

苯胺引发丙烯腈光聚合的动力学研究*

李 瑾 曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

苯胺引发丙烯腈光聚合时聚合速度与苯胺浓度的依赖关系与其吸收汞灯辐射光的特点有关。当增加苯胺浓度时,聚合速度出现最大值而后下降,随后又出现速度上升。这个现象从苯胺在 313 nm, 334 nm 和 365 nm 几个高压汞灯辐射波长的消光系数得到解释。在苯胺衍生物中也观察到了同样情况。因此,光聚合中引发剂指数随其浓度不同而变化,只有在低吸光度的低浓度范围才能得到正常的引发剂指数。

我们在研究芳香叔胺作为电子给体引发丙烯腈 (AN) 光聚合的基础上^[1,2],发现苯胺也能引发 AN 光聚合并已作初步报道^[3]。与此同时, Kubota 等^[4]也研究了苯胺及其衍生物引发 AN 光聚合的动力学,并报道聚合速度 R_p 与引发剂浓度的 0.5 次方呈依赖关系。他们和以往文献所述一样^[5-7],认为 0.5 次方是因为不存在初级自由基链终止^[8]。我们在研究光聚合时的许多实例表明,光聚合与热聚合不同,必须考虑引发剂吸收汞灯辐射光的特点,才能弄清 R_p 与 $[I]$ 的关系。为此,我们在较大范围内改变苯胺浓度,进行动力学研究,并结合苯胺在高压汞灯各波长的消光系数对实验结果进行分析,从而对光聚合中引发剂指数问题作出了新解释。

一、实 验 部 分

1. 试剂 丙烯腈(AN),先用 CaCl_2 ,再用 CaH_2 干燥,用前在 N_2 下减压蒸馏, n_D^{25} 1.3888。苯胺,用 CaH_2 干燥,用前在 N_2 下减压蒸馏二次, n_D^{20} 1.5863。其它芳胺均经减压蒸馏或重结晶处理。二甲基甲酰胺 (DMF), N_2 下减压蒸馏, n_D^{20} 1.4301。

2. 实验方法 聚合方法同文献 [1],光源为 300 W GGZ 直管型高压汞灯。DMF 为溶剂,AN 浓度 3.8 mol/L。在滤光下进行聚合时,用 K_2CrO_4 滤光液 (K_2CrO_4 0.27 g, K_2CO_3 1g/11 H_2O , 厚 1cm) 得到 313 nm 的光,用 CuSO_4 滤光液 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 250 g/11 H_2O , 厚 1cm) 得到 365 nm 的光^[2]。用 NiSO_4 滤光液 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 500 g/11 H_2O 厚 1 cm) 加上 UV-35 滤光片滤去大于 365 nm 的光和大于 313 nm 的光,得到 334 nm 的光。

吸光度和荧光光谱分别由岛津 UV-120 型分光光度计和日立 850 型荧光光谱仪测定。

本文 1985 年 5 月 10 日收到,1986 年 5 月 15 日收到修改稿。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

二、结果与讨论

1. 在不同波长入射光下苯胺引发聚合

引起光化学反应的首要条件是体系能吸收高压汞灯发出的辐射光. 在我们的实验中, 高压汞灯小于 300 nm 的辐射光被硬质玻璃膨胀计吸收, 其主要起作用的是 313 和 365 nm 两个波长的光, 另外 334 nm 处有一较弱的辐射.

苯胺与 AN 在基态有较弱的电荷转移相互作用, 所以在 DMF-AN 中的吸收峰, 实际上是苯胺和 AN 形成一定程度的电荷转移络合物的光谱, 峰值在 290nm, 但其峰尾延长到 313nm 以后, 因此可以吸收该波长的光引发聚合.

随着苯胺浓度增加, 其在 313 nm 的吸光度亦增加, 当浓度大于 10^{-3} mol/L 时, 开始吸收 334 nm 的光. 继续增加苯胺浓度, 至大于 0.1 mol/L 时, 也可以吸收 365 nm 的光 (图 1).

只要苯胺浓度适当, 就可以分别吸收 313, 334 或 365 nm 的光, 也就可以研究用这些波长的光照射引起的聚合. 其结果见图 2 中曲线 1, 2, 3.

