

4-乙烯基吡啶-氯化锌络合物与电子 给体单体光照下共聚合研究*

李 瑾 周春林

(复旦大学材料科学系, 上海)

摘 要

受电子单体 4-乙烯基吡啶-氯化锌络合物 $(4-VP)_2ZnCl_2(M_1)$ 可以和电子给体单体如苯乙烯 (M_2) 在 365nm 光照下共聚合。聚合是二者形成的基态电荷转移复合物 (CTC) 吸收光后产生自由基引发的。测得竞聚率为 $r_1 = 2.04$, $r_2 = 0.23$ 。对溶剂极性的影响和 $(4-VP)_2ZnCl_2$ 与其它电子给体单体光照下共聚合也作了研究。

关键词 光聚合, 共聚合, 4-乙烯基吡啶

电子给体单体和电子受体单体之间的共聚合可以通过电荷转移自发进行的, 也可以是外加引发剂进行的, 可以是热聚合, 也可以是光聚合^[1,2]。其中, 对不存在引发剂时光照下共聚合报道很少, 所用的电子受体单体仅限于较强的 1, 2-二取代烯类, 如马来酸酐、反丁烯二腈, 得到交替共聚物^[3,4]。我们将弱的电子给体 4-乙烯基吡啶 (4-VP) 与 $ZnCl_2$ 络合, 得到较强的电子受体单体 $(4-VP)_2ZnCl_2$, 用它与电子给体单体结合在光照下共聚合。

实 验 部 分

1. 试剂

$(4-VP)_2ZnCl_2$ 按文献[5]合成。苯乙烯 (St)、 α -甲基苯乙烯 (α -MSt)、醋酸乙烯 (VAc) 和二甲基甲酰胺 (DMF) 均经减压蒸馏处理。二氯甲烷经蒸馏处理。

2. 试验方法

用膨胀计和称重相结合的方法测定聚合速度。光源为 500W GGZ 型高压汞灯, 用 $CuSO_4$ 滤光液滤去 365nm 以前的光^[6], 聚合温度 30℃。反应前向体系通 N_2 10 分钟。聚合反应结束后, 用 CH_2Cl_2 洗去未反应单体, 直至洗出液中用 $AgNO_3$ 检测不到 Cl^- , 然后烘干称重。

电子吸收光谱由岛津 UV-250 分光光度计测量。ESR 谱由 ER-200D/SRC 顺磁仪测量, 方法同前文^[7]。

* 1987 年 7 月 9 日收到; 复旦科学基金资助课题。

结果与讨论

1. $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 在电子给体引发剂存在下均聚

4-乙烯基吡啶 (4-VP) 本身是弱电子给体 ($Q = 0.82$, $e = -0.20$), 用苯胺、N, N-二甲基苯胺 (DMA)、萘等电子给体不引发其光聚合。但其与 ZnCl_2 络合后变为较强的电子受体^[9], 光照下上述电子给体就可以引发聚合反应(图 1)。

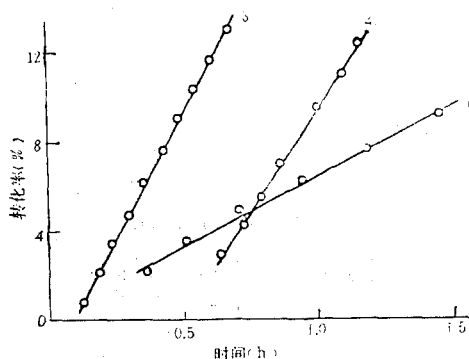


图 1 电子给体 (10^{-2}M) 引发 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ (1.0M) 光聚合 (DMF 中)
1. 萘 2. 苯胺 3. DMA

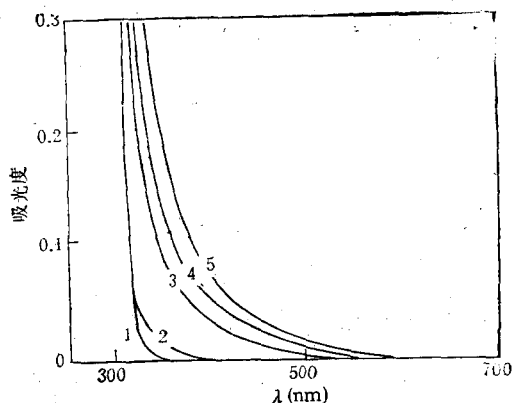


图 2 苯胺- $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 相互作用的电子吸收光谱 (CH_2Cl_2 中)

