

· 研究简报 ·

联苯甲酰—芳香叔胺可见光引发甲基丙烯酸正
丁酯本体聚合的研究*

庄祥英 何宜 梁兆熙

(高分子研究所)

用紫外光作光源, 芳香酮或芳香酮与胺作光引发剂引发烯类单体的光聚合已有不少报道^[1-3], 近年来可见光的采用也引起了人们的重视^[4,5]。由于后者使用方便, 不会产生紫外辐射, 虽然能量较低, 在某些场合下应用仍有其优点。

本文用卤钨灯作光源, 研究了联苯甲酰-芳香叔胺引发体系对甲基丙烯酸正丁酯的本体聚合动力学。

1. 实验部分

(1) 试剂 甲基丙烯酸正丁酯(BMA)化学纯, 经碱洗、干燥和减压蒸馏; 联苯甲酰(BL)和所用芳香叔胺p-(CH₃)₂NC₆H₄CHO (DMB)、C₆H₅N(CH₃)₂ (DMA)、p-BrC₆H₄N(CH₃)₂ (BDA)、p-CH₃C₆H₄N(CH₃)₂ (DMT) 和 p-O₂NC₆H₄N(CH₃)₂ (NDA), 为化学纯或分析纯, 均经重结晶。

(2) 实验方法 ①BMA在30±0.05°C下本体聚合, 用自动记录膨胀计^[6]测定聚合转化率。在转化率1~5%计算聚合速率(V_p)。

②光源用500瓦卤钨灯(上海电子管三灯厂)灯-样品距离35cm, 用硅光电池监测, 实验过程光强恒定。

2. 结果与讨论

(1) BL对V_p的影响 分别固定DMB和DMA的浓度, 测定不同浓度下BL的V_p, 结果如图1。从图1可见, 当叔胺的浓度固定时, [BL]在适当的范围内, V_p随[BL]的增大而上升, 但[BL]增大到一定, V_p上升变慢, 最后趋于一定值。

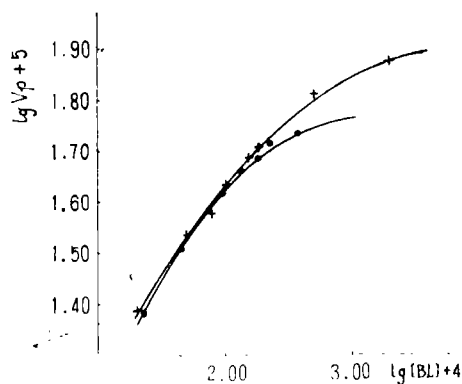
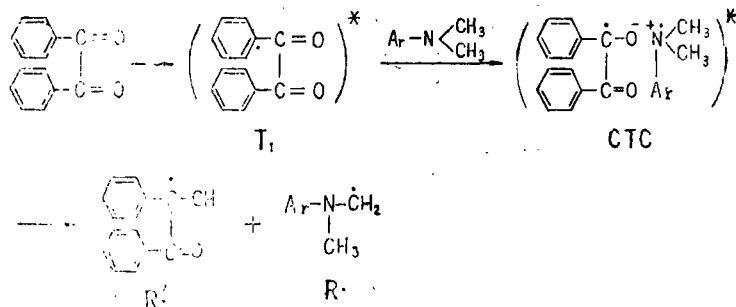


图1 V_p与[BL]的关系曲线
Fig. 1 Relationship between
V_p and [BL]
×—a [DMB]=0.005mol/l
•—b [DMA]=0.0045mol/l

本文1986年10月收到

* 应届毕业生何庆众参加部分工作

芳香酮-叔胺引发体系的机理,可以认为,芳香酮在光的照射下形成激发三线态(T_1), T_1 再与叔胺形成电荷转移激发络合物(CTC),再经 H^+ 转移形成两个自由基($R\cdot$ 和 $R'\cdot$)^[13]:



在有些情况下,芳香酮与叔胺还可能形成接触电荷转移络合物(CCT)^[8], CCT再进一步形成 $R\cdot$ 和 $R'\cdot$ 。

从我们测定的BL-DMB光照前后的荧光发射光谱和紫外吸收光谱的变化来看,并没有发现新的谱峰,这是由于中间体CTC发射的荧光往往被猝灭, CCT的吸收峰也往往会被掩盖所致^[8]。

从 $R\cdot$ 和 $R'\cdot$ 单电子参与共轭程度可知 $R\cdot$ 才具有引发作用, $R'\cdot$ 在较低温度下只有终止作用。图1中的前段 V_p 随[BL]的增大而上升符合一般自由基聚合反应的规律,当[BL]增大到一定值以后, V_p 随[BL]升高而下降是由于自由基之间副反应形成的化合物具有较大的消光效应所致^[7]。

图1曲线a和曲线b的斜率分别是0.34和0.35,较一般自由基聚合引发剂的反应级数(0.5)低,这可能由于自由基参与了链终止反应和光化学反应过程中生成非活性化合物的缘故^[1]。

