

N,N-二甲基苯胺-氯代甲基苯混合物及其季胺盐引发体系的研究*

李世璿 張慰威 徐雪英† 吳雅賢† 錢知勉† 刘堯年†

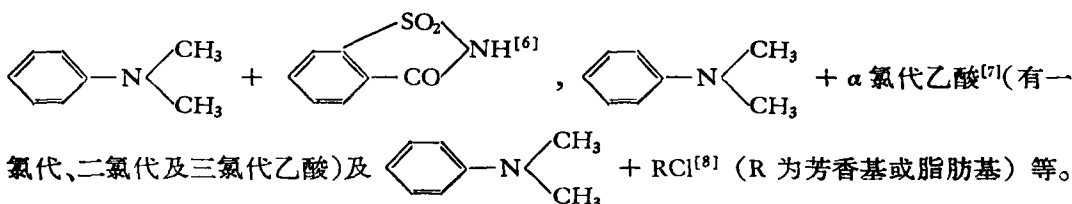
(华东化工学院)

Bartlett^[1] 曾在 1947 年研究了过氧化二苯甲酰在各种溶剂中的分解速度, 发现它在胺类溶剂(如苯胺及 N,N-二甲基苯胺等)中分解得最快。以后 Horner^[2] 及其同工作者进行了一系列的工作, 研究了过氧化二苯甲酰在 N,N-二甲基苯胺存在下的反应, 并用以引发甲基丙烯酸甲酯的聚合。井本稔^[3] 等也详细地研究了这一引发体系。随后许多工作者^[4,5] 获得了以过氧化二苯甲酰-N,N-二甲基苯胺引发体系引发单体聚合时的速率方程为:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_0[P]^{\frac{1}{2}}[A]^{\frac{1}{2}}[M] \quad (1)$$

式中 R_p ——聚合反应总速率; $[P]$, $[A]$ 和 $[M]$ 各为过氧化二苯甲酰、N,N-二甲基苯胺及单体的浓度; k_0 ——聚合反应总速率常数。

此后并发现了许多种以 N,N-二甲基苯胺为基本组分的引发体系, 如:



证明这类引发剂都是以游离基方式引发聚合的, 但对其反应历程及动力学尚未详细研究过。

本文研究了 N,N-二甲基苯胺-氯化苄引发系统在引发甲基丙烯酸甲酯时的反应规律, 并探讨了甲苯侧链上氯原子含量、溶剂、N,N-二甲基苯胺-氯化苄二者所构成的季胺盐对引发速率的效应。从而对引发反应的历程提出了初步的看法。

实 验 部 分

甲基丙烯酸甲酯单体(MMA): 纯度在 98.5% 以上, 含少量阻聚剂。先用 5% 浓度的氢氧化钠水溶液洗涤数次, 后用蒸馏水洗至中性, 依次再用硝酸钠、亚硫酸氢钠的 10% 水溶液洗涤一次, 再经 5% 氢氧化钠水溶液洗一次, 最后用蒸馏水洗至中性。经无水硫酸钠干燥, 在氮气流下真空蒸馏, 收集 57°C/150 毫米 Hg 的馏分(取中间 70%), 并在氮气

* 本文收到日期 1963 年 11 月 27 日。曾在 1963 年 10 月上海市化学化工学会年会上宣读。

† 华东化工学院应届毕业生。

下封口保存(0°C)。 $n_D^{20} = 1.413$ 。

N,N-二甲基苯胺(DMA): C.P. 級試劑, 加入醋酐經迴流 3—4 小时, 以充分除去一甲基物。水洗至中性, 用氫氧化鉀干燥, 在氮气下減压蒸餾, 收集 88°C/23 毫米 Hg 的餾分。 $n_D^{20} = 1.5589$ (文献值为 1.5582)。

氯化苄(BzCl): A.R. 級試劑, 用无水氯化鈣干燥, 減压蒸餾收集 81°C/27 毫米 Hg 下中間 70% 的餾分(其他氯化物按同法处理), $n_D^{20} = 1.5391$ (文献值为 1.5391)。二氯代甲苯系按文献方法^[9]制备。

