

二苯酮-苯胺体系引发丙烯腈光聚合研究

李 檀 曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

本文研究了在 365nm 光照下二苯酮-苯胺体系引发丙烯腈光聚合,在 DMF 中溶液聚合的动力学方程式为 $R_p \propto [\text{二苯酮}]^{0.32} [\text{苯胺}]^{0.27} [\text{丙烯腈}]^{1.1}$ 。不同芳胺引发聚合的速度顺序为: N, N-二甲基苯胺 > N-甲基苯胺 > 苯胺。考察了溶剂极性对聚合的影响,提出质子转移发生在二苯酮和苯胺的激基复合物的紧密离子对状态。聚合物端基分析表明质子转移后产生的两个自由基中主要是苯胺自由基引发聚合。

苯胺曾被认为是烯类单体聚合的阻聚剂^[1]。最近我们发现在光照下苯胺单独^[2]或与稠芳烃结合^[3]均可以引发丙烯腈(AN)等烯类单体聚合,且都是经过形成激基复合物后质子转移产生自由基的引发机理的。

虽然二苯酮(BP)在光照下提取脂肪叔胺的 α -氢产生自由基引发聚合已有许多研究^[4-6],但对 BP 能否提取苯胺上的氢,文献报道分歧颇大。Cohen 等^[7]曾认为,激发态的 BP 只提取胺的 α -碳的氢,对没有 α -氢的胺不发生提氢反应,只有 BP 三线态的淬灭。Santhanam 等^[8]提出这种淬灭是由于能量转移。但 Davidson 等^[9]用闪光光解研究 BP-苯胺体系时,观察到了半片哪醇自由基和苯胺自由基的瞬时吸收,认为它们是激发态的 BP 提取苯胺氮上的氢后形成的。与此同时,Arimitzu 等^[10]研究了 BP-芳香胺体系的低温 ESR 谱,在 BP-苯胺体系没有看到自由基信号,因而仍然认为提氢反应只能发生在氮上有烷基的胺与 BP 之间。

我们在文献[11]中用捕捉剂与 ESR 结合的方法,研究了 BP-芳胺光化学反应自由基中间体,证明产生了苯胺自由基。本文报道了用 BP-苯胺体系引发 AN 光聚合。

一、实验部分

1. 试剂

AN 和甲基丙烯酸甲酯(MMA)均用 CaH_2 干燥,在 N_2 下减压蒸馏。苯胺用前在 N_2 下减压蒸馏二次, $n_D^{20} = 1.5863$ 。其它胺和二甲基甲酰胺(DMF)均经减压蒸馏或重结晶处理。BP 在乙醇和水(1:1)中重结晶, m.p. 48—49°C。

2. 聚合方法和聚合物端基分析

聚合反应在硬质玻璃膨胀计中进行(25°C),光源为上海灯泡厂产 300W GGZ 直管型高压汞灯,用 CuSO_4 滤光液($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 250g/1L H_2O , 厚 1cm)切除 365nm 以前的光^[12a]。聚

合反应前先向膨胀计内单体通 N_2 10min.

光聚合得到的聚合物经反复溶解、沉淀处理,洗去游离的引发剂 BP 与芳胺,至洗出液没有引发剂的吸收,然后用荧光光谱和非水滴定测定端基. 荧光光谱在日立 850 型荧光光谱仪测定. 非水滴定法^[13]测定胺端基是将 BP-胺引发的 PMMA 0.5—1.0g 溶于 10ml 苯和 20ml 冰醋酸的混合溶剂中,用高氯酸的冰醋酸溶液(邻苯二甲酸氢钾标定)滴定,指示剂为结晶紫.

3. 分子量分布

由 Waters 208LC/GPC 仪器测定,四氢呋喃(THF)为溶剂,得到的是相对于聚苯乙烯的分子量.

二、结果与讨论

不经滤光用紫外灯直接照射时,苯胺单独就可引发 AN 光聚合,但经 $CuSO_4$ 溶液滤光切除波长小于 365nm 的光后,苯胺在本文采用的浓度下 ($<2 \times 10^{-2}mol/L$) 不再引发聚合,只有加入 BP 等敏化剂后聚合才发生.

