

· 研究简报 ·

8-丙烯酰氧喹啉及其聚合物与四溴化碳双组分 体系敏化的丙烯腈光聚合*

张举贤 高青雨

陈双基

(河南大学化学化工系, 开封, 邮政编码: 475001) (北京大学分校化学系, 北京, 邮政编码: 100070)

李福绵

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 光聚合、丙烯腈、8-丙烯酰氧喹啉、四溴化碳

我们曾报道过 8-丙烯酰氧喹啉本身在光照下可以聚合; 8-丙烯酰氧喹啉 (AQ) 及其聚合物 (PAQ) 的喹啉环上的氮原子可以和双键缺电子单体如丙烯腈 (AN) 在紫外光下能形成激基复合物引发 AN 的光聚合, 并且通过荧光分析证明 AQ 或 PAQ 还参与 AN 聚合物链中^[1], 含有氮杂环的烯类单体如 N-乙烯基吡唑等不仅和缺电子化合物, 和一些卤代烷如 CCl_4 、 CBr_4 等在激发下也可以形成激基复合物, 进而可以引发烯类单体聚合^[2,3]. Bazuach 等报道了胺与四氯化碳在 DMSO 中引发 MMA 的光聚合^[4]. 叶大鏊等^[5]研究了乙烯基吡唑与 CBr_4 引发 MMA 的光聚合. Ghosh 等^[6]报道了喹啉-溴体系引发 MMA 的聚合等不一而足. 本文所研究的 AQ 或 PAQ 与 CBr_4 所构成的双组分体系引发 AN 的光聚合, 诸文献报道较少.

光聚合是以 DMF 为溶剂, 在体积约为 3ml 的硬质玻璃膨胀计跟踪, 聚合前通氮排氧, 光源用 300W 高压汞灯经铬酸钾溶液滤过 313nm 以前波长的光. 溶剂使用前经处理并验证无荧光杂质干扰. 用 AQ 或 PAQ 做光敏剂所得 PAN 样品皆经能溶解 PAQ 的二氯乙烷溶剂萃取, 以除去 PAQ 均聚物, 直到荧光强度不变为止.

1. 以 AQ- CBr_4 双组分体系敏化的 AN 光聚合

固定 AN 浓度为 3.8mol/l, CBr_4 浓度为 1.0×10^{-3} mol/l. 在 $2.5 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ mol/l 范围内改变 AQ 浓度进行光聚合, 测得其反应速率 (R_p). 图 1 为 AQ 浓度对数和反应速率对数的关系图, 其直线斜率为 0.19, 即 $R_p \propto [\text{AQ}]^{0.19}$.

固定 $[\text{AN}] = 3.8\text{mol/l}$, $[\text{AQ}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{mol/l}$, 在 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 范围内改变 CBr_4 浓度进行光聚合, 得到反应速率 (R_p). 图 2 为 CBr_4 浓度对数和反应速率对数关系, 其直线斜率为 0.35 即: $R_p \propto [\text{CBr}_4]^{0.35}$.

固定 $[\text{AQ}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{mol/l}$; $[\text{CBr}_4] = 1.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$, 改变 AN 单体浓度进行 AN 光聚合, 图 3 为在 1.52~7.6mol/l 范围内 AN 浓度与反应速率对数的关系. 其直线斜率为 0.62 即, $R_p \propto [\text{AN}]^{0.62}$.

* 1990 年 8 月 1 日收到.

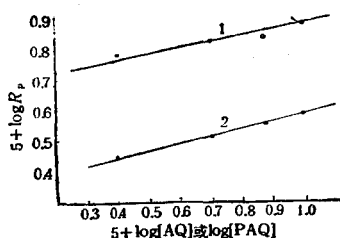


图1 丙烯腈在双组分光敏剂下的聚合速率对数
AQ 或 PAQ 浓度对数关系图

溶剂: DMF; $[CBr_4]: 1.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$

1) AQ- CBr_4 ; 2) PAQ- CBr_4 .

