

• 研究简报 •

含胺基功能性单体的聚合研究

XVII. N-(4-二甲氨基苯基)马来酰亚胺的聚合及其光化学行为*

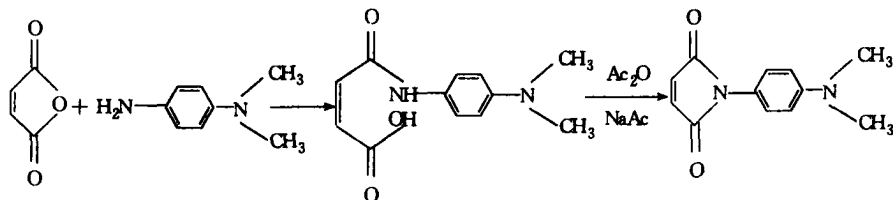
蔡辉 李福绵

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 N-(P-二甲氨基苯基)马来酰亚胺、荧光发射光谱、荧光结构自猝灭效应、Stern-Volmer 常数

关于在同一分子中既含有给电子生色基团又含有受电子碳碳双键基的单体的合成、聚合及它们的光化学行为, 我们所报道过的多是一元不饱和羧酸的衍生物^[1-3]. 本文报道含有给电子生色基团的 1, 2-不饱和二元羧酸类单体 N-(4-二甲氨基苯基)马来酰亚胺(DMAPMI)的合成、聚合及其光化学行为.

关于 DMAPMI, 文献上未见详细报道. DMAPMI 是由马来酰酐与 4-二甲氨基苯胺反应得到马来酰胺酸, 然后再经醋酸酐和无水醋酸钠催化脱水关环而得. 如下所示:



DMAPMI 经元素分析、质谱、红外光谱及核磁共振表征证明为预期的结构. 它易溶于常用的有机溶剂如氯仿、丙酮、乙醇等.

DMAPMI 为 1, 2-不饱和二元羧酸的衍生物, 由于其双键的缺电子性, 它可以与乙基乙烯基醚、醋酸乙烯酯等富电子烯类单体在自由基引发剂作用下进行交替共聚合. 它自身亦可以在偶氮类、有机过氧化物类引发剂作用下均聚合; 在紫外光照射下, 以二苯酮为敏化剂, 或不加任何敏化剂皆可发生均聚合. 用 GPC 测得其聚合物的数均分子量为 4.5×10^3 .

由于 DMAPMI 分子内同时含有给电子生色基团和受两个羰基影响的缺电子碳碳双键, 它表现出和以往我们所报道的一元不饱和羧酸类衍生物相类似的荧光结构自猝灭现

象和光化学行为.

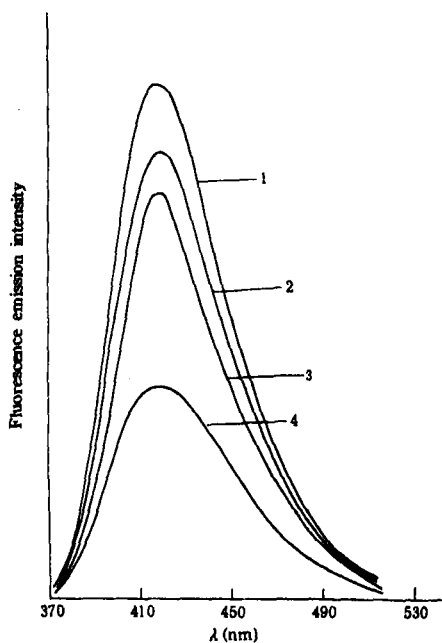


Fig. 1 Fluorescence emission spectra of DMAPMI, DMAPSI, P(DMAPMI) and P(DMAPMI-VAc) $\lambda_{ex} = 312\text{nm}$; Solvent; DMF, $C(-\text{PhNMe}_2) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$
(1) DMAPSI; (2) P(DMAPMI-VAc);
(3) P(DMAPMI); (4) DMAPMI

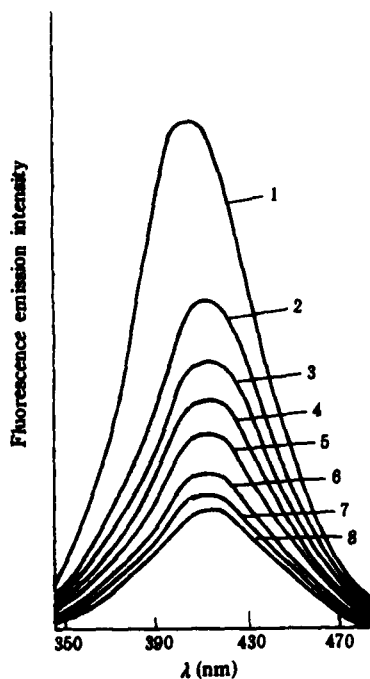
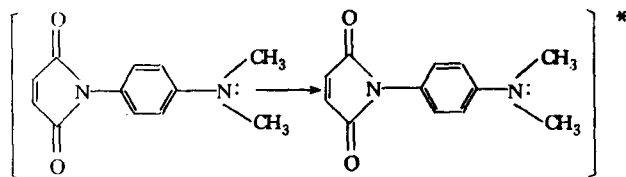