表 1 列出几种敏化剂-苯胺体系引发 AN 和 MMA 光聚合的聚合速度 R_p . 由于敏化剂在 365nm 的摩尔消光系数不同,我们调节其浓度,使各体系的吸光度都等于 0.30,即在吸收光量子数都相同的条件下进行比较. 结果表明, BP ($\pi\pi^*$ 激发三线态)组成的体系比稠芳烃芘 ($\pi\pi^*$ 激发单线态)的要慢,而比蒽酮 ($\pi\pi^*$ 激发三线态)要快.

表1 不同敏化剂-苯胺引发光聚合的 R_p *

引 发 体 系	$R_p(MMA)$	$R_p(AN)$
芘($9.8 \times 10^{-4}mol/L$)-苯胺	3.1×10^{-4}	4.1×10^{-4}
蒽($8.0 \times 10^{-3}mol/L$)-苯胺	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}
BP($3.3 \times 10^{-3}mol/L$)-苯胺	2.4×10^{-4}	9.4×10^{-5}
蒽酮($1.2 \times 10^{-3}mol/L$)-苯胺	1.6×10^{-4}	4.1×10^{-5}

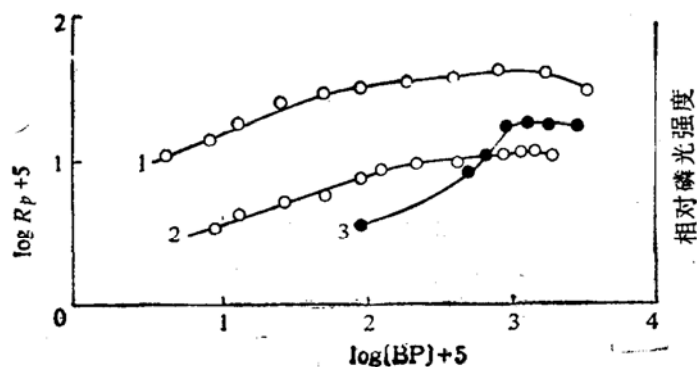
* 聚合在 DMF 中进行,在选择敏化剂浓度下体系吸光度均为 0.30. $[苯胺] = 10^{-2}mol/L$, $[AN] = 3.8mol/L$, $[MMA] = 4.7mol/L$. R_p 单位摩尔/l·s.

1. 聚合动力学

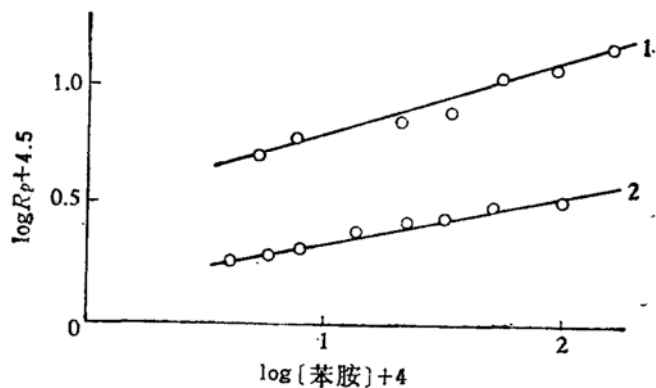
图 1 为 $[苯胺] = 10^{-2}mol/L$ 时, BP-苯胺体系引发 AN 光聚合的 $\log R_p \sim \log [BP]$ 图. 在 $[BP] = 10^{-5}—10^{-3}mol/L$ 范围内,从斜率求出本体聚合和在 DMF 中溶液聚合时 BP 指数分别为 0.42 和 0.32.

在光聚合中,当体系吸光度很低,满足 $\epsilon[S]l < 0.1$ 条件时(ϵ 为引发剂摩尔消光系数, $[S]$ 为引发剂浓度, l 为光程),引发剂指数应为 0.5^[3]. BP 的 ϵ_{365} 为 90,如果 l 近似取 0.5cm(膨胀计内径 0.8cm),则前面所取的 BP 浓度能满足 $\epsilon[S]l < 0.1$ 的要求,但求出 BP 的指数仍低于 0.5,这是初级自由基链终止引起的,其机理将在下面讨论.

