

N,N-二甲基对甲苯胺引发丙烯腈 光聚合动力学*

李 瑾 曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

芳香叔胺特别是N,N-二甲基对甲苯胺(DMT)是丙烯腈(AN)聚合有效的光引发剂。聚合速度与AN浓度的1.62次方、DMT浓度的0.62次方成正比。本体聚合与溶液聚合(DMF中)的活化能分别为7.8和4.2千卡/摩尔。研究了介质对聚合速度的影响,极性大,聚合速度快。氧对聚合有明显的抑制影响,随氧含量增加聚合诱导期增加,速度下降。

芳香叔胺通常被认为烯类聚合的缓聚剂^[1],而不是AN的光聚合引发剂。虽然芳香叔胺引发MMA的光聚合、热聚合有过一些研究^[2-4],但未见有详细的动力学数据报道,对引发的机理也存在不同的解释。

我们发现单独用芳香叔胺可以引发AN光聚合^[5],本文进一步研究DMT引发AN光聚合的动力学。

实 验 部 分

原料

AN: 先用 CaCl_2 、再用 CaH_2 干燥,用前在 N_2 下减压蒸馏,收取中馏分, n_D^{20} 1.3888。

DMT: 对甲苯胺与硫酸二甲酯反应合成^[6], N_2 下蒸馏二次, n_D^{20} 1.5440。

DMF: 二级试剂,经分子筛干燥脱水,再在 N_2 下减压蒸馏, n_D^{20} 1.4301。

DMSO: 无水乙醇、环己烷、苯,均为分析纯试剂,用前脱水蒸馏,乙腈、异丙醇为分析纯试剂,未处理。

聚合方法

聚合反应在硬质玻璃膨胀计中进行。光源为40W高压汞灯,膨胀计距汞灯1cm。将待聚合的液体装入膨胀计,置于 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温槽,插入不锈钢细管至膨胀计底,通 N_2 15分钟,然后将另一部分在针筒内通 N_2 同样时间的液体补加到膨胀计刻度,撤去挡光黑纸开始聚合。本实验都进行到转化率1.5%以下。除专门注明外,聚合速度 R_p 的单位均为摩尔/升·秒。

* 1982年3月13日收到。

分子量测定

DMF 为溶剂, $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下用乌氏粘度计测定特性粘数, 根据下式^[6] 计算分子量, $[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} M^{0.75}$

结 果 与 讨 论

聚合反应一般特征

DMT 在暗处不能引发 AN 聚合, 但光照时引发聚合极快。图 1 表示 AN 在 DMT、萘、二苯酮 (BP)-三乙胺 (TEA)、存在下的光聚合及 AIBN 存在下的聚合, 速度分别为 0.157, 0.023, 0.139 和 0.045 % 分⁻¹, 表明 DMT 是 AN 光聚合极有效的引发剂。DMT 引发 AN 光聚合是按自由基机构进行的。当加入微量自由基捕捉剂时, 聚合完全停止。如 $[\text{DMT}] = 10^{-3} M$, 当加入 200ppm 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基时, 光照 1.5 小时 AN 无任何聚合, 而同样条件下不加自由基捕捉剂, 二分钟即出现聚丙烯腈白色沉淀。

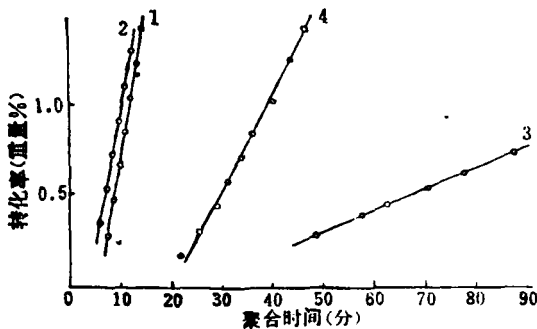


图 1 几种引发剂引发 AN 聚合

1, 2, 3 为 30°C 下光照聚合, 1. $[\text{DMT}] = 10^{-3} M$
2. $[\text{BP}] = 10^{-3} M$, $[\text{TEA}] = 10^{-2} M$, 3. $[\text{萘}] = 10^{-3} M$, 4. 为 50°C 下不光照聚合, $[\text{AIBN}] = 10^{-3} M$

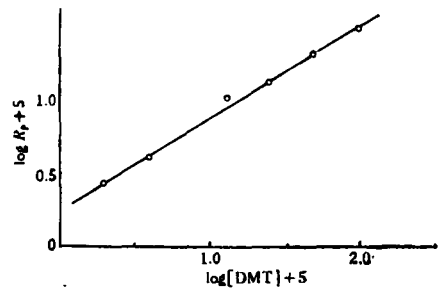


图 2 DMT 浓度和 AN 本体聚合速度关系 (20°C)

