

· 研究简报 ·

4-N-二苯甲酮基马来酰亚胺与可聚合脂肪 叔胺构成的光氧化还原体系引发 甲基丙烯酸甲酯光聚合*

高青雨 杨更须 张福莲 张举贤

(河南大学化学化工系 开封 475001)

李 福 绵

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 4-N-二苯甲酮基马来酰亚胺, 甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯, 可聚合光氧化还原引发体系

我们曾报道了可聚合的脂肪叔胺如甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)与茚酮、二苯甲酮组成光引发体系敏化丙烯腈(AN)光聚合及甲基丙烯酸甲酯(MMA)的光聚合^[1, 2], 杜福胜等^[3]还研究了甲基丙烯酰氧二苯甲酮(MABP)与DMAEMA引发MMA, AN的聚合, 这种引发体系不仅能够引发聚合而且还参与聚合, 从而免除或减少引发剂碎片残留于聚合物中而后又扩散出来之忧. 关于以可聚合的二苯甲酮类化合物和可聚合的脂肪叔胺构成的光氧化还原引发体系引发烯类单体的光聚合报道较少^[4]. 本文合成了可聚合的光引发剂4-N-二苯甲酮基马来酰亚胺(NBPMI), 并研究了NBPMI与DMAEMA, P(DMAEMA)及NBPMI-DMAEMA共聚物构成的光氧化还原引发体系引发的甲基丙烯酸甲酯的光聚合.

1 NBPMI的合成

NBPMI是由4-氨基二苯甲酮与马来酸酐在无水乙酸钠, 乙酸酐, 三乙胺存在下反应而得, 产率约80%. NBPMI为无色晶体, 熔点161~163℃.

红外光谱分析(KBr, cm^{-1}): 1711(二苯甲酮羰基), 1640(双键), 700(双键上的C—H), 3200(苯环上的氢), 1600(亚酰胺基).

核磁共振分析(CDCl_3): δ : 7.1~7.3(二重峰, 2H), 7.5~7.8(二重峰, 2H), 8.1~8.3(多重峰, 5H), 6.5~6.8(单峰, 2H—CH=CH—).

元素分析结果: 理论值: C% 73.73, H% 3.95, N% 0.05; 分析值: C% 73.65, H% 3.97, N% 0.09.

上述表征结果表明产物为预期结构.

* 1994-12-16收稿; 国家自然科学基金资助项目

2 单体的聚合

甲基丙烯酸甲酯光聚合是按前文报道^[4]进行紫外分析用 UV-250 型紫外分光光度计测定。P(NBPMI-DMAEMA) 是以 DMF 为溶剂, 用 AIBN 引发而得, 在水、乙醇中分别重复沉淀多次, 直至溶液中无 DMAEMA 和 NBPMI 的紫外吸收。P(DMAEMA) 是以苯为溶剂, 用 AIBN 引发而得, 以四氢呋喃沉淀三次。

3 共聚物 P (NBPMI-DMAEMA) 的组成分析

图 1 为 NBPMI 在 DMF 中不同浓度下的紫外吸收强度与其浓度的工作曲线, 测一定浓度下的 P (NBPMI-DMAEMA) 紫外吸收, 其吸收强度参照工作曲线, 求得的共聚物组成为: NBPMI : DMAEMA = 1 : 1 (mol ratio)

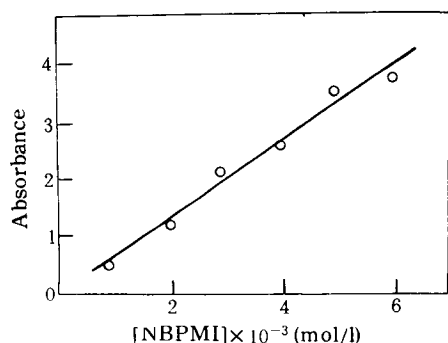


Fig.1 Relationship between UV absorption intensity and concentration of NBPMI

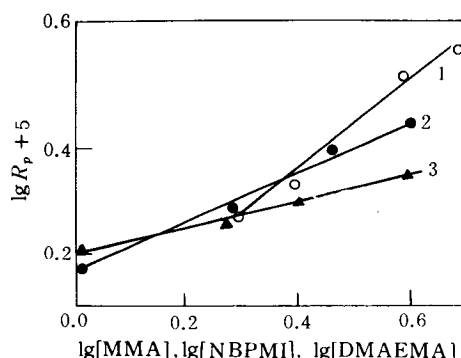


Fig.2 Relationship between R_p and concentration of MMA, NBPMI or DMAEMA

(1) $\lg R_p - \lg [\text{MMA}]$; (2) $\lg R_p - \lg [\text{NBPMI}]$;
(3) $\lg R_p - \lg [\text{DMAEMA}]$

