

芳香叔胺引发丙烯腈光聚合的引发机理*

李 樟 曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

芳香叔胺引发丙烯腈 (AN) 光聚合是通过形成激基复合物 (exciplex) 进行的。紫外光谱和荧光光谱表明, 芳香叔胺在基态可以和 AN 形成电荷转移复合物 (CTC), 而在激发态可和 AN 形成 exciplex (称定域激发)。CTC 经光照亦可激发 (称 CTC 激发)。

定域激发引起光聚合速率为 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{HOCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, 与芳胺荧光被 AN 淬灭的 Stern-Volmer 常数顺序一致。CTC 激发引起的光聚合顺序为: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 > \text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 与芳胺上取代基推电子能力一致。端基分析表明聚合物有芳胺端基。

前文^[1,2]报道了芳香叔胺引发 AN 光聚合及其动力学。近来对 exciplex 机理的光聚合研究甚多^[3-9]。一般认为有两条途径: (1) 电子给体 D 或电子受体 A 在光下激发, 再与基态的 A 或 D 经电荷转移生成 exciplex, 如三乙胺引发 N-乙烯基吡啶聚合^[8]。(2) A 和 D 先生成基态电荷转移复合物 (CTC), 在光下激发, 如三苯基磷引发甲基丙烯酸甲酯光聚合^[9]。四溴苯醌、四氯苯醌引发 N-乙烯基吡啶聚合时, 两种机理都起作用^[10]。

本文研究上述两种机理在 N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT)-AN 体系光聚合中的作用。

实 验 部 分

原料

$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (HMDMA) 按文献[11,12]合成, b. p. 123°C/1mm, n_D^{20} 1.5799。

反丁烯二腈 (FN) 按文献[13]合成, 用前在苯中重结晶, m. p. 95.5—96°C。

顺-1,3-戊二烯, 纯度 98%, 沸程 42—44°C, d_4^{20} 0.692, n_D^{20} 1.4360。

AN、DMT、N, N-二甲苯胺 (DMA)、二甲基甲酰胺 (DMF) 和 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (DHET) 的处理和物理常数同前文^[1,2]。

聚合速度及分子量测定

用膨胀计法测定聚合速度^[2]。用 K_2CrO_4 滤光液 (K_2CrO_4 0.27g, K_2CO_3 1g/11H₂O, 厚 1cm) 得 313nm 的光, 用 CuSO_4 滤光液 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 250g/11H₂O, 厚 1cm) 得

* 1982年3月13日收到。

365nm 的光^[14]. 分子量测定同前文^[2].

· 光谱测定

紫外吸收光谱用日本岛津 UV-300 和东德 Specord UV-VIS 测定. 荧光光谱用日本日立 MPF-4 型荧光光谱仪测定. 紫外灯通过滤光液后的发射光谱用北京第二光学仪器厂产 WDG500-1 型光栅单色仪测量.

结 果 与 讨 论

1. 定域激发与 CTC 激发

本文中用的四种胺 DMT、DMA、HMDMA 和 DHET 都在 300nm 附近有一吸收峰. 用 313nm 光激发, 均在 350nm 附近出现荧光峰, 该荧光被 AN 淬灭. 图 1 为这几种芳胺-AN 体系的 Stern-Volmer 图 $I_0/I \sim [AN]$ 符合 Stern-Volmer 方程 $I_0/I = 1 + K_q \tau [Q]$.

Nakashima^[15] 研究了 AN 淬灭 DMA 荧光, 虽然没有看到 exciplex 荧光峰, 仍认为形成了 exciplex. DMT-AN 的 exciplex 荧光最近已由吴世康等^[16]发现. 芳叔胺先激发再与 AN 形成 exciplex, 称为定域激发.

芳叔胺与 AN 在基态也发生电荷转移作用. 向 DMT 的环己烷溶液加入 AN 时, DMT 在 250nm 处的峰下降并变宽, 300nm 处的峰也加宽(图 2). 在加入乙醇、乙腈时都未看到这种光谱变化. 吸收峰加宽是形成 CTC 的结果^[17-20].

