

高分子染料的合成研究

2. 乙烯砒型染料与丙烯腈的溶液共聚合*

吴致宁 张雪松 杨锦宗

(大连理工大学精细化工系 大连 116012)

摘 要 对乙烯砒型染料在较高浓度下与丙烯腈溶液共聚合反应合成高分子染料进行了研究。考察了单体组成对聚合转化率、共聚组成和共聚物分子量的影响,合成了共聚组成中染料单体含量为 37% 的高分子染料。

关键词 高分子染料,溶液共聚合,乙烯砒型染料,丙烯腈

将带有不饱和基团的染料与乙烯基单体共聚,是合成高分子染料的重要途径之一。染料分子中所引入的可聚合基团通常有丙烯酰基、腈丙烯基、乙烯基、乙烯砒基等^[1,2]。作者曾采用乙烯砒型染料与丙烯腈进行水介质中的沉淀聚合反应,发现染料对上述聚合体系有较强的阻聚或缓聚作用^[3]。

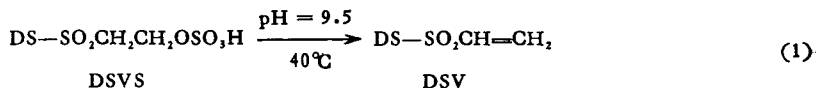
本文对带有乙烯砒基团的活性染料与丙烯腈在二甲基甲酰胺(DMF)溶液共聚体系中聚合反应规律进行考察,合成了具有较高单体染料含量的高分子染料。

1 实验部分

1.1 原料的规格及预处理

实验所采用的水溶性乙基砒硫酸酯染料(DSVS,表1)均为商品染料,其中DSVS1、DSVS2为瑞士Sandoz公司产品,其余为上海染化八厂产品;所采用的非水溶性乙基砒染料(DVS,表2)为本实验室按文献[4,5]合成。

1.1.1 水溶性乙烯砒染料(DSV)的合成 如式1所示,由DSVS转化:将5g DSVS染料于75ml去离子水中溶解,加入20%

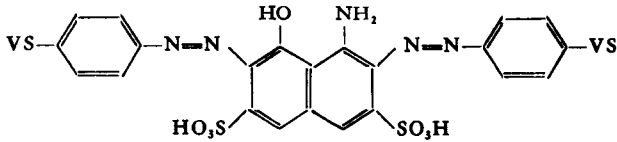
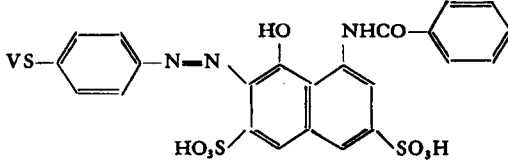
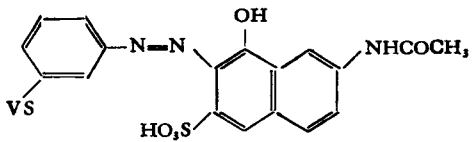
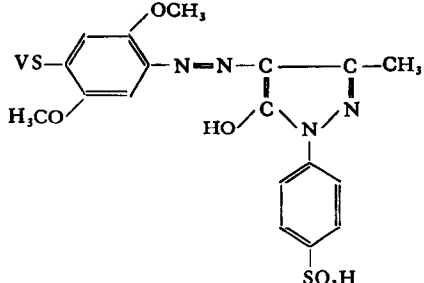
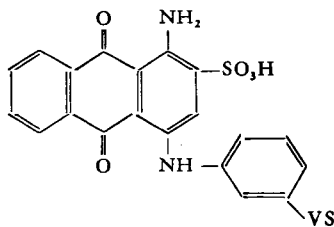


Na_2CO_3 溶液使 $\text{pH}=9.5$, 40°C 下搅拌,采用TLC法(硅胶G,丁醇:乙醇:水=4:1:1)或纸层析法(展开剂相同)控制反应终点。盐析法精制,产品于 60°C 真空干燥。DMF溶剂中配制 $0.4-1.8 \times 10^{-5}\text{g/ml}$ 间不同浓度的标准溶液,用721-100型分光光度计比色测定工作曲线。