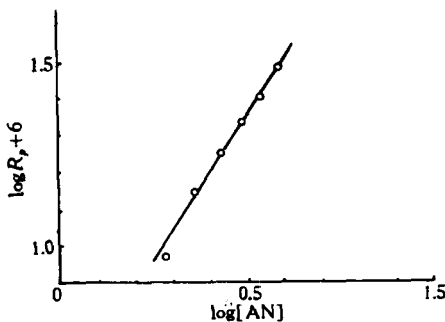


图 3 AN 在 DMF 中溶液聚合的

$\log R_p - \log [\text{AN}]$ 图

$[\text{DMT}] = 1.3 \times 10^{-3} M$, 20°C

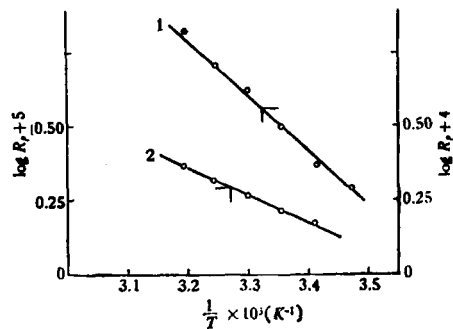


图 4 $\log R_p \sim \frac{1}{T}$ 图

1. 本体聚合 $[\text{DMT}] = 10^{-3} M$ 2. DMF 中溶液聚合 $[\text{AN}] = 3.8 M$, $[\text{DMT}] = 0.8 \times 10^{-3} M$

聚合动力学

图 2 表示 20°C 时, AN 本体聚合 R_p 与 $[\text{DMT}]$ 关系。在 $[\text{DMT}] = 10^{-5} - 10^{-3} M$ 内, $\log R_p$ 与 $\log [\text{DMT}]$ 成直线关系, 斜率为 0.62, 即 $R_p \propto [\text{DMT}]^{0.62}$ 。偏离于 0.5 的原因,

是因为 AN 本体聚合是沉淀聚合^[8]。图 3 表示以 DMF 为溶剂,不同 [AN] 的溶液聚合中 $\log R_p$ 与 $\log [AN]$ 关系。在 $[AN] = 1.9 \sim 3.8M$ 范围内, $\log R_p \sim \log [AN]$ 成直线关系,斜率为 1.62,表明 AN 分子参与了引发过程。单体指数比理论值 1.5 稍偏高,可能是因为 DMF 有链转移作用^[9,10]。

测定不同温度 (20, 25, 30, 35, 40℃) 下用 DMT 引发 AN 本体聚合及在 DMF 中的溶液聚合速度,作 $\log R_p \sim \frac{1}{T}$ 图(图 4),从直线斜率,根据阿累尼斯公式,求出 AN 本体聚合及溶液聚合的活化能分别为 7.8 及 4.2 千卡/摩尔。本体聚合活化能稍高,是因为 AN 本体聚合属沉淀聚合^[8,9]。溶液聚合的活化能下降为 4.2 千卡/摩尔,与一般光聚合活化能相符合。

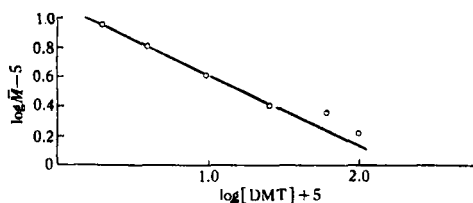


图 5 AN 本体聚合 (20℃) 时 PAN 分子量 $\bar{M}$ 与 [DMT] 关系

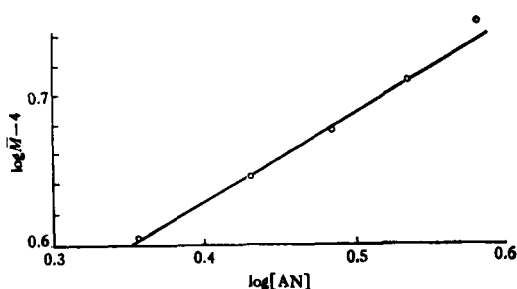


图 6 AN 在 DMF 中溶液聚合 (20℃) 时 PAN 分子量 $\bar{M}$ 与 [AN] 关系

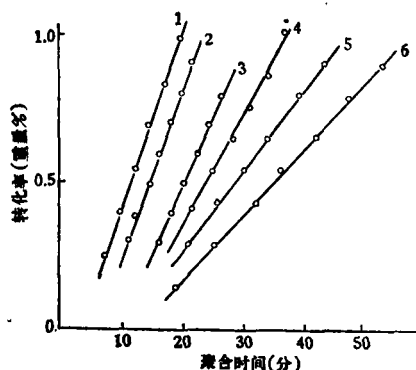


图 7 不同介质中 DMT (10^{-3}) 引发 AN 光聚合速度 (20℃)
介质: AN = 1:1 (体积比) 括号内为介质介电常数
1. DMSO (46.7); 2. 乙腈 (31.5); 3. DMF (36.0); 4. 乙醇 (26.2); 5. 异丙醇 (22.5); 6. 环己烷 (2)

