

· 研究简报 ·

用重氮盐引发 N-乙烯咔唑之光聚合研究*

邱家白 宫鉴非 杜金环

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 N-乙烯咔唑、光聚合、重氮盐

聚 N-乙烯咔唑 [P(N-VCz)] 是典型的有机光导体, 已被广泛应用于静电照相和光导热塑全息记录中^[1]。

N-乙烯咔唑是一种聚合活性较大的单体, 聚合反应可通过自由基、阳离子、Zeigler-Natta 型催化剂和电荷转移引发等途径进行^[2]。

已有报道, 芳香族重氮盐可作为光聚合引发剂。如对环氧化合物、丙烯腈等单体的聚合及其光化反应机理已有较深入的研究^[3], 但对 N-乙烯咔唑的聚合研究还不够详细^[4], 数据不多, 尚须进一步研究。

本文旨在研究用重氮盐引发 N-乙烯咔唑的光聚合反应及其引发机理。

芳香族重氮盐引发剂选用对 N, N-二乙基苯胺重氮氟硼酸盐 (BG 盐), 它是由市售氯化锌复盐, 经转化为氟硼酸盐而得, 重氮盐含量 97%, 最大吸收峰 $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$ 。

单体 N-乙烯咔唑由三门化学厂生产, 再经甲醇重结晶而得, 熔点为 $63-64^\circ\text{C}$ 。

聚合反应, 按一定量的配比, 将 N-VCz, BG 盐及溶剂加入置于冰水浴中的 50 ml 石英玻璃烧瓶内, 用高压汞灯(上海亚明灯泡厂, GGQ80 型)作光源, 到达反应物表面的光强为 1.75 mW/cm^2 (用日本 ORC 公司生产的紫外光度计 UV-MOI 测定), 在电磁搅拌下, 聚合五分钟, 反应结束后, 即将反应液注入于五倍溶剂量的乙醇中, 得聚合物沉淀, 过滤、干燥、称量, 求得聚合物产率。在对照空白试验中, 反应体系不加重氮盐; 在阻聚试验中, 加入一定量的阻聚剂。

聚合物分子量用粘度法测定, 苯作溶剂, 25°C , 计算公式为文献 [2],

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-2} M^{0.58},$$

吸收光谱是在 UV-Vis-Spectrometer HP-840/A 上测定的, 溶剂为三氯乙烷, 样品浓度为 10^{-4} g/ml 。

荧光光谱是在 MPF-4 荧光光谱仪上测定的, 样品溶液的配制与测定吸收光谱的相同。

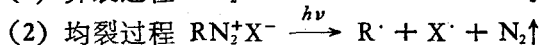
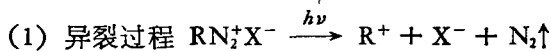
用 BG 盐引发 N-VCz 的光聚合, 其结果列于表 1 和图 1 中。

表中实验 1 为没有引发剂重氮盐的空白试验, 它表明在本实验条件下, 聚合是由 BG 盐引发进行的。实验 2—6 研究了引发剂用量对聚合的影响, 从表中看出, 当引发剂用量

* 1987 年 12 月 22 日收到; 北京分子动态结构开放实验室资助项目。

为单体的 0.2% 时(实验 3), 聚合物产率就达 74%, 再增加引发剂用量, 对聚合无影响, 所得聚合物分子量约 4000。图 1 为聚合时间和聚合物产率的关系(实验条件同表 1 实验 3), 以上数据表明, 该聚合体系的聚合效率是相当高的。

关于 BG 盐引发 N-VCz 聚合机理讨论如下: 芳香族重氮盐的光解反应, 发生在芳香基与重氮基相连接的 C-N 键上。它可分为均裂和异裂, 异裂过程产生离子, 均裂过程形成自由基, 如下方程式:



(R 均为芳香基团)

从上可见, 重氮盐的光解产物有 $\text{R}^\cdot$ 和 R^+ , 它们都有可能引发 N-VCz 的聚合, 即该聚合反应既可能为离子型也可能为自由基型。

