

电荷转移聚合研究——苯肼及其衍生物引发丙烯腈聚合*

曹维孝 韩平 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

研究了苯肼 (PHZ) 及其衍生物引发丙烯腈 (AN) 聚合以及苯肼作为电子给体与醌作为电子受体形成的电荷转移复合物 (CTC) 对丙烯腈的引发聚合作用。测定了光聚合时的引发剂、单体指数和聚合活化能分别为 0.66、2.1 和 33.4 千焦耳/摩尔。光聚合机理认为是 PHZ 与 AN 在光照下形成激基复合物 (exciplex)，它分解产生自由基引发单体聚合。而暗聚合的机理认为是 PHZ 与醌形成 CTC，CTC 再分解引发单体聚合。exciplex 与 CTC 分别已由荧光光谱和紫外吸收光谱检出。

自 Scott^[1] Ellinger^[2] 分别就 N-乙烯基吡唑聚合提出电荷转移机制以来，对电荷转移聚合已进行了大量研究^[3]。最近就芳香叔胺引发烯类单体聚合^[4]也作了概括。

这一机理也能应用于芳香硫醚^[5]、芳香醚对丙烯腈等单体的光引发聚合。本文报道苯肼及其衍生物引发丙烯腈光聚合以及苯肼作为电子给体与苯醌作为电子受体形成的电荷转移复合物 (CTC) 对烯类单体的引发作用。

实 验 部 分

1. 原料

苯肼(分析纯)在 N₂ 保护下减压蒸馏,收中馏分,密封保存,随用随取;二甲基甲酰胺 (DMF),分析纯,经 CaH₂ 干燥,减压蒸馏收中馏分;二甲基亚砜 (DMSO) 经分子筛干燥后减压蒸馏,其它试剂为分析纯。

2. 实验方法

光聚合在石英膨胀计或硬质玻璃封管中进行,方法同文献[6]。紫外光谱在西德 Spcord UV-VIS 自动分光光度计摄制。荧光谱在日立 MPF-4 型荧光光谱仪摄制。

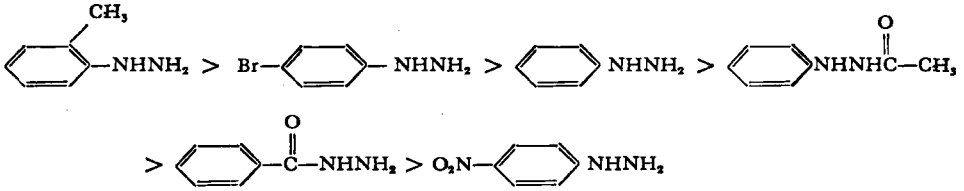
结 果 与 讨 论

1. 光聚合

(1) 苯肼及其衍生物为引发剂的光聚合 表 1 列出不同苯肼衍生物引发丙烯腈光聚

* 1982 年 9 月 21 日收到。

合的速度及所得聚合物的分子量。图 1 为用石英膨胀计测定的聚合转化率与时间曲线。从表 1、图 1 可以看出不同苯肼衍生物引发 AN 光聚合的活性次序为：



这一次序与苯肼氮原子上电荷密度大小的次序基本一致。

表 1 苯肼及其衍生物引发丙烯腈光聚合(本体, 32℃)

引发剂*	聚合速度** $R_p \times 10^5$ (mol/l·s)	分子量 $\times 10^{-5}$ ***	引发剂*	聚合速度** $R_p \times 10^5$	分子量 $\times 10^{-5}$ ***
α -甲基苯肼	9.26	6.75	苯甲酰肼	1.50	7.95
苯 肼	4.24	6.27	对硝基苯肼	0.51	8.80
二苯碳酰二肼	3.11	5.84	0	0.68	9.67
乙酰苯肼	3.02	6.06			

* [引发剂]: $\sim 3 \times 10^{-3} M$; ** 500 瓦高压汞灯, 照距 30 厘米, 单体通高纯氮除氧, 再真空氮气下封管;
*** 粘度法测, DMF 为溶剂, 25℃, 按 $[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} M^{0.75}$ 计算。