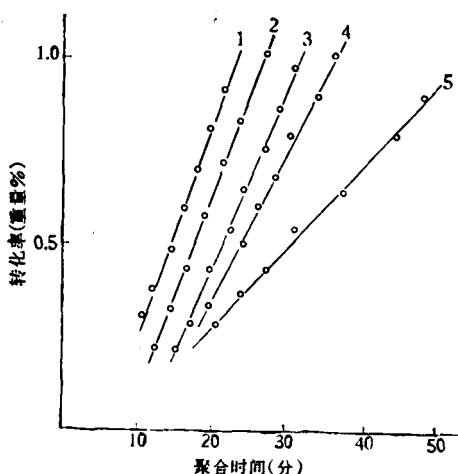


图 8 不同体积比的乙腈-环己烷为介质时 DMT (10^{-3}) 引发 AN 光聚合速度 (20℃)
乙腈:环己烷(体积比):
1. 1:0; 2. 3:1; 3. 1:1; 4. 1:3; 5. 0:1

图 5、图 6 表示聚合物分子量与 [DMT]、[AN] 的关系。分子量与 $[DMT]^{1/2}$ 的倒数成正比,符合一般自由基聚合理论推导的结果,与单体浓度的指数关系约为 0.6,比理论预

期的 0.5 稍大些,也可能是 DMF 有链转移的缘故。这样,聚合物平均分子量 $\bar{M}$ 与 $[AN]$ 、 $[DMT]$ 的关系可以表示为: $\bar{M} \propto [AN]^{0.6}/[DMT]^{0.5}$, 亦表明 AN 参加引发过程,与聚合速度方程的结果相符。

介质极性与氧浓度对聚合速度的影响

介质极性影响 AN 光聚合的速度。在极性大的介质中,聚合速度快(图 7), DMSO 和乙腈极性最大,聚合最快。图 8 是极性大的乙腈和极性小的环己烷以不同配比作介质时聚合速度变化情况,规律大致相同。当乙腈的量为环己烷的三倍时,聚合速度几乎与纯乙腈中相当。

表 1 O_2 对 AN 光聚合的影响
($[DMT] = 10^{-3}M$, 温度 $20^\circ C$, 通 N_2-O_2 混合气 15 分钟后光照聚合)

混合气体中 O_2 浓度* (体积百分数)	诱导期**(秒)	R , (每分钟转化百分率)
~ 0 (高度纯化的 N_2)	50	0.11%
0.01%	50	0.11%
0.1%	55	0.11%
0.3%	70	0.109%
1%	120	0.101%
4%	270	0.086%
8%	720	0.074%
15%	1320	0.068%
21% (空气)	7200	0.016%
100% (纯 O_2)	不聚合	

* 按体积百分比将 N_2 与 O_2 混均后再通入膨胀计

** 诱导期为打开光源后体系出现白色混浊的时间

O_2 对 AN 聚合的诱导期和速度有强烈的影响。当聚合体系预先用不同比例 O_2-N_2 混合气体饱和再聚合时,随 O_2 浓度的增高聚合诱导期变长,聚合速度变慢(表 1)。

若聚合过程中不断通入普通氮气,因内含微量 O_2 ,聚合不能进行。如通入高纯氮,则很快聚合。这表明只有体系中的 O_2 基上被消耗干净聚合才能开始。 O_2 使诱导期变长,可能是因为 O_2 的消耗需要时间,聚合速度变慢,则可能是 O_2 和引发初级自由基反应,消耗了引发剂,致使引发剂浓度下降。关于 DMT 引发 AN 光聚合机构将于另文报道。

致谢: 中国科学院感光化学研究所吴世康、王尔鉴同志对本工作给予许多有益指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Yates, W. R. Ithrig, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 711.
- [2] Barton, J. Leboe, I. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1980, 1, 7.
- [3] Ishida, I. et al., *Makromol. Chem.* 1977, 178, 3221.
- [4] Yokata, K. Tomioka, H. Ono, F. and Kuno, F. *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, 10, 1335.
- [5] 曹维孝, 冯新德, 高分子通讯, 1982, (1), 43.
- [6] 花文廷, 化学通报, 1979(2), 26.
- [7] Onyon, P. F. *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 13.
- [8] Thomas, W. M. *J. Polym. Sci.*, 1954, 13, 329.
- [9] Thomas, W. M. *J. Polym. Sci.*, 1955, 17, 275.

[10] Thomas, W. M. *Trans, Faraday, Soc.*, 1956, 52, 80.

KINETICS OF PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED WITH N, N-DIMETHYLTOLUIDINE

Li Tong, Cao Weixiao and Feng Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

Aromatic tertiary amines, especially N, N-dimethyltoluidine, are effective sensitizer for photopolymerization of AN. The rate of polymerization is proportional to 1.62 power of [AN] and 0.62 power of [DMT]. The apparent activation energies of polymerization have been estimated to be $7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in bulk polymerization and $4.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in DMF solution polymerization, respectively. The effect of solvent on the rate of polymerization was also studied. The greater the polarity of the solvent, the faster the rate of polymerization is. The induction period increases and the rate of polymerization decreases with increasing amount of oxygen.