

· 研究简报 ·

二茂铁 / 过氧化苯甲酰引发体系光谱行为的研究*

刘日新 周晓红 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 100101)

关键词 二茂铁过氧化苯甲酰引发体系、基态电荷转移复合物、甲基丙烯酸甲酯室温聚合

二茂铁(Fc)和过氧化物组成的体系,用以引发烯类单体聚合^[1]及不饱和聚酯、丁二烯/苯乙烯共聚物的固化交联^[2]在文献中已有报道.由于该体系可在室温下快速引发聚合,因而引起人们的兴趣,但在前人的工作中涉及该体系在引发聚合反应过程中的细节以及有关光谱证据较少.本工作拟对二茂铁和过氧化苯甲酰(BPO)组合后的吸收光谱变化及其引发聚合机理等进一步探讨.

实验所用二茂铁为工业品,经重结晶纯化后使用.过氧化苯甲酰(北京化工厂产品)化学纯,经重结晶后使用.所用各种溶剂均按常规方法纯化后使用.吸收光谱均用Hitachi 330型紫外可见分光光度计测得.聚合物分子量用Waters-GPC仪测定.

Александров 等^[3]曾研究过二茂铁、二茂镍等分解有机氢过氧化物的活性,指出:二茂铁的活性最高,并认为活性的强弱与其氧化电位有关.这一结果表明二茂铁与过氧化物之间可能存在着基态电荷转移.众所周知,二茂铁是一强的电子给体($E_{ox}^0 = 0.56V$)^[4],而过氧化苯甲酰则为一较强的电子受体($E_{red}^0 = -1.13V$)^[5],为观察两者混合后的变化,分别测定了二茂铁、过氧化苯甲酰及两者混合后在乙腈中的吸收光谱(见图1).

图中可见当Fc和BPO混合后,在610nm附近出现了一新的吸收峰,表明其间确是形成了基态电荷转移复合物(CTC).

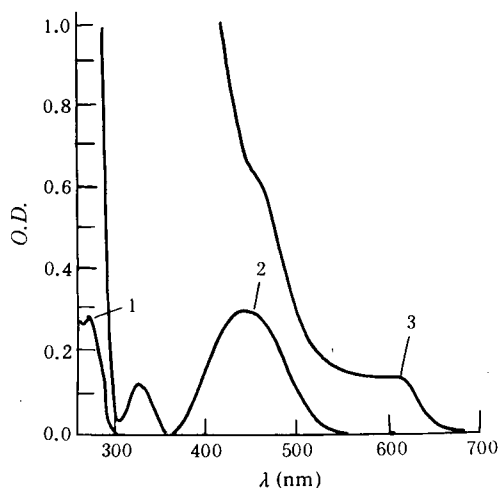
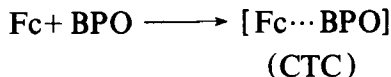


Fig.1 The absorption spectra of CTC in CH_3CN
1— BPO; 2— Fc; 3— BPO+ Fc

* 1993年1月6日收到; 国家自然科学基金资助项目



或以 D, A 表示: $n\text{D} + \text{A} \longrightarrow [\text{AD}_n]$

为考察 Fc 和 BPO 生成基态条件下 CTC 的能力, 参照 Hildebrand 及 Benesi^[6] 提出的方法, 按下式:

$$K a \varepsilon - K (O. D.) = \frac{(O. D.)}{d^n}$$

测定了该 CTC 形成的缔合常数 (K). 式中 K 为缔合常数, a, d 分别为电子受体与给体的浓度, $(O. D.)$ 为复合物的光密度, ε 为其摩尔消光系数, n 为复合物中 A 和 D 的分子比.

图 2 列出了二茂铁和过氧化苯甲酰在不同浓度比条件下在乙腈中的吸收光谱, 然后以 $n=1$ 取光谱中不同浓度比时 610nm 处的 $O. D.$ 值, 以 $(O. D.)/d$ 对 $(O. D.)$ 作图得到一较好的直线 (图 3), 表明 Fc 和 BPO 分子间生成了 1 : 1 的 CTC 复合物. 按直线斜率及截距可算出其 K 值为 41mol^{-1} 及摩尔消光系数 ε 为 $240\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和已知的强电荷转移复合物 (二甲基苯胺 / 四氰乙烯) $K=26\text{mol}^{-1}$ 相比, 可以看出 Fc/BPO 间有着强烈形成 CTC 的趋向.