反丁烯二腈(FN)双键上有二个 CN 基, 是比 AN 强的电子受体. 将上述几种胺加入到 FN 的苯溶液中, 都产生深黄色, 在 400nm 附近出现 CTC 吸收峰(图 3).

利用 Benesi-Hildebrand 方程^[18] $1/O.D. = (1/K\epsilon_e b)(1/a) + 1/\epsilon_e b$ 可以作图求出 CTC 的平衡常数(图 4). 式中 $O.D.$ 是 CTC 的消光度, K 是平衡常数, ϵ_e 是消光系数, b 是电子给体浓度, a 是电子受体浓度. 几种芳胺与 FN 的 CTC 的 K 和 ϵ_e 值见表 1, K 随芳胺氮原子给电子能力增强而变化, 即 $CH_3C_6H_4N(CH_3)_2 > CH_3C_6H_4N(CH_2CH_2OH)_2 > HOCH_2C_6H_4N(CH_3)_2 > C_6H_5N(CH_3)_2$.

四氰基乙烯(TCNE)与 DMA 形成稳定 CTC 已有研究^[11]. 在 CH_2Cl_2 中, 它们之间产生深蓝色, 在 675nm 出现新峰, 这表明随双键上 CN 基数目增加, 其与芳胺形成 CTC 的能力增强.

从图 2 可见, DMT 和 AN 形成的 CTC 在 365nm 仍有相当吸收, 而 DMT、AN 本身在此波长都无吸收, 所以用 365nm 光照射时, 只有 CTC 吸收光进入激发态, 称为 CTC 激发.

2. 两种机理下 AN 光聚合

图 5 是用紫外灯滤光后的发射光谱. 用 $CuSO_4$ 滤光液得到的是 365nm 的光, 它引

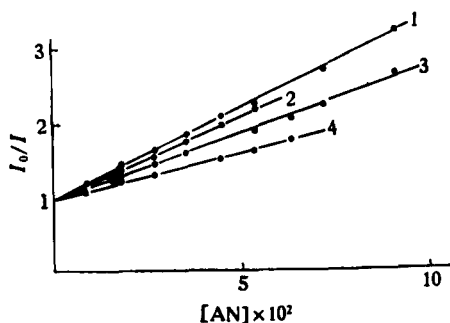


图 1 四种胺的荧光被 AN 淬灭的 Stern-Volmer 图
[胺] = $10^{-4} M$, 乙醇中

1 $CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$; 2 $C_6H_5N(CH_3)_2$;
3 $HOCH_2C_6H_4N(CH_3)_2$; 4 $CH_3C_6H_4N(CH_2CH_2OH)_2$

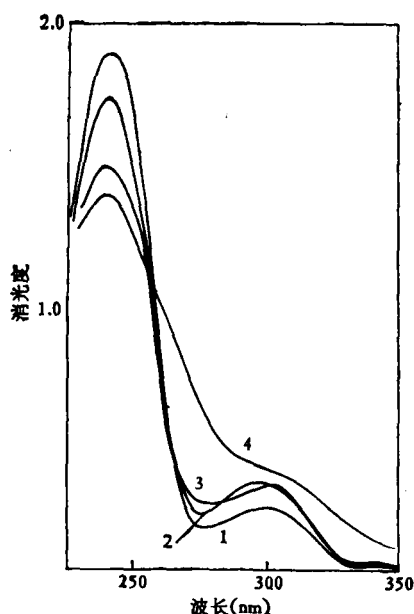


图2 DMT ($2 \times 10^{-4} M$) 在环己烷-AN 中的吸收光谱

环己烷: AN (体积比):

