

·研究简报·

N-丙烯酰吩噻嗪及其氧化物敏化的丙烯腈光聚合*

杨更须 高青雨 崔元臣 张举贤 刘向前 李福绵

(河南大学化学化工学院 开封 475001) (北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 丙烯酰吩噻嗪, 光聚合, 丙烯腈, 丙烯酰吩噻嗪氧化物, 丙烯酰吩噻嗪二氧化物

同一分子中既含有给电子生色基团和缺电子双链的一类功能性单体, 由于在荧光光谱和光化学行为等方面表现出很多有趣的现象, 因而备受注目^[1,2]. 而对含不同给电子杂原子如 N、S、O 等的功能性单体, 因其给电子能力不同, 它们所表现出的性质特别是光化学性质也有一定差别. 对于含供电子 N 原子的丙烯酰类单体如 8-丙烯酰氧喹啉(AQ), N-甲基丙烯酰-N'-噻啉哌嗪(MPMP)等的合成、聚合、光物理及光化学行为, 我们已作了系列报道^[3~8]. 发现此类单体具有荧光结构自猝灭现象, 表现出包括自身聚合的光引发行为, 在引发其它烯类单体聚合的同时, 自身也参与聚合反应而进入聚合物链中. 对于含除 N 原子以外的给电子生色基团, 我们报道过 N-丙烯酰基吩噻嗪(APT)、N-丙烯酰基吩噻嗪(APO)作为光敏化剂的研究^[9,10]. 众所周知, 有机硫化物的 S 原子可以被氧化为亚砷基和砷基. 本文主要报道 APT 的氧化物 N-丙烯酰基吩噻嗪氧化物(APTO)和 N-丙烯酰基吩噻嗪二氧化物(APTDO)分别敏化丙烯腈(AN)的光聚合, 并与 APT 作了比较.

AN 光聚合是以体积约为 3mL 的硬质玻璃膨胀计跟踪, 在温度为 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 超级恒温水溶中进行, 光源是以 300W 高压汞灯经 K_2CrO_4 滤液滤过, 膨胀计中心距紫外灯 6cm, 溶剂为 DMF. 聚合前体系用高纯氮排氧 10min, 紫外光谱用 UV-250 型分光光度计测得.

1 APT、APTO 和 APTDO 敏化的光聚合

固定 AN 浓度为 3.8mol/L , 温度为 30°C , 在 1.2×10^{-4} 至 $1.44 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 范围内改变 APT 浓度, 进行 AN 光聚合, 测得聚合转化率对时间的直线关系, 由斜率求得 AN 的聚合反应速率 R_p , 然后以 $\lg R_p$ 对 $[\text{AR}]$ 作图, 得到图 1 直线 1, 斜率为 0.44, 表明 $R_p \propto [\text{APT}]^{0.44}$.

保持 $[\text{APT}] = 3.6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, 温度 30°C , AN 在 1.29 至 7.20mol/L 的浓度范围内变化进行光聚合, 测得 $\lg R_p$ 对 $\lg [\text{AN}]$ 的关系示于图 2 直线 1, 斜率为 0.84, 即 $R_p \propto [\text{AN}]^{0.84}$. 由此得到 APT 敏化的 AN 光聚合速率方程为: $R_p \propto [\text{APT}]^{0.44} [\text{AN}]^{0.84}$. 分别固定 $[\text{APT}]$ 、 $[\text{AN}]$ 为 $3.6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 和 3.8mol/L , 在 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内改变聚合温度, 所得 $\lg R_p$ 对 $1/T$ 的关系见图 3 直线 1, 根据直线的斜率和 Arrhenius 公式计算出 AN 光聚合的表观活化能 E_a 为 23.25kJ/mol (5.58kcal/mol), 与一般光聚合的 E_a 相近.

* 1997-12-20 收稿, 1998-04-18 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59773018)

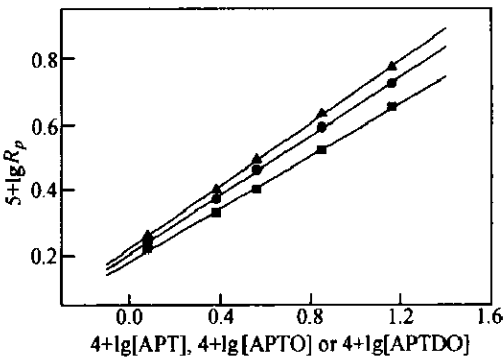


Fig. 1 $\lg R_p$ versus $\lg [APT]$ (■), $\lg [APTO]$ (●) and $\lg [APTDO]$ (▲) plots for the photopolymerization of AN sensitized by APT, APTO and APTDO

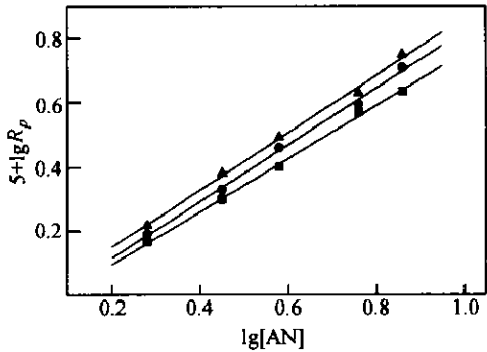


Fig. 2 $\lg R_p$ versus $\lg [AN]$ plots for the polymerization of AN sensitized by APT (■), APTO (●) and APTDO (▲)