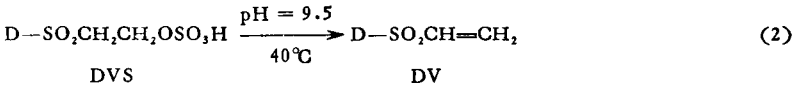
1.1.2 非水溶性乙烯砒染料(DV)的合成 如式2所示,由DVS转化:将5g DVS染

* 1992-09-14 收稿;国家自然科学基金资助项目

Tab. 1 Ultraviolet-visibe absorption spectra of DSVS dyes (VS = -SO₂CH₂CH₂OSO₃)

Sample No.	DS	λ _{max} (nm)
DSVS1	Remazol Printing Golden Yellow R	465
DSVS2	Remazol Printing Navy Blue 3G	610
DSVS3		590
DSVS4		530
DSVS5	Reactive Black KN-G2R	590,480
DSVS6		485
DSVS7		463
DSVS8		583

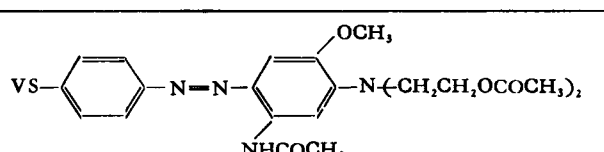
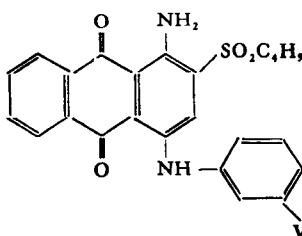
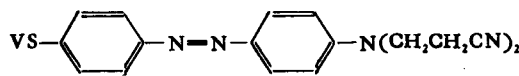
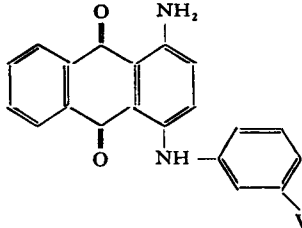
料于 100ml 去离子水中溶解,加入 20%



Na₂CO₃ 溶液使其 pH=9.5, 40℃ 下搅拌至大部染料沉淀,溶液色泽较浅,过滤沉淀,滤饼用去离子水洗涤数次。终点控制及工作曲线测定,操作 DSV。

1.1.3 其他原料 化学纯丙烯腈分别以 5% H₂SO₃ 溶液、5% Na₂CO₃ 溶液洗涤后,在干燥剂氯化钙存在下蒸馏精制(截取 78.8℃ 馏份)。引发剂原料为新售分析纯试剂; AIBN 经重结晶精制。

Tab. 2 Ultraviolet-visible absorption spectra of DVS dyes (VS = $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$)

Sample No.	D	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
DVS1		495
DVS2		580
DVS3		425
DVS4		570

1.2 乙烯砒染料与丙烯腈溶液共聚反应

在 30ml 安瓶中,用注射器加入定量 DSV 染料(或 DV 染料)和 20mlDMF (染料溶解于 DMF 中)、1.0g 丙烯腈和 1% 的偶氮二异丁腈的 DMF 溶液 1ml, 氮气置换后密封,于水浴中反应至预定时间,加入少量阻聚剂终止反应。将反应液滴于 200ml 去离子水中 (DV/AN 共聚体系则于 200ml 无水乙醇中)沉淀共聚反应产物,过滤,产品于 60℃ 下真空干燥,称重计算聚合转化率。

1.3 高分子染料共聚物的表征

1.3.1 共聚物中染料母体含量 采用将共聚物的 DMF 溶液于 721-100 型分光光度计下比色测定光密度值,然后与工作曲线对照的方法确定。

1.3.2 共聚物特性粘度 $[\eta]$ 用乌式粘度计一点法测定 30℃ 下 0.5% 共聚物的 DMF 溶液,按式 3 计算。

$$[\eta] = \frac{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}{C^2} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 DSV 系列染料/AN 的溶液共聚反应

将表 1 中数种 DSVS 系列染料转化成带有乙烯砒基团染料 DSV 后,采用偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂,乙烯砒染料在二甲基甲酰胺 (DMF) 介质中与丙烯腈共聚,在

