

· 研究简报 ·

可聚合的二苯酮-脂肪叔胺光氧化还原 体系敏化的丙烯腈光聚合*

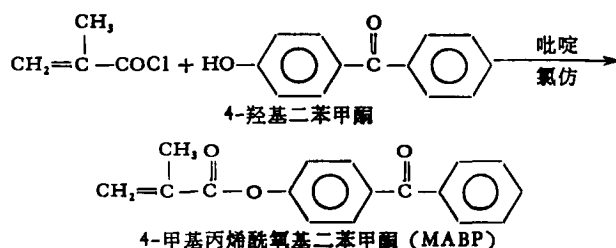
杜福胜 张鹏 李福绵

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 可聚合的光氧化还原引发体系、4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮、甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、丙烯腈、光聚合动力学

关于二苯甲酮-三级胺体系引发烯类单体光聚合的研究已有许多报道。其引发机理研究得也比较透彻^[1-4]。此类引发体系之所以引人注目, 除其本身具有良好的引发效果外, 还有重要的一点在于氧气对于此体系不但无阻聚作用, 而且在一定条件下能够加速其聚合反应^[5]。甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 是可聚合的脂肪叔胺。有关芳香酮类如二苯甲酮、蒽酮与 DMAEMA 构成的引发体系的研究已有城田等人和张举贤等人的报道^[6,7]。可聚合的引发体系的优点在于它不仅能够引发聚合而且能够参与聚合, 进入聚合物链中。这样就可以免除或减少引发剂碎片残留在聚合物中而后再扩散出来之忧。用可聚合的二苯甲酮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尚少报道。我们合成了可聚合的光引发剂, 4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮 (MABP), 并研究了 MABP 及其聚合物与 DMAEMA 构成的光氧化还原引发体系引发的丙烯腈光聚合。

光聚合是在一个体积约 6ml 的硬质玻璃膨胀计中进行的。光源为一直管型 300W 高压汞灯, 经铬酸钾滤光液滤光。灯管中心距膨胀计中心约 7cm。体系用氮气排氧 20 分钟, 聚合温度为 25℃, 溶剂为 DMF。聚丙烯腈的分子量是用粘度法在 DMF 中测定的。P(MABP) 是用 AIBN 引发 MABP 热聚合制得, 引发剂用量为 0.5%, 溶剂 DMF, 甲醇中沉淀三次; P(DMAEMA) 是用 AIBN 引发 DMAEMA 热聚合制得, 引发剂用量为 0.5%, 溶剂为苯, 四氢呋喃中沉淀三次。紫外光谱用岛津-250 型分光光度计在室温测定, 溶剂 DMF。MABP 是由甲基丙烯酰氯和 4-羟基二苯甲酮在氯仿中, 于吡啶存在下制得的。粗产物经乙醇重结晶得无色片状晶体。熔点 66.0—67.5℃, 产率约为 70%。



* 1991 年 10 月 30 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

元素分析结果:

	C(%)	H(%)
分析值	76.50	5.30
计算值	76.65	5.31

核磁共振分析: 溶剂为 CDCl_3 ,

$\delta(\text{ppm})$ 2.06—2.09(3H, 甲基上 H), 5.77—6.39(2H, 烯基 H),
7.20—7.90(9H, 苯环上 H)

红外光谱分析 ($\lambda \text{ cm}^{-1}$): 1733(羰基), 1652(双键), 1596, 1499, 1446(苯环伸缩振动),
3050(苯环上 C—H 拉伸振动)

上述表征结果表明产物为预期的结构。

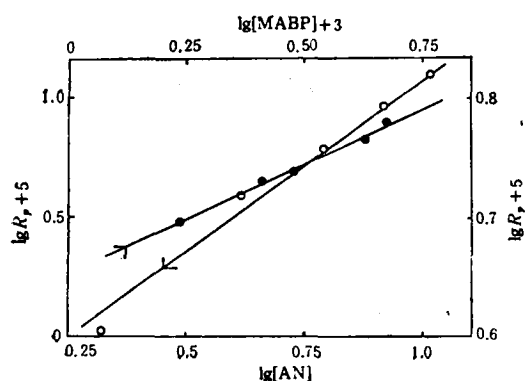


Fig. 1 ● $\lg R_p - \lg[\text{AN}]$ plot,
[MABP] = $2.28 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
[DMAEMA] = $4.45 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
○ $\lg R_p - \lg[\text{MABP}]$ plot,
[AN] = 5.34 mol/l ,
[DMAEMA] = $4.53 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