与 APT 一样, APTO, APTDO 也能引发 AN 的光聚合, 它们敏化的 AN 光聚合速率方程及活化能分别为:

APTO: $R_p \propto [APTO]^{0.44}[AN]^{0.87}$ $E_a = 22.97 \text{ kJ/mol}$ (5.51 kcal/mol)
APTDO: $R_p \propto [APTDO]^{0.47}[AN]^{0.88}$ $E_a = 22.33 \text{ kJ/mol}$ (5.36 kcal/mol)

2 溶剂极性对聚合 AN 速率的影响

溶剂的极性对 APT 敏化的 AN 光聚合速率影响甚大, 正如图 4 所示, 当向 DMF 溶液中加入惰性溶剂环己烷时, 混合体系的极性减弱, 光聚合速率随之降低, 当加入强极性的溶剂乙腈时, R_p 开始随之而增大. 当 DMF/乙腈比例达到一定值时, R_p 旋即减小. 其原因可能是由于 APT 与 AN 在强极性溶剂下更容易形成激发态电荷转移复合物, 导致光聚合速率增大. 但溶剂极性过强, AN 与 APT 因所形成的激发态复合物不利于活性中心的产生而使 R_p 降低.

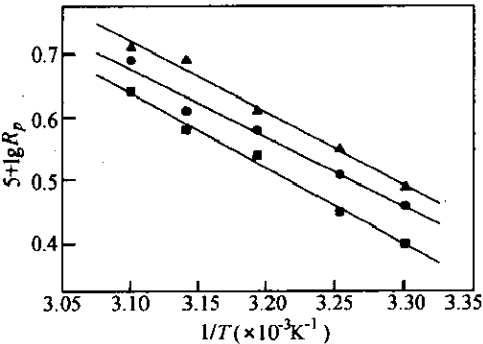


Fig. 3 $\lg R_p$ versus $1/T$ plots for the polymerization of AN sensitized by APT (■), APTO (●) and APTDO (▲)

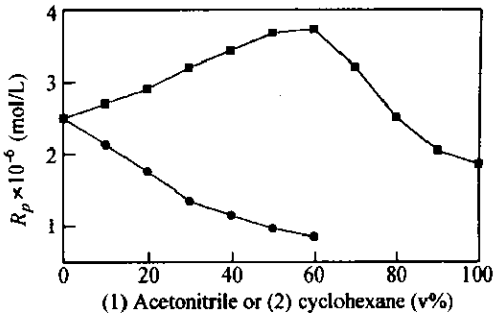


Fig. 4 Overall photopolymerization rates of AN in mixed solvents of acetonitrile-DMF (■) and cyclohexane-DMF (●), $[AN] = 3.8 \text{ mol/L}$, $[BPO] = [APT] = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$

REFERENCES

- 1 Li F M, Chen S J, Li Z C, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, (34):1881~1888
- 2 Li Fumian (李福绵), Wang Lin (王 林), Feng Xinde (冯新德). Polymer Commun(高分子通讯), 1986, (1):75~80
- 3 Li F M, Gao Q Y, Wang L, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, (35):1087~1093
- 4 Gao Qingyu(高青雨), Zhang Juxian(张举贤), Li Fumian(李福绵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (5): 628~632
- 5 Gao Qingyu(高青雨), Zhang Juxian(张举贤), Li Fumian(李福绵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (6): 726~731
- 6 Gao Qingyu(高青雨), Zhang Fulian(张福莲), Yang Gengxu(杨更须), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (3):369~373
- 7 Gao Qingyu(高青雨), Yang Gengxu(杨更须), Zhang fulian(张福莲), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (3):368~372
- 8 Gao Qingyu(高青雨), Yang Gengxu(杨更须), Zhang Fulian(张福莲), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (3):369~373
- 9 Yu Y S, Qiu J, Li Z C, et al. J Appl Polym Sci, 1997, (65):481~489
- 10 Qiu J, Li Z C, Gao Q Y, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, (34):3015~3023

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE SENSITIZED BY N-ACRYLYLPHENOTHIAZINE AND ITS OXIDES

YANG Gengxu, GAO Qingyu, CUI Yuanchen, ZHANG Juxian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001)

LIU Xiangqian, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The photopolymerization of acrylonitrile (AN) sensitized by N-acrylyl-phenothiazine(APT) and its oxides, i. e. N-acrylyl-phenothiazine sulfoxide(APTO) and N-acrylyl-phenothiazine sulfdioxide(APTDO) was studied kinetically. It was found that the photopolymerization rate equations and E_a were obtained as following: $R_p \propto [APT]^{0.44} [AN]^{0.84}$, $E_a = 23.23 \text{ kJ/mol}$; $R_p \propto [APTO]^{0.44} [AN]^{0.87}$, $E_a = 22.97 \text{ kJ/mol}$; $R_p \propto [APTDO]^{0.47} [AN]^{0.88}$, $E_a = 22.33 \text{ kJ/mol}$. From the UV analysis for P(AN) sensitized by APTO, it was confirmed that APTO not only sensitized the photopolymerization of AN but also entered into the P(AN) chains.

Key words N-Acrylyl-phenothiazine, Acrylonitrile, Photopolymerization, N-Acrylyl-phenothiazine monooxide, N-Acrylyl-phenothiazine dioxide