

· 研究简报 ·

8-丙烯酰氧喹啉及其聚合物增感的丙烯腈光聚合*

张举贤 高青雨

(河南大学化学系,开封)

陈双基

(北京大学分校化学系,北京)

李 福 绵

(北京大学化学系,北京)

关键词 8-丙烯酰氧喹啉、丙烯腈、光聚合

我们曾研究过电子给体基团和电子受体基团共存于同一分子中的一类功能性单体,如甲基丙烯酸-4-(N,N)-二甲氨基苄酯(DMABMA)^[1]、N-(4-N',N'-二甲氨基苄基)丙烯酸酰胺(DMAPAA)^[2]、8-丙烯酰氧喹啉(AQ)^[3,4]、N-丙烯酸-N'=苯基吡嗪(APP)^[5]等的合成及其作为引发体系组份的研究。它们既能参与引发反应又参与聚合反应。对于AQ的合成、聚合及其荧光行为^[3,4],我们已进行过报道。本文研究了8-丙烯酰氧喹啉(AQ)及其聚合物(PAQ)作为增感剂引发的丙烯腈(AN)光聚合。

光聚合采用300W高压汞灯经K₂CrO₄液滤过的313nm波长光为光源,在25℃下,以体积约为3ml硬质玻璃膨胀计进行动力学测定。以乙腈、环己烷和N,N-二甲基甲酰胺做溶剂。反应开始前以高纯氮排氧10分钟,为保证聚合体系的低吸光度,以使体系处于相同的光聚合条件,以紫外光谱数据可知,AQ浓度需低于 1.07×10^{-4} mol/l。

1. 以AQ做增感剂的AN光聚合

固定AN浓度,在 2.5×10^{-5} — 10.0×10^{-5} mol/l范围内改变AQ浓度进行AN光聚合,所得到的反应速率(R_p)作AQ浓度对数和反应速率对数的关系图(图1直线1),其直线斜率为0.36,即 $R_p \propto [AQ]^{0.36}$ 。

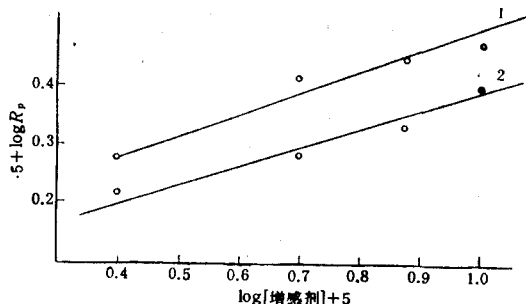


图1 丙烯腈光聚合反应速度对数对增感剂浓度对数值关系图
溶剂: DMF; [AN] 3.8mol; 温度: $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
增感剂: 1, AQ; 2, PAQ。

* 1989年4月24日收到。

固定 AQ 浓度;在 7.6—3.04mol/l 范围内改变单体 AN 浓度,进行 AN 光聚合,AN 浓度对数与反应速率对数值的关系示于图 2 的直线 1,其直线斜率为 1.10 即 $R_p \propto [AN]^{1.10}$ 。

由此得到的 AN 光聚合动力学关系为:

$$R_p \propto [AQ]^{0.36} [AN]^{1.10}$$

图 3 为不同温度下 AQ 引发 AN 的聚合速率的对数对温度倒数关系图,由其直线斜率所算出的表观聚合活化能 (E_a) 为 5.76 kcal/mol,这与一般光聚合体系的活化能相符合。

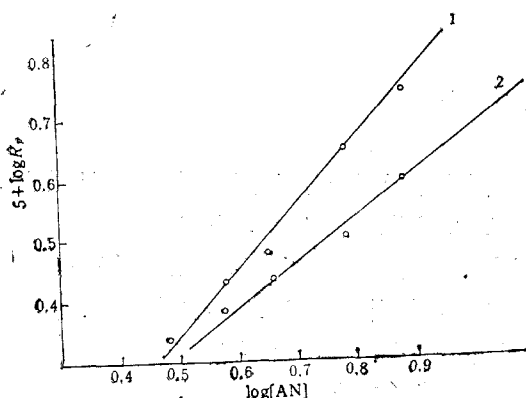


图 2 丙烯腈在增感剂 (AQ) 存在下光聚合反应
速度对数值对丙烯腈单体浓度对数关系图
[AQ] = 1×10^{-4} mol/l; 温度: 25°C
增感剂同图 1。