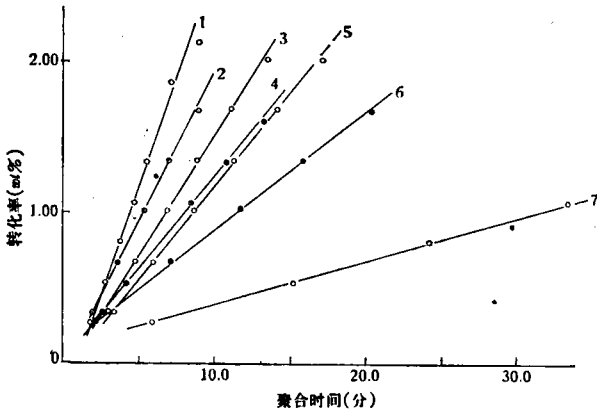


图 1 苯肼及其衍生物引发丙烯腈光聚合的转化 %—时间图 聚合条件: 石英膨胀计, 300瓦高压汞灯, 照距 7 厘米, 30℃; [肼] $= 1.8 \times 10^{-4} M$ 。1, α -甲基苯肼; 2, 对溴苯肼; 3, 苯肼; 4, 苯甲酰肼; 5, 乙酰苯肼; 6, 纯丙烯腈; 7, 对硝基苯肼。

下降, 甚至不聚合。对苯醌比较弱, 生成的 CTC 在 DMF 作用下容易分解, 所以聚合速度最快。

2. 光聚合动力学

在不同苯肼浓度 (10^{-4} — $10^{-7} M$) 进行 AN 本体光聚合, 聚合速度(已减去 AN 本身的光聚合速度)与苯肼浓 0.66 次方, 与单体浓度 (DMF 为溶剂) 2.1 次方成正比, 即 $R_p \propto [PHZ]^{0.66}[AN]^{2.1}$ 。如 PHZ 参与引发过程, 单体指数应为 1.5。结果单体指数和引发剂指数都偏高, 主要是由于 AN 是沉淀聚合引起的^[7] (DMF 溶液聚合, AN 浓度 $> 30\%$ 亦产

(2) 苯肼-电子受体为引发剂的光聚合 苯肼作为电子给体容易与电子受体形成电荷转移复合物 (CTC), 光照下 CTC 分解再引发 AN 聚合。表 2 列出 PHZ 与苯醌衍生物或四腈乙烯组成的体系引发 AN 光聚合的结果。从表 2 可见, DMF 中进行溶液聚合时, 加电子受体, 聚合速度明显增加, 其中对苯醌增加至 11.7 倍, 四腈乙烯 2.4 倍。DMF 是极性溶剂, 有利 CTC 分解, 所以与本体聚合相比, 聚合速度增加要明显得多。四腈乙烯是强受体, 可能是由于与苯肼生成的 CTC 比较稳定, 不易分解, 所以聚合速度

表 2 PHZ-电子受体引发 AN 光聚合

电子受体	DMF 溶 液 聚 合*		本 体 聚 合**	
	$R_p \times 10^3$	R_p/R_p^0	$R_p \times 10^4$	R_p/R_p^0
	$1.2(R_p^0)$	1.0	$1.1(R_p^0)$	1.0
对 苯 醌	14	11.7	1.2	1.09
四氯苯醌	7.0	5.8	1.3	1.18
二氯二腈苯醌	9.7	8.1	0.48	0.44
四腈乙烯	2.9	2.4	0	0

* $[PHZ] = 5.1 \times 10^{-4}M$, $[受体] = \sim 8 \times 10^{-4}M$; ** $[PHZ] = 1.4 \times 10^{-4}M$, $[受体] = \sim 1 \times 10^{-3}M$, R_p 的单位为摩尔/升·秒, R_p^0 为不加受体的聚合速度。

生沉淀)。在 20、30 和 40℃ 下进行本体光聚合,求得各温度的聚合速度,按阿累尼斯公式求得聚合反应表观活化能为 33.4 千焦耳/摩尔 (8.1 千卡/摩尔)。光聚合活化能偏高亦与沉淀聚合有关^[7]。

3. PHZ-醌体系引发 AN 暗聚合

不光照时,室温及 60℃ 苯肼不引发 AN 聚合,加入苯醌 (Q) 则引发聚合,且温度升高,聚合速度加快 (表 3)。

表 3 PHZ-Q 体系引发 AN 聚合*

对苯醌(摩尔/升)	聚合温度(℃)	聚合物重(毫克)
1.2×10^{-3}	0	6.6
1.2×10^{-3}	23	43.3
1.2×10^{-3}	60	134.6
0	60	0