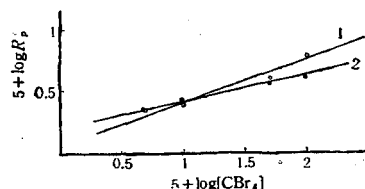


图2 AN 在双组分敏化剂下 CBr_4 浓度对数值
对光聚合速率对数值关系图

溶剂: DMF; $[AN] = 3.8 (\text{mol/l})$;

1) AQ- CBr_4 ; 2) PAQ- CBr_4 .

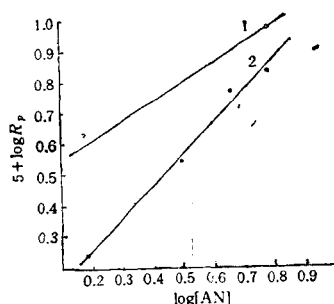


图3 AN 在双组分敏化剂存在下的光聚合速
率对数与单体浓度对数关系图

溶剂: DMF; $[CBr_4]: 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$;

1) AQ- CBr_4 ; 2) PAQ- CBr_4 .

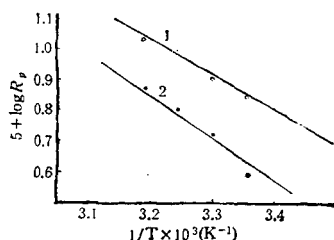


图4 双组分敏化的 AN 光聚合速率对数值对温
度倒数关系图

溶剂: DMF; $[CBr_4]: 1.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$;
 $[AN]: 3.8 (\text{mol/l})$; $[AQ]$ 或 $[PAQ]: 1.0 \times 10^{-4} (\text{mol/l})$; 1) AQ- CBr_4 ; 2) PAQ- CBr_4 .

从而在上述实验条件下以 AQ- CBr_4 双组分体系敏化 AN 光聚合所得的动力学关系式为:

$$R_p \propto [AQ]^{0.19} [CBr_4]^{0.35} [AN]^{0.62}$$

图4为不同温度下 CBr_4 -AQ 双组分体系敏化 AN 的聚合速率所计算的表观活化能 E_a 为 21.99 kJ/mol (5.26 kcal/mol)。这与一般光聚合体系的活化能相当。

2. 以 PAQ- CBr_4 双组分体系敏化的 AN 光聚合

固定 $[CBr_4] = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$, $[AN] = 3.8 \text{mol/l}$, 在 $2.5 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 范围内改变 PAQ 浓度进行 AN 光聚合得到聚合反应速率 (R_p), PAQ 浓度对数对反应速率对数关系示于图1. 其直线斜率为 0.24, 即 $R_p \propto [PAQ]^{0.24}$.

固定 $[PAQ] = 10.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, $[AN] = 3.8 \text{mol/l}$, 在 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 范围内改变 CBr_4 浓度进行 AN 光聚合, 其反应速率对数和 CBr_4 浓度对数关系如图2所示, 其直线斜率为 0.22, 即 $R_p \propto [CBr_4]^{0.22}$.

固定 $[PAQ] = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$, $[CBr_4] = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$, 在 $1.52 \sim 7.6 \text{mol}$ 范围改变 AN 浓度进行 AN 光聚合, 其反应速率对数与单体 (AN) 浓度对数的关系如图3所示, 其直线斜率为 1.0, 即 $R_p \propto [AN]^{1.0}$.

综上所述以 PAQ-CBr₄ 双组分体系敏化 AN 光聚合动力学关系为:

$$R_p \propto [\text{PAQ}]^{0.24} [\text{CBr}_4]^{0.22} [\text{AN}]^{1.0}$$

固定 $[\text{PAQ}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{CBr}_4] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AN}] = 3.8 \text{ mol/l}$ 改变聚合温度进行 AN 光聚合, 图 4 为不同温度下 PAQ-CBr₄ 双组分体系敏化 AN 光聚合速率的对数对温度倒数作图, 由其斜率所计算出的表观聚合活化能(E_a)为 26.5 kJ/mol (6.34 kcal/mol)。