1 1:0; 2 3:1; 3 1:1; 4 1:3; 5 0:1

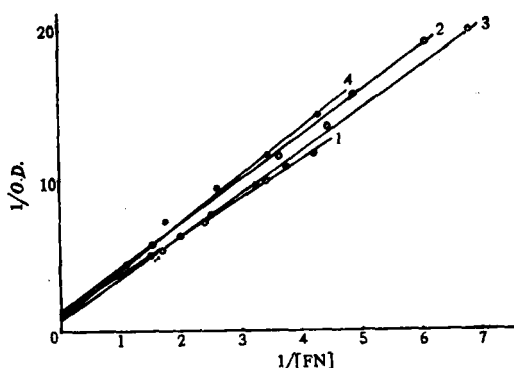


图4 芳胺-FN (苯中) 的 Benesi-Hildebrand 图

[胺] = $2 \times 10^{-3} M$

1 DMT-FN $\lambda = 400 nm$; 2 DHET-FN $\lambda = 400 nm$;
3 HMDMA-FN $\lambda = 385 nm$; 4 DMA-FN $\lambda = 375 nm$

机理聚合速率。在 CTC 激发时,随胺对位取代基推电子能力增强,胺与 AN 形成 CTC 的能力增强,聚合速率增加,即 $CH_3C_6H_4N(CH_3)_2 > CH_3C_6H_4N(CH_2CH_2OH)_2 > HOCH_2C_6H_4N(CH_3)_2 > C_6H_5N(CH_3)_2$ 。表2列出了它们与 FN 形成 CTC 的 K 值作参考。在定域激发时, R_p 顺序为

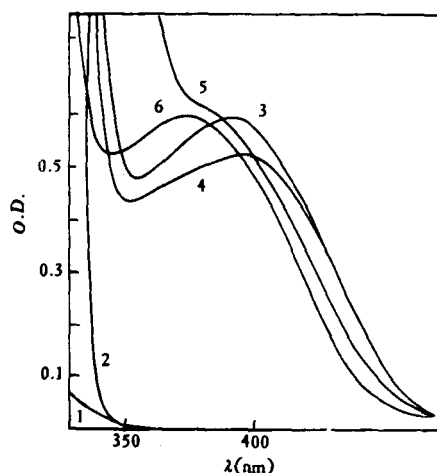
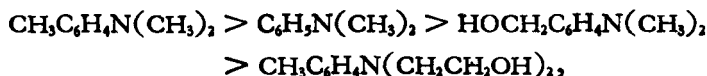


图3 几种胺-FN在苯溶液中的吸收光谱
[FN] = $0.8 M$; [胺] = $2 \times 10^{-3} M$

1 [FN] = $0.88 M$ [胺] = 0;
2 [DMT] = $2 \times 10^{-3} M$ [FN] = 0;
3 $CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$ -FN;
4 $CH_3C_6H_4N(CH_2CH_2OH)_2$ -FN;
5 $HOCH_2C_6H_4N(CH_3)_2$ -FN;
6 $C_6H_5N(CH_3)_2$ -FN

起 CTC 激发;用 K_2CrO_4 滤光液得到的主要是 $313 nm$ 的光,是定域激发。

实验表明两种机理都能引起聚合。图6是两种机理下聚合速率 R_p 与 [DMT] 的关系。CTC 激发时 K_p 与 CTC 浓度成正比,因而随 [DMT] 线性增加。定域激发时 R_p 与进入激发态的 DMT 浓度即荧光产率有关。由于 [DMT] 增加时,荧光强度不是线性增加而是经一个最大值([DMT] 约 $6 \times 10^{-4} M$)而后自淬灭下降,聚合速率随 [DMT] 增加也相应有一个最大值([DMT] 约 $7 \times 10^{-4} M$ 时)。

表2和表3列出不同芳叔胺在两种

表 1 FN-芳胺的 CTC*

体系	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\lambda_{\max} \text{ 处})$	K
FN- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	400	4.2×10^3	0.47
FN- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	400	4.2×10^3	0.36
FN- $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	385	6.1×10^3	0.33
FN- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	375	5.6×10^3	0.28