4 NBPMI-DMAEMA 敏化的 MMA 光聚合

MMA 在 NBPMI-DMAEMA 引发下很容易进行光聚合, 在 DMF 中固定 NBPMI 的浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, DMAEMA 的浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 在 $2.0 \sim 5.0 \text{ mol/l}$ 范围内改变 MMA 的浓度, 得到如图 2 所示的 $\lg R_p - \lg [\text{MMA}]$ 关系图, 其直线斜率为 0.82. 即 $R_p \propto [\text{MMA}]^{0.82}$, 同样固定 $[\text{MMA}] = 3.0 \text{ mol/l}$, $[\text{DMAEMA}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 范围内改变 NBPMI 的浓度, 可得出 $R_p \propto [\text{NBPMI}]^{0.48}$, 固定 $[\text{NBPMI}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 范围内改变 DMAEMA 的浓度, 可得出 $R_p \propto [\text{DMAEMA}]^{0.18}$. 因此, 其速率方程可表示为:

$$R_p \propto [\text{NBPMI}]^{0.48} [\text{DMAEMA}]^{0.18} [\text{MMA}]^{0.82}$$

固定 MMA, NBPMI, DMAEMA 的浓度在 25°C 至 40°C 范围内改变温度, 可得出图 3 所示的 $\lg R_p - 1/T$ 关系图, 利用 Arrhenius 方程可求得该聚合反应的表现活化能, 其值为 26.8 kJ/mol , 这与一般光聚合的活化能相近。

5 大分子光引发剂引发的 MMA 光聚合

侧链中含有光敏性能的二苯酮生色基团的聚合物已有许多报道^[5-7], 为了比较含二苯酮基小分子光敏剂与大分子光敏剂的光引发能力, 我们分别用 DMAEMA 的均聚物

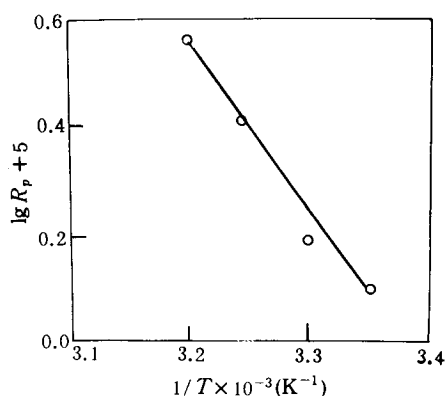


Fig.3 $\lg R_p - 1/T$ plot for MMA photopolymerization initiated by the NBPMI-DMAEMA system

$[MMA] = 3.0 \text{ mol/l}$; $[NBPMI] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 $[DMAEMA] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

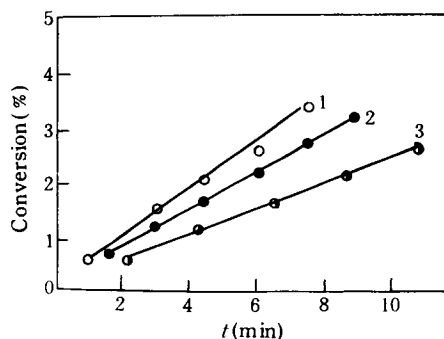


Fig.4 Time-conversion plot of the photopolymerization of MMA in DMF initiated by

- (1) NBPMI-DMAEMA system;
- (2) NBPMI-P(DMAEMA) system;
- (3) P(NBPMI-DMAEMA). $[DMAEMA] =$

$[P(NBPMI-DMAEMA)] = [NBPMI] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

P(DMAEMA) 与 NBPMI 组成光氧化还原引发体系, 及 DMAEMA 与 NBPMI 的共聚物 P(DMAEMA-NBPMI) 单独作为光敏剂敏化 MMA 的光聚合, 其光聚合动力学方程及表观活化能分别如下:

$$R_p \propto [P(DMAEMA)]^{0.38} [NBPMI]^{0.85} [MMA]^{0.70} \quad E_a = 33.2 \text{ kJ/mol}$$

$$R_p \propto [P(DMAEMA-NBPMI)]^{0.32} [MMA]^{0.92} \quad E_a = 21.7 \text{ kJ/mol}$$

P(DMAEMA) 为大分子脂肪叔胺, 应和三乙胺类似, 与二苯酮类单体组成光氧化还原引发体系. P(DMAEMA-NBPMI) 大分子链结构中同时存在三级胺和二苯甲酮基, 可单独作为光敏剂. 但大分子光敏剂与小分子的光引发效果因高分子效应或反应体系粘度不同而有所差别, 图4 直线1, 2, 3 分别为在相同链节浓度下的 NBPMI-