季胺盐(N,N-二甲基苯胺-氯化苄)按文献^[9]制备。

溶剂苯、甲醇等均按常見的方法处理, 达到与文献所載的折光率相符。

聚合方法: 研究引发剂浓度对聚合速率的效应时, 先将各种試劑用氮气鼓泡数分钟, 按量加入 100 毫升的容量瓶中, 配成所需的浓度(0°C 下进行), 然后将配制的物质按量取出注入洗淨的安瓿瓶中, 在冰盐冷冻的温度下通氮, 历 2—3 分钟, 封口, 放入恆温槽中($\pm 0.1^\circ\text{C}$)反应, 使进行聚合。至一定時間后取出安瓿瓶, 击破, 先加入少量对苯二酚的甲醇溶液, 繼加大量甲醇使聚合物充分沉淀, 后将聚合物轉入細孔的熔結玻璃坩堝中, 在 60°C, 730 毫米 Hg 真空度下烘干(約 3 小时), 迄恆重后, 称量, 計算聚合物的产率。

研究甲苯側鏈上氯原子数量的效应时, 在安瓿瓶中注入 5 毫升单体, 再加入所需量的引发剂組分, 經充氮封口, 其他步骤同前。

所用的氮气皆装有去氧装置(依次用焦性沒食子酸碱液、銅氨液洗滌, 再用浓硫酸等干燥)。

反应中反应体系体积的膨胀, 用有刻度的細管測定。封口之安瓿瓶放入恆温槽后, 約需 4—6 分钟才能到达恆温槽的温度, 所以由放入時間 6 分钟后开始計时。由轉化率~時間曲綫看出, 在此反应条件下約有 4—6 分钟的誘导期。

分子量測定: 將沉淀烘干后的聚合物用丙酮-甲醇(或蒸餾水)重沉淀一次, 然后在苯溶液中 25°C 下測定粘度, 并按下式計算分子量

$$[\eta] = 0.38 \times 10^{-2} M^{0.79[10]}.$$

实 驗 結 果

引发剂浓度对于聚合速率的效应

引发剂含有两个組分, 先在单体浓度恆定而两組分浓度为等克分子的情况下研究引发剂浓度对聚合速率的影响。将每一实验所得的聚合物产率(相应于单体的轉化率)对相应的聚合時間标繪, 当产率低于 8% 时基本上呈綫性关系, 用此直綫的斜率 k 表示聚合的初始速率(即产率%/分钟或单体轉化百分率/分钟), 所得的結果及分子量列入表 1 中。

表 1 等克分子引发剂浓度对 k 的影响

引发剂浓度 [DMA] = [BzCl], 克分子/升	k , 产率%/分钟	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
0.282	0.0177	834
0.469	0.0213	770
0.655	0.0377	614
0.845	0.0393	579
1.030	0.0500	566

[MMA] = 5.27 克分子/升; 溶剂: 苯; 聚合温度: $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

将此 k 值与 $[\text{DMA}]$ 或 $[\text{BzCl}]$ 作图可得一直线(图 1), 直线未交于原点, 可能是由于少量热引发的缘故。如以分子量倒数与引发剂浓度及相应的 k 值标绘亦均得到线性关系, 见图 2 及图 3。符合一般聚合反应规律。

