

·研究简报·

N-(4-苯甲酰苯基)衣康酰亚胺与甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯组成的可聚合光氧化还原体系引发的丙烯腈光聚合*

高青雨 杨更须 崔元臣 张福莲 张举贤

(河南大学化学化工学院 开封 475001)

李福绵

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 N-(4-苯甲酰苯基)衣康酰亚胺, 甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯, 丙烯腈, 光聚合, 光氧化还原引发体系

关于二苯酮-脂肪叔胺如二苯酮(BP)-三乙胺(TEA)光氧化还原体系引发的烯类单体及其引发机理已有许多报道^[1~3], 我们也曾报道过苋酮(FL)-甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)体系引发的丙烯腈(AN)光聚合^[4]. 最近, 可聚合的二苯酮与可聚合脂肪叔胺如甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯组成的可聚合光氧化还原体系引发烯类单体的光聚合, 因其有实用价值而被关注^[5]. 可聚合光引发体系的优点是引发剂组分不仅引发单体的光聚合, 还能参与光聚合反应, 而且自身进入聚合物分子链中. 因此可以避免或减少小分子有害杂质特别是小分子胺类物质残留于聚合物中, 这对医用高分子材料的现场固化具有重要意义. 本文主要报道了 N-(4-苯甲酰苯基)衣康酰亚胺(NBP II)与甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)组成的可聚合光氧化还原引发体系的丙烯腈光聚合.

1 NBP II 的合成

NBP II 是由 4-氨基二苯酮与衣康酸酐在乙酸酐, 无水乙酸钠和三乙胺的存在下反应而得. 产率为 75%, NBP II 为无色晶体, 熔点是 150~152℃.

红外光谱分析(KBr cm^{-1}): 1710(二苯酮基)、1640(双键)、1600(亚酰胺基)、1428、1436、3155(苯环上的氢).

核磁共振分析(CDCl_3 δ): 8.2~8.0(5H, *m*), 7.8~7.5(2H, *m*), 7.3~7.1(2H, *m*), 6.5~5.8(2H, *t*), 1.9(2H, *s*)

元素分析结果:

理论值: C% 74.22, H% 4.47, N% 4.81

分析值: C% 74.16, H% 4.51, N% 4.79

上述表征结果表明产物为预期结果.

* 1997-01-11 收稿, 1997-06-20 修稿; 国家自然科学基金(59373143)和河南省科委资助项目

2 单体的聚合

丙烯酸的光聚合是以体积约为 3mL 的硬质玻璃膨胀计跟踪, 在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 超级恒温水浴中进行的, 温度为 30°C , 光源为 300W 高压汞灯经 K_2CrO_4 滤液滤过的光, 聚合前经高纯氮排氧 10min, 溶剂为 DMF, P(NBP II), P(DMAEMA), P(NBP II-DMAEMA) 分别由相应单体在 DMF 中以 AIBN 引发聚合而得, 紫外光谱用 UV-250 型分光光度计在室温下测定. 由一定 P(NBP II-DMAEMA) 浓度下的紫外吸收强度参照 NBP II 浓度对其紫外吸收强度的工作曲线, 求得 P(NBP II-DMAEMA) 共聚物的组成为 NBP II: DMAEMA = 1:1 (mol ratio).

3 NBP II-DMAEMA 体系引发的 AN 光聚合

AN 被 NBP II-DMAEMA 体系能较容易地引发光聚合. 通过改变 AN、NBP II 和 DMAEMA 三者浓度之一, 保持其它二组分浓度不变, 即可得到 AN 光聚合速度 (R_p) 与 AN、NBP II 和 DMAEMA 浓度的关系. 图 1 直线 1、2、3 分别为 $\lg R_p - \lg[\text{AN}]$ 、 $\lg R_p - \lg[\text{NBP II}]$ 和 $\lg R_p - \lg[\text{DMAEMA}]$ 的关系图, 从图中各直线斜率得到 AN 在 NBP II-DMAEMA 体系引发光聚合速率方程可表示为:

$$R_p \propto [\text{NBP II}]^{0.38} [\text{DMAEMA}]^{0.25} [\text{AN}]^{0.96} \quad (30^\circ\text{C})$$

图 2 为保持 NBP II, DMAEMA 和 AN 浓度不变, 在不同温度下测得的聚合速率对数对温度倒数关系图, 由其直线斜率和 Arrhenius 公式算出的 NBP II-DMAEMA 引发的 AN 光聚合的表现活化能 (E_a) 为 21.4 kJ/mol, 与一般引发聚合反应的 E_a 相近.

