

电 荷 转 移 聚 合 研 究

——三苯基磷引发丙烯腈光聚合*

曹维孝 贺霞 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

研究了三苯基磷(TPP)引发丙烯腈(AN)光聚合。测定了光聚合速率 R_p 与单体浓度、引发剂浓度的关系为: $R_p = K[AN]^{1.49}[TPP]^{0.47}$ 以及光聚合反应活化能 $E_a = 6.16$ 千卡/摩尔。从激发态电荷转移机制,讨论了引发聚合机理。

通过电荷转移机制引发烯类单体聚合已有很多研究^[1-3],其中研究较多的是乙烯基吡啶的电荷转移聚合,它作为正性烯类单体可被四氯苯醌等电子受体引发聚合^[4]。用电子给体引发烯类单体聚合研究较少,其中主要是用胺特别是芳香叔胺引发丙烯腈^[5]或甲基丙烯酸甲酯^[6]光聚合。Taninak^[7]研究了偶氮二异腈引发丙烯腈聚合时 TPP 的影响,认为 TPP 与丙烯腈形成电荷转移络合物(CTC),从而对聚合有加速作用。Jaacks^[8]研究了 TPP 对丙烯腈在不照光下的引发聚合作用,速度很慢。用 TPP 作光引发剂, Mao 等^[9]用它引发 MMA 光聚合,认为 TPP 只能引发 $\alpha\beta$ -不饱和羰基结构的烯类单体聚合,而对苯乙烯等单体不起引发聚合作用。从结构上看, TPP 与芳香叔胺、二苯醚、二苯硫醚一样,磷原子上的一对未成键电子与苯环共轭,有较大的给电子能力,估计可以与丙烯腈在光照下形成激基复合物(exciplex),从而是可以引发丙烯腈光聚合的。实验证实确是如此。本文报道三苯基磷引发丙烯腈的光聚合、动力学及其机理。

实 验 部 分

1. 原料

丙烯腈为二级试剂, CaH_2 干燥后减压蒸馏,收集中馏分;三苯基磷用无水乙醇重结晶两次,熔点 $79.5-80^\circ C$;三苯基氧化磷,按文献[10]从 Br_2-CCl_4 溶液氧化三苯基磷制备,白色结晶,熔点 $157-8^\circ C$ 。苯、甲苯用浓硫酸洗, $CaCl_2$ 干燥后蒸馏。二甲基甲酰胺(DMF), $CaCl_2$ 干燥后蒸馏。环己烷、庚烷为二级试剂,通 N_2 除 O_2 后 N_2 保护下蒸馏。其它均为二级试剂,未作进一步处理。

2. 聚合方法

(1) 膨胀计法 聚合在硬质玻璃膨胀计进行,光源为 300 瓦高压汞灯,外套石英套

* 1983年4月11日收到。

管。膨胀计与灯管中心距为 5 厘米, 聚合温度为 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。将加有丙烯腈、三苯基磷的膨胀计固定于恒温水浴, 用一不锈钢细管从膨胀计毛细管插入膨胀计底瓶的底部, 通高纯氮 10 分钟。挥发的丙烯腈通过另一不锈钢细管从毛细管补加至预定刻度。待温度平衡后, 撤去挡光板进行光照。从毛细管刻度直接读出聚合体系的体积收缩, 按下式计算聚合转化率:

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\Delta v}{\Delta V} \times 100\%$$

Δv 为体积收缩读数 (毫升数); ΔV 为装入膨胀计中的丙烯腈 100% 聚合时的体积收缩 (毫升数)。它可从下式计算:

$$\Delta V = (1/d_{*} - 1/d_{\text{聚}}) \cdot W$$

d_{*} 为丙烯腈密度 ($d^{20} = 0.806$), $d_{\text{聚}}$ 为聚丙烯腈密度 ($d^{20} = 1.19$ 克/厘米³)。W 为膨胀计中丙烯腈重量 (克数)。

(2) 封管聚合 用硬质玻璃试管拉制成聚合封管, 加入计量丙烯腈和三苯基磷, 在冰水冷却下通氮三分钟, 再在 N_2 -真空交替三次下封管。光照条件为 500 瓦高压汞灯, 照距 30 厘米, 温度 $28-30^\circ\text{C}$ 。聚合完后用甲醇沉出聚合物, 过滤后 60°C 真空干燥至恒重, 称重测转化率。