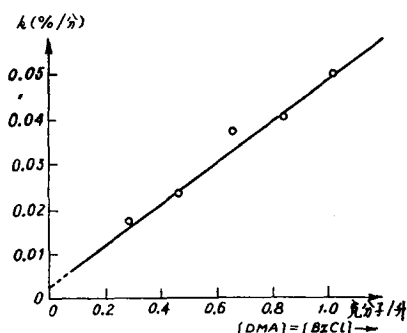


图 1 等克分子引发剂浓度对聚合速率的影响

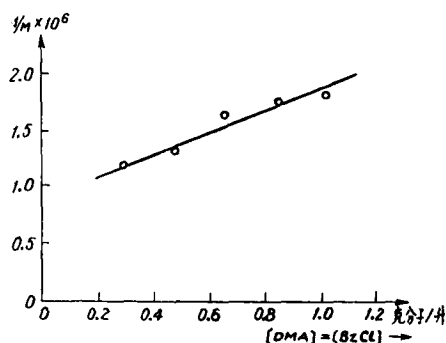


图 2 聚合物分子量倒数与等克分子比引发剂浓度的关系

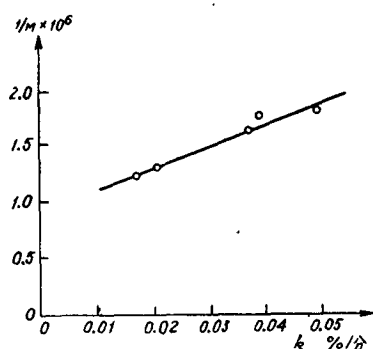


图 3 聚合物分子量倒数与聚合速率的关系

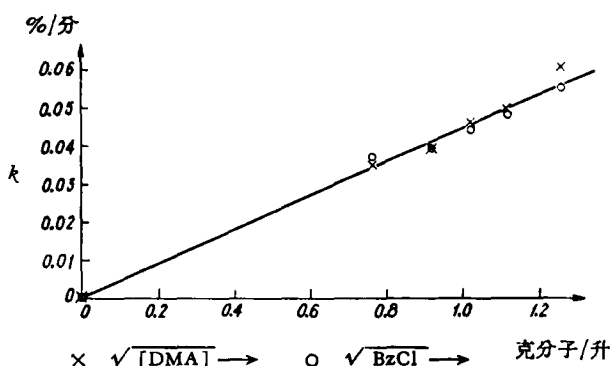


图 4 引发剂两组分中一组分固定,另一组分浓度的根号值与聚合速率的关系

其次在引发剂浓度非等克分子比的条件下进行聚合, 取一个组分的浓度恒等, 而改变另一组分的浓度, 所得的数据列入表 2 中。

表 2 非等克分子比的引发剂浓度对聚合速率的影响

$[\text{DMA}]$ 克分子/升	$[\text{BzCl}]$ 克分子/升	k , 产率%/分钟	$[\text{DMA}]$ 克分子/升	$[\text{BzCl}]$ 克分子/升	k , 产率%/分钟
0.851	0	0	0	0.851	0
0.851	0.566	0.0363	0.572	0.851	0.0347
0.851	0.845	0.0393	0.845	0.851	0.0393
0.851	1.04	0.0440	1.04	0.851	0.0460
0.851	1.24	0.0480	1.23	0.851	0.0494
0.851	1.61	0.0550	1.59	0.851	0.0610

$[\text{MMA}] = 5.31$ 克分子/升, 溶剂: 苯, 聚合温度: $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

将 k 值对改变浓度的那个引发剂组分浓度的平方根值加以标绘, 近似地呈一线性关系(图 4), 由此可知聚合反应的速率在引发剂两组分为等克分子比下系正比于引发剂任一组分的浓度; 而在非等克分子比的情况下, 一个组分浓度固定, 另一组分改变, 则与浓度

变化的那个组分浓度的根号值成正比。

甲苯侧链上氯原子含量对聚合速率的效应

氯化苯是甲苯侧链上一氯代化合物,如果改变取代氯原子的数量,则对于聚合速率有何影响? 兹将不同引发体系的引发能力汇列如表 3:

表 3 不同引发剂体系的引发能力

引 发 体 系	引 发 能 力
<chem>c1ccccc1-CH3</chem> + <chem>c1ccccc1-N(C)C</chem>	无
<chem>c1ccccc1-CH2Cl</chem> + <chem>c1ccccc1-N(C)C</chem>	有
<chem>c1ccccc1-CHCl2</chem> + <chem>c1ccccc1-N(C)C</chem>	有
<chem>c1ccccc1-CCl3</chem> + <chem>c1ccccc1-N(C)C</chem>	有