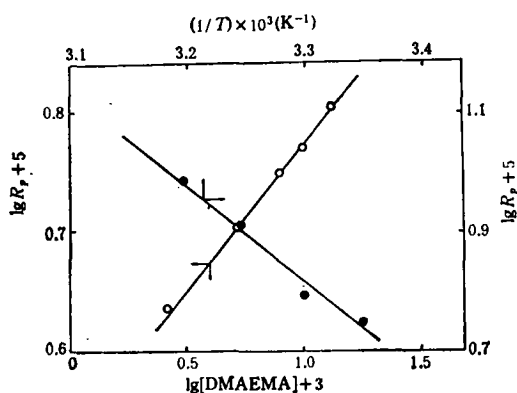


Fig. 2 ○ $\lg R_p - \lg[\text{DMAEMA}]$ plot,
[AN] = 5.34 mol/l ,
[MABP] = $2.32 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
● $\lg R_p - 1/T$ plot,
[AN] = 5.34 mol/l ,
[MABP] = $2.38 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
[DMAEMA] = $4.62 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

1. MABP-DMAEMA 引发体系引发的丙烯酸聚合

丙烯酸酯在 MABP-DMAEMA 引发下很容易进行光聚合。在 DMF 中固定 MABP 的浓度为 $2.28 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, DMAEMA 的浓度为 $4.45 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 在 $3.05 - 8.38 \text{ mol/l}$ 范围内改变 AN 的浓度, 得出一组时间-转化率关系。由此得到图 1 中的 $\lg R_p - \lg[\text{AN}]$ 关系图, 其斜率为 0.93, 即 $R_p \propto [\text{AN}]^{0.93}$ 。同样, 固定 AN 的浓度为 5.34 mol/l , DMAEMA 的浓度为 $4.53 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 在 $1.18 \times 10^{-3} - 5.92 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 范围内改变 MABP 的浓度, 可得出 $R_p \propto [\text{MABP}]^{0.28}$ 。固定 AN 的浓度为 5.34 mol/l , MABP 的浓度为 $2.32 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 在 $2.66 \times 10^{-3} - 13.32 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 范围内改变 DMAEMA

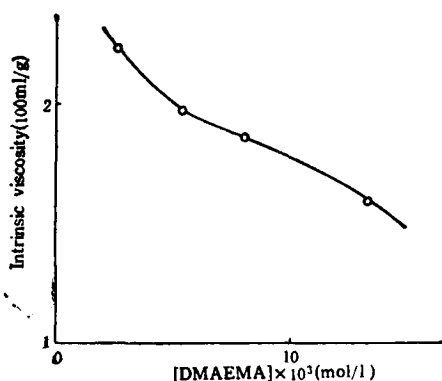


Fig. 3 Intrinsic viscosity-[DMAEMA] plot

的浓度,可求得 $R_p \propto [\text{DMAEMA}]^{0.25}$ 。速率方程可表示为:

$$R_p \propto [\text{AN}]^{0.93} [\text{MABP}]^{0.28} [\text{DMAEMA}]^{0.25}$$

此方程与由二苯甲酮-三乙胺体系引发的 MMA 光聚合的速率方程相类似。

固定 AN、MABP 和 DMAEMA 的浓度,在 25℃ 到 40℃ 的范围内改变温度,可得出图 2 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 30.43KJ/mol。它同一般光聚合反应的活化能相符。

聚丙烯腈分子量测定的结果表明,保持 MABP、DMAEMA 的浓度和体系的聚合温度不变,改变 DMAEMA 的浓度,聚丙烯腈的分子量随着 DMAEMA 浓度的增加而降低(图 3)。

2. 大分子光引发剂引发的丙烯腈光聚合

聚合

MABP 和 DMAEMA 很容易在

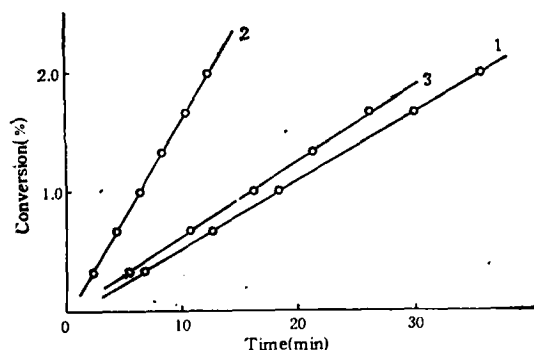


Fig. 4 Time-Conversion plot of photopolymerization of AN

(1) initiated by MABP-DMAEMA system;
(2) initiated by P(MABP)-DMAEMA system;
(3) initiated by MABP-P(DMAEMA) system;
[AN] = 4.57 mol/l, [MABP] = 2.28×10^{-3} mol/l,
[DMAEMA] = 4.46×10^{-3} mol/l,
[P(MABP)] = 2.28×10^{-3} mol/l,
[P(DMAEMA)] = 4.46×10^{-3} mol/l