$[PHZ] = 3 \times 10^{-4}M$; AN 为 3ml; 聚合时间为 125 小时。

* 聚合管一开始即包黑纸,完全避光。

表 4 结果是不同的醌与苯肼组合能在不照光时使 AN 聚合,其中萘醌最快,二氯二腈醌最慢。

表 4 不同醌-PHZ 体系引发 AN 聚合

醌	聚合物重 (mg)	醌	聚合物重 (mg)
对 苯 醌	71.5	吡 啶 醌	61.5
1, 4-萘 醌	110.0	二氯二腈苯醌	25.0*
四 氯 苯 醌	104.8	—	0

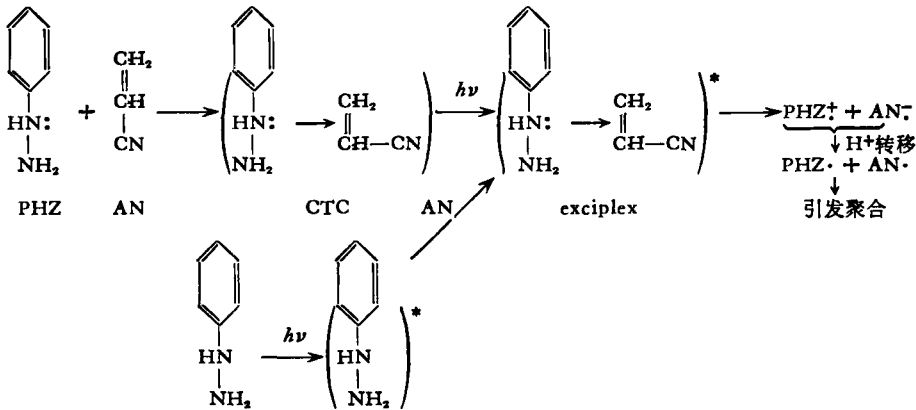
$[PHZ] = 4.2 \times 10^{-2}M$; $[醌] = 1.1 \times 10^{-3}M$; AN 为 3ml。本体封管聚合,聚合条件为: 0℃/13h, 220℃/24h, 60℃/31h。* 再 110℃/24h。

其它苯肼衍生物如 α -甲基苯肼,对溴苯肼,对硝基苯肼等情况类似,与受体组合时在不光照下都可使 AN 聚合。TCNE 与 PHZ 生成的 CTC 比较稳定,一般温度下不引发 AN 本体聚合,但加入极性溶剂(如 DMF 和乙醇)则可聚合。

4. 引发机理

苯肼氮原子上有未成键的电子,其中与苯环邻接的氮原子上电子参予苯环共轭,所以与芳香叔胺引发 AN 光聚合^[6]相似,认为是通过激基复合物 (exciplex) 机制进行的,可表

示如下:



自由基聚合可以从加四甲基哌啶醇氮氧自由基后阻聚来加以证实。如用 PHZ 浓度 $5.6 \times 10^{-4} \text{M}$ 引发 AN 本体聚合, 加 500ppm 氮氧自由基, 聚合诱导期从不加的 4 分钟增至 > 25 小时, 说明由于氮氧自由基加入, 聚合基本上终止, 所以是自由基聚合。引发过程中经 exciplex, 可从荧光光谱加以证实。苯肼在环己烷中用 280nm 光激发, 在 320nm 处出现荧光峰, 该峰加 AN 时被淬灭, 其关系符合 Stern-Volmer 公式, 并测得淬灭常数 $K_q \cdot \tau$ 值为 63.0 升/摩尔。随 AN 浓度增加, 在荧光峰尾部, 经放大后可观察到微弱的 exciplex 荧光峰 (图 2)。该峰仅在一定的 AN 浓度范围内随 $[\text{AN}]$ 增大而变高, 随后则下降以至消失,

