

• 研究简报 •

N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶基哌嗪及其
聚合物敏化的丙烯腈光聚合*

高青雨

张举贤

李福绵

(河南大学化学化工系, 开封, 邮政编码: 475001)

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶基哌嗪、丙烯腈、光聚合

我们曾报道过同一分子中含有给电子生色基团和电子受体基团的一类功能性单体, 如甲基丙烯酸-4-N,N-二甲氨基苄酯 (DMABMA)^[1,2], N-(4-N', N'-二甲氨基苯基代丙烯酰胺, N-(4-N', N'-二甲氨基苯基代甲基丙烯酰胺 (DMPMA)^[3-5], 8-丙烯酰氧喹啉 (AQ)^[6], N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪 (APP)^[7,8] 的合成、聚合以及单独或与过氧化二酰构成氧化还原体系以引发烯类单体的聚合研究。N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶基哌嗪 (MPMP) 是带有多氮杂环的芳香叔胺基的丙烯酸衍生物。关于芳香叔胺例如 N,N-二甲基甲胺 (DMA) 作为光敏剂的丙烯腈 (AN) 光聚合已有报道^[9], 但以可聚合多氮杂环的芳香叔胺及其聚合物作为光敏剂进行烯类单体的光聚合研究报道较少。本文报道的是 MPMP 及其聚合物敏化的丙烯腈光聚合。

AN 光聚合动力学测定是按前文的条件进行的^[10]。

1. MPMP 敏化的 AN 光聚合

在一定温度下, 在 DMF 溶液中固定 AN 浓度改变 MPMP 浓度, 进行 AN 光聚合, 以 MPMP 浓度对数对聚合速率 R_p 对数作图, 则得图 1 直线 1, 其斜率为 0.35, 即 $R_p \propto [\text{MPMP}]^{0.35}$

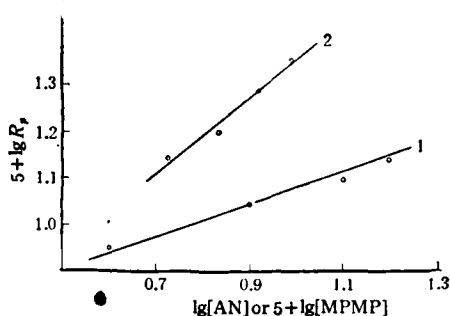


Fig. 1 Effect of AN and MPMP Concentration on the Photopolymerization Rate of AN Sensitized by MPMP

(1) $\lg R_p$ -[MPMP]; (2) $\lg R_p$ -[AN]

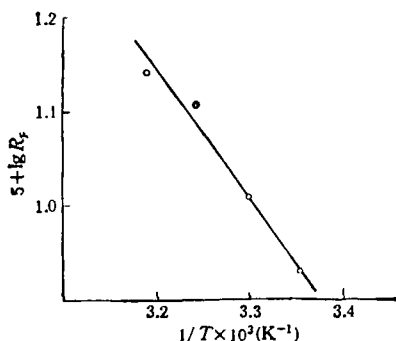


Fig. 2 $\lg R_p$ - $1/T$ Relationship for the Photopolymerization of AN Sensitized by MPMP

* 1991年10月8日收到

固定温度和 MPMP 浓度, 改变 AN 浓度, 测得不同 AN 浓度下的 R_p , AN 浓度对数与聚合速率 R_p 对数关系示于图 1 直线 2, 其斜率为 0.85 即 $R_p \propto [AN]^{0.85}$, 由此得到 MPMP 敏化 AN 光聚合动力学关系为:

$$R_p \propto [MPMP]^{0.35} [AN]^{0.85}$$

固定敏化剂 MPMP 和单体 AN 浓度, 改变温度进行 AN 光聚合, 不同温度下测得的 R_p 对数与温度倒数关系如图 2 示, 由其斜率算出的表观活化能 E_a 为 4.71 kcal/mol, 这与一般光聚合 E_a 值相近。