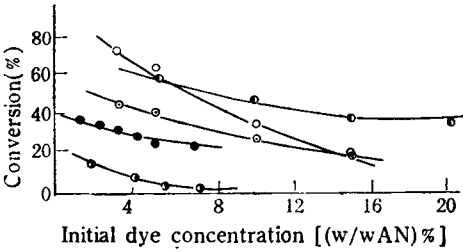


Fig. 1 Effect of initial dye concentration on the conversions of DSV/AN solution copolymerization at 80°C
AN 5%(w/wDMF); Time 10h; AIBN 5%(w/wAN)
● DSV2/AN ○ DSV7/AN ○ DSV8/AN
○ DSV4/AN ● DSV1/AN

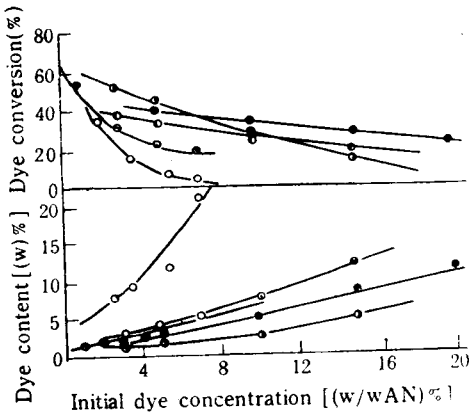


Fig. 2 Effect of initial dye concentration on dye content in copolymer and dye conversion in DSV/AN aqueous copolymerization at 80°C
AN 5%(w/wDMF); Time 10h; AIBN 5%(w/wAN)
○ DSV4/AN ● DSV1/AN ○ DSV2/AN
○ DSV7/AN ● DSV8/AN

Tab. 3 Induction period of DSV/AN solution copolymerization at 80°C*

Copolym. system	AN	DSV1/AN	DSV2/AN	DSV4/AN	DSV6/AN	DSV7/AN
Induct. period(min)	15	30	40	85	40	30

* AN 5%(w/w DMF); DSV 5%(w/wAN); AIBN 5%(w/wAN)

相同反应时间内,不同染料初始浓度对共聚反应转化率的影响如图 1。可见,总体而言,随着染料单体浓度增大,聚合体系转化率有所降低,但其影响幅度比沉淀聚合缓和。不同的染料对聚合反应的影响显示出很大的差异,由此表现出来的共聚反应活性次序与沉淀聚合也有所不同。由反应诱导期的考察(表 3)可以看出,相比于沉淀聚合,丙烯腈在 DMF 溶液中的均聚反应有较长的诱导期,聚合物分子量也因溶剂 DMF 的链转移作用降低较多。染料的引入,使反应诱导期加长。

由比色法测定的共聚物中聚合染料含量以及由此推算的染料单体转化率(图 2),可见溶液共聚反应得到的共聚物中染料结合量普遍高于沉淀聚合,染料转化率也较高。在图 2 中,DSV4/AN 共聚物出现了明显的染料富集现象,即共聚物中聚合染料结合量大大高于聚合体系染料初始浓度,联系其聚合转化率曲线(图 1),可知这是由于染料 DSV4 较强的链终止作用生成聚丙烯腈自由基在分子量很低的情况下便和染料发生终止反应,所以导致了 DSV4/AN 共聚体系转化率很低。由特性粘度的测定结果可以看出其共聚

Tab. 4 Induction period of DV/AN solution copolymerization at 80°C*

Copolym. system	AN	DV1/AN	DV2/AN	DV3/AN	DV4/AN
Induct. period (min)	15	20	15	20	30

* AN 5%(w/wDMF); DV 10%(w/wAN); AIBN 5%(w/wAN)

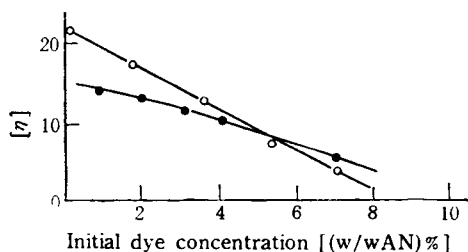


Fig. 3 Effect of initial dye concentration on $[\eta]$ of copolymer in DSV/AN solution copolymerization at 80°C