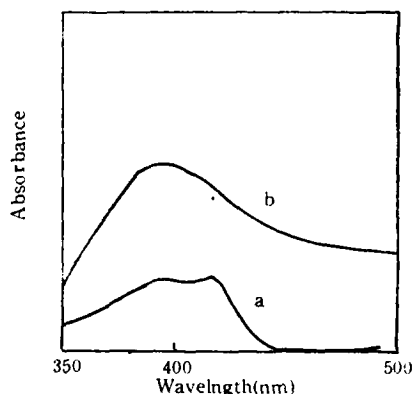


Fig. 5 UV absorption of P(AN) initiated by MABP-DMAEMA
(a) treated with TCNE; (b) treated with DNPH

AIBN、BPO等自由基引发剂存在下进行热聚合,其聚合物仍然具有引发烯类单体光聚合的能力。图 4(1、2、3)分别是在相同链节浓度下的 MABP-DMAEMA、P(MABP)-DMAEMA 和 MABP-P(DMAEMA) 引发丙烯腈光聚合的时间-转化率关系图。由图可以看出, P(MABP) 与 MABP 相比具有较强的引发能力;但 P(DMAEMA) 却不这样。它的引发能力和单体的 DMAEMA 相差不大。这可能是由于 P(MABP) 链上的二苯甲酮生色基团容易发生能量迁移的结果^[8]。

3. 聚合物的紫外分析

DMAEMA 上的三乙胺基团能和四氰基乙烯(TCNE)形成电荷转移复合物(CTC)而在 415nm 处有一紫外吸收峰。二苯甲酮的羰基能和 2-二硝基苯肼(DNPH)反应形成苯腙,在 395nm 处产生紫外吸收。这可以用来验证 P(AN) 链中是否含有二苯甲酮和三乙胺侧基。图 5 是分别用 DNPH 和 TCNE 处理过的 MABP-DMAEMA 体系光引发的 P(AN) 的紫外吸收光谱。图中 a 是用 TCNE 处理过的 P(AN) 的紫外吸收, b 是用 DNPH 处理过的 P(AN) 的紫外吸收。结果表明聚丙烯腈链中含有二苯甲酮和三乙胺侧基,即 MABP 和 DMAEMA 不仅能引发丙烯腈光聚合,而且能参与聚合而进入聚合物链

中。

4. 关于引发机理

由所得的动力学结果, 我们推测 MABP-DMAEMA 光引发丙烯腈聚合的机理类似于 BP-DMAEMA 引发体系。

参 考 文 献

- [1] Cohen, S. A. Parola, A., Parson, A. H., *Chem. Rev.*, **1977**, 73, (2), 153
- [2] Sander, M. R., Osborn, O. L., Tracker, D. J., *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1972**, 10, 3173
- [3] Weis, P., *Pure Appl. Chem.*, **1967**, 15, 587
- [4] 王尔鑫、李妙贞、冯新德, 高分子通讯, **1981**, 5, 326
- [5] 王尔鑫、李妙贞、冯新德, 高分子通讯, **1981**, 5, 379
- [6] Jiang, A. J., Shiota, S., Mikawa, H., *Polymer Photochemistry*, **1986**, 7, 311
- [7] 张举贤、许志献、曹维孝、李福绵, 高分子学报, **1989**, 4, 493
- [8] Carlo Carlini, Francesco Ciardelli, Oaniele Donati, Francesco Gurzoni, *Polymer*, **1983**, 24, 599

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED BY POLYMERIZABLE BENZOPHENONE-ALIPHATIC TERTIARY AMINE PHOTO-REDOX INITIATION SYSTEM

DU Fusheng, ZHENG Peng, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University Beijing, Post code: 100871)

ABSTRACT

Photopolymerization of acrylonitrile (AN) initiated by polymerizable photo-redox initiation system consisting of 4-methacryloxy benzophenone (MABP) and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) has been studied kinetically. The rate equation of this polymerization system is:

$$R_p \propto [\text{AN}]^{0.93} [\text{MABP}]^{0.28} [\text{DMAEMA}]^{0.25}$$

The overall activation energy of this system is 30.43KJ/mol. From the UV analysis, it is confirmed that both MABP and DMAEMA not only act as photoinitiators, but also incorporate into the P (AN) chains. The comparisons of initiation ability, of P (MABP) and P(DMAEMA) with their monomeric forms are also studied. The result indicate that P(MABP) has much greater initiation ability in comparison with monomeric MABP, but P(DMAEMA) does not. it has almost the same ability in comparison with monomeric DMAEMA.

Key words Polymerizable photo-redox initiation system, 4-Methacryloxybenzophenone, N, N-Dimethylaminoethyl methacrylate, Acrylonitrile, Photopolymerization kinetics