1. $[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2] = 0.25\text{M}$, $[\text{苯胺}] = 0$; 2—5. $[\text{苯胺}] = 10^{-2}\text{M}$,
 $[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2]$: 2. 0; 3. 0.1M; 4. 0.125M; 5. 0.25M

图 2 示出, 在苯胺的溶液中加入 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 时, 电子吸收光谱明显向长波长加宽, 标志着二者形成了基态电荷转移复合物 (CTC)。苯胺引发 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 光聚合应与我们以前报道的引发丙烯酸腈光聚合机理相同^[8]。

2. $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 与 St 光照下共聚合

在不存在引发剂时 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 与 St 一起不能热聚合, 但二者在光照下经过一段诱导期后聚合即可发生。

图 3 示出 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 与 St 相互作用的电子吸收光谱。由于形成 CTC, 在长波长出现明显的吸收侧肩。无论是 St 还是 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 在 365nm 都没有吸收, 而二者形成的 CTC 有吸收, 因此聚合反应一定是 CTC 吸收光后引起的。

图 4 曲线 1 给出光聚合中 $\log R_p$ 与 $\log [M_1 + M_2]$ 的关系, 从直线斜率求出两个单体指数之和为 3.1。在用 AIBN 引发热聚合和用安息香引发光聚合时, 两个单体指数之和分别是 1.7 和 1.8。在无引发剂时指数较高, 表明两个单体参加了引发反应, 与前面电子光谱的结论一致。

当固定一种单体浓度, 测量聚合速度与另一种单体浓度关系时, 分别求得 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 和 St 的指数都是 1.4 (图 6)。

用自旋捕捉剂亚硝基叔丁烷 (MNP) 与 ESR 相结合的方法, 我们研究了 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ -St 体系光照下产生的自由基, 得到的 ESR 图见图 6。其中裂分常数为 15.2G 的

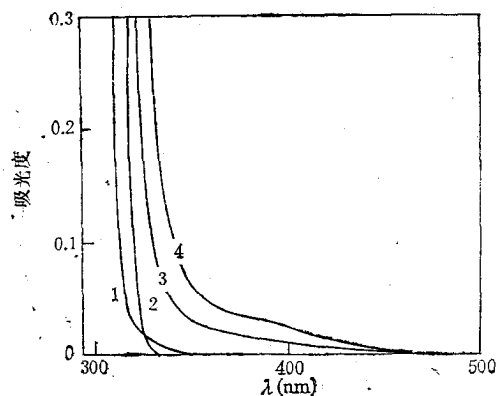


图3 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2\text{-St}$ 相互作用的电子吸收光谱
(CH_2Cl_2 中)

1. $[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2] = 0.33\text{M}$ 2. $[\text{St}] = 0.87\text{M}$
3. $[\text{St}] = 0.87\text{M}$ $[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2] = 0.1\text{M}$
4. $[\text{St}] = 0.87\text{M}$ $[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2] = 0.33\text{M}$

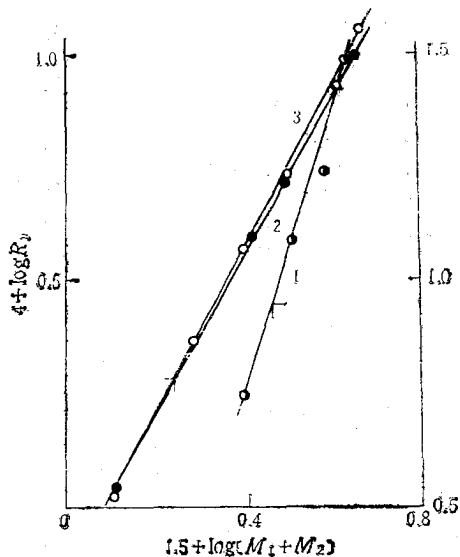


图4 $\log R_p \sim \log[M_1 + M_2]$ 图
(M_1 : St, M_2 : $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$)

1. 无引发剂光聚合
2. AIBN(10^{-2}M) 引发, 70°C
3. 安息香(10^{-2}M) 光引发

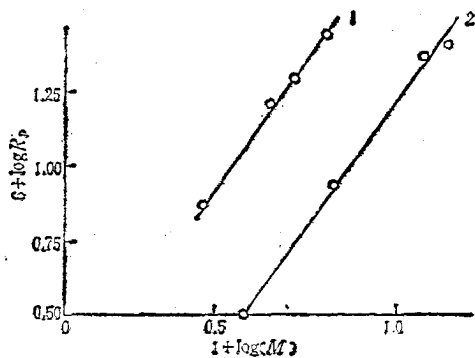


图5 1. 固定 $[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2]$, $\log R_p \sim \log[\text{St}]$
2. 固定 $[\text{St}]$, $\log R_p \sim \log[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2]$
(溶剂: CH_2Cl_2)