当 $[BP] > 10^{-3}mol/L$ 时,曲线 1,2 斜率变小. 这是因为体系吸光度增加,不再满足 $\epsilon[S]l < 0.1$ 这一条件,从而使引发剂指数进一步降低. 当 $[BP] > 10^{-2}mol/L$ 时, R_p 下降,引发剂指数为负. 这是因为 BP 浓度过高时,发生了其三态态的湮灭(曲线 3 表示出 $[BP] > 1.5 \times 10^{-2}mol/L$ 时磷光强度稍有下降). 此外,引发剂浓度过高,反应将局限于向光面表层,光化学反应生成物局部浓度过大,脱活反应将剧增,也使 R_p 下降. 所以,随 BP 取的浓度不同,引发

图 1 $\log R_p \sim \log [BP]$ 图 ($[苯胺] = 10^{-2} \text{ mol/L}$)

- (1—AN 苯体聚合,
2—AN 在 DMF 中溶液聚合 ($[AN] = 3.8 \text{ mol/L}$),
3—相对磷光强度 $\sim \log [BP]$ (乙醚/THF(1:1) 为溶剂, 77K))

图 2 $\log R_p \sim \log [苯胺]$ 图 ($[BP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

- (1—AN 苯体聚合, 2—AN 在 DMF 中溶液聚合 ($[AN] = 3.8 \text{ mol/L}$))

剂指数要受到初级自由基链终止、吸光度效应和三线态湮灭三个因素的影响。

图 2 为 $[BP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, BP-苯胺体系引发 AN 光聚合的 $\log R_p \sim \log [苯胺]$ 图。从直线斜率求出溶液聚合和本体聚合时苯胺指数分别为 0.27 和 0.32, 与文献[6]报道的 BP-三乙胺 (TEA) 体系引发 MMA 光聚合时 TEA 指数 0.30 差不多。

图 3 是在 DMF 中 BP-苯胺体系引发 AN 光聚合的 $\log R_p \sim \log [AN]$ 图, 从直线斜率求出 AN 的指数为 1.1。

这样, BP-苯胺引发 AN 在 DMF 中溶液聚合的动力学方程式可以表示为:

$$R_p \propto [BP]^{0.32} [苯胺]^{0.27} [AN]^{1.1}.$$

2. 溶剂极性对聚合的影响

图 4 示出在苯-乙腈混合溶剂中, MMA 和 AN 聚合速度与乙腈含量的关系。当极性较小的单体 MMA 聚合时 (曲线 1) 随着混合溶剂中乙腈含量增加, 有利于形成 BP-苯胺的激基复合物, 因而 R_p 增加; 乙腈含量超过一定值后, 体系极性很高, 激基复合物解离为不起引发作用的溶剂化离子自由基占优势, 不利于提氢反应生成中性自由基, 使 R_p 下降。当用极性较强的单体 AN 聚合时, 单体的极性对介质极性贡献很大, 无论在环己烷-乙腈混合溶剂 (曲线 1)

中还是在苯-乙腈混合溶剂(曲线 2)中,随乙腈含量增加体系极性增强,都只看到 R_p 下降。从这些结果可以认为,紧密自由基离子对状态是提氢反应产生自由基的有利甚至是必要条件。

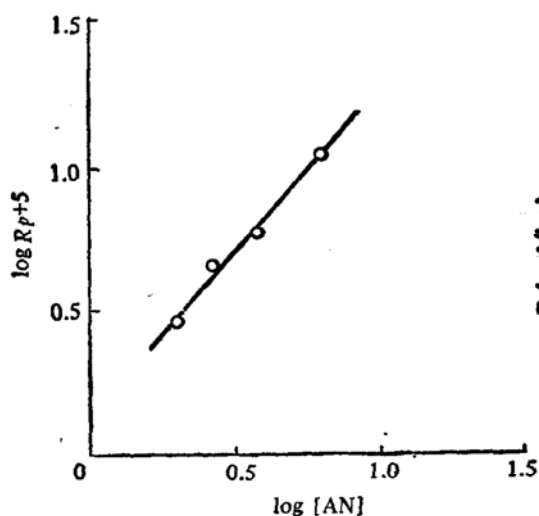


图 3 $\log R_p \sim \log [AN]$ 图
(DMF 中, $[BP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
 $[苯胺] = 10^{-2} \text{ mol/L}$)