Fig. 2 Fluorescence spectra of P(DMAPMI-VAc) in the presence of MAn Conc. of MAn [M]
(1) 0; (2) 0.002; (3) 0.004;
(4) 0.006;
(5) 0.008; (6) 0.010;
(7) 0.012; (8) 0.014

图 1 是 DMAPMI、其均聚物 P(DMAPMI)、其与醋酸乙烯酯的共聚物 P(DMAPMI-VAc) 及其模型化合物 N-(4-二甲氨基苯基)琥珀酰亚胺(DMAPSI)在相同生色基团浓度下的荧光光谱。可以看到,单体的荧光强度比双键消失的聚合物及模型化合物弱许多,说明单体在紫外光照射下受激发,受电子部分和给电子部分相互作用,发生分子间电荷转移,产生激基复合物.示意如下:



由于发生分子内电子转移,生色基二甲氨基苯基的荧光受到了猝灭.这种猝灭现象是由于 DMAPMI 分子的结构因素即受电子的马来酰亚胺的碳碳双键造成的,我们称之为“结构自猝灭效应”,以和浓度因素引起的猝灭现象相区别.

为了证明马来酰亚胺双键对荧光猝灭的贡献,我们分别用以下三组缺电子不饱和化合物观察双键的缺电子性对共聚物荧光的影响:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯(MA);依康酸(IAn)、宁康酸酐(CAn)、马来酸酐(MAn);甲基丙烯腈(MAN)、丙烯腈(AN)、富马酸甲酯(FM)、富马腈(FN)、四氰基乙烯(TCNE),各组化合物的缺电子性顺序递增.结果表明这些化合物均能不同程度地猝灭聚合物荧光,可视为不同效率的猝灭剂.图2和图3分别为MAn、AN对聚合物溶液的荧光猝灭,它们的Stern-Volmer图示于图4和图5中.

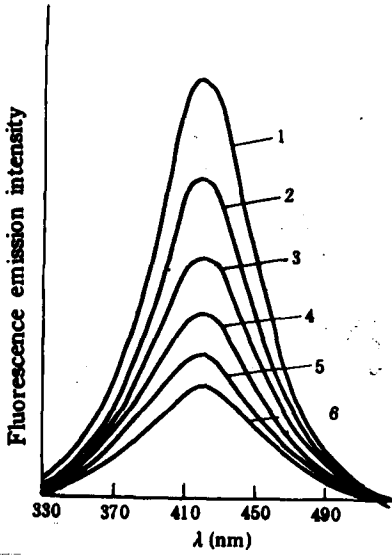


Fig. 3 Fluorescence spectra of P(DMAPMI-VAc) in the presence of AN
Conc. of AN [M]
(1)0; (2) 0.038; (3)0.076;
(4)0.114; (5) 0.152; (6) 0.190

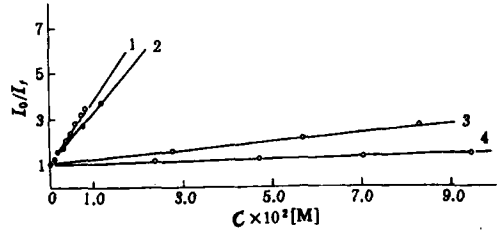


Fig. 4 Stern-Volmer plots of P(DMAPMI-VAc) Solution by different quenchers
(1) MAN; (2) IAn; (3) MA; (4) MMA

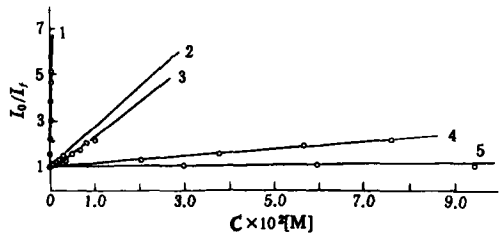


Fig. 5 Stern-Volmer plots of P(DMAPMI-VAc) solution by different quenchers
(1) TCNE; (2) FN; (3) FM; (4) AN; (5) MAN

表1则归纳了各猝灭剂的 e 值与Stern-Volmer常数的关系.可以看出,同一组内,随着猝灭剂缺电子程度的递增,其荧光猝灭能力亦迅速增大,表现为TCNE的最大猝灭常数.值得指出的是,不同猝灭剂组之间猝灭常数变化顺序并非总是和 e 值的变化顺序相一致,如MA的猝灭常数要大于AN.这可解释为MA的酯键与单体酰胺键的结构相容性所致.

Tab. 1 Fluorescence quenching constants of P(DMAPMI-VAc)

Quencher	e	$K_q\tau$	Quencher	e	$K_q\tau$
MAN	0.68	0.88	MMA	0.40	4.18
AN	1.23	15.1	MA	0.64	20.10
FM		269.8	IAn		270.5
FN	2.73	165.0	CAn		285.3
TCNE		20400	MAn	3.69	291.5

P(DMAPMI-VAc)的荧光能被AN有效地猝灭这一事实,暗示了二者间存在着电子

转移反应因而有敏化聚合的可能性. 实验表明, DMAPMI、其模型化合物 DMAPSI 及其聚合物均能较好地敏化 AN 的光聚合, 它们的动力学结果列于表 2.