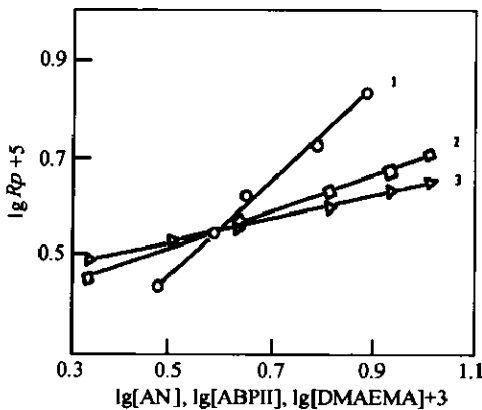


Fig. 1 Relationship between R_p and concentration of AN, NBP II or DMAEMA

(1) $\lg R_p - \lg[\text{AN}]$ plot, $[\text{NBP II}] = [\text{DMAEMA}] = 4.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; (2) $\lg R_p - \lg[\text{NBP II}]$ plot, $[\text{AN}] = 3.8 \text{ mol/L}$, $[\text{DMAEMA}] = 4.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; (3) $\lg R_p - \lg[\text{NBP II}]$ plot, $[\text{AN}] = 3.8 \text{ mol/L}$, $[\text{NBP II}] = 4.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $T = 30^\circ\text{C}$

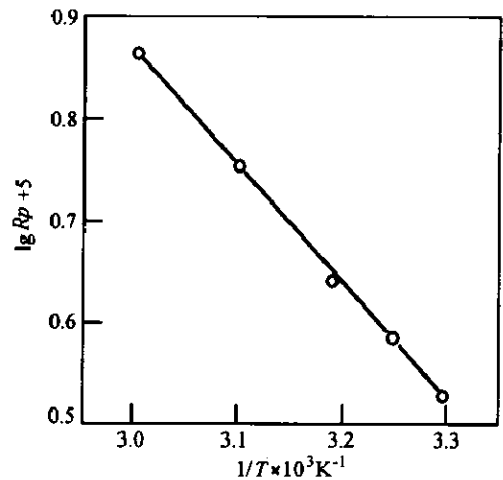


Fig. 2 $\lg R_p - 1/T$ plot for AN photopolymerization initiated by the NBP II-DMAEMA system

$[\text{AN}] = 3.8 \text{ mol/L}$, $[\text{NBP II}] = [\text{DMAEMA}] = 4.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

4 NBPII-DMAEMA 引发的 AN 聚合物紫外分析

经提纯后的 AN 聚合物 P(AN) 溶解于 DMF 中, 经 TCNE, DNPH 处理, 测其紫外光谱. 从图 3 可以看出, 用四氰乙烯(TCNE)和 2, 4-二硝基苯肼(DNPH)处理的 PAN 紫外光谱图中分别在 400nm 和 390nm 附近出现新峰, 而 AIBN 引发的 PAN 却无此现象, 表明 NBPII-DMAEMA 引发体系中二种组成既参与了聚合反应, 其自身进入了 P(AN) 链中. 同时还证明了 NBPII-DMAEMA 体系为可聚合的光氧化还原引发体系.

5 大分子光引发剂引发的 AN 光聚合

侧基中含有二苯酮基的高聚合物与小分子二苯酮一样, 可与叔胺形成氧化还原引发体系, 具有引发能力, 但由于大分子效应, 其引发 AN 光聚合速度有所提高, 图 4 直线 1、2、3、4 分别在相同链节浓度下的 NBPII-DMAEMA, NBPII-P(DMAEMA), P(NBPII-DMAEMA), P(NBPII)-DMAEMA 引发的 AN 光聚合的时间对转化率关系图, 可以看出 P(NBPII)-DMAEMA 引发速率最高, NBPII-DMAEMA 引发的聚合速率最慢, 前者约是后者的 2 倍, 这可能是由于 P(NBPII) 链中的二苯酮侧基受到紫外光激发后, 沿 P(NBPII) 分子链发生能量传递所致.