3. 聚合产物的分析

聚合产物的荧光分析

图 5 为以 AQ 及 AQ-CBr₄ 双组分敏化剂所得 PAN 经过能溶解 PAQ 的二氯乙烷溶剂充分萃取后的荧光光谱图, 可以看到, 它们都出现了和 PAQ 峰位相同的荧光峰, 说明不论单独还是 AQ-CBr₄ 体系引发时, AQ 都已进入 PAN 链中, 而以 AIBN 引发所得 PAN 就不出现荧光峰。但在相同聚合条件下, 以单独 AQ 引发所得 PAN 的荧光强度比 AQ-CBr₄ 引发所得 PAN 的要高, 这说明以 AQ-CBr₄ 双组分体系敏化 AN 光聚合时, 除了 AQ 本身所产生的活性中心外, CBr₄ 对引发也有贡献。

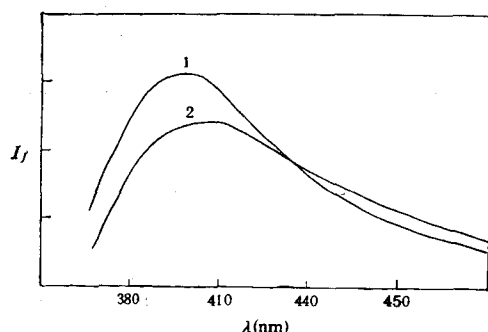


图 5 PAN 的发射光谱

[PAN]: 0.94(mol/l); 溶剂: DMF; $E_x = 350 \text{ nm}$;
敏化体系: 1)AQ; 2) AQ-CBr₄.

聚合产物的分子量

表 1 是用粘度法测定的 AQ 和 AQ-CBr₄ 引发所得 PAN 的分子量。粘度是以 DMF 做溶剂, 在 25℃ 下测定, 按下式计算分子量:

$$[\eta] = 5.74 \times 10^{-4} \text{ mol}^{0.73} (\text{DMF}, 25^\circ\text{C}).$$

可以看到, 以 AQ 引发所得 PAN 的分子量较以 AQ-CBr₄ 引发所得者略高, 这也说

表 1 不同敏化体系下所得 PAN 的粘度及分子量

敏化体系	η_r	η_{sp}	$[\eta]$	$\bar{M}$
AQ	4.8	3.8	1.6774	6.9×10^4
AQ-CBr ₄	4.1	3.1	1.5254	6.1×10^4

明了加入 CBr_4 后,产生了更多的活性中心引发 AN 聚合使其分子量降低。

4. 添加 CBr_4 对 AQ 引发 AN 聚合的影响

AQ 或 PAQ 单独可以引发 AN 的光聚合^[1], 添加 CBr_4 可以显著增加其初期聚合速率如表 2 所示

表 2 AQ 或 PAQ 及其添加 CBr_4 的初期聚合速率

敏化体系			初期聚合速率	
AQ 浓度 ($\times 10^4 \text{mol/l}$)	PAQ 浓度 ($\times 10^4 \text{mol/l}$)	CBr_4 浓度 ($\times 10^3 \text{mol/l}$)	聚合速率(R_p) ($\times 10^3 \text{mol/l} \cdot \text{s}$)	聚合速率比* (R_p'/R_p)
10		1.0	5.89	
10			2.95	1.99
	10	1.0	3.80	1.52
	10		2.49	
7.5		1.0	5.38	1.96
7.5			2.75	
	7.5	1.0	3.59	1.69
	7.5		2.12	
5.0		1.0	5.26	2.00
5.0			2.63	
	5.0	1.0	3.25	1.70
	5.0		1.91	
2.5		1.0	4.71	2.46
2.5			1.91	
	2.5	1.0	2.79	1.69
	2.5		1.65	

* R_p' 表示单独 AQ 或 PAQ 引发的初期聚合速率; R_p 表示 AQ- CBr_4 或 PAQ- CBr_4 引发的初期聚合速率。

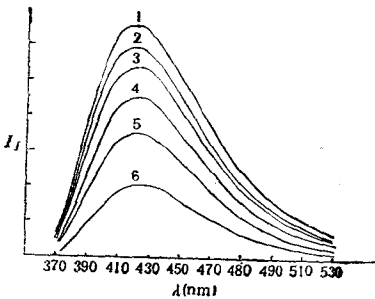
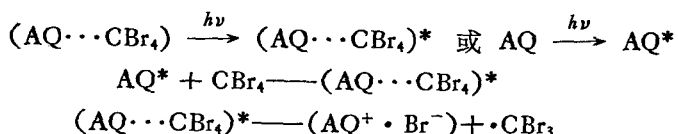


