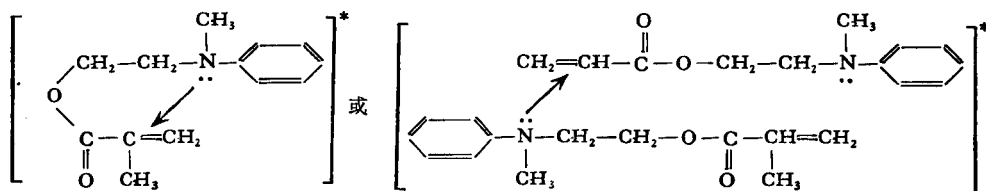
图 3 MEMA 在 DMF-AN 溶液中的紫外光谱图 $[\text{MEMA}] = 3.33 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
AN:DMF(体积比): 1. 0:3; 2. 1.5:1.5;
3. 2:1; 4. 2.5:0.5; 5. 3:0.

标志着形成基态电荷转移复合物 (CTC)^[10], 其结构如下:



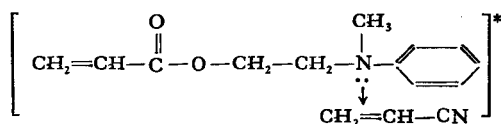
MEMA 和 AN 的 CTC 经激发可形成激基复合物引发 AN 的光聚合。

由 MEMA 的荧光光谱也可得到说明。由于 MEMA 是含有芳香叔胺基的丙烯酸酯类衍生物,即在同一分子中所含有的缺电子双键和供电子生色基团芳香叔胺能产生自猝灭现象^[11]:



即经紫外光激发形成的激基复合物所产生的自由基可以引发其自身的光聚合。

同时 P(MEMA) 的荧光也能被烯类单体如 AN 猝灭^[9],表明在激发下形成如下的复合物所产生的自由基可以引发 AN 的聚合反应。



致谢 本文所用 MEMA 由北京大学化学系丘坤元教授提供,并和他进行了有益的讨论,谨致谢忱。

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,感光化学与光化学,1984,(4),28.
- [5] 李福绵、叶卫平、冯新德,科学通报,1983,(9),533.
- [6] Wu, S. K., Jiang, Y. C., Li, F. M. and Feng X. D., *Polymer Bulletin*, 1982(8) 275.
- [7] 陈双基、李福绵,高分子学报,1989,(5),628.
- [8] 张举贤、高育雨、陈双基、李福绵,高分子学报,1990,(2),249.
- [9] 陈双基、郭大捷、丘坤元、李福绵,高分子学报,1990,(4),501.
- [10] Davis, K. M. C. and Famer, M. F., *J. Chem. Soc., (B)* 1967(12) 28; 1968(13) 699.
- [11] Wu, S. K., Li, F. M. in "New Trends in The Photochemistry of Polymers", Allen, N. S. and Rabek, J. F. (Ed) Elsevier, Amsterdam, 1985, P85.

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE SENSITIZED BY N-METHYL-N-(2-METHACRYLOYLOXYETHYL) ANILINE

ZHANG Juxian GAO Qingyu

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifon, 475001)

LI Fumian

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

ABSTRACT

The photopolymerization of acrylonitrile sensitized by N-methyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)aniline (MEMA) was studied kinetically. The photopolymerization rate of AN in DMF by using MEMA as sensitizer is proportional to 0.32th power of MEMA concentration and 1.20th power of AN concentration. The overall activation energy for the polymerization was found to be 4.82 Kcal/Mol. From the fluorescence analysis of obtained polyacrylonitrile sensitized by MEMA, it was confirmed that MEMA not only joined the initiation but also entered into the polyacrylonitrile chains. The initiation mechanism was proposed tentatively.

Key words N-Methyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)aniline, Polymerizable photoinitiator, acrylonitrile, Photopolymerization