3. 光谱测定

紫外吸收光谱在西德 Spcord UV-Vis 自动分光光度计测定, 荧光光谱在日立-850 荧光仪测定。测定前, 溶剂通高纯氮 30 分钟, 除尽溶解的氧。

结果与讨论

1. 三苯基磷(TPP)引发丙烯腈(AN)光聚合

图 1 列出 TPP 引发 AN 光聚合的时间-转化率关系并与 N, N-二甲基对甲苯胺

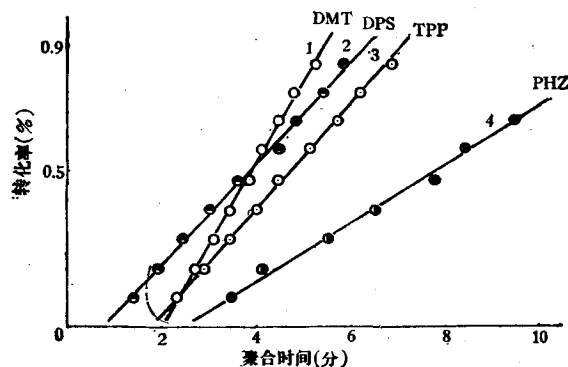


图 1 TPP 等电子受体引发 AN 光聚合的时间-转化率(膨胀计聚合)

电子受体浓度: (M): $[\text{DMT}] = 6.30 \times 10^{-3}$;
 $[\text{DPS}]$, $[\text{TPP}] = 6.25 \times 10^{-3}$;
 $[\text{PHZ}] = 6.11 \times 10^{-3}$.

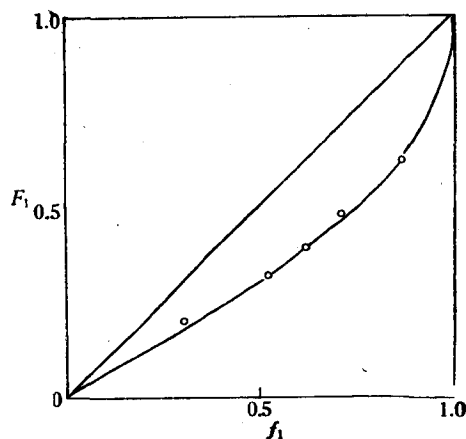


图 2 AN-MMA 共聚合的 F_1-f_1 图

(DMT)、二苯硫醚(DPS)苯肼(PHZ)作了比较。从图 1 各直线的斜率求得 DMT、TPP、DPS、PHZ 引发 AN 光聚合的速率 R_p (摩尔/升·秒) 分别为: 6.31×10^{-4} 、 4.29×10^{-4} 、 4.06×10^{-4} 和 2.36×10^{-4} 。可见 TPP 引发 AN 光聚合的速率虽比 DMT 小些, 但比 DPS、PHZ 要大。

表 1 列出 TPP 引发 AN 光聚合时氧, 2,2,6,6-四甲基哌啶醇氮氧自由基(TMPNO)以及 2,2-二苯基-1-苦味酰肼 (DPPH) 的影响。

表 1 O_2 、TMPNO、DPPH 对聚合的影响(封管聚合)

O_2		TMPNO		DPPH	
O_2 量	诱导期 (分)*	浓度 (M)	诱导期 (分)*	浓度 (M)	诱导期 (分)*
空 气	>500	1.78×10^{-3}	240	7.1×10^{-3}	2240
		4.44×10^{-4}	120	1.78×10^{-3}	90
真空 3mmHg	215	1.1×10^{-4}	90	1.44×10^{-4}	15
真空-普氮	1.5	2.77×10^{-5}	15	1.11×10^{-4}	3
		6.93×10^{-6}	4	2.77×10^{-5}	2.5
真空-高氮	1.0	0	1	0	1