2. MPMP 聚合物 P(MPMP) 敏化的 AN 光聚合

固定温度和单体 AN 浓度, 在一定浓度范围内改变 P(MPMP) 的浓度进行 AN 光聚合, 图 3 直线 1 示出 P(MPMP) 浓度对数对 R_p 对数的关系, 其直线斜率为 0.30, 即 $R_p \propto [P(MPMP)]^{0.30}$

保持温度和 MPMP 浓度不变, 在一定浓度范围内改变 AN 浓度进行光聚合, AN 浓度对数与 R_p 对数关系示于图 3 直线 2, 其斜率为 1.0 即 $R_p \propto [AN]^{1.0}$, 则 P(MPMP) 敏化的 AN 光聚合动力学关系为:

$$R_p \propto [P(MPMP)]^{0.30} [AN]^{1.0}$$

固定 P(MPMP) 和 AN 浓度, 在不同温度下进行 AN 光聚合, 聚合速率 R_p 对数对温度倒数关系如图 4 所示; 其表观活化能 E_a 为 4.58 kcal/mol, 与一般光聚合的 E_a 相近。

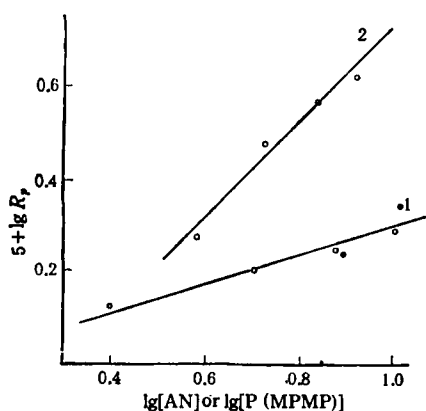


Fig. 3 Effect of Concentration of AN and P(MPMP) on the Photopolymerization Rate of AN sensitized by P(MPMP)

(1) $\lg R_p - \lg [P(MPMP)]$; (2) $\lg R_p - \lg [AN]$

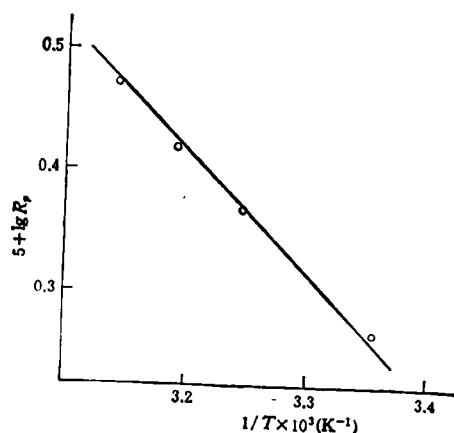


Fig. 4 $\lg R_p - 1/T$ Relationship for the Photopolymerization of AN Sensitized by P(MPMP)

3. 以 MPMP 和 P(MPMP) 作光敏剂所得 PAN 的荧光分析

以 MPMP 和 P(MPMP) 敏化的 AN 光聚合所得聚合物 PAN 放在索氏萃取器中以可溶 P(MPMP) 而不溶 PAN 的二氯乙烷充分萃取以除去可能存在的 P(MPMP) 均聚物, 然后测其荧光。提纯后的 PAN 和 P(MPMP) 一样, 也在 405nm 处出现荧光, 而且其强度不随萃取时间而改变如图 5 所示。而无 P(MPMP) 残基的 PAN 则无此现象, 由此可以确定 PAN 链中含有 P(MPMP) 残基, 同时还证明了 MPMP 及其聚合物敏化