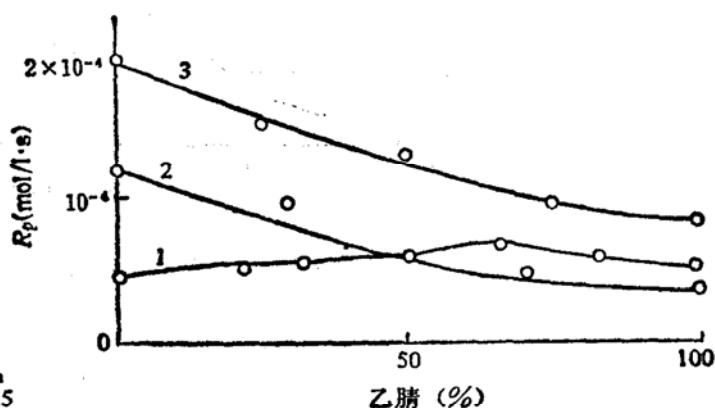


图 4 BP-苯胺在混合溶剂中引发聚合的 R_p 与乙腈% 关系
($[BP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[苯胺] = 10^{-2} \text{ mol/L}$,
1——苯-乙腈混合溶剂中 MMA 聚合($[MMA] = 3.1 \text{ mol/L}$),
2——苯-乙腈混合溶剂中 AN 聚合($[AN] = 5.1 \text{ mol/L}$),
3——环己烷-乙腈混合溶剂中 AN 聚合($[AN] = 7.6 \text{ mol/L}$))

表 2 在几种溶剂中 BP-对甲基苯胺引发 AN 光聚合*

溶 剂	乙 腈	甲 醇	乙 醇	苯	环 己 烷
介电常数 ^[12b]	37.5	32.7	24.58	2.275	2.023
R_p (转化% min^{-1})	0.044	0.049	0.102	0.104	0.134

* $[BP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $[对甲基苯胺] = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[AN] = 7.6 \text{ mol/L}$.

表 2 列出在几种不同极性的溶剂中 BP-对甲基苯胺引发 AN 光聚合速度,也是溶剂极性低,聚合速度快。

3. BP-苯胺衍生物的引发光聚合

表 3, 表 4 给出 BP-不同胺体系引发 AN 和 MMA 光聚合的结果,聚合速度的顺序都是 BP-N,N-二甲基苯胺(DMA) > BP-N-甲基苯胺(NMA) > BP-苯胺。取代基的这个影响表明,聚合的引发符合电荷转移机理,即芳胺的给电子能力越强,与 BP^3 形成激基复合物越容易,引发聚合越快。以苯胺为例,可以表示为:

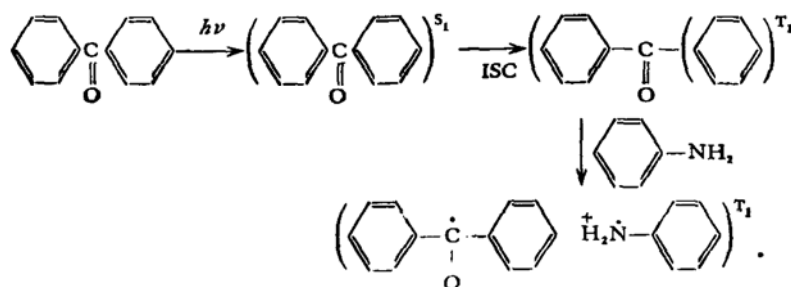


表 3 BP-胺引发 AN 光聚合 R_p (mol/l·s) 及分子量 M_w

引发体系	本体聚合 ^a		DMF 中溶液聚合 ^c		环己烷中聚合 R_p^e	乙腈中聚合 R_p^e
	R_p	M_w^b	R_p	M_w^d		
BP-DMA	4.3×10^{-4}	8.4×10^4	6.3×10^{-3}	0.84×10^4	1.3×10^{-4}	7.1×10^{-3}
BP-NMA	3.0×10^{-4}	1.2×10^5	6.0×10^{-3}	1.2×10^4	1.2×10^{-4}	5.0×10^{-3}
BP-苯胺	2.9×10^{-4}	1.4×10^5	5.5×10^{-3}	1.4×10^4	8.8×10^{-5}	3.2×10^{-3}
BP-TEA	2.8×10^{-4}	1.3×10^5	5.8×10^{-3}	1.1×10^4	—	—

a. $[BP] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[胺] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,b. 粘度法测定, DMF 中, 25°C , 由公式 $[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} M_n^{0.75[14]}$ 计算,c. $[BP] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[胺] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[AN] = 3.8 \text{ mol/L}$,d. 粘度法测定, DMF 中, 25°C , 由公式 $[\eta] = 5.74 \times 10^{-4} M_n^{0.73[15]}$ 计算,e. $[BP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[胺] = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[AN] = 5.1 \text{ mol/L}$.表 4 BP-不同胺引发 MMA 光聚合 R_p (mol/l·s)