[TPP] = 6.25×10^{-3} (M); * 从光照至聚丙烯腈开始析出(乳白或混浊)的时间。

从表 1 可见, O_2 、TMPNO、DPPH 有明显的阻聚作用。

图 2 为光照下 TPP 引发 AN(M_1)-MMA(M_2) 共聚合的 F_1-f_1 图, 为典型的自由基共聚合曲线。从共聚合的 C、H、N 分析数据, 根据 Fineman-Ross 作图法, 求得竞聚率 $r_1 = 0.15$ 、 $r_2 = 1.2$ (AIBN 引发时, $r_1 = 0.15$, $r_2 = 1.4$)。以上数据可见, TPP 引发 AN 光聚合是自由基聚合。

2. 光聚合动力学

用膨胀计分别测定不同 AN 和 TPP 浓度时 AN 的光聚合速率 R_p , 再分别作

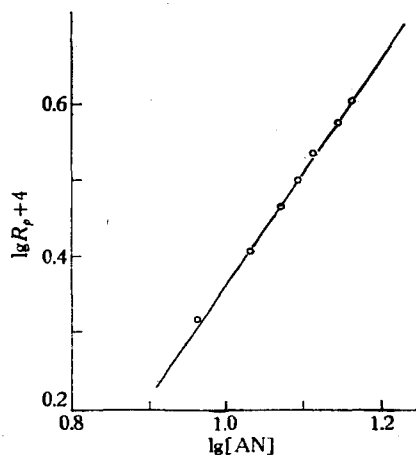


图 3 $\lg R_p - \lg [AN]$ 图

[TPP] = 6.25×10^{-3} M; 环己烷为溶剂
20°C; [AN] = 1.44—9.9 M.

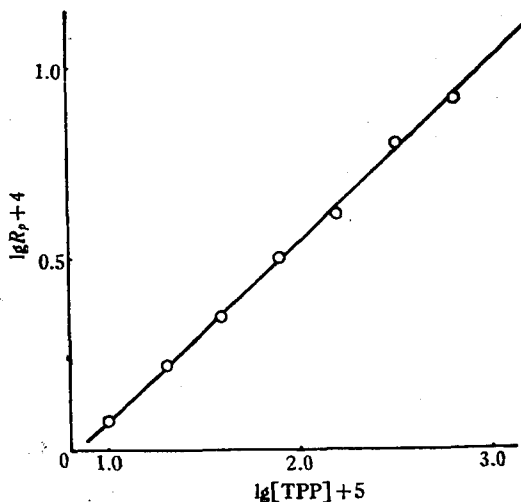


图 4 $\lg R_p - \lg [TPP]$ 图

本体聚合, 20°C; [TPP] = (9.70—6.26) $\times 10^{-3}$ M.

$\lg R_p - \lg [AN]$ 及 $\lg R_p - \lg [TPP]$ 图(图 3、4), 从直线斜率分别求得单体指数为 1.49, 引发剂指数为 0.47。这样 TPP 引发 AN 光聚合的速率方程可表示为:

$$R_p = K[AN]^{1.49}[TPP]^{0.47}$$

单体指数接近 1.5, 表示单体分子参与了引发过程。

固定三苯基磷浓度, 测定不同温度 (20、30、40、50℃) 下 AN 本体聚合的速率 R_p , 作 $\lg R_p - 1/T$ 图(图 5), 从直线斜率, 根据阿累斯公式, 求得 TPP 引发 AN 光聚合的活化能 $E_a = 6.16$ 千卡/摩尔。

3. 引发聚合机理

与芳香叔胺^[11]、二苯硫醚^[12]、苯肼^[13]等电子给体引发 AN 光聚合相似, 三苯基磷作为电子给体与 AN 在光照下形成激基复合物, 它再分解产生自由基引发聚合, 表示如下:

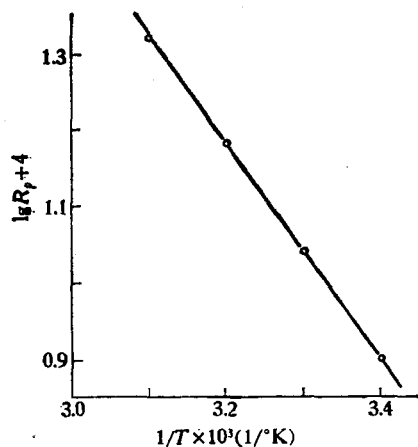


图 5 $\lg R_p - 1/T$ 图

本体聚合, $[TPP] = 6.25 \times 10^{-3} M$,
温度: 20—50℃。

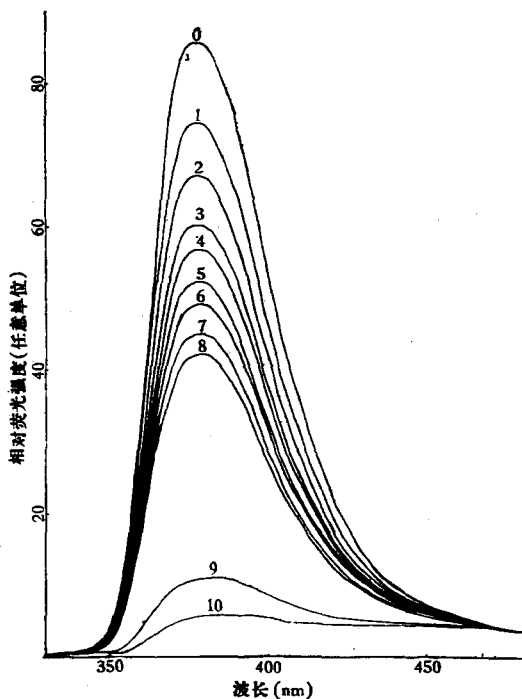
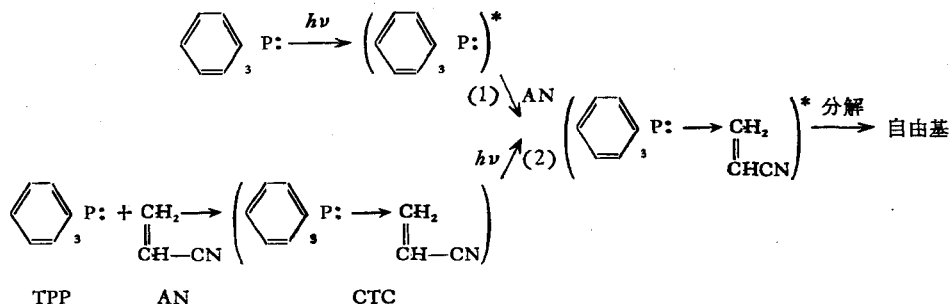


图 6 AN 淬灭三苯基磷的荧光(环己烷为溶剂)激发波长 $\lambda_{ex} = 310 nm$; $[TPP] = 6.3 \times 10^{-4} M$,
 $[AN](M)$: 0) 0; 1) 3.15×10^{-3} ; 2) 6.3×10^{-3} ; 3) 9.4×10^{-3} ; 4) 1.1×10^{-2} ; 5) 1.4×10^{-2} ; 6) 1.7×10^{-2} ; 7) 2.0×10^{-2} ; 8) 2.4×10^{-2} ; 9) 8.6×10^{-2} ; 10) 1.5×10^{-1} 。



(1)表示 TPP 先受光激发, 再与 AN 形成激基复合物。(2)表示 TPP 先与 AN 形

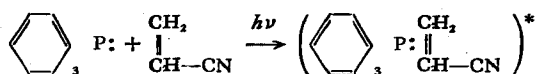
成基态电荷转移复合物 (CTC), CTC 受光激发形成激基复合物。由于 TPP 与 AN 形成 CTC 的能力很弱(紫外光谱只呈现很小位移),所以形成激基复合物的途径主要是(1),一般认为激基复合物分解产生正负离子自由基,再通过给体正离子自由基向受体的负离子自由基转移一个 H^+ 生成自由基的。但三苯基磷与丙烯腈的激基复合物如何产生自由基,这一步还不太清楚,有待进一步研究。

TPP 与 AN 间光照下形成激基复合物的初步证据是 TPP 的荧光被 AN 淬灭(图 6),其相对荧光强度之比值与淬灭剂 AN 浓度间的关系符合 Stern-Volmer 公式即

$$I_0/I = 1 + K_q\tau[AN].$$

式中 I_0 、 I 分别表示不加 AN 及加不同浓度 AN 时 TPP 的荧光强度, K_q 及 τ 分别表示 AN 淬灭 TPP 荧光的速度常数和荧光寿命。从图 6 可求出 I_0 及不同 AN 浓度时的 I 。将 I_0/I 与 $[AN]$ 作图,从所得直线斜率求得 $K_q \cdot \tau$ 值为 $23.0 \text{ 升} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ (甲醇)和 $45.0 \text{ 升} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ (环己烷)。在环己烷中的荧光淬灭比在甲醇中快近一倍。