AN 光聚合时,它们不仅参与 AN 光聚合的引发反应,而且还参与 AN 光聚合反应而自身进入 PAN 链中。

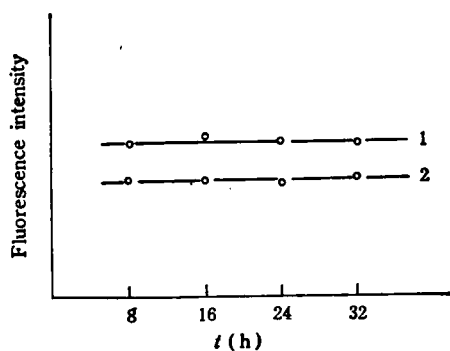
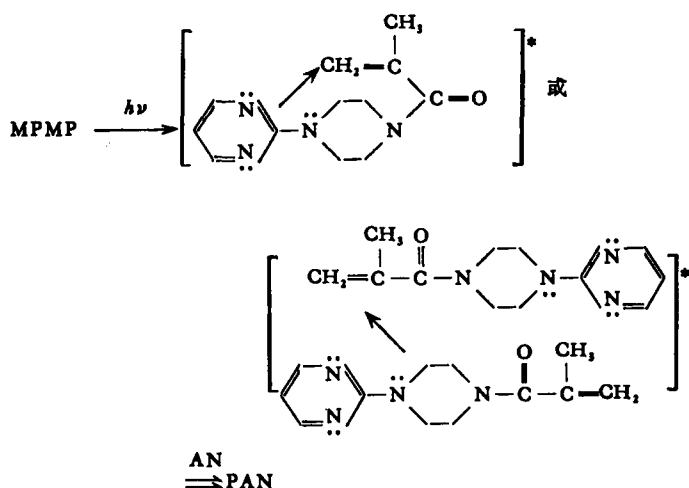


Fig. 5 Fluorescence Emission Intensity of PAN at Regular Extraction Interval
Sensitizer: 1) P(MPMP) (2) MPMP

4. 引发机理

关于 MPMP 的合成、聚合、荧光光谱,我们曾进行了研究。由于 MPMP 分子中含有缺电子的双键又含有给电子的芳香叔胺生色基团的可聚合芳香叔胺,在紫外光激发下,可形成激基复合物,因而出现了结构自猝灭现象即荧光强度要比同等条件下的P(MPMP)荧光强度要弱。根据 MPMP 引发自身光聚合的事实,AN 在 MPMP 作光敏剂下的光聚合引发机理是:



即 MPMP 分子内或分子间在紫外光照射下形成复合物,经过质子转移产生自由基进而引发 AN 的聚合。由于 MPMP 和 AN 相比很少,下面的可能性较大。

由于 MPMP 发色基团产生的荧光不仅可被自身的双键所猝灭而且可以为其它缺电子的烯类单体如 AN 所猝灭,所以 MPMP 敏化 AN 光聚合的主要途径为:

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE SENSITIZED BY N-METHACRYLYL-N'-PYRIMIDINOPIPERAZINE AND ITS POLYMER

GAO Qingyu, ZHANG Juxian

(*Department of Chemistry & Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Post code: 475001*)

LI Fumian

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

ABSTRACT

The photopolymerization of acrylonitrile (AN) sensitized by N-methacrylyl-N'-pyrimidinopiperazine (MPMP) and its polymer, P(MPMP) was studied kinetically. It was found that the photopolymerization rate of AN sensitized by monomeric MPMP is proportional to 0.35th power of MPMP concentration and 0.85th power of AN concentration, respectively. In the case sensitized by Polymeric MPMP, P(MPMP) is proportional to 0.30th power of P(MPMP) concentration and 1.0 power of AN concentration, respectively. The overall activation energies for photopolymerization sensitized with MPMP and P(MPMP) were determined to be 4.71 Kcal/mol and 4.58 Kcal/mol, respectively. From the fluorescence analysis for P(AN) sensitized by either MPMP or P(MPMP), it was confirmed that MPMP and P(MPMP) not only sensitized the photopolymerization of AN but also entered into the P(AN) chains.

Key words N-Methacrylyl-N'-pyrimidinopiperazine, Photopolymerization, Acrylonitrile, Sensitization