我们对后三种引发体系测定了聚合转化率~时间的关系(图 5)。从图中可看到氯原子含量愈高,则聚合速率愈大,也就是引发速率愈快。兹将图 5 中各直线的斜率 k 及相

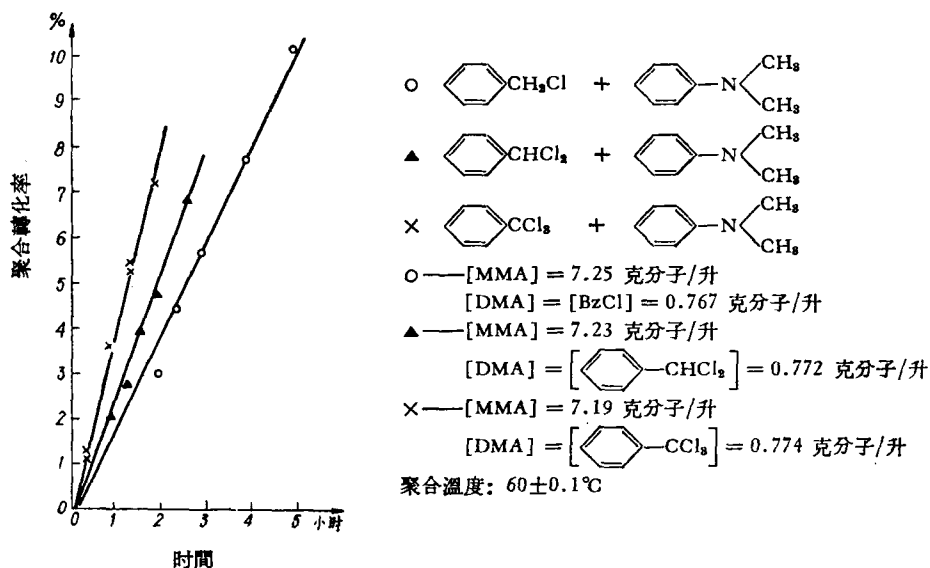


图 5 不同引发体系的聚合转化率~时间关系

应的聚合物分子量值列于表 4 中。若以 k 值与 $\frac{1}{M}$ 标绘亦可得一直线。

温度对于聚合速率的效应

在较窄的温度范围内用 c1ccccc1-CH2Cl + c1ccccc1-N(C)C 引发体系测定聚合

表4 不同引发体系的聚合速率与分子量

引 发 体 系	k	k 的相对值	$M \times 10^{-3}$
<chem>c1ccccc1CH2Cl</chem> + <chem>c1ccc(N(C)C)cc1</chem>	0.0314	1	845
<chem>c1ccccc1CHCl2</chem> + <chem>c1ccc(N(C)C)cc1</chem>	0.0484	1.54	510
<chem>c1ccccc1CCl3</chem> + <chem>c1ccc(N(C)C)cc1</chem>	0.0611	1.95	435

反应速率与温度的关系,其结果见表5。以 k 的自然对数值对绝对温度倒数 ($1/T$) 标繪得一綫性关系(图6),由斜率求出表观活化能 $E_0 = 11.5$ 千卡/克分子。

表5 c1ccc(cc1)CH2Cl + c1ccc(cc1)N(C)C 引发剂体系在不同温度下对聚合速率的效应

温 度, °C	k , 聚合转化百分率/分钟	$M \times 10^{-3}$
50	0.0174	1,300
60	0.0314	840
70	0.0506	533

单体 MMA 5 毫升,引发剂两组分各为 5 毫克分子,无溶剂。

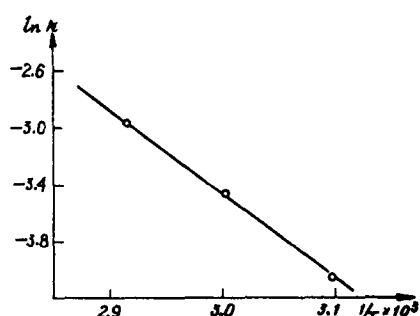
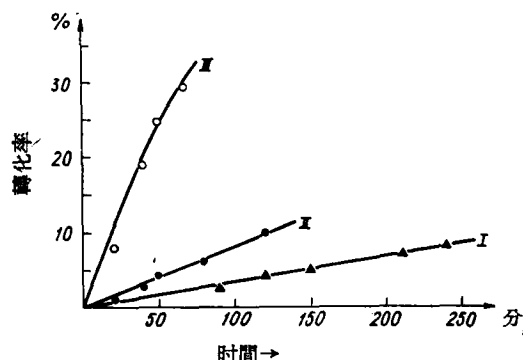
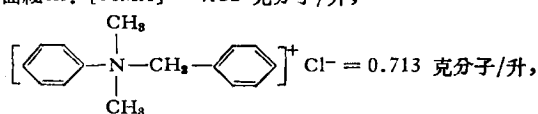
图6 $\ln k$ 与聚合温度(绝对温标)倒数的关系

图7 不同溶剂及季胺盐引发剂对于聚合转化率的效应

曲线 I: $[MMA] = 4.33$ 克分子/升,
 $[DMA] = [BzCl] = 0.768$ 克分子/升,
 溶剂: 苯, 聚合温度: $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$;

曲线 II: $[MMA] = 4.33$ 克分子/升,
 $[DMA] = [BzCl] = 0.768$ 克分子/升,
 溶剂: 甲醇, 聚合温度: $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$;