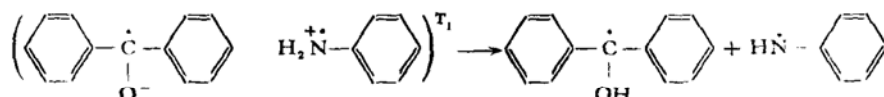
引发体系	本体聚合 ^a		苯中聚合 R_p^e	乙腈中聚合 R_p^e	苯-乙腈混合溶剂中最大 R_p^d
	R_p	M_w^b			
BP-DMA	1.9×10^{-4}	0.93×10^5	7.6×10^{-3}	9.5×10^{-3}	9.7×10^{-3}
BP-NMA	1.3×10^{-4}	1.3×10^5	6.5×10^{-3}	7.0×10^{-3}	9.5×10^{-3}
BP-苯胺	0.96×10^{-4}	1.6×10^5	4.4×10^{-3}	4.9×10^{-3}	5.6×10^{-3}
BP-TEA	1.6×10^{-4}	1.1×10^5	—	—	—

a. $[BP] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[胺] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,b. 粘度法测定, 苯中, 30°C , 用公式 $[\eta] = 8.69 \times 10^{-50} M_n^{0.75[16]}$ 计算,c. $[BP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[胺] = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[MMA] = 3.1 \text{ mol/L}$,d. BP, 胺, MMA 浓度同 c. BP-DMA 引发聚合时, 在乙腈: 苯=11.4 时出现 R_p 最大值; BP-NMA 和 BP-苯胺引发聚合时, 在乙腈: 苯=2:1 时出现 R_p 最大值.

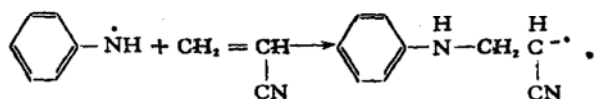
从表 3, 表 4 的结果还可以看出, 在 BP-DMA 和 BP-NMA 引发聚合时, 溶剂极性的影响表现了和图 4 同样的规律.

4. 关于引发自由基

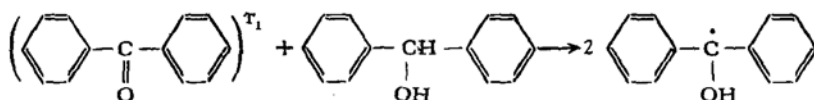
在 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 BP 苯溶液中, 加入苯胺到 0.4 mol/L , 在电子吸收光谱上也没有看到 BP 吸收峰的加宽, 表明它们之间不生成基态电荷转移复合物. 但是在光照下, 我们用自由基捕捉剂和 ESR 相结合的方法在 BP-苯胺体系检测到了苯胺自由基, 为在这二者的激基复合物中发生质子转移提供了证据, 反应表示如下:



其中 $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\text{H}$ 自由基参与了引发过程. 从荧光光谱进行的聚合物端基分析可以检测到它结合于聚合物链端 (图 5). 在 DMF 中, 苯胺与 NMA 的荧光峰分别在 339 nm 和 347 nm , 而 BP-苯胺引发的 PAN 荧光峰为 348 nm , 与小分子 NMA 一致, 这表明苯胺在链端基成了二级胺:



BP 提氢后得到的半片哪醇自由基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{—}$ 主要起链终止作用。如在 BP-苯胺体系加入二苯甲醇时, 由于发生下述反应



半片哪醇自由基增加, 因而 R_p 和分子量都下降(表 5)。半片哪醇自由基的这种初级自由基链终止作用, 造成了 BP 的低引发剂指数(图 1)。

表 5 BP($5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)-苯胺-二苯甲醇体系引发 AN 光聚合

[苯胺]	[二苯甲醇]	$R_p (\% \text{ min}^{-1})$	M_w^*
10^{-2} mol/L	0	0.146	10.3×10^4
10^{-2} mol/L	$2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$	0.120	9.0×10^4
10^{-2} mol/L	$2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$	0.098	6.0×10^4
0	10^{-2} mol/L	0.020	33.8×10^4

* 粘度法测定, DMF 中, 25°C , 由公式 $[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} M_w^{0.75} [14]$ 计算。