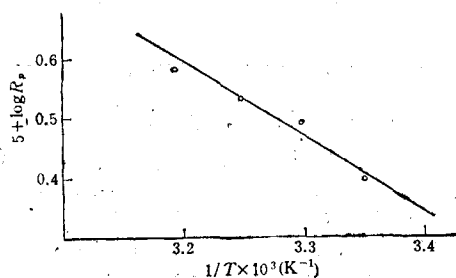


图 3 反应速度对数值对温度倒数关系
[AQ] = 10^{-4} mol/l; [AN] = 3.8 mol/l。

2. 以 PAQ 做增感剂的 AN 光聚合

AQ 的聚合物 PAQ 也可以作为 AN 光聚合的增感剂,不过其聚合速率稍低。固定 AN 浓度,在 2.5×10^{-5} — 10.0×10^{-5} mol/l 范围内改变 PAQ 浓度所得 AN 光聚合时,PAQ 浓度对数和反应速率对数关系亦示于图 1 的直线 2,直线斜率为 0.31,即 $R_p \propto [PAQ]^{0.3}$ 。

固定 PAQ 浓度,在 7.60—3.80mol/l 范围内,改变 AN 浓度进行的 AN 光聚合的 AN 浓度对数值与反应速率对数值的关系示于图 2 的直线 2,由其线斜率得 $R_p \propto [AN]^{0.73}$ 。

由此得到 AN 光聚合动力学关系为:

$$R_p \propto [PAQ]^{0.31} [AN]^{0.73}$$

3. 溶剂极性对聚合的影响

从图 4 可以看出,用极性较大的乙腈和 DMF 以不同配比作溶剂,随乙腈含量增加,体系极性增加,AQ 引发 AN 光聚合的速率先是加快,当乙腈增加到一定值时,聚合速度则下降。反之,在 DMF 中加入非极性的环己烷时,在出现沉淀以前随环己烷含量增加,体系极性减小,聚合速率则下降。

4. 反应产物的荧光分析

将 AQ 或 PAQ 引发 AN 光聚合所得的 PAN 经多次沉淀或放在索氏萃取器中,以二氯乙烷充分萃取以除去可能存在的 PAQ 均聚物,然后测其荧光,提纯后的聚合物和 PAQ

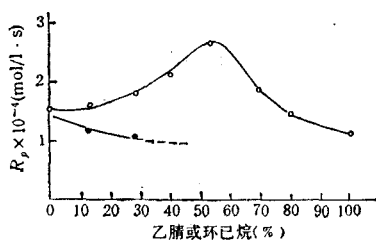


图4 乙腈-DMF 混合剂(O)以及环己烷-DMF 混合剂(●)中AQ增感AN的光聚合速度
[AQ]: $10 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; [AN]: 3.8 mol/l .

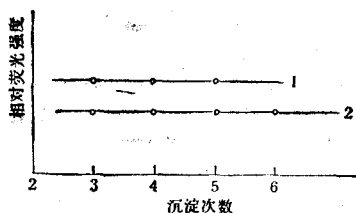
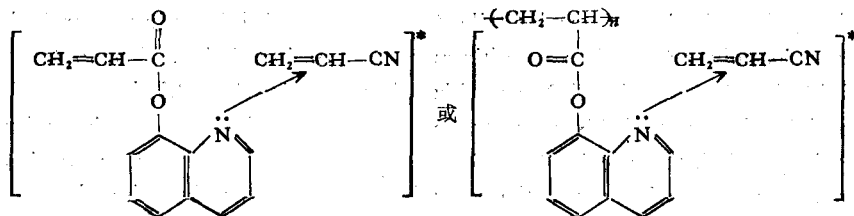


图5 不同沉淀次数对 PAN 产物荧光强度的影响
增感剂: (1) AQ; (2) PAQ.