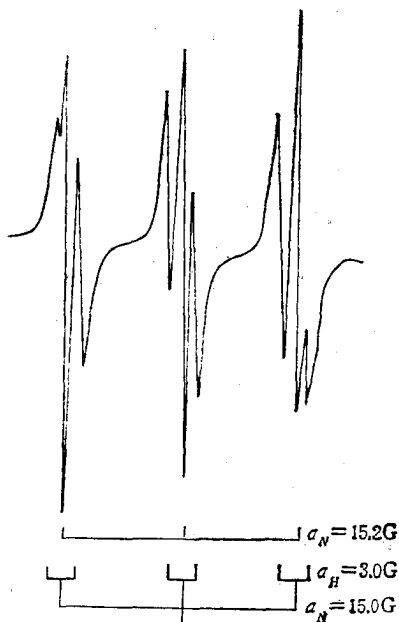
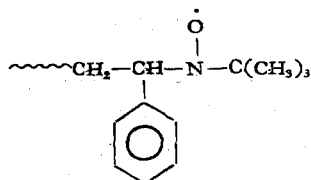


图6 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2\text{-St-MNP}$ 体系光照 10 分钟的 ESR 图

三条峰是 MNP 自身分解产生的信号,另一组信号的裂分常数值 ($a_N = 15.0\text{G}$, $a_H = 3.0\text{G}$) 与文献[9]报道的苯乙烯自由基与 MNP 作用产生的氮氧自由基



一致。(4-VP)₂ZnCl₂ 自由基与 MNP 作用生成的氮氧自由基信号可能与此重迭, 未能分辨出。

图 7 是 (4-VP)₂ZnCl₂(M₁)-St(M₂) 体系共聚合组成曲线, 共聚物组成由元素分析测定。求出 $r_1 = 2.04 \pm 0.5$, $r_2 = 0.23 \pm 0.03$ 。(4-VP)₂ZnCl₂ 进入共聚物较多, 表明它有更大的聚合活性。

3. (4-VP)₂ZnCl₂ 与其它给电子单体共聚合

(4-VP)₂ZnCl₂ 还可以和 α -甲基苯乙烯 (α -MSt)、醋酸乙烯 (VAc) 和 N-乙烯基吡啶 (VCZ) 等给电子单体形成基态 CTC, 在电子吸收光谱上都看到了 CTC 的吸收。表 1 列出用 Benesi-Hildebrand 方程^[10]求出的 CTC 平衡常数 K 值。

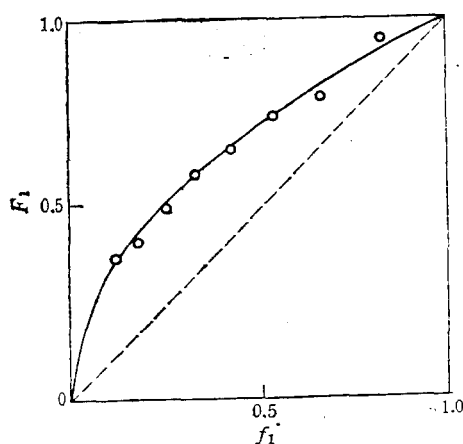


图 7 (4-VP)₂ZnCl₂(M₁)-St(M₂) 光照下共聚合的 F-f 图 (DMF 中聚合)

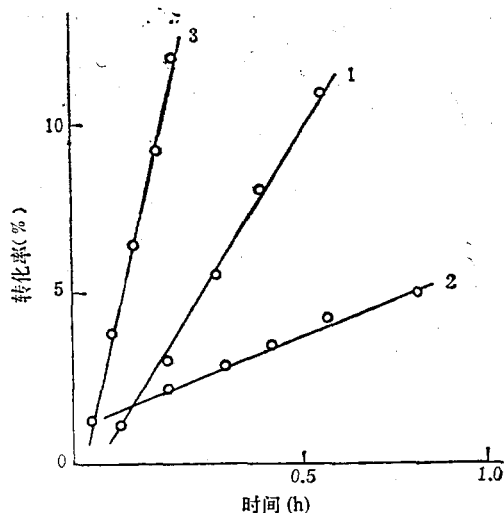


图 8 转化 mol/l~时间图 (DMF 中)