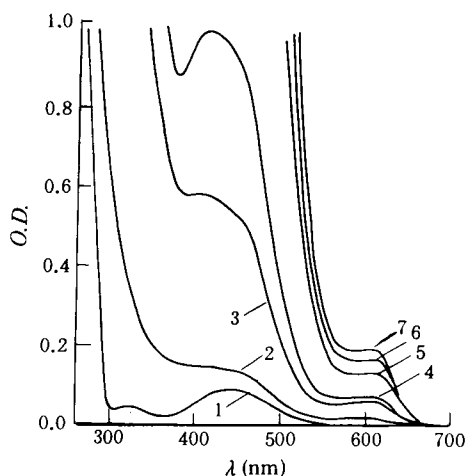


Fig.2 The absorption spectra of CTC with different molar ratio of Fc/BPO in CH_3CN

1— Fc; 2— 1 : 1; 3— 10 : 1; 4— 20 : 1
5— 30 : 1; 6— 50 : 1; 7— 80 : 1

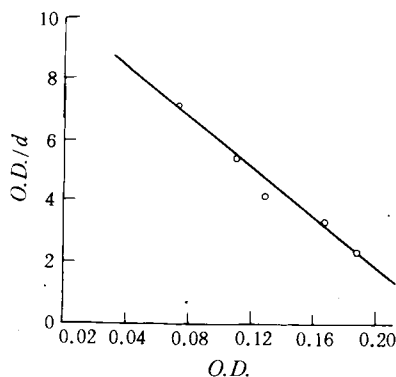


Fig.3 Plot of $O. D./d$ against $O. D.$

为进一步观察 Fc/BPO 形成 CTC 的稳定性和引发 MMA 聚合的情况, 将 Fc 和 BPO 溶液混合后立即测定其吸收光谱, 然后每隔 5min 测定一次, 可以看到随时间增长在 610nm 处的吸收不断增大, 约经 60min 达到最大值, 此后不再增高 (图 4). 值得注意的是, 当 Fc 和 BPO 混合的初始阶段加入 MMA 单体, 可观察到 MMA 能很快被

引发聚合, 相反如在混合的终了阶段加入 MMA 则观察不到它的聚合. 表明混合体系在经 60min 后, CTC 已分解殆尽并丧失了引发聚合的能力, 而所生成的无引发能力新物种的吸收恰好也处于 610nm 处. 为考察所形成 CTC 的稳定性, 还测定了混合体系在 -20°C 下吸收光谱随时间的变化, 发现在 -20°C 下体系在 610nm 处吸收值的变化比它在室温下的变化缓慢得多 (图 5), 这表明 Fc/BPO 体系在 -20°C 下是比较稳定的.

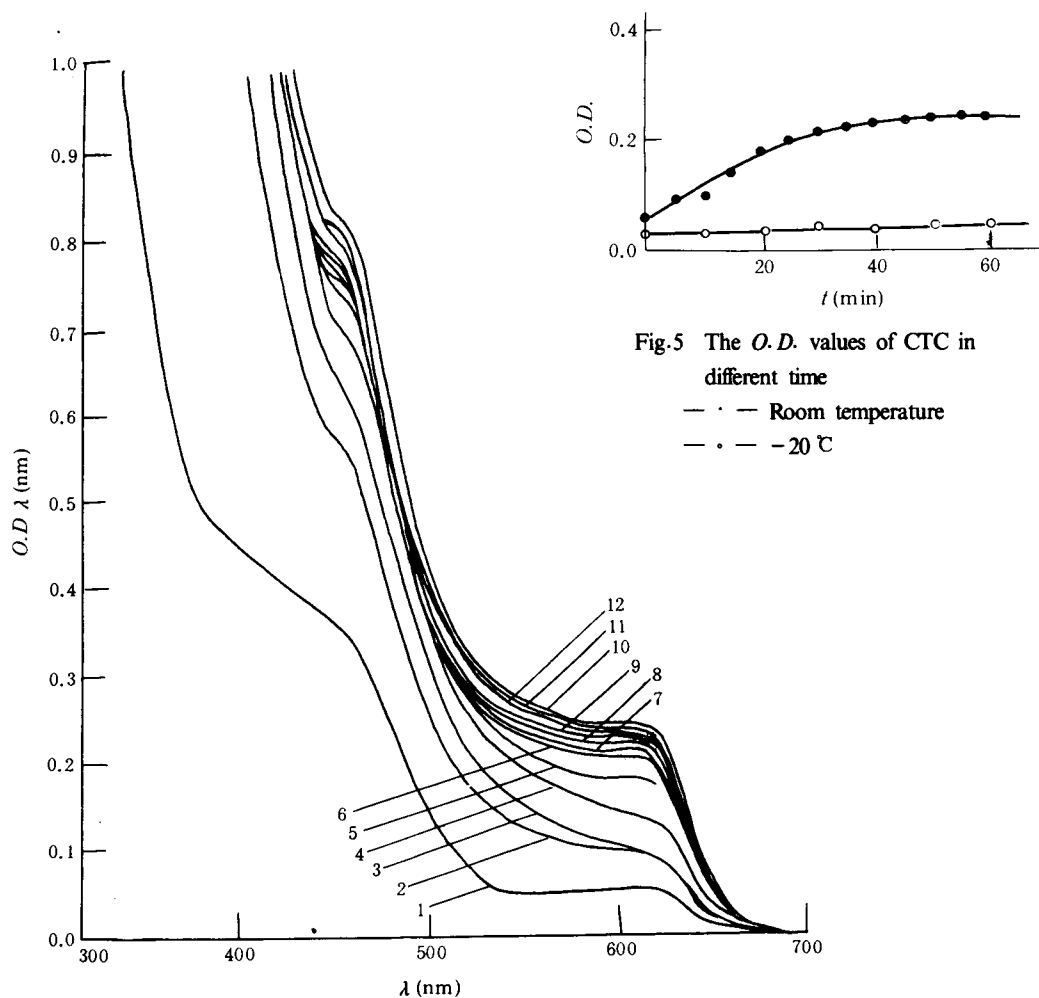
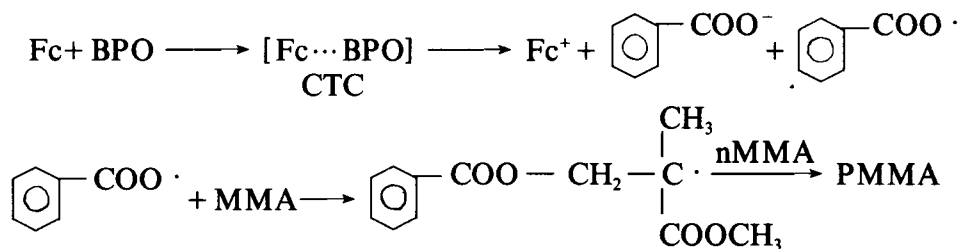