当用 313 nm 光照射时, 聚合速度随苯胺浓度增加有一最大值. Barton 等^[9]在用芳烃引发 AN 光聚合时也看到了这种最大值现象, 并把它归之于芳烃的“自淬灭”. 实际上, 考虑体系光吸收特点不难理解这一现象. 由于聚合反应是苯胺分子吸收光的结果, 随着其浓度增加, 体系的光吸收也增加 (图 1), 即吸收光而激发的苯胺分子增多, 因而聚合速度上升. 当苯胺浓度高到一定值后, 体系的吸光度随浓度改变很小 (图 1), 即吸收光而激发的分子不再增多, 而这些分子越来越局限于向光面的液体表层, 使这一部分自由基浓度很大, 结果是笼效应的脱活反应剧增, 聚合速度下降.

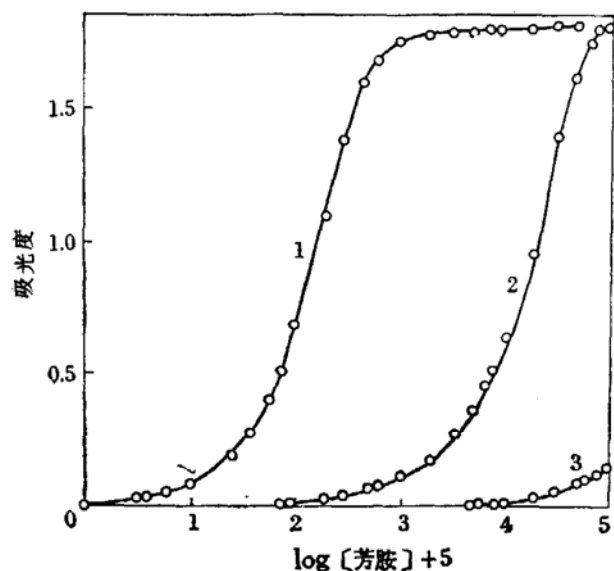


图 1 苯胺在不同波长的吸光度与其浓度关系
(DMF-AN 中, $[AN] = 3.8 \text{ mol/L}$)

(1—313nm, 2—334nm, 3—365nm)

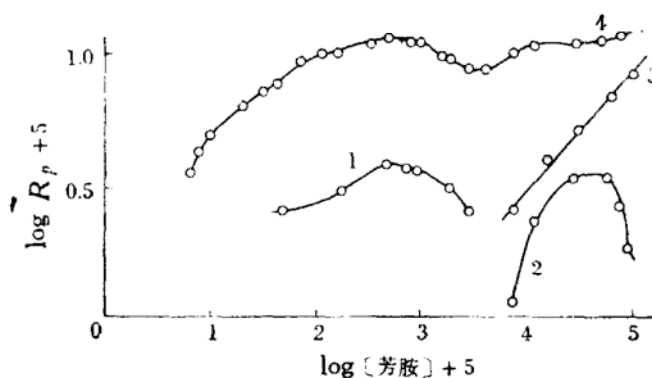


图 2 苯胺引发 AN 光聚合 R_p 与 [苯胺] 关系

(1— K_2CrO_4 , 滤光 (313nm), 2— $NiSO_4$, 滤光液+UV35 滤光片 (334nm) 3— $CuSO_4$, 滤光 (365nm), 4—不滤光)

由于同样的原因, 用 334 nm 光照射时, 也出现聚合速度最大值现象. 改用 365 nm 光照射

时,由于苯胺在此波长下的消光系数非常小 ($\epsilon_{365} = 0.14$, 表 1), 即使在很高浓度下苯胺的吸光度仍然不高, 因而不出现聚合速度下降现象。

图 2 曲线 4 是在未加滤光液、滤光片时 R_p 与苯胺浓度的关系。在苯胺浓度较低时, 主要是 313 nm 的光起作用, 随着苯胺浓度增加, R_p 先是增加, 然后经一个极大值而下降。继续增加苯胺浓度时, 334 nm 和 365 nm 的光开始起作用, 聚合速度又变得上升。

2. 苯胺衍生物引发 AN 光聚合

上述苯胺引发聚合时聚合速度与引发剂浓度呈 S 型关系, 在 N-甲基苯胺 (NMA), N,N-二甲基苯胺 (DMA) 和 N,N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 中也看到了, 结果示于图 3。