图 6 CBr_4 猝灭 P(AQ) 的荧光光谱

浓度 (mol/l): 1) [PAQ]: 1×10^{-2} 2) [CBr_4]: 1.96×10^{-3} 3) [CBr_4]: 4.3×10^{-3}
4) [CBr_4]: 8.68×10^{-3} 5) [CBr_4]: 1.03×10^{-2} 6) [CBr_4]: 1.27×10^{-2}

可以看到,添加 CBr_4 可以使其聚合速率分别约为单独 AQ 或 PAQ 的 2 倍或 1.5 倍。 CBr_4 之所以能促进 AQ 或 PAQ 引发 AN 的聚合,很可能是 CBr_4 与 AQ 或 PAQ 形成基态复合物或激基复合物,促进了聚合.图 6 是 PAQ 的荧光被不同浓度的 CBr_4 猝灭的情况,这也说明喹啉环可以和 CBr_4 形成激基复合物而引发烯类单体的聚合,从而 CBr_4 参与引发 AN 光聚合.其过程很可能是:



所产生的 $\cdot \text{CBr}_3$ 引发 AN 的聚合,而部分 AQ 或 PAQ 则如前文所报道^[4],与 AN 形成激基复合物而引发 AN 的聚合。但我们没有找到形成基态复合物的证明,这有待进一步究明。

参 考 文 献

- [1] 张举贤、高青雨、陈双基、李福绵,高分子学报,1990,(2),249.
- [2] Olaj, O. F. and Breitenbach, J. W., *J. Polym. Sci., Polymer Letter*, 1971, (9), 877.
- [3] Kauffman, H. F., Breitenbach, J. W. and Olaj, O. F., *J. Polym., Chem. Ed.*, 1973, (11), 737.
- [4] Baruach, S. D. and Dass, N. N., *Eurp. Polym. J.*, 1980, 16(1), 11.
- [5] 叶大镛、李贵华、陈正国、胡敏杰、张巧莲,高分子通讯,1984,(3),223.
- [6] Ghosh, P. and Mitra, P. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, (13), 921.

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE SENSITIZED BY BINARY COMPONENT INITIATORS CONSISTING OF 8-ACRYLOYLOXYQUINOLINE OR ITS POLYMER WITH CARBON TETRABROMIDE

ZHANG Juxian, GAO Qinyu

(Department of Chemistry, Henan University, Kaifeng, Post code 475001)

CHEN Shuanji

(Department of Chemistry, Branch Campus of Peking University, Beijing, Post code 100070)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code 100871)

ABSTRACT

Photopolymerization of acrylonitrile (AN) sensitized by binary component initiators consisting of 8-acryloyloxyquinoline (AQ) and its polymer (PAQ) with carbon tetrabromide (CTB) are investigated kinetically. It is found that the polymerization rates are proportional to 0.19th power of AQ concentration, 0.35th power of CTB concentration and 0.62th power of AN concentration for AQ-CTB system initiation system; proportional to 0.24th power of PAQ concentration, 0.22th power of CTB concentration and 1.0th power of AN concentration for PAQ-CTB initiation system. The overall activation energies for AN photopolymerization initiated by above systems are obtained to be 5.26 Kcal/mol and 6.34 Kcal/mol respectively. It is also found that the polymerization rates sensitized by addition of CTB to AQ or PAQ are much higher than that of AQ or PAQ alone. From the fluorescence analysis of AN polymers, it is confirmed that AQ or PAQ joints into the AN polymer chains. The molecular weight of PAN sensitized by the binary initiator systems is lower than that of AQ or PAQ sensitized.

Key words Photopolymerization, Acrylonitrile, 8-Acryloyloxyquinoline, Carbon Tetrabromide