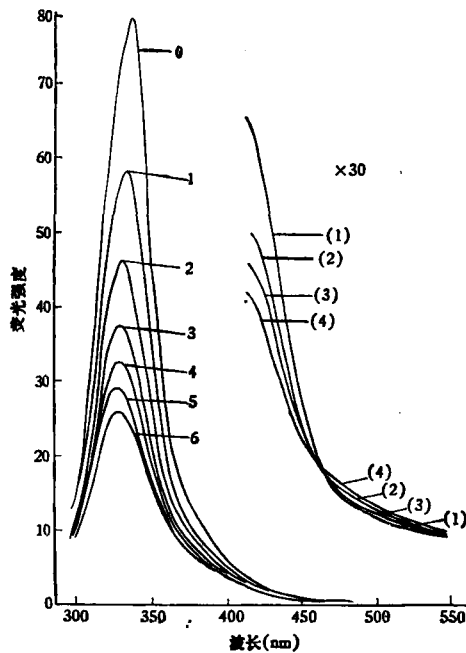


图 2 PHZ-AN 荧光谱及其 exciplex 峰

$\lambda_{ex} = 280 \text{nm}$, 环己烷为溶剂

$[\text{PHZ}] = 4.16 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{AN}] : (\text{M}), 0, 0; 1, 5.66 \times 10^{-3}; 2, 1.13 \times 10^{-2}; 3, 1.70 \times 10^{-2}; 4, 2.26 \times 10^{-2}; 5, 2.93 \times 10^{-2}; 6, 3.39 \times 10^{-2}$. (1)0; (2) 2.8×10^{-2} ; (3) 5.66×10^{-2} ; (4) 8.49×10^{-2} .

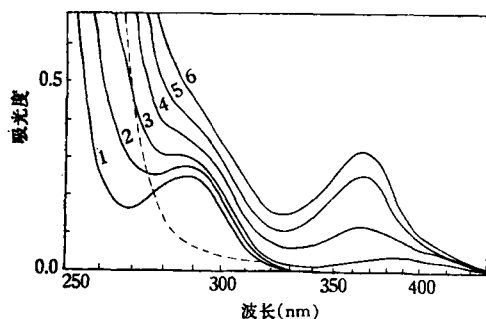


图5 PHZ-TCNE 的 UV 谱图及其 CTC 吸收峰(甲醇)

虚线: $[\text{PHZ}] = 0, [\text{TCNE}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{M}$;

实线: $[\text{PHZ}] = 4.2 \times 10^{-4} \text{M}, [\text{TCNE}](\text{M})$:

1, 0; 2, 2.6×10^{-3} ; 3, 6.4×10^{-3} ; 4, 1.3×10^{-2} ;

5, 1.9×10^{-2} ; 6, 2.6×10^{-2}

参 考 文 献

- [1] Scott, H., Miller G. A. and Labes, M. M., *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1073.
- [2] Ellinger, L. P., *Chem. Ind.*, (London), **1963**, 1982; *Polymer*, **1964**, 5, 559; **1965**, 6, 549.
- [3] Shirota, Y. and Mikawa, H., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C*, **1977—1978**, 16, 129.
- [4] 冯新德, Preprints, The 2nd China-Japan Symposium on radical Polymerization, Beijing, **1982**, 14pp.
- [5] 曹维孝, *ibid*, Beijing, **1982**, 1pp.
- [6] 李瑾, 研究生硕士论文, 北京大学化学系, **1982**.
- [7] Thomas, W. M., et al., *J. Polymer Sci.*, **1957**, 17, 275.

THE STUDIES ON CHARGE-TRANSFER POLYMERIZATION

—POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED WITH PHENYLHYDRAZINE AND ITS DERIVATIVES

Cao Weixiao, Han Ping and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The photopolymerization of acrylonitrile (AN) initiated with phenylhydrazine (PHZ) and its derivatives under irradiation of UV light and polymerization initiated with the combination of PHZ and quinone in the absence of light have been studied. From the kinetics of photopolymerization, the initiator and monomer exponents were calculated to be 0.66 th and 2.1th respectively and the overall activation energy was 33.4 kJ/mol for the PHZ-AN system. The mechanism of photopolymerization has been proposed. It shows that the exciplex between PHZ and AN will be formed under irradiation and then it decomposes to produce the free radical species for initiation. The occurrence of exciplex has been verified through fluorescence spectrometry. On the other hand the mechanism of polymerization in the dark has also been proposed that the charge transfer complex (CTC) between PHZ and quinone will be formed at first and then it decomposes to produce an initiation species. The occurrence of CTC has also been verified through UV spectrometry.