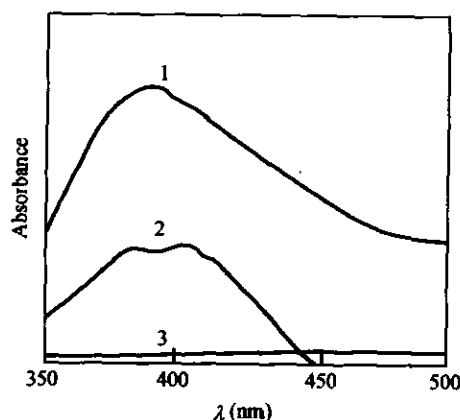


Fig. 3 Uv absorption spectra of P(AN) initiated by the NBPII-DMAEMA system

(1) P(AN) treated with TCNE; (2) P(AN) treated with DNPH; P(AN) initiated with AIBN

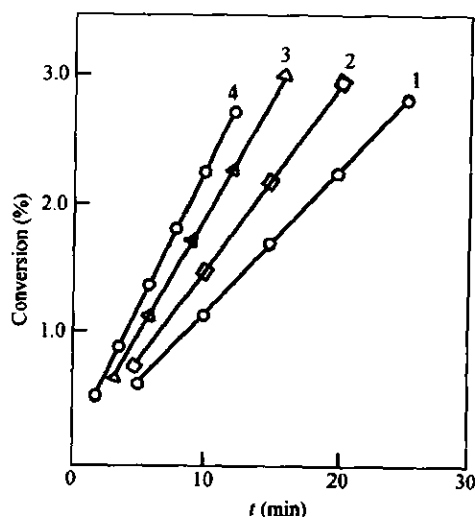


Fig. 4 Time-conversion AN in DMF initiated by the (1) NBPII-DMAEMA system; (2) NBPII-P(DMAEMA) system; (3) P(NBPII-DMAEMA); (4) P(NBPII)-DMAEMA system. $T = 30^{\circ}\text{C}$, $[\text{AN}] = 3.8\text{mol/L}$, $[\text{NBPII}] = [\text{DMAEMA}] = [\text{P(NBPII)}] = [\text{P(DMAEMA)}] = [\text{P(NBPII-DMAEMA)}] = 4.26 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

REFERENCES

- 1 Cohen S G, Parola A, Parson H. *Chem Rev*, 1997, 73(2):153~165
- 2 Sander M R, Osborn C L, Fracker D J. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1972(10):3173~3187
- 3 Wang E J, Ci M Z, Feng X D. *Polym Bull*, 1982, (5):326~339
- 4 Zhang Juxian(张举贤), Xu Zhixian(许志献), Cao Weixiao(曹维孝), et al., *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1989, (4):493~497
- 5 Du F S, Zhang P, Li F M. *J Appl Polym Sci*, 1994, (51):2139~2148

**PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED BY
POLYMERIZABLE PHOTO-REDOX INITIATION SYSTEM CONSISTING
OF N-(4-BENZOYLPHENYL)-ITACONIMIDE
AND N, N-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE**

GAO Qingyu, YANG Gengxu, CUI Yuanchen, ZHANG Fulian, ZHANG Juxian

(*Department of Chemistry, Henan University, Kaifeng 475001*)

LI Fumian

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

Abstract Photopolymerization of acrylonitrile initiated by photoredox initiation system consisting of N-(4-benzoylphenyl)-itaconimide (NBPII) and N, N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) has been undertaken. It has been found the polymerization rate is proportional to 0.32th power of NBPII concentration, 0.25th power of DMAEMA concentration and 0.9th power of AN concentration. The overall activation energy for the photopolymerization is obtained to be 21.4KJ/mol. From the UV analysis of the PAN treated with tetracyanoethylene and 2,4-dinitrophenylhydrazine, it is confirmed that the combination of NBPII and DMAEMA not only sensitizes the photopolymerization of AN, but also incorporates into the polymer chains. This means that NBPII and DMAEMA forms a polymerizable photo-redox initiation system. The photopolymerization rates of AN sensitized by NBPII-DMAEMA, P(NBPII)-DMAEMA, and NBPII-P(DMAEMA) are also compared. It shows that the polymerization rate initiated by P(NBPII)-DMAEMA system is faster than that of NBPII-DMAEMA system.

Key words N-(4-benzoylphenyl)-itaconimide, N, N-dimethylaminoethyl methacrylate, Acrylonitrile, Photopolymerization, Polymerizable photo-redox system