若用极性相似的丙腈代替丙烯腈,即使丙腈的加量比丙烯腈大四倍,三苯基磷的荧光亦不淬灭,可见淬灭不是极性变化引起的。而是与丙烯腈的双键有关,是 TPP 与 AN 间发生了激发态电荷转移作用。



根据这一机理, TPP 上的一对未成键的电子起关键的作用。三苯基氧化磷、磷酸三苯酯不具有未成键电子对,所以不应引发 AN 光聚合。实验证明确是如此。表 2 列出一些不同磷化物存在时丙烯腈光聚合速率,表明只有三苯基磷有较大的引发能力,三苯基氧化磷和磷酸三苯酯不引发丙烯腈光聚合。亚磷酸三苯酯虽有未成对电子对,但因为同时连有三个负性的苯氧基,给电子能力很弱,所以引发聚合速度很小。

TPP 引发 AN 光聚合与 N,N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 引发丙烯酸甲酯(MA)^[41]、丙烯酰胺 (AM)^[45] 光聚合相似而与 DMT^[41] 引发 AN 光聚合不同,氧的影响特别大,

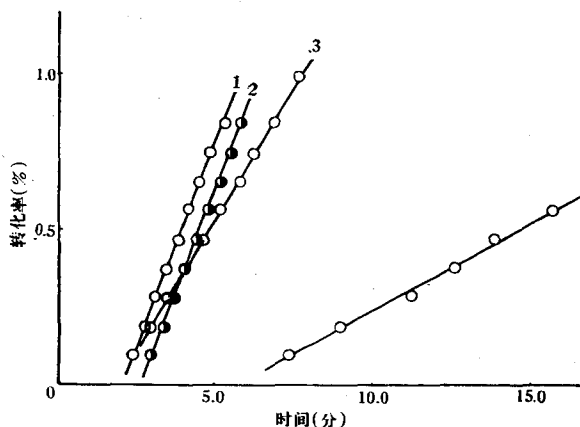


图 7 异戊二烯对 DMT、TPP 引发 AN 光聚合的影响

$[\text{异戊二烯}] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{DMT}] = 6.30 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{TPP}] = 6.25 \times 10^{-3} \text{ M}$;

1) DMT, 2) DMT-异戊二烯, 3) TPP, 4) TPP-异戊二烯。

表 2 不同有机磷化物存在下丙烯腈的光聚合

有机磷化物	三苯基磷	三苯基氧化磷	磷酸三苯酯	亚磷酸三苯酯
$R_p \times 10^{*} (\text{mol/l} \cdot \text{s})$	2.98	0	0	0.03

封管聚合, [有机磷化物] = $6.2 \times 10^{-2} M$, $*R_p$ 为总聚合速度与相同条件下纯 AN 聚合速度之差。

所以用膨胀计聚合时, 在整个聚合过程中必须用高纯氮保护, 不然聚合很慢, 而 DMT 作引发剂时通氮不通氮对 AN 光聚合影响不大。此外, 若在聚合体系中加入少量共轭双烯(三线态淬灭剂), DMT 引发 AN 光聚合的速度不变, TPP 为引发剂时, 速度则明显下降(图 7)。因为氧和共轭双烯都是有效的三线态淬灭剂, 所以聚合过程中若存在三线态, 其能量将向淬灭剂转移, 从而不利形成激基复合物, 因而聚合速度将下降。