Tab. 2 Kinetics of Photopolymerization of AN $R_p = K_p x [\text{Sensitizer}]^x \times [\text{AN}]^y$

Sensitizer	x	y	ΔE_a (KJ/mol)
DMAPMI	0.10	1.41	21.3
P(DMAPMI)	0.22	1.42	19.8
P(DMAPMI-VAc)	0.27	1.46	20.7
DMAPSI	0.44	0.48	18.3

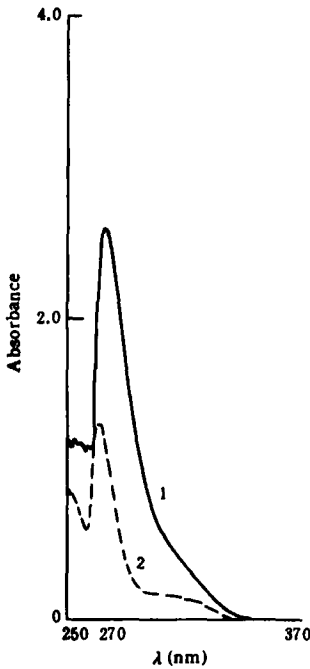


Fig. 6 UV spectra of (1) PAN sensitized by DMAPMI and (2) DMAPMI

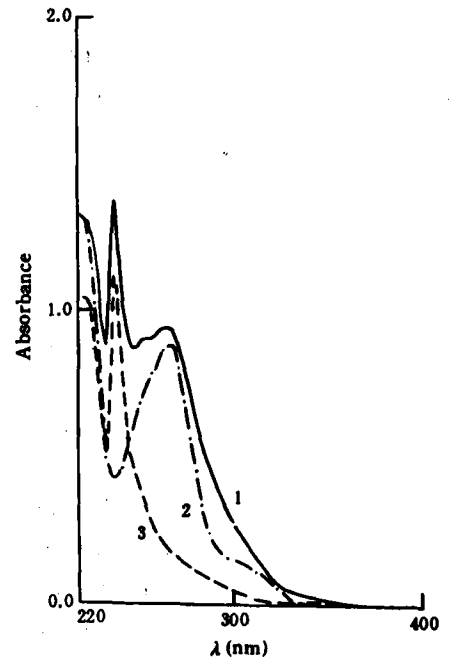


Fig. 7 UV spectra of (1) PMMA initiated by DMAPMI-BPO, (2) DMAPMI and (3) PMMA initiated by BPO

紫外光谱表明, 敏化剂不仅敏化了 AN 的光聚合, 本身也进入了聚合物链中, 如图所示.

此外, 由于 DMAPMI 及其聚合物为芳香叔胺, 它们可以与 BPO 构成氧化还原体系来引发烯类单体如 MMA 的聚合, 它们各自的动力学方程如下:

$$R_p = k_p \times [\text{DMAPMI}]^{0.5} \times [\text{BPO}]^{0.5} \times [\text{MMA}]^{1.0} \quad E_a = 50.48 \text{ KJ/mol}$$

$$R_p = k_p \times [\text{P(DMAPMI-VAc)}]^{0.5} \times [\text{BPO}]^{0.5} \times [\text{MMA}]^{1.0} \quad E_a = 63.12 \text{ KJ/mol}$$

紫外光谱表明(见图 7), 芳叔胺在引发 MMA 聚合的同时, 本身也进入了聚合物链中.

参 考 文 献

- [2] 陈双基、李福绵, 高分子学报, 1989, (5), 628
[3] 高青雨、张举贤、李福绵, 高分子学报, 1992, (5), 328
[4] WU, S. K., LI, F. M., in "New Trends in the Photochemistry of Polymers" Edited by Allen, N. S., Rabak, J. F., Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 85

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO GROUP

XVII. POLYMERIZATION AND PHOTOCHEMICAL BEHAVIOR OF N-(p-DIMETHYLAMINOPHENYL) MALEIMIDE

CAI Hui, LI Fumian

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

ABSTRACT

N-(p-Dimethylaminophenyl)maleimide (DMAPMI) was synthesized and copolymerized with vinyl acetate. The photochemical behavior of DMAPMI and its polymer was studied. It was found that the intensity of monomer was lower than that of its copolymer due to the structural self-quenching effect as we have reported previously. The relationship between Stern-Volmer constant and 'e' value of quenchers was discussed. DMAPMI could act as both of a photosensitizer for vinyl polymerization upon UV irradiation and a component of redox initiation system by combining with BPO to initiate the vinyl thermo-polymerization.

Key words N-(p-Dimethylaminophenyl)-maleimide, Fluorescence emission spectra, structural self-quenching effect, Stern-Volmer Constants