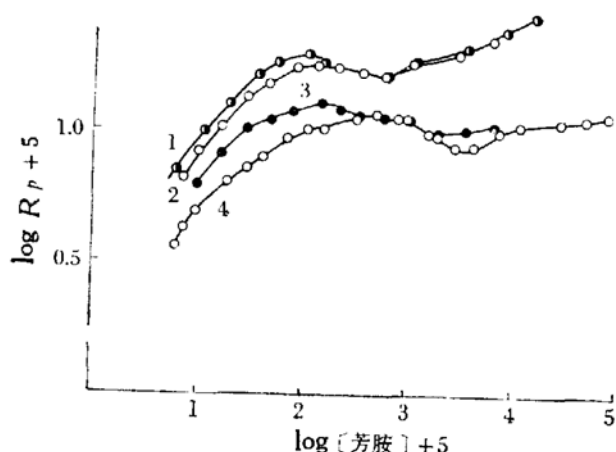


图 3 几种芳胺引发 AN 光聚合 R_p 与 [芳胺] 关系(不滤光)

(1—DMT, 2—DMA, 3—NMA, 4—苯胺)

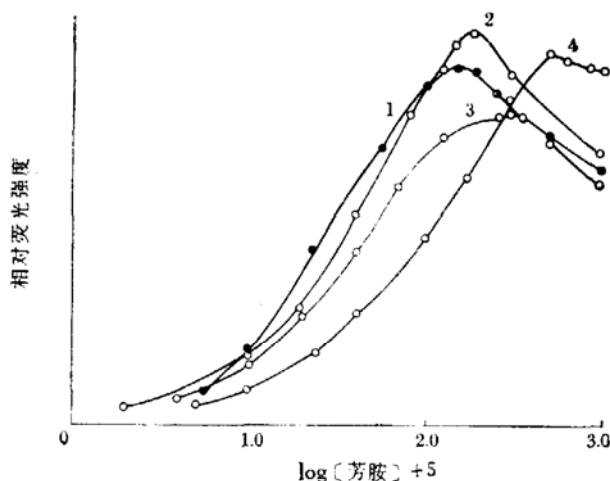


图 4 几种芳胺荧光强度随浓度的变化 (DMF 中, $\lambda_{ex} = 313\text{nm}$)

(1—DMT, 2—DMA, 3—NMA, 4—苯胺)

由于聚合速度出现极大值是由体系吸收光性质决定的, 引发剂的摩尔消光系数越大, 出现聚合速度极大值时浓度就应越低。苯胺、NMA, DMA, DMT 在 313 nm 的消光系数分别为 860, 1760, 1800 和 1820, 它们在引发 AN 聚合时出现聚合速度极大值的浓度分别为 5×10^{-3} , 1.4×10^{-3} , 1.3×10^{-3} 和 1.2×10^{-3} mol/L (表 1)。

表 1 几种芳胺引发 AN 光聚合与其摩尔消光系数关系

芳胺	摩尔消光系数 ϵ^*			出现 R_p 极大值时浓度 (mol/L)	发现 R_p 再次上升时浓度 (mol/L)
	ϵ_{313}	ϵ_{334}	ϵ_{365}		
苯胺	860	8.5	0.14	5×10^{-3}	7.2×10^{-2}
NMA	1760	60	0.83	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-2}
DMA	1800	95	1.10	1.3×10^{-3}	1.0×10^{-2}
DMT	1820	370	6.3	1.2×10^{-3}	1.0×10^{-2}

* 在 DMF-AN 混合溶剂 ($[AN] = 3.8\text{mol/L}$) 中测定。

由于在胺浓度高的体系中实际只有向光的液体表层中那一小部分胺吸收光而激发, 因而其荧光强度随浓度增加也有一个最大值。用 313 nm 光激发时, 苯胺、NMA, DMA 和 DMT 出现荧光强度最大值时浓度分别为 5×10^{-3} , 2.6×10^{-3} , 2.4×10^{-3} 和 1.3×10^{-3} mol/L, 与聚合速度极大值的规律一致。

表 2 给出不同波长下芳胺消光系数与荧光强度最大时浓度的关系,也是消光系数越大,荧光最大时浓度越低,见表 2.

表 2 芳胺荧光强度最大时浓度与消光系数关系*

芳胺	$E \times 300\text{nm}$		$E \times 313\text{nm}$	
	ϵ	荧光最大时浓度	ϵ	荧光最大时浓度
苯胺	1650	1.7×10^{-3}	720	5.0×10^{-3}
NMA	1800	1.3×10^{-3}	1360	2.6×10^{-3}
DMA	2200	1.2×10^{-3}	1460	2.4×10^{-3}
DMT	1600	2.0×10^{-3}	1800	1.3×10^{-3}

* 在 DMF 中测定.