Fig.5 The O.D. values of CTC in different time

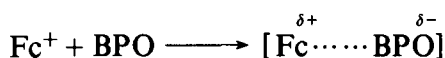
— · — Room temperature
— · — -20°C

Fig.4 The absorption spectra of Fc/BPO in different time (1—12 interval 5 minutes)

值得注意的是: 在 -20°C 下, 该体系无引发单体聚合的能力, 但如将温度升高至室温, 则不论该体系在低温下放置多久, 均仍表现出有较强的引发聚合能力. 由此可见: Fc/BPO 体系无论在室温或 -20°C 下, 一经混合即可生成 CTC, 它在 -20°C 下是稳定的, 不发生分解反应, 因而不能引发 MMA 聚合, 但在室温下 CTC 能迅速分解, 生成能引发 MMA 聚合的物种和在 610nm 处有特征吸收的另一产物. 建议其反应机理如下:



反应中除生成活性自由基外, 还生成 Fc^+ 。已知二茂铁失去一电子生成的二茂铁镱离子^[4] (Fc^+) 具有深蓝绿色, 其吸收峰恰好处于 610nm, 因此得到图 4 的结果。至于 CTC 的特征吸收也处于 610nm, 可能与 CTC 形成时电子给体与受体间已发生了部分电荷转移, 使二茂铁带正电性有关。如下式:



实验以膨胀计法测定了在 25℃ 下, Fc/BPO 体系引发 MMA 溶液聚合和本体聚合的平均聚合速度 (R_p) 和转化率, 结果如表 1。

Tab.1 The average polymerization rate (R_p) and the conversion (P%) of MMA

	BPO $\times 10^{-3} (\text{mol/l})$	Fc $\times 10^{-3} (\text{mol/l})$	R_p $\times 10^{-5} (\text{mol/l} \cdot \text{s})$	P (%) (30 min)	$\overline{M}_n$ $\times 10^{-5}$
Polymerization in acetonitrile	3.37	3.37	1.78	1.03	0.8-1.1
Bulk	3.37	3.37	27.9	5.35	1.6-1.9

参 考 文 献

- [1] Societe d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Fr., 1967, 1, 482, 587
Kleinert, Horst., *Plaste Kaut. (Ger)* 1970, 17 (3), 182
- [2] Lorkowski, H. J., *Wende Alfred, Ger (East)*, 1965, 39, 802
Lorkowski, H. J., *Wende Alfred, Plaste Kautschuk*, 1965, 12 (9), 527
- [3] Александров, Ю. А., Колмаков, А. О., *Zh. Obshch. Khim.* 1978, 48 (7), 1653
- [4] 珀塞尔, K. F. 科茨, J. C. 著, 曹倩莹 吕月明 张留城译, 无机化学第四分册, 高等教育出版社, 北京, 1990, 1287, 1288, 1295
- [5] Urano, T., Kitamura, A., Sakuragi, H., Tokumaru, K., *J. Photochem.*, 1984, 26, 69
- [6] Benesi, H. A., Hildebrand, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2703

A STUDY ON THE SPECTRA BEHAVIOR OF INITIATING SYSTEM OF FERROCENE/BENZOYLPEROXIDE

LIU Rixin, ZHOU Xiaohong, WU Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100101*)

ABSTRACT

The absorption spectra and the stability of CTC of Fc/BPO in acetonitrile were investigated. The association constant, ($K=41\text{ mol}^{-1}$), and the extinction coefficient, ($\varepsilon=240\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) of CTC were measured. It was found that the CTC is quite stable under $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. But, it can be decomposed rapidly then to initiate polymerization of MMA efficiently by producing radical under room temperature.

Key words Ferrocene/benzoylperoxide initiating system, Charge transfer complex, Polymerization of MMA under room temperature