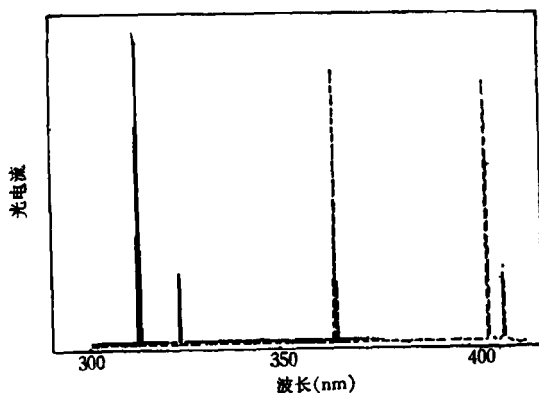
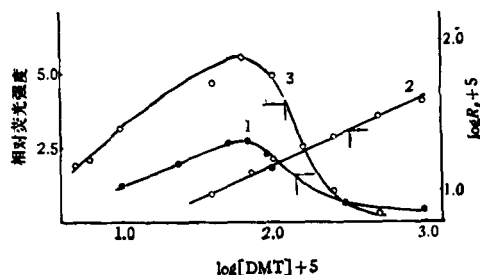
* [芳胺] = $2 \times 10^{-3} \text{M}$, 苯中图 5 高压汞灯通过滤光液后的发射光谱
— K_2CrO_4 滤光后, --- CuSO_4 滤光后

图 6 不同滤光条件下 DMT 引发 AN 光聚合(30℃)

1 K_2CrO_4 滤光; 2 CuSO_4 滤光;
3 DMT 相对荧光强度与 [DMT] 关系表 2 CuSO_4 滤光时几种芳叔胺引发 AN 光聚合 R_p

芳 胺	$R_p, \% (\text{分}^{-1})$ ([胺] = $2 \times 10^{-3} \text{M}$)	K*
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	8.3×10^{-2}	0.47
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	7.1×10^{-2}	0.36
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	6.1×10^{-2}	0.33
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5.5×10^{-2}	0.28

* 芳胺与 FN CTC 的平衡常数

表 3 K_2CrO_4 滤光时几种芳叔胺引发 AN 光聚合 R_p

芳 胺	$R_p, \% (\text{分}^{-1})$ ([胺] = 10^{-4}M)	$K_q \tau$ 乙醇中, [胺] = 10^{-4}M	相对荧光强度*
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4.5×10^{-2}	24.4	0.75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4.2×10^{-2}	22.0	1.0
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3.3×10^{-2}	17.4	0.49
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2.9×10^{-2}	12.0	0.42

* 乙醇溶液中 [胺] = 10^{-4}M 时比较, 以 DMA 荧光强度为 1.0.

和 AN 淬灭芳叔胺荧光的 Stern-Volmer 常数 $K_q \tau$ 顺序一致, 即芳叔胺激发态越易与 AN 反应, 聚合越快.

当 [DMT] = 10^{-3}M 时, 向 AN-DMT 体系加入有效的三线态淬灭剂 1,3-戊二烯 (浓度为 10^{-3}M), 光聚合速率不下降, 表明聚合引发中未涉及三线态作用.

3. 聚合物链端基

将 DMT 光引发得到的聚合物多次溶解沉淀, 完全洗去游离胺后, 进行紫外光谱分析, 300nm 处 (DMT 吸收峰) 有吸收 (图 7), 表明聚合物链有 DMT 端基。聚合物的 DMF

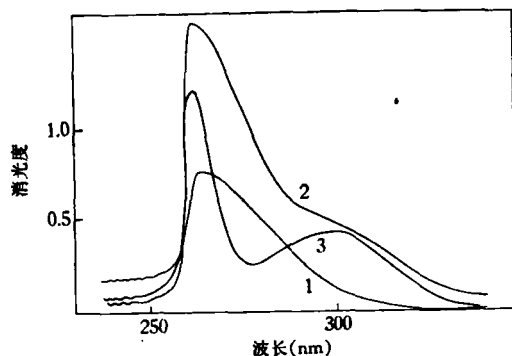
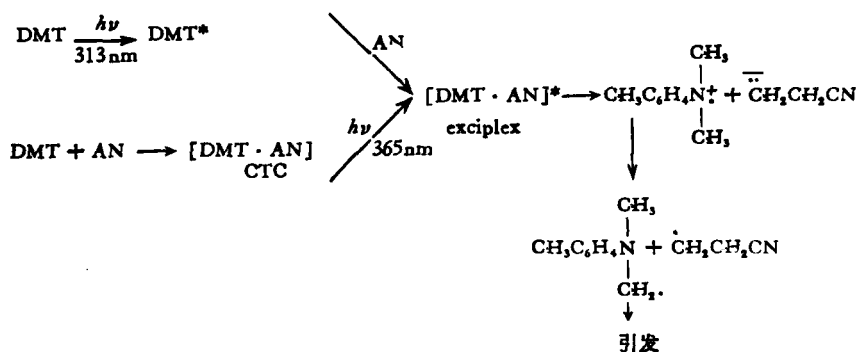