1. VCZ(10⁻²M) 引发 (4-VP)₂ZnCl₂(0.5M) 光聚合
2. (4-VP)₂ZnCl₂(10⁻²M) 引发 VCZ(1.0M) 光聚合
3. (4-VP)₂ZnCl₂(0.5M)-VCZ(1.0M) 光照下共聚合

表 1 (4-VP)₂ZnCl₂(M₁) 与给体单体 (M₂) 共聚合

M ₂	c 值	K	R _p × 10 ^{3a}	共聚物 M ₁ /M ₂ ^b
VCZ	-1.40	0.60	6.0	0.23
α -MSt		0.60	1.2	1.1
St	-0.8	0.51	3.6	1.4
VAc	-0.22	0.30	0.5	5.6

a) [M₁] = 0.5M, [M₂] = 1.0M, DMF 中测定

b) 配料摩尔比为 1:1 时测定

表 1 还列出 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 与上述几种单体光照下共聚合的数据。随着单体给电子能力增加,与 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 形成 CTC 的平衡常数增加,聚合速度加快。 $\alpha\text{-MSt}$ 比 St 要慢,可能是因为前者空间阻碍大,自由基聚合活性差。

从表 1 看出,在配料摩尔比 1:1 时,几个体系得到的共聚物组成也都不是 1:1 的,即都不是交替共聚物。

VCZ 本身在 365nm 有吸收,用引发剂量可以引发 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 光聚合。VCZ 也可以被引发剂量的 $(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2$ 引发光聚合。两个单体浓度都比较大时,在一起可以共聚。这个结果可以从图 8 看出。

表 2 溶剂极性对聚合速度 R_p 的影响*

溶 剂	介电常数 ϵ	$(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2\text{-St}$ R_p	$(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2\text{-}\alpha\text{MSt}$ R_p
CHCl_3	4.8	1.6	5.2
CH_2Cl_2	8.9	1.3	4.2
丙 酮	20.7	1.0	3.2
CH_3CN	37.5	0.9	2.3

* 单体浓度为 $[(4\text{-VP})_2\text{ZnCl}_2] = 0.5\text{M}$, $[\text{St}] = [\alpha\text{-MSt}] = 1.0\text{M}$

表 2 列出溶剂极性对聚合的影响。随溶剂极性升高,聚合速度降低。这可能因为在极性溶剂中,激发态的 CTC 容易变为溶剂化离子自由基,对生成中性引发自由基不利,因而对聚合不利^[8]。

致谢 复旦大学测试中心葛明陶同志协助测量 ESR 谱,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 曹维孝,化学通报,1984, 1, 1.
- [2] Hall, H. K., Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1983, 22, 440.
- [3] Shirota, Y., Mikawa, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 126, 43.
- [4] Barton, J., Capek, I., *Makromol. Chem.*, 1980, 181, 241.
- [5] Tazuke, S., Sato, N., Okamura, S., *J. Polym. Sci. Part A-1*, 1966, 4, 2461.
- [6] Murov, S. L., *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekken Inc. New York, p. 90—107, 1973.
- [7] Li Tong, Cao Weixiao, Feng Xinde, *Polymer Communications (China)*, 1985(4), 341.
- [8] 李瑾,曹维孝,冯新德,高等学校化学学报,1986, 7, 953.
- [9] Pichot, C., Spitz, R., Guyot, A., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1974, A11, 251.
- [10] Benesi, N. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2703.

STUDIES ON THE PHOTO-COPOLYMERIZATION OF (4-VP)₂ZnCl₂ WITH ELECTRON-DONATING MONOMERS

LI Tong and ZHOU Chunlin

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The photo-induced copolymerization of the complex of 4-vinylpyridine and ZnCl₂ (4-VP)₂ZnCl₂ (M₁) as an electron-accepting monomer with the electron-donating monomer styrene (M₂) was studied under the irradiation at 365 nm. The charge-transfer complex between them absorbs the light and then produces initiating radicals. The reactivity ratios were measured to be $r_1=2.04$ and $r_2=0.24$. The effect of the polarity of the solvents on the copolymerization and the photo-induced copolymerization of (4-VP)₂ZnCl₂ with other electron-donating monomers were also investigated.

Key words Photopolymerization, Copolymerization, 4-vinylpyridine structure