

· 研究简报 ·

甲基丙烯酸 2-(N-吡啶酮基)乙酯的合成 及其敏化的烯类单体光聚合*

杜福胜 李福绵

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

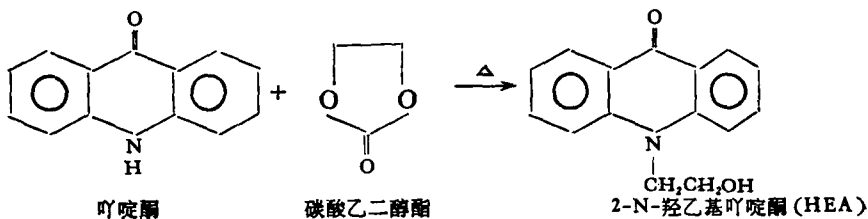
关键词 甲基丙烯酸 2-(N-吡啶酮基)乙酯、可聚合的光氧化还原引发体系、丙烯腈、光聚合

我们曾报道过 4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮 (MABP) 与甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 构成的氧化还原引发体系敏化丙烯腈的光聚合^[1]。由于 MABP 及 DMAEMA 是可聚合的二芳基酮和脂肪叔胺, 因而既能参与引发又能参与聚合而进入聚合物链中。一般二苯甲酮要同三级胺, 如三乙胺等一起在紫外光照条件下形成光氧化还原引发体系才能有较好的引发效果。同一分子中既含二苯甲酮基又含三级胺基的光敏剂, 如米氏酮, 有较强的紫外吸收, 能独立地引发烯类单体的光聚合^[2]。它和二苯甲酮共同使用可以有效地引发含有染料的光固化涂料^[3]。为了研究同一分子中既含二芳基酮又含三级胺基的可聚合的光引发剂的引发行为, 我们合成了甲基丙烯酸 2-(N-吡啶酮基)乙酯 (AEMA), 并观察了 AEMA 及其聚合物引发烯类单体的光聚合行为。

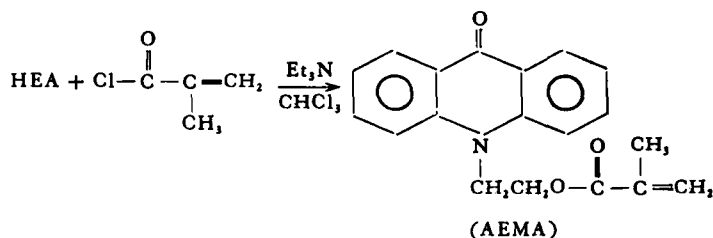
丙烯腈的光聚合是在一直管型、体积约为 6ml 的玻璃膨胀计中, 于 30℃, 以 DMF 为溶剂进行的。光源为 300W 高压汞灯, 经铬酸钾溶液滤光。体系用氮气排氧 40 分钟。P(AEMA) 是以 AIBN 引发 AEMA 热聚合而得到的, 引发剂量为 0.5%, 溶剂为 DMF, 甲醇中沉淀三次。紫外光谱是用岛津-250 型紫外光谱仪测定的。

AEMA 是从吡啶酮与碳酸乙二醇酯反应得到的 N-羟乙基吡啶酮 (HEA) 再与甲基丙烯酰氯反应, 经硅胶柱分离提纯制得的。有关 AEMA 的合成, 文献中虽有报道, 但对其详细的合成方法及表征却未提及^[4]。

AEMA 是按下式方法合成的:



* 1992年3月10日收到; 国家自然科学基金资助项目



AEMA 为淡黄色片状晶体,熔点 180—182℃。溶于丙酮、氯仿、四氢呋喃、乙醇等极性溶剂,难溶于乙醚、石油醚、己烷等非极性溶剂。

元素分析结果:

	C(%)	H(%)	N(%)
分析值	74.23	5.40	4.45
计算值	74.30	5.54	4.56

核磁共振分析: CDCl_3 (ppm)

1.92 (3H, s, 甲基氢) 4.64—4.73 (4H, m, 亚甲基氢)

5.61—6.10 (2H, t, 烯氢) 7.30—8.60 (8H, m, 苯环氢)

红外光谱分析 (cm^{-1}): 3100、1600、1490、760 (苯环吸收)

1720 (酯羰基吸收), 1630 ($\text{C}=\text{C}$ 双键吸收)