图 7 用紫外吸收测聚丙烯腈端基 (溶剂 DMF)

- 1 AIBN 引发得 PAN, 100mg/10ml;
- 2 DMT 光引发得 PAN, 100mg/10ml;
- 3 DMT ($2 \times 10^{-4}M$)

溶液用 303nm 光激发时也可看到 350nm 处 DMT 荧光。用其它芳叔胺如 DHET 引发聚合的结果相同。因此可以认为 exciplex 分解得到的离子自由基经过 H^+ 转移, 变为两个自由基 (其中一个为芳胺自由基), 再引发聚合。以 DMT-AN 体系为例, 表示如下:



致谢 中国科学院感光化学研究所吴世康, 王尔鉴同志对本工作给予许多有益指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 曹维孝, 冯新德, 高分子通讯, 1982 (1), 43.
- [2] 李檀, 曹维孝, 冯新德, 高分子通讯, 1983, (2), 128.
- [3] Yokata, K., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, 10, 1835.
- [4] Barton, J., Capek, I., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1974, 12, 327.
- [5] Barton, J., Capek, I., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 2671.
- [6] *Ibid.*, 1975, 13, 2961.
- [7] *Ibid.*, 1979, 17, 943.
- [8] Shirota, Y., Mikawa, H., *J. Macromol. Sci.-Rev., Macromol. Chem. C*, 1977—1978, 16(2), 129.

- [9] Mao T. J., Eldred, R. J., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1967, 5, 1741.
- [10] Shimizu, M., et al., *Macromol. Chem.*, 1975, 176, 1953.
- [11] "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4th Ed.," Longman 1978, pp. 356—357.
- [12] Chaikin, S. W., Brown, W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 122.
- [13] *Organic Syntheses*, 1950, 30, 46.
- [14] Murov, S. T., "Handbook of Photochemistry" Marcel Dekker Inc., New York 1973, pp. 97—107.
- [15] Nakashima, N., et al., *J. Photo.*, 1978, 9, 230.
- [16] 吴世康等, 中国科学院感光化学研究所, 未发表工作.
- [17] Wiley, J., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1972, 10, 699.
- [18] Davis, K. M. C., Farmer, M. F., *J. Chem. Soc., (B)*, 1968, 13, 859.
- [19] Corker, G. A., Calvin, M., *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 5547.
- [20] Davis, K. M. C., Farmer, M. F., *J. Chem. Soc. (B)*, 1967, 12, 28.
- [21] Carbut, S., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1967, 782.

THE INITIATION MECHANISM OF PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH AROMATIC TERTIARY AMINES AS INITATORS

Li Tong, Cao Weixiao and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

We have verified the formation of exciplex in the photopolymerization of AN initiated with aromatic tertiary amines. From UV spectra and fluorescence spectra we are inclined to believe that aromatic tertiary amine in the ground state will form charge-transfer complex (CTC) with AN which may be excited to exciplex by irradiation (CTC excitation), while in excited state it will also form exciplex with AN through local excitation.

The order of photopolymerization rate of AN caused by local excitation is found to be $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, and this is in agreement with the order of stern-Volmer constant for the quenching of fluorescence of amines by AN. The order of photopolymerization rate caused by CTC excitation is found to be $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 > \text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, which is in agreement with ability of donating electron of the substituted group on the benzene ring of aromatic amines.

The presence of small amount of aromatic amine group as end-group in the polymer molecule has been detected by UV spectra.