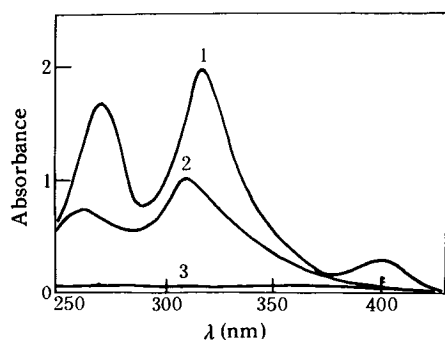


Fig.5 UV absorption spectra of P(MMA) initiated by

- (1) The NBPMI-DMAEMA system;
- (2) AIBN;
- (3) (1) Treated with TCNE

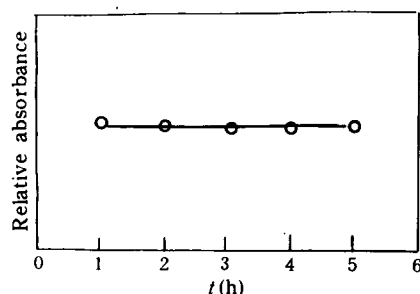


Fig.6 Relationship between relative absorption intensity and precipitate time

DMAEMA, P(NBPMI-DMAEMA), NBPMI-P(DMAEMA) 引发 MMA 光聚合的时间-转化率关系图, 可以看出, NBPMI-P(DMAEMA), P(NBPMI-DMAEMA) 引发速率比 NBPMI-DMAEMA 体系引发速率稍高, 这与文献所报道的结果相似^[8].

6. P(MMA) 的紫外分析

MMA 光聚合得到的聚合物用丙酮溶解, 用水, 甲醇分别沉淀多次至溶液中无 DMAEMA, NBPMI 小分子紫外吸收为止. 经纯化的 PMMA 溶解于 DMF. 测其紫外光谱, NBPMI-DMAEMA 引发的 PMMA 和 NBPMI 一样, 在 260 nm 和 325 nm 处有特征吸收峰; 且其强度不随沉淀次数而改变, 如图 5 所示. 同时用 TCNE 处理的 P(MMA) 紫外吸收中, 400 nm 处有一新峰, 示于图 6. 而用 AIBN 引发的 PMMA 却无此现象, 表明 NBPMI 和 DMAEMA 不仅参与引发反应, 还参与聚合反应, 其自身进入聚合物链中, 至于引发机理, 应与诸多报道的二苯酮与三级胺引发体系的引发机理相同.

参 考 文 献

- [1] 张举贤, 许志献, 李福绵等. 高分子学报, 1989, (4): 493
- [2] 杜福胜, 李福绵. 高分子学报, 1992, (6): 752
- [3] 杜福胜, 张 鹏, 李福绵. 高分子学报, 1993, (3): 381
- [4] Du F S, Zhang P, Li F M. *J Appl Polym Sci*, 1994, (51): 2139
- [5] E J Wang, M Z Li, X D Feng. *Polym Bull*, 1982, (5): 326
- [6] M Kamachi, Kikuta Y, S Nozaya. *Polym J*, 1979, (11): 273
- [7] Calimi C, Ciardelli F, Donati D, et al. *Polymer*, 1983, (24): 101
- [8] Kwang D A, Kgo J I, Ick C K. *J Macromol Sci, Chem A*, 1986, 23 (3): 355

THE PHOTOPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY THE PHOTOREDOX SYSTEM CONSISTING OF N-(4-BENZOYLPHENYL) MALEIMIDE AND THE POLYMERIZABLE TERTIARY AMINE

GAO Qingyu, YANG Gengxu, ZHANG Fulian, ZHANG Juxian

(Department of Chemistry and Engineering, Henan University, Kaifeng 475001)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Photo-initiation behavior of N-(4-benzoylphenyl)maleimide (NBPMI), combining with dimethyaminoethyl methacrylate (DMAEMA) or its polymer P(DMAEMA) was studied. The photopolymerization rate equations and their overall activation energies were obtained as follows:

$$R_p \propto [\text{NBPMI}]^{0.48} [\text{DMAEMA}]^{0.18} [\text{MMA}]^{0.82} \quad E_a = 26.8 \text{ kJ/mol}$$

$$R_p \propto [\text{P(NBPMI-DMAEMA)}]^{0.32} [\text{MMA}]^{0.92} \quad E_a = 21.7 \text{ kJ/mol}$$

$$R_p \propto [\text{NBPMI}]^{0.38} [\text{P(DMAEMA)}]^{0.65} [\text{MMA}]^{0.70} \quad E_a = 33.2 \text{ kJ/mol}$$

The polymeric photoinitiator system shows higher initiation ability than that of the monomeric one. The UV spectrum of P(MMA) initiated by the NBPMI-DMAEMA system indicate that both NBPMI and DMAEMA not only initiate the polymerization of MMA, but also enter into P(MMA) polymer chains.

Key words N-(4-Benzoylphenyl)maleimide (NBPMI), Photoredox system, N, N-Dimethyl aminoethyl methacrylate (DMAEMA)