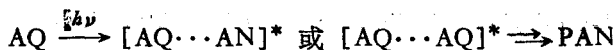
一样,也在 420 nm 出现荧光,而且其强度不变,如图5所示.而无AQ残基的PAN无此现象,由此可以确定 PAN 链中含有AQ残基,这证明了AQ、PAQ不仅参与AN光聚合的引发反应,其自身也进入AN聚合物链中,PAQ引发的AN产物为含PAQ链段的接枝或嵌段共聚物.

5. 引发机理

我们曾报道过的AQ与其聚合物的荧光行为,AQ由于在同一分子中既有缺电子的丙烯酰双键和给电子的生色基团喹啉残基,而生成复合物产生结构自猝灭现象^[4],这种复合物经过激发产生自由基而引发其自身的聚合.同时具有缺电子双键的单体如AN也可与AQ或PAQ的喹啉残基生成相应的复合物而导致AQ或PAQ的荧光猝灭.



因而AN在AQ作增感剂下的光聚合机理可能为:



另外,经提纯后的光聚合物PAN由于具有AQ残基,它也能引发AN光聚合反应,其机理当与PAQ的相同.

由图4所示的溶剂对聚合速率的影响可以看出,当DMF中加入环己烷时,极性减弱,反应速率变慢,而在DMF中加入极性更强的乙腈时,速率加快.这是由于强极性的 $(\text{AQ} \cdots \text{AN})^*$ 复合物在强极性溶剂中易于生成,有利于反应的进行.当极性过强时,该复合物离解为溶剂化离子自由基,不能进行质子传递,产生引发AN聚合自由基,聚合速度反而变慢,这与李檀等研究的苯胺引发AN光聚合的现象相类似^[6].

参 考 文 献

- [1] Wu S. K., Jiang Y. C., Li F. M. and Feng X. D., *Polymer Bulletin*, 1992, (8), 275.
- [2] 吴世康、朱琴琴、李福绵、冯新德,感光科学与化学,1984,(4),28.
- [3] 李福绵、王林、李跃青、冯新德,高分子通讯,1986,(1),75.

- [4] 王林、李福绵、冯新德, 感光科学与光化学, **1987**, (3), 42.
- [5] Wu, S. K. and Li, F. M., "The Photochemical Behaviour of Some Monomers Contain Electron Donor and Electron Acceptor Pairs" in "New Trends in Photochemistry of Polymers" Edited by N. S. Allen & J. F. Rabak, Elsevier, Amsterdam, **1985**, pp.85—111.
- [6] 陈双基、李福绵, 高分子学报, **1989**, (4), 504.
- [7] 李瑾、曹维孝、冯新德, 高分子通讯, **1983**, (4), 260.

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE SENSITIZED BY 8-ACRYLOYLOXYQUINOLINE AND ITS POLYMER

ZHANG Juxian, GAO Qingyu

(Department of Chemistry, Henan University, Kaifeng)

CHEN Shuangji

(Department of Chemistry, Branch Campus of Peking University, Beijing)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The photopolymerization of acrylonitrile (AN) was studied by using 8-acryloyloxyquinoline (AQ) and its polymer (PAQ) as sensitizers under UV irradiation. The photopolymerization rate of AN in DMF by using AQ as sensitizer is proportional to 0.36th power of AQ concentration and 1.10th power of AN concentration. In the case of PAQ as sensitizer for the photopolymerization of AN, the rate is proportional to 0.31th power of PAQ concentration and 0.73th power of AN concentration. From the recording of fluorescence intensity of PAN sensitized by AQ and PAQ, it is confirmed that AQ and PAQ not only sensitized the photopolymerization of AN but also entered into the PAN chains. The initiation mechanism was tentatively deduced.

Key words 8-acryloyloxyquinoline, Acrylonitrile, Photopolymerization