从图 3 还可以看出, DMT, DMA 和 NMA 也与苯胺一样,当浓度继续增加时,聚合速度都经一个最低点以后再次上升. 由于速度上升是吸收 334 nm 和 365 nm 光的结果,胺在这两个波长消光系数越大,出现聚合速度再次上升时浓度越低. 对苯胺、NMA, DMA 和 DMT 来说,它们的浓度分别为 7.2×10^{-2} , 2×10^{-2} , 10^{-2} 和 10^{-2} mol/L, 与消光系数上升的规律一致(表 1).

苯环对位有取代基的苯胺衍生物引发 AN 聚合时,也同样有聚合速度最大值的出现(图 5). 胺在 313 nm 的消光系数越小,出现最大值时浓度越高(表 3).

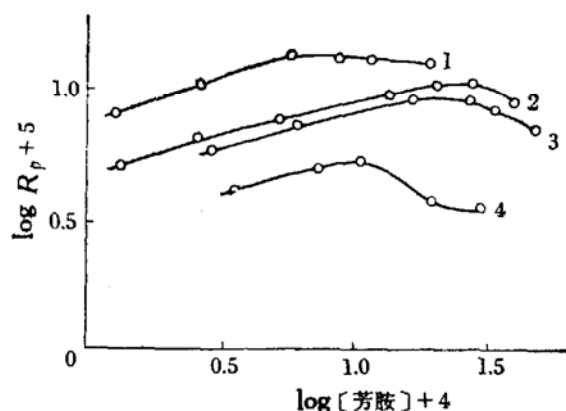


图 5 几种芳胺引发 AN 光聚合 R_p 与胺浓度关系
(1——对氨基苯甲酸, 2——对甲基苯胺, 3——对溴苯胺, 4——对氨基苯甲醚)

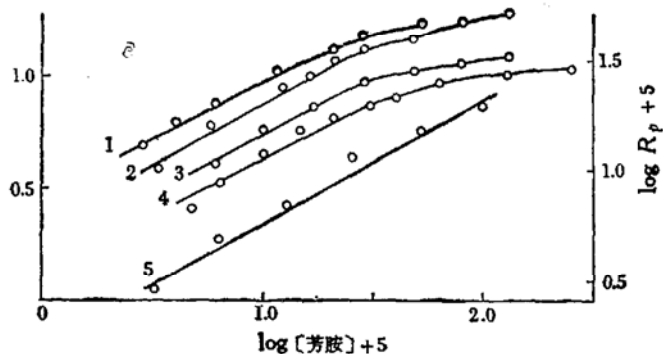


图 6 芳胺引发 AN 光聚合的 $\log R_p - \log [\text{芳胺}]$ 图
(1——DMT, 2——DMA, 3——NMA, 4——苯胺, 5——苯胺; 1—4 为 DMF 中溶液聚合, 5—本体聚合)

3. 关于引发剂指数

Kubota 等在 $3 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内作 $R_p - [\text{苯胺}]^{\frac{1}{2}}$ 图, 从而认为苯胺的指数是 0.5. 但我们对几种芳胺体系作 $\log R_p - \log [\text{芳胺}]$ 图时, 发现即使在浓度低于 R_p 最大浓度时, 图线也不呈严格的直线关系(图 6). 引发剂芳胺浓度越大, 斜率越小. 对于苯胺, 如果近似求其 $3 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内斜率, 得到引发剂指数小于 0.5.

从光聚合动力学关系式推导可以得到, 当 $\epsilon[I]l$ (ϵ 为摩尔消光系数, $[I]$ 为引发剂浓度, l 为光程) 小于 0.1 时, 由于光能均匀通过体系, 引发剂指数基本满足 0.5 次方关系, 而大于 0.1 时, 指数下降. 我们实验用的膨胀计内径约为 0.8 cm, 如果近似取光程 $l = 0.5$ cm, 为满足