质谱分析: 307 (分子离子峰, 分子量为 307.17)

上述表征结果可以确定所得产物为预期的结构。

1. AEMA 引发的丙烯腈光聚合

由于 AEMA 本身既含有二苯甲酮基又含有三级胺基,为了观察它自身能否发生光氧化还原反应,引发烯类单体光聚合,我们用 AEMA 作光敏剂,进行了丙烯腈的光聚合。结果表明 AEMA 能够较好地引发丙烯腈光聚合。在 DMF 中,固定 AEMA 的浓度为 $1.41 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 在 3.05—6.85 mol/l 范围内改变 AN 的浓度进行光聚合,可得如图 1.a 所示的 $\lg R_p - \lg [\text{AN}]$ 关系,其直线斜率为 0.96,即 $R_p \propto [\text{AN}]^{0.96}$ 。固定 AN 的浓度为 4.57 mol/l,在 8.1×10^{-5} — $1.62 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 范围内改变 AEMA 的浓度进行光聚合,可得如图 1.b 所示的 $\lg R_p - \lg [\text{AEMA}]$ 关系,其直线斜率为 0.74,即 $R_p \propto [\text{AEMA}]^{0.74}$ 。由此可得出其聚合速率 R_p 与 AN、AEMA 浓度的关系式:

$$R_p \propto [\text{AN}]^{0.96} [\text{AEMA}]^{0.74}$$

式中 AEMA 的浓度指数大于 0.5,表明 AEMA 引发丙烯腈光聚合的机理很可能类似于 BP-TEA 引发体系的机理,即,被激发的 AEMA 分子中的二苯甲酮基夺取另一 AEMA 分子中接近氮原子的亚甲基氢,产生自由基引发聚合。这一点经 ESR 波谱的测定得到了进一步证实。

固定 AN 浓度为 3.81 mol/l, AEMA 的浓度为 $1.41 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 在 30—45℃ 范围内改变光聚合的温度进行丙烯腈的光聚合,得到如图 1.c 所示的 $\lg R_p - 1/T$ 关系。据此直线的斜率及 Arrhenius 方程,可计算出该聚合反应的表现活化能,其值为 25.3 KJ/mol,和一般光聚合及前文报道的 MABP-DMAEMA 体系引发丙烯腈光聚合的活化能相近。

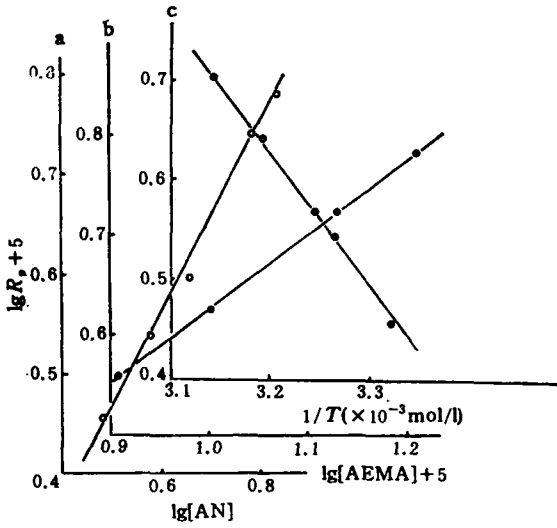


Fig. 1 (a) $\lg R_p - \lg [AN]$ plot $[AEMA] = 1.41 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 30^\circ\text{C}$
 (b) $\lg R_p - \lg [AEMA]$ plot, $[AN] = 4.57 \text{ mol/l}$, $T = 30^\circ\text{C}$
 (c) $\lg R_p - 1/T$ plot, $[AN] = 3.81 \text{ mol/l}$, $[AEMA] = 1.41 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

2. 氧气对 AEMA 引发丙烯腈光聚合的影响

关于氧气对二苯甲酮与三乙胺、二苯甲酮或蒽酮与 DMAEMA 组成的光引发体系的影响已有所报道^[5-7]。对于 AEMA，我们也初步观察了氧气对它敏化丙烯腈光聚合的影响。图 2 是在氧气和除氧条件下，AEMA 敏化丙烯腈光聚合的时间-转化率曲线。结果表明，在氧气存在下丙烯腈的光聚合速率比除氧条件下的速率要高，但诱导期较长。这和文献中的结果是一致的。这进一步证实了 AEMA 的引发机理和 BP-TEA 体系类似。