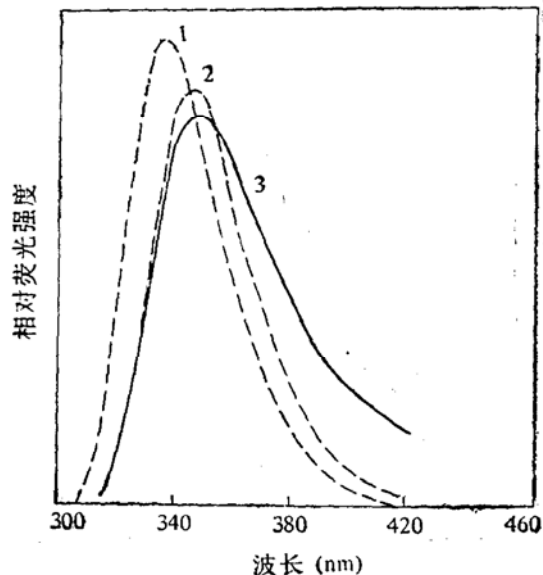


图 5 荧光光谱 (DMF 中, $\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$)

(1——苯胺, 2——NMA, 3——BP-苯胺引发的 PAN(200mg/10ml))

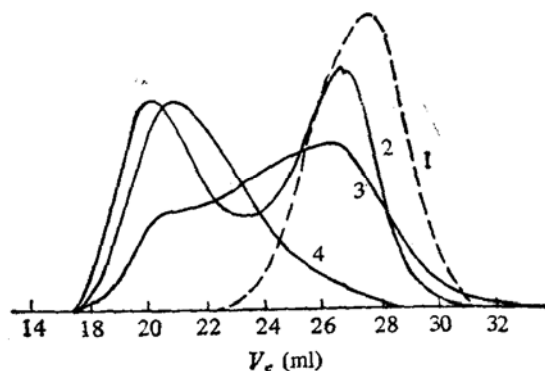


图 6 GPC 图 (THF 中)

(1——P(MMA-co-DMApAA),
2——P(MMA-co-DMApAA)光引发聚合的 PMMA,
3——BP-P(MMA-co-DMApAA)光引发聚合的 PMMA,
4——BP-P(MMA-co-DMApAA)光引发聚合的 PMMA)

当只用 BP-二苯甲醇体系引发时, 聚合速度非常慢, 表明半片哪醇自由基仅有低的引发活性。

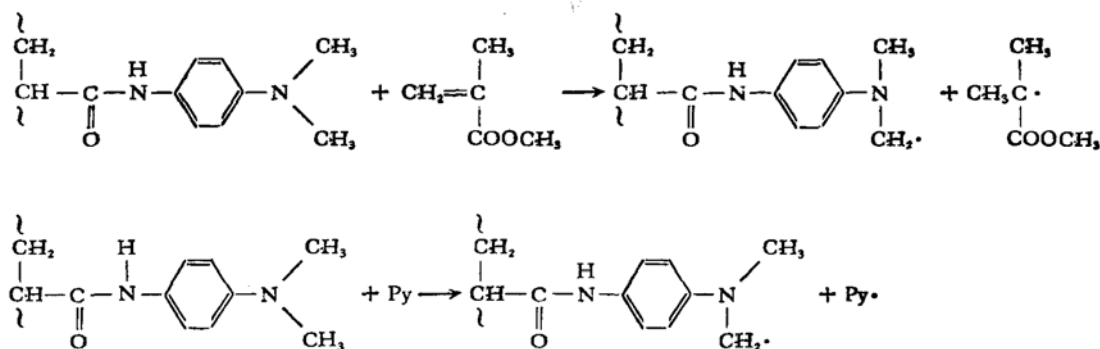
表 6 BP-胺引发的 PMMA 的端基分析

引发体系	分子量*	胺摩尔/gPMMA	端基数/聚合物链
BP-DMA	1.77×10^5	5.5×10^{-6}	0.97
BP-NMA	2.16×10^5	4.2×10^{-6}	0.91
BP-苯胺	2.40×10^5	3.4×10^{-6}	0.82

* 粘度法测定, 苯中, 30°C, 用公式 $[\eta] = 8.69 \times 10^{-5} M_n^{0.751163}$ 计算。

表 6 列出 BP-芳胺体系引发 MMA 光聚合得到的聚合物进行非水滴定分析的结果。MMA 聚合时以歧化终止为主, 如果主要是胺自由基引发聚合, 胺端基数应接近 1, 实际分析结果与此基本相符。