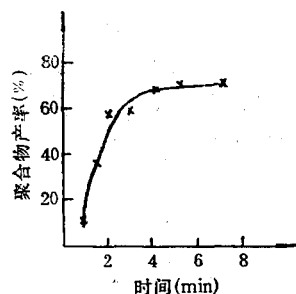


图 1 聚合时间与聚合物产率的关系

表 1 BG 盐引发 N-VCz 的光聚合*

实验号	BG 盐 $10^{-6}(\text{mol})$	溶剂	阻 聚 剂		聚 合 物	
			名 称	用量 $10^{-6}(\text{mol})$	产率(%)	分子量
1	0	氯仿	—	—	0	—
2	21	氯仿	—	—	66	3900
3	42	氯仿	—	—	74	4600
4	125	氯仿	—	—	74	3200
5	250	氯仿	—	—	73	3300
6	583	氯仿	—	—	75	4000
7	580	丙酮	—	—	0	—
8	580	二氯甲烷	—	—	84	14200
9	125	氯仿	2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇自由基	2	80	3900
10	125	氯仿	2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇自由基	4	75	4200
11	125	氯仿	对苯二酚	91	75	4700
12	42	氯仿	三乙胺	6	39	—
13	42	氯仿	三乙胺	12	0	—

* 聚合条件: N-VCz = $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$; 溶剂 = 25 ml; 5 min; 0—2°C; 紫外光光强为 1.75 mW/cm^2 。

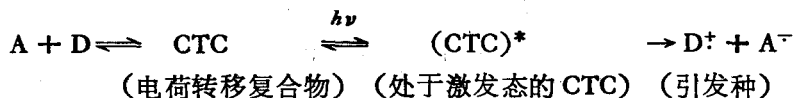
在一种反应体系中, 重氮盐的光解是按均裂还是按异裂反应进行, 这与重氮盐的结构和反应介质有关。从重氮盐结构上分析, 芳香环上引入给电子基团, 使 C-N 键的电子云向氮方向移动, 有利于异裂; 从反应介质上分析, 极性介质有利于异裂反应进行。在本体系中, BG 盐的芳香环上, 有二乙胺基给电子基团, 同时选用的是极性溶剂(如氯仿), 这些都有利于重氮盐按异裂机理断键, 生成阳离子。另外, N-VCz 是阳离子引发聚合活性较大的单体^[2], 故认为本体系应为阳离子引发聚合体系。本文用溶剂效应和阻聚剂效应证实了上述分析结果的正确性。

1. 溶剂效应 从表 1 中实验 7 看出, 用丙酮作溶剂, N-VCz 就不聚合, 这表明该聚合体系具有阳离子引发特性, 因为丙酮是含氧的极性溶剂, 它会破坏阳离子聚合的引发中

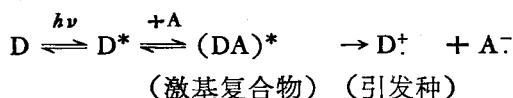
心,故得不到聚合物^[7]。比较表 1 的实验 6 和 8, 8 的聚合物产率高,分子量大,这可归因于二氯甲烷的极性大于三氯甲烷,也即二氯甲烷的溶剂化能力大于三氯甲烷之故。在阳离子引发的聚合体系中,当反应介质的溶剂化能力提高时,聚合反应速率(相应的聚合物产率)和聚合度通常会有明显的提高^[8]。本文的溶剂效应数据符合阳离子聚合的规律。

2. 阻聚剂效应 在表 1 中的实验 9—11, 加入了高效自由基阻聚剂 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基和常用的自由基阻聚剂对苯二酚, 聚合物产率并没有明显的变化, 这表明在本聚合体系中, 自由基引发聚合是不存在的, 或微不足道的。相反, 加入阳离子聚合阻聚剂三乙胺(表 1 实验 12、13), 聚合物产率显著下降, 甚至不聚合, 这证明该体系为阳离子引发体系。

除了上述由重氮盐光解产物 R^+ 来引发 N-VCz 聚合外还可能存在着电荷转移聚合。重氮盐中的重氮基具有强的吸电子性, 而 N-VCz 具有给电子能力, 是否有可能前者作为电子受体 A, 后者作为电子给体 D, 二者形成电荷转移复合物(基态)或激基复合物(激发态)来引发 N-VCz 聚合, 如下方程:



或



为此, 我们分别测定了 BG 盐, N-VCz 及它们的混合物之吸收光谱(图 2 和 3)。BG 盐和 N-VCz 混合物的吸收光谱(图 3)恰好是 BG 盐和 N-VCz 它们本身吸收光谱的叠加, 没有形成电荷转移复合物, 这排除了在基态形成电荷转移复合物来进行电荷转移聚合的可能性。

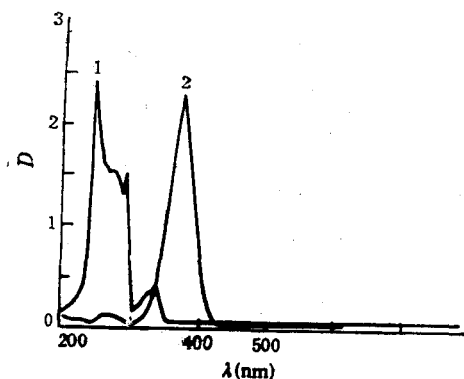
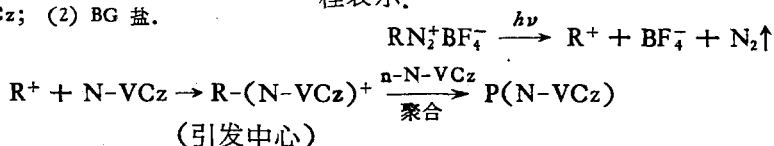