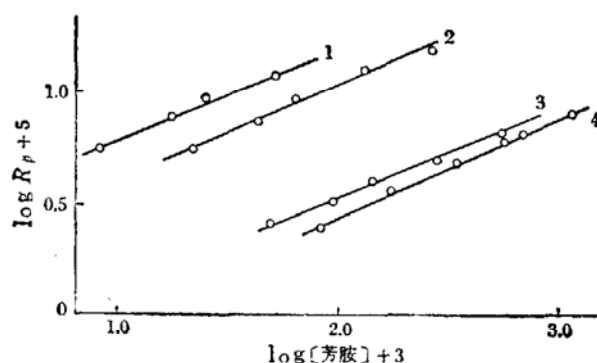
表 3 几种芳胺引发 AN 光聚合与消光系数的关系

芳 胺	ϵ_{313}^*	R_p 最大时浓度 (mol/L)
<chem>CC1=CC=C(N)C=C1</chem>	1240	2.8×10^{-3}
<chem>BrC1=CC=C(N)C=C1</chem>	1800	1.4×10^{-3}
<chem>COc1ccc(N)cc1</chem>	2300	1.2×10^{-3}
<chem>OC(=O)c1ccc(N)cc1</chem>	7550	6.0×10^{-4}

* 在 DMF-AN ($[AN] = 3.8 \text{ mol/L}$) 中测定。

$\epsilon[I]l < 0.1$, 苯胺 ($\epsilon_{313} = 860$) 浓度应小于 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, NMA ($\epsilon_{313} = 1760$), DMA ($\epsilon_{313} = 1800$), DMT ($\epsilon_{313} = 1820$) 浓度应小于 $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. 我们在低浓度 (如小于 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 下求苯胺、NMA, DMA 和 DMT 的 $\log R_p - \log [\text{芳胺}]$ 图的斜率, 分别为 0.51, 0.56, 0.53 和 0.55, 表明此时引发剂指数比较接近 0.5.

图 6 还给出苯胺引发 AN 本体聚合的 $\log R_p - \log [\text{苯胺}]$ 图. 在 $10^{-5} - 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内, 从直线斜率求出引发剂指数为 0.64, 与 DMT 引发 AN 本体聚合时引发剂指数偏高一致, 原因也是由于沉淀聚合^[1].

图 7 几种芳胺在 CuSO_4 溶液滤光下引发 AN 光聚合的 $\log R_p - \log [\text{芳胺}]$ 图

(1—DMT, 2—DMA, 3—NMA, 4—苯胺)

图 7 给出了经 CuSO_4 溶液滤光用 365 nm 光照时几种芳胺引发 AN 光聚合 R_p 与芳胺浓度关系. 从直线斜率求出 DMT, DMA, NMA 和苯胺指数分别为 0.43, 0.43, 0.42 和 0.45. 虽然在我们所取的浓度范围 ($9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} < [\text{DMT}] < 6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L} < [\text{DMA}] < 0.3 \text{ mol/L}$, $4 \times 10^{-2} \text{ mol/L} < [\text{NMA}] < 0.6 \text{ mol/L}$, $7 \times 10^{-2} \text{ mol/L} < [\text{苯胺}] < 1.2 \text{ mol/L}$) 下基本满足在 365 nm 的低吸光度, 得到的引发剂指数仍然低于 0.5, 原因是胺的浓度相当高. 可见低吸光度和低引发剂浓度对 0.5 指数都是必要的.

因此, 在光聚合中, 引发剂指数与所用波长的吸光度有关. 而吸光度取决于引发剂的消光系数 ϵ 和浓度, 所以引发剂指数将随 ϵ 和浓度不同而变化.

苯胺在 313nm 的消光系数比较大, 只有在低浓度时才能达到低吸光度, 从而得到 0.5 次

方引发剂指数。浓度升高时由于体系吸光度上升,引发剂指数由 0.5 下降。在用 365 nm 光照时,苯胺在此波长消光系数很小,在高浓度下才能引发聚合,引发剂指数也小于 0.5。所以要得到 0.5 次方指数既要低吸光度又要低引发剂浓度。

参 考 文 献

- [1] 李檀、曹维孝、冯新德, 高分子通讯, 1983, 2: 127.
- [2] ————, 同上, 1983, 4: 260.
- [3] Feng Xin-de, *Preprints of the 3rd Japan-China Symposium on Radical Polymerization*, 1984, 5.
- [4] Kubota, H. and Ogiwara, Y., *Polym. Photochem.*, 4(1984), 317.
- [5] Ghosh, P. and Maity, S. N., *Europ. Polym. J.*, 14(1978), 855.
- [6] Ghosh, P. and Ghosh, R., *ibid.*, 85(1981), 1719.
- [7] Block, H., Ledwith, A. and Taylor, A. R., *Polymer*, 12(1971), 271.
- [8] Kubota, H. and Ogiwara, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27(1982), 2683.
- [9] Barton, J., Capek, I and Hrdlovic, P., *J. Polymer Sci., Polym Chem. Ed.* 13(1975), 2671.