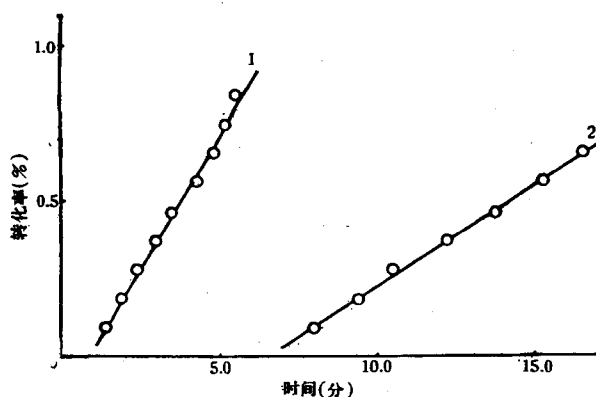


图 8 异戊二烯对二苯硫醚引发 AN 光聚合的影响

一般认为含有羰基的化合物容易形成三线态。MA、AM 在 DMT 存在下的光聚合中的三线态可能与酯基及酰胺基中的羰基有关, AN 中不含羰基, 所以 DMT 引发聚合时没有三线态。TPP 引发 AN 光聚合的三线态是否与 TPP 的结构有关? 磷处第三周期, 与氮不同, 有 $3d$ 空轨道, 是否由于这一结构特点使它容易进入激发三线态? 如果是这样, 硫原子亦有 $3d$ 空轨道, 是否亦容易进入激发三线态? 初步证明, 二苯硫醚引发 AN 光聚合与三苯基磷相似而与 DMT 不同, 即共轭双烯的阻聚效应很大。图 8 列出二苯硫醚引发 AN 光聚合中异戊二烯的影响, 结果表明少量异戊二烯使聚合速度明显下降。

少量异戊二烯 (10^{-2} — $10^{-3} M$) 对一般自由基聚合的阻聚效应是不明显的。对 DMT 引发 AN 光聚合(已证明无三线态)亦不产生阻聚^[1]。所以它使 TPP 引发 AN 的光聚合速度明显下降, 很可能是由于 TPP 的激发三线态被异戊二烯淬灭的缘故。但由于三线态的直接证明比较困难, 所以这方面的研究还有待进一步深入。

参 考 文 献

- [1] Shirota, Y. and Mikawa, H., *J. Macromol. Sci., -Rev. Macromol. Chem.*, 1977—1978, C16, 129.
- [2] 冯新德, Preprints, The 2nd China-Japan Symposium on Radical polymerization 1982, p. 14, Beijing.
- [3] Mishra, M. K. Lenka, S. and Nayka, P. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 2457; Ghosh, P. and Makherji, N., *European Polymer J.*, 1981 17, 541.

- [4] Scott, H. Miller, C. A., Labes, M. M., *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1073; Ellinger L. P., *Chem. Ind.* (London), **1963**, **1982**; Ellinger, L. P., *Polymer*, **1964**, **5**, 559.
- [5] 曹维孝、冯新德, 高分子通讯, **1982**, (1), 43.
- [6] Yokada, Y., *J. Polym. Sci.*, **1972**, A1, 10, 1335.
- [7] Taninaka, T. and Minoura, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1975**, **13**, 2335.
- [8] Jaak, V., Eisenbach, C. D., Kern, W., *Makromol. Chem.*, **1972**, **161**, 139;
Кочемов, Е. В., Берлин, А. А., Ениколопян, Н. С., *Высокомолекулярное Соединение*, **1966**, **8**, 1018.
- [9] Mao, J. T. and Elered, R. J., *J. Polym. Sci.*, **1967**, A1, 5, 1741.
- [10] Monagel, J. J. and Mengenauser, J. V., *J. Org. Chem.*, **1966**, **31**, 2321.
- [11] 李檀、曹维孝、冯新德, 高分子通讯, **1983**, (4), 189.
- [12] 曹维孝, Preprints, The 2nd China-Japan Symposium on radical Polymerization, **1982**, pl, Beijing.
- [13] 曹维孝、韩平、冯新德, 高分子通讯, **1984**, (4), 257.
- [14] 危岩、曹维孝、冯新德, 科学通报, **1982**, **27**, 1238.
- [15] 曹维孝、张矩、冯新德, 高分子通讯, **1983**, (3), 190.

A STUDY ON THE CHARGE TRANSFER POLYMERIZATION

—THE PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED WITH TRIPHENYL PHOSPHINE

CAO Weixiao, HE Xia and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The photopolymerization of acrylonitrile (AN) initiated with triphenyl phosphine (TPP) has been studied. The kinetic equation was determined to be $R_p = K[AN]^{1.49}[TPP]^{0.47}$ with the overall energy of polymerization (E_a) as 6.16 kcal/mole. Through the fluorescence spectra studies and Stern-Volmer equation analysis, the exciplex formation between the TPP and AN monomer and its initiation mechanism have been proposed tentatively.