曲线 III: $[MMA] = 4.32$ 克分子/升,



溶剂: 甲醇, 聚合温度: $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

不同溶剂及二元引发剂体系与季胺盐的比较

用氯化苄-N,N-二甲基苯胺引发体系在单体浓度相等的情况下取不同溶剂苯及甲醇,而研究其对于聚合速率的效应,发现二者的聚合速度差别很大,即在甲醇溶剂中聚合速率较在苯溶液中为大,见图7。且在甲醇溶剂的条件下,用氯化苄和 N,N-二甲基苯胺制成的季胺盐而其浓度稍小些,发现由此所引发的聚合反应速率更远大于二元引发体系系统(见图7曲线 III)。

讨 论

已知氯化苄-N,N-二甲基苯胺引发体系是游离基型的引发剂^[1],在我们的实验中也观察到氧及芳香族硝基化合物的阻聚作用。若聚合反应的链终止过

程是二級反应,若按反应在稳态条件下进行,聚合速率可用下式表示:

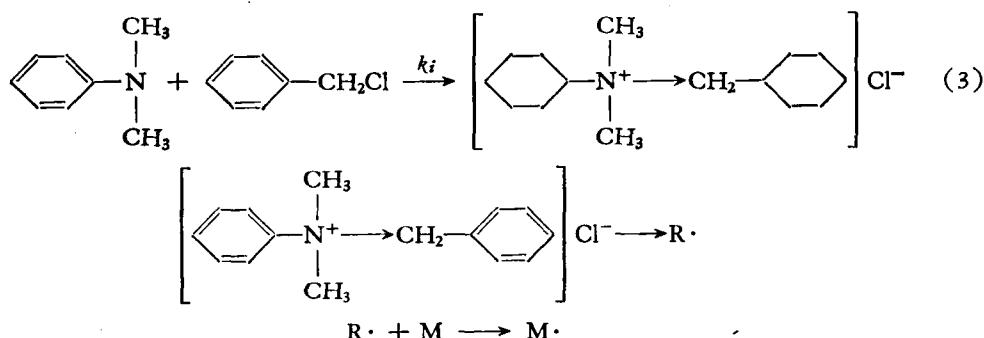
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{V_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (2)$$

k_p , k_t ——分别表示鏈增长与鏈終止反应的速率常数; $[M]$ ——单体浓度; V_i ——鏈引发速率。

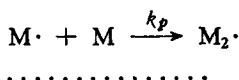
在过氧化二苯甲酰-N,N-二甲基苯胺引发体系中, Horner^[2] 及井本稔^[3]都提出中間物的历程, 由該中間物分解而得游离基, 并引发聚合。在三氯乙酸-N,N-二甲基苯胺体系^[7]中, 甲基丙烯酸甲酯的聚合反应速度方程亦类似于(1)式。根据实验的结果我們认为氯化苄-N,N-二甲基苯胺的引发体系引发的第一个步骤是生成季胺盐, 由此分解而得引发单体聚合所需的游离基。

我們提出下列引发聚合反应的历程:

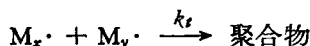
引发:



增长:



終止:



其中 k_i , k_p 和 k_t 相应为各反应的速率常数, $\text{R} \cdot$ 为引发单体聚合的初級游离基。决定引发速率的是反应(3),

$$V_i = k_i [\text{DMA}] [\text{BzCl}] \quad (4)$$

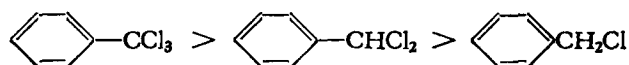
代入(2)得

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{DMA}]^{\frac{1}{2}} [\text{BzCl}]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (5)$$

由(5)式可看到, 当 $[\text{DMA}] = [\text{BzCl}]$ 时, $-\frac{d[M]}{dt}$ 将与 $[\text{DMA}]$ 或 $[\text{BzCl}]$ 成正比; 当 $[\text{BzCl}]$ 固定, 則 $-\frac{d[M]}{dt}$ 将与 $[\text{DMA}]^{\frac{1}{2}}$ 成正比, 反之亦然, 可知(5)式与实验结果相符合。聚合速率与 $[M]$ 成正比的关系, 亦已求得。

在 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{Cl}_x$ 型化合物中, 氯原子的电负性较大, 由于诱导效应的结果, x 越大, 使侧鏈碳原子电正性越大, 易于接受来自 N,N-二甲基苯胺氮原子上的未配偶电子,

加速了季胺盐的生成,所以与 N,N-二甲基苯胺配合的含氯化合物,其活性次序应为



实验结果证明了这一点。

在极性不同的溶剂中,极性大者有利于季胺盐的生成,所以在甲醇中聚合速率较大。若用季胺盐作引发剂时则稳态条件下反应体系中的季胺盐浓度较大,其引发速率必较二组分的混合物为大。