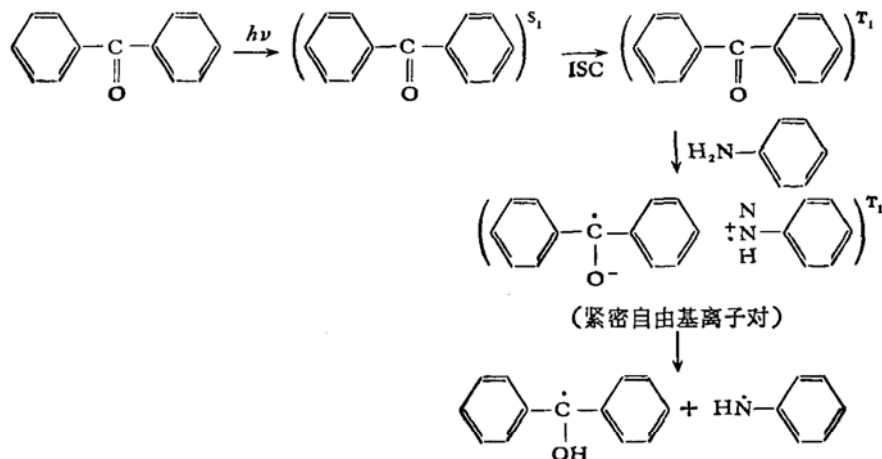
我们用 DMAPAA [结构式 $\text{CH}_2=\text{CHCONHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$] 和 MMA 共聚得到侧链有芳叔胺基的共聚物 P(MMA-co-DMAPAA), 然后用其单独或与苊、BP 结合引发 MMA 光聚合, 得到的 PMMA 的 GPC 图示于图 6。当用 P(MMA-co-DMAPAA) 单独引发或与苊(Py) 结合引发时, 按下式产生自由基:



生成的自由基都能引发聚合, 所以得到的 PMMA 分子量分布出现双重峰, 高分子量部分是接枝到 P(MMA-co-DMAPAA) 上的, 而低分子量部分是 MMA 自由基或苊自由基引发聚合得到的。

当用 P(MMA-co-DMAPAA) 与 BP 组成引发体系引发 MMA 光聚合时, 得到的聚合物在 GPC 图上只有一个分子量比较高的单峰。这个结果也表明, 起引发聚合作用的是胺自由基。

综上所述, BP-苯胺体系引发 AN 光聚合的机理可以表示如下:



其中产生的苯胺自由基进行引发聚合。

参 考 文 献

- [1] Lal, J. & Green, P., *J. Polym. Sci.*, 1955, 17: 403.
- [2] Feng Xinde, *Preprints of the 3rd Japan-China Symposium on Radical Polymerization*, Osaka, Japan, 1984, 5.
- [3] 李檀、曹维孝、冯新德, 高分子学术论文报告会文集, 北京, 1985, 80; 82.
- [4] Sandner, M. R., Oshorn, C. L. & Treckner, D. J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 10(1972), 3173.
- [5] Clarke, S. R. & Shanks, R. A., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A14(1980), 69.
- [6] 王尔奎等, 高分子通讯, 5(1981), 379.
- [7] Cohen, S. G., Parola, A. and Parsons, G. H., *Chem. Rev.*, 73(1973), 141.
- [8] Santhanam, M. and Ramakrishnan, V., *Chem. Comm.*, 1970, 344.
- [9] Davidson, R. S., Lambeth, P. F. and Santhanam, M., *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1972, 2351.
- [10] Arimitsu, S. and Tsubomura, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45(1972), 1357.
- [11] 周建威等, 波谱学杂志, 1(1984), 421.
- [12] Murov, S. L., *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1973, a) 97—107; b) 84.
- [13] *Handbook of Analytical Chemistry* (Ed. Meites, L., McGraw-Hill Book Co.), New York, 1963, 12—120.
- [14] Onyon, P. F., *J. Polym. Sci.*, 1959, 37: 315.
- [15] Berek, P., Latts, P. & Durdoric, V., *ibid.*, 1957, 16: 659.
- [16] Fox, T. G. et al., *Polymer*, 3(1962), 71.