图 2 N-VCz 和 BG 盐的吸收光谱
(1) N-VCz; (2) BG 盐。

电荷转移聚合还有可能通过激基复合物来进行。故我们测定了 N-VCz 的荧光发射光谱, 见图 4, 首先用 $\lambda = 270 \text{ nm}$ 的光激发 N-VCz, 得图 4 的曲线 1, 然后加入 BG 盐, 发现有强的猝灭效应(图 4 的曲线 2, 3), 未见有激基复合物的形成, 即没有电荷转移聚合的可能性。

综上所述, 我们通过光谱测定, 溶剂效应和阻聚剂效应, 证明 BG 盐引发 N-VCz 的光聚合引发机理为阳离子型的, 可用以下方程表示:



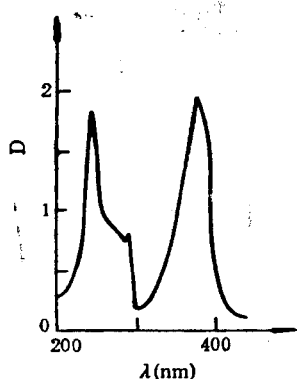


图3 N-VCz 和 BG 盐混合物的吸收光谱

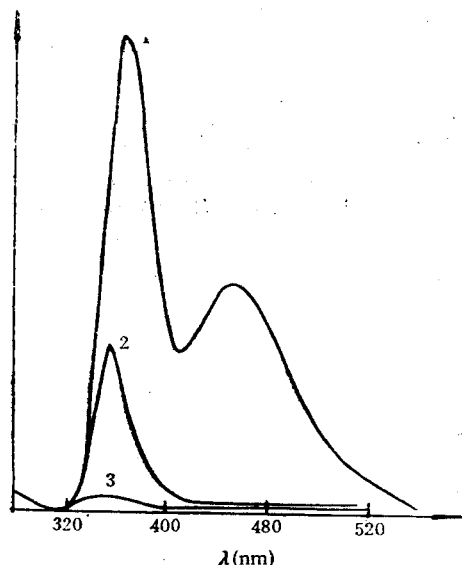


图4 N-VCz 的荧光光谱

(1) N-VCz; (2) N-VCz/BG = 0.5; (3) N-VCz/BG = 1.

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所, 化学研究所光塑全息小组, 物理, **1974**, 2, 3, 264; 中国科学院化学研究所有机光导材料组, 化学通报, **1977**, 1, 21; 中国科学院化学研究所光塑组, 化学通报, **1977**, 1, 22.
- [2] Mark. H. F., "Encyclopedia of polymer science and technology.", **1971**, 14, 281—304.
- [3] 蒋硕健、张清汉、蒋硕忠, 高分子通讯, **1981**, 1, 11; 蒋硕健、刘光畅、林楚华、洪啸吟, 高分子通讯, **1981**, 1, 6; 李仲杰译, "国际非银盐感光材料论文选", 印刷工业出版社, **1984**, 22.
- [4] Smets. G., Aerts. A. and Van Erum. J., Polym. J. **1980**, 12, 9, 539—547.
- [5] Dinaburg. M.S., "Photosensitive diazocompounds". Focal Press, Lound, New York, **1964**.
- [6] Лорай-кошиу, Б. А., Успехи химии, **1970**, 39, 4, 608.
- [7] Plesch. p. h., "The chemistry of Cationic Polymerization", **1963**, 111.
- [8] G. 奥迪安著, 李弘、黄文强、顾忠伟译, "聚合反应原理", 科学出版社, **1987**, 247.

STUDY ON THE PHOTOPOLYMERIZATION OF N-VINYLCARBAZOLE INITIATED BY 4-N,N-DIETHYLAMINO BENZENE DIAZONIUM FLUOROBORATE

QIU Jiabai, GONG Jianfei and DU Jinhuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Photopolymerization of N-vinylcarbazole initiated by 4-N,N-diethylaminobenzene diazonium fluoroborate has been studied. Based on the solvent and retarder effect as well as spectrum measurement, a cationic initiation mechanism was suggested.

Key words N-vinylcarbazole, Photopolymerization, Diazonium salt