(2) [DMB]对 V_p 的影响 图2曲线a、b、c表明, [BL]一定, V_p 随[DMB]增大而升高,然后下降,也是自由基之间副反应生成消光效应较大的化合物增加所致。三条曲线的峰值可以连成一直线d,这是[BL]和[DMB]与 V_p 的关系曲线。DMB的反应级数是0.13。

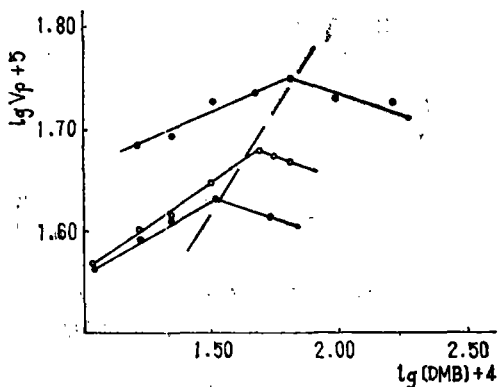


图2 V_p 与 [DMB] 关系曲线

Fig. 2 Relationship between V_p and [DMB]

- (上)—a [BL] = 0.010 mol/l
- — b [BL] = 0.015 mol/l
- (下)—c [BL] = 0.030 mol/l

(3) 不同芳叔胺对 V_p 的影响 固定[BL], 不同芳叔胺与 V_p 的关系见图3和表1。

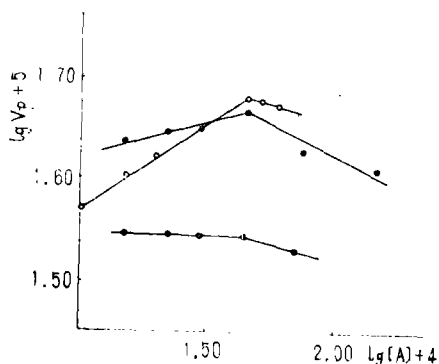


图3 V_p 与胺浓度关系曲线

Fig. 3 Relationship between V_p and amine content
[BL] = 0.015 mol/l,
○—a DMB ·(上)—b DMA
·(下)c BDA

表1 不同芳叔胺对 V_p 的影响

Tab. 1 The effect of different aromatic tertiary amines on V_p

引发剂体系 Systems of initiator	浓度 Content(M)	$V_p \times 10^4$ (mol/l·s)	τ (min)
BL/DMB	0.015/0.0045	3.02	6
BL/DMA	0.015/0.0045	2.98	6.5
BL/BDA	0.015/0.0045	2.69	7
BL/DMT	0.015/0.0045	2.13	13
BL/NDA	0.015/0.0045	1.79	16
BL	0.015	0.65	30
DMB	0.0045	0	—

由图3得芳胺的反应级数分别是: DMB为0.13, DMA为0.065, BDA接近0。它们的引发活性是:

$$\text{DMB} \approx \text{DMA} > \text{BDA} > \text{DMT} > \text{NDA}$$

从表1还可看到单独的DMB不能起引发聚合作用, 而单独BL对BMA在可见光作用下也有引发聚合作用, 但与BL-芳香叔胺体系比较, V_p 降低了3~5倍, 诱导期(τ)也增加3~5倍. 说明BL均解作用生成的 R' ·要比BL-芳胺体系经过CTC或CCT生成的 R ·, R' ·的活性比 R ·低得多。

(4) 氧对 V_p 的影响 将含有引发剂的BMA分别通 O_2 和 N_2 10分钟, 再测定 V_p 和 τ , 结果列于表2。

表2 O₂和空气对V_p的影响
Tab. 2 The effect of O₂ and air on V_p

引发剂体系 Systems of initiator	条件 Condition	V _p × 10 ⁴ (mol/l·s)	τ (min)
BL/DMB (M) 0.015/0.0045	O ₂	5.41	8
	N ₂	5.76	3
	空气	5.75	3
BL/DMA (M) 0.015/0.003	O ₂	4.18	9
	空气	4.47	3.5

由表2可见,对于BL-芳胺体系,氧对V_p的影响不大,主要使τ加长。这是由于溶解在体系中的O₂与R·有反应。当O₂消耗完毕,聚合仍照常进行^[9]。

参 考 文 献

- [1] 王尔鉴、李妙贞、冯新德, 高分子通讯, 1981, 5, 381.
- [2] Kubota H. and Ogiwara Y., *J Appl. Polym. Sci.*, 27(1982), 7, 2683—91.
- [3] Sengupta P. K. and Modak S. K., *J. Macromol. Sci-chem.*, A20 (1983), 8, 789—805.
- [4] Koiek Robert L. and Hammill Janet L., *Radiation Curing*, 1980, 5, 3—6.
- [5] Alexander Ian J., Scott Roger J., *Brit. Polym. J.*, 15(1983), 1, 30—33.
- [6] 陈用烈、梁兆熙、叶廷恩等, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 3, 114.
- [7] 王尔鉴、李妙贞、冯新德, 高分子通讯, 1981, 6, 418.
- [8] Mason S. F., *Quart. Rev.*, 15(1961), 3, 287.
- [9] Berner G., Kirchmayr R. and Rist G., *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 61(1978), 110.