AN 5%(w/wDMF); Time 10h; AIBN 5%(w/wAN)

● DSV4/AN ○ DSV2/AN

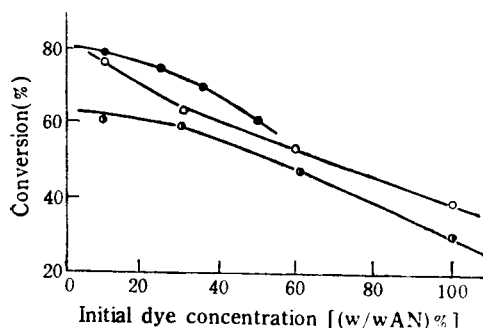


Fig. 5 Effect of initial dye concentration on the conversions of DV/AN solution copolymerization at 80°C .

AN 5%(w/wDMF); Time 10h; AIBN 5%(w/wAN)

○ DV3/AN ● DV1/AN ● DV2/AN

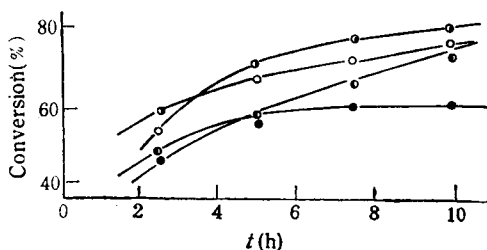


Fig. 4 Conversion-time curves of DV/AN solution copolymerization at 80°C

AN 5%(w/wDMF); DV 10%(w/wAN); AIBN 5%(w/wAN)

○ DV2/AN ● AN ● DV3/AN ● DV1/AN

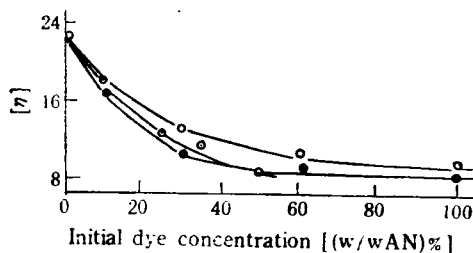


Fig. 6 Effect of initial dye concentration on $[\eta]$ of copolymer in DV/AN solution copolymerization at 80°C

AN 5%(w/wDMF); Time 10h; AIBN 5%(w/wAN)

○ DV2/AN ○ DV1/AN ● DV3/AN

物的分子量也相当低(图3),联系前述溶液聚合反应速率低于相同体系的沉淀聚合的现象,可知,这是由于在溶液聚合中,活性链呈较伸展状态,更易于终止所造成的。

2.2 DV/AN 的溶液共聚反应

DV 在与上述 DSV 染料相同反应条件下的 DMF 溶液中与 AN 共聚,结果表明,AN 的溶液聚合反应活性远低于相似条件下的沉淀聚合反应,表现在需经过较长的聚合反应时间才能达到相应的聚合转化率(图4)。染料的引入对反应转化率有一定影响,但相对于沉淀聚合体系中染料影响要小得多。在较高的染料初始浓度下,仍有相对较高的聚合转化率,由其转化率-时间曲线与空白 AN 聚合转化率曲线相差并不悬殊,由聚合反应诱导期(表4)可见,在染料单体浓度在 10%(w/wAN)下,有所增加,但增加幅度不大。

在 DV/AN 溶液共聚体系中染料单体初始浓度增加程度较大时,共聚转化率也有所降低(图5),表现出对聚合体系缓聚或终止作用增强的趋势,共聚物特性粘度的变化也明显反映出这种趋势(图6)。

由工作曲线法比色测定 DV/AN 溶液共聚反应在不同染料初始浓度下共聚产物中

染料含量如图 7, 可见染料反应行为依染料性质不同表现各异, 其中染料 DV2, 染料 DV1 相应地可以得到染料含量较高的共聚物, 染料转化率也较高. 与沉淀共聚相比, 溶液共聚体系可以得到具有相对较高的染料含量的