若按(6)式计算,表观活化能 $E_0 = E_p - \frac{E_t}{2} + \frac{E_i}{2}$, 由 Matheson^[11] 测得 $E_p = 6.3$ 千卡/克分子, $E_t = 2.8$ 千卡/克分子,代入求得 $E_i = 13.2$ 千卡/克分子。此值与 N,N-二甲基苯胺-碘甲烷形成季胺盐反应的活化能相近^[12]。至于引发单体聚合的初级游离基 R·的结构尚待进一步研究。

摘 要

氯化苄-N,N-二甲基苯胺的混合物能引发乙烯型单体聚合。改变引发剂浓度、结构及聚合体系的溶剂等,由测定甲基丙烯酸甲酯单体聚合反应的速率来判别引发体系的引发效应,获得如下的几点结论:

1. 当氯化苄-N,N-二甲基苯胺两组分是等克分子比时,聚合速度与两组分中任一浓度成正比;当两组分不是等克分子比时,其中一个浓度固定,另一组分的浓度变化,则聚合速度与改变浓度的那个组分浓度根号值成正比。

2. 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3\text{—}_x\text{Cl}_x + \text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$ ($x = 0, 1, 2, 3$) 四种引发体系中, $x = 0$ 时无引发能力, $x > 0$ 时能够引发聚合,且随 x 增大而加快引发速率。

3. 在 50—70°C 的温度范围内测得聚合表观活化能为 11.5 千卡/克分子。

4. 研究了溶剂的效应,并比较了 N,N-二甲基苯胺-氯化苄混合物与其季胺盐的引发速率。

5. 讨论了引发历程,提出聚合动力学方程 $-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{DMA}]^{\frac{1}{2}} [\text{BzCl}]^{\frac{1}{2}} [M]$, 并计算得引发活化能为 13.2 千卡/克分子。

参 考 文 献

- [1] P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2299 (1947).
- [2] L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chem. **61**, 411 (1949).
- [3] M. Imoto, T. Otsu, K. Kimura, J. Polymer Sci. **15**, 475 (1955); **15**, 485 (1955); **18**, 377 (1955).
- [4] C. Walling, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5814 (1958).
- [5] K. Driskol, A. V. Tobolsky, J. Coll. Sci. **11**, 244 (1956).
- [6] J. Lal, R. Green, J. Polymer Sci. **24**, 75 (1957).
- [7] R. Uehara, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 685 (1958).
- [8] T. Fueno, T. Tsuruta, H. Okamoto, J. Polymer Sci. **15**, 594 (1955); **36**, 407 (1959).
- [9] M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2142 (1939).
- [10] 钱人元、施良和、史观一, 化学学报 **23**, 215 (1957).
- [11] M. S. Matheson, E. B. Bevilacqua, E. E. Auer, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc. **71**, 497 (1949).
- [12] H. Essex, O. Gelormine, J. Am. Chem. Soc. **48**, 882 (1926).

A STUDY ON THE INITIATION SYSTEM OF N, N-DIMETHYL-ANILINE-CHLORO SUBSTITUTED TOLUENE MIXTURE AND THEIR QUATERNARY AMMONIUM SALTS

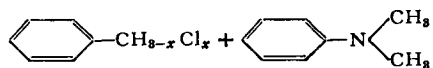
LI SHIH-TSIN, CHANG WEI-ZHENG, SÜ SY-YIN, WU YA-YEN,

TSIEN TZE-MEI AND LU YAO-NIEN

(Hua-Tung Chemical Technological Institute)

ABSTRACT

Neither benzyl chloride nor N,N-dimethylaniline is an initiator for vinyl polymerization. When these compounds are used together, they will act as an effective initiator. For studying the effects of the concentration of the initiator, temperature and the solvents the polymerization rates of methyl methacrylate have been determined. In the initiation systems



$x = 1, 2, 3$, the larger is the x , the greater is the initiation rate. The initiation rates of the binary mixture and the quaternary ammonium salt prepared from this binary system were compared. Thus a mechanism for vinyl polymerization initiated by this system is proposed and the rate equation derived as $-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{DMA}]^{\frac{1}{2}} [\text{BzCl}]^{\frac{1}{2}} [M]$.

The activation energy of initiation is calculated to be 13.2 kcal/mole in the temperature range from 50 to 70°C.