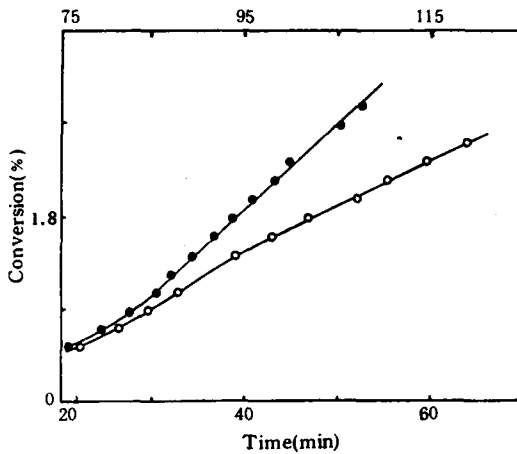


Fig. 2 Influence of oxygen on the photopolymerization of AN initiated by AEMA
 $[AN] = 3.81 \text{ mol/l}$, $[AEMA] = 1.36 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 ● without purging with nitrogen, Induction period: 80 min;
 ○ Purged with nitrogen, Induction period: 25 min

3. 脂肪叔胺对 AEMA 光引发体系的影响

由于 AEMA 上三级胺的氮原子处于两个苯环之间, 受苯环吸电子作用的影响, 从而使与氮原子相邻的亚甲基的给电子能力变弱, 引发活性较低。为了证明这点, 我们添加了脂肪叔胺以观察 AEMA 的引发情况。图 3 比较了 AEMA 在添加 DMAEMA 和不加 DMAEMA 条件下敏化丙烯腈光聚合的情况。结果表明, DMAEMA 能促进丙烯腈光聚合的速率, 并且明显地缩短了诱导期。这说明 AEMA 和脂肪叔胺组成的光引发体系的引发效率要高于 AEMA 单独引发的效率, 即 DMAEMA 是较强的氢给体。

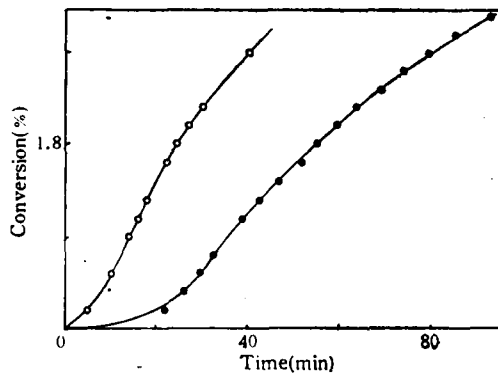


Fig. 3 Influence of trialkylamine on the photopolymerization of AN initiated by AEMA

[AN] = 3.81 mol/l; [AEMA] = 1.36×10^{-4} mol/l;
 ● [DMAEMA] = 0, ○ [DMAEMA] = 8.1×10^{-3} mol/l;
 Purged with nitrogen for 40 min

4. P(AEMA) 和 AEMA 光引发效率的比较

我们曾报道过 MABP 的聚合物较其单体的引发效率高。为了比较 P(AEMA) 和 AEMA 的引发效率, 我们分别观察了在 DMAEMA 存在或不存在下 AEMA 和

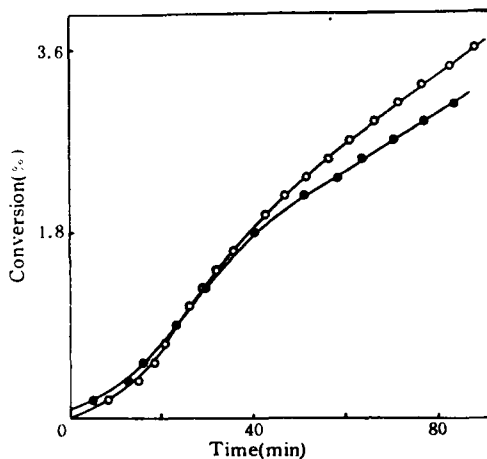


Fig. 4 Time-Conversion plot of photopolymerization of AN initiated by AEMA(●) and P(AEMA)(○); [AN] = 3.81 mol/l; [AEMA] = [P(AEMA)] = 2.21×10^{-4} mol/l

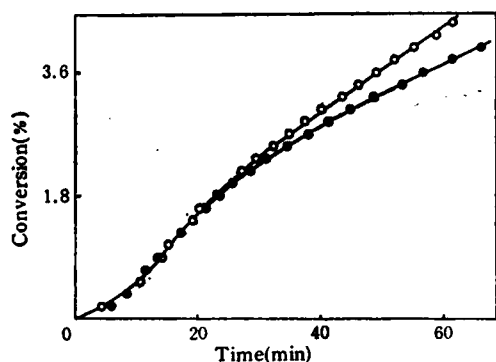


Fig. 5 Time-Conversion plot of photopolymerization of AN initiated by AEMA(●) and P(AEMA)(○);
 $[AN] = 3.81 \text{ mol/l}$ $[DMAEMA] = 5.65 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 $[AEMA] = [P(AEMA)] = 2.21 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

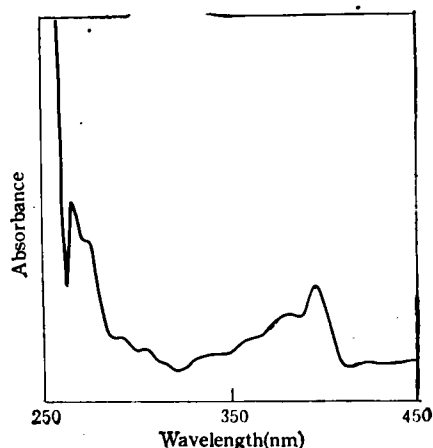


Fig. 6 UV absorption spectrum of P(MMA) in DMF photoinitiated by AEMA

P(AEMA) 敏化的丙烯腈光聚合。图 4 和图 5 的结果表明,在 DMF 溶剂中,无论添加脂肪叔胺与否, P(AEMA) 的引发效率皆高于单体 AEMA。这和我们前文报道的结果是一致的。可能是由于 P(AEMA) 链上基态分子因高分子效应所导致的能量迁移所致^[8,9]。

5. AEMA 引发的 P(MMA) 的紫外分析

由于 AEMA 是含有双键的可聚合的光引发剂,因而它在引发 MMA 光聚合的同时也能参与聚合而进入聚合物链中。图 6 是以 AEMA 为光敏剂得到的 P(MMA) 在 DMF 溶剂中的紫外吸收光谱。可以看到,在 397 nm 和 268 nm 处有吡啶酮基的特征吸收峰。经过多次沉淀,样品的吸收强度不变,表明 AEMA 进入了 P(MMA) 链中。

参 考 文 献

- [1] Du, F. S., Zhang, P., Li, F. M., Preprints. The 6th China-Japan Symposium on Radical Polymn., (Guilin, Oct., 1991), p89
- [2] McGinness, V. D., Proudler, T., Gallopo, A., *Macromolecules*, 1978, 11, 393
- [3] Kencken, G., *Amer. Ink. Maker*, 1978, 56, 57
- [4] Degutis, J., Nemanienė, I., Jezerskaitė, A., *Deposited Doc.*, VINITI, 1977, 3965—3977
- [5] 王尔奎、李妙贞、康红、冯新德, *高分子通讯*, 1981, 6, 418
- [6] Jiang, G. J., Shirota, Y., 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 Ciardili, Omberto Donati, Francesco Gurzoni, *Polymer*, 1983, 24, 599
- [9] 李妙贞、吴锡茂、王尔奎, *高分子学报*, 1991, 1, 71

SYNTHESIS OF 2-(N-ACRIDONO) ETHYL METHACRYLATE AND THE INITIATION FOR PHOTOPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

DU Fusheng, LI Fumian

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

ABSTRACT

A novel acrylic monomer having acridonechromophore, 2-(N-acridonono)ethyl methacrylate (AEMA) was prepared from methacryloyl chloride and N-hydroxyethyl acridone (HEA), which was obtained by reaction of acridone with ethylene carbonate. Both the monomer and its polymer can initiate the photopolymerization of vinyl monomers, such as AN, MMA etc, but P(AEMA) has higher initiation ability than monomeric AEMA does. The effects of oxygen and aliphatic tertiary amine on the polymerization rate were also revealed. The UV-analysis indicates that AEMA not only initiates photopolymerization of vinyl monomers, but also enters into the polymer chains.

Key words 2-(N-acridonono) ethyl methacrylate, Acrylonitrile, Polymerizable photo-redox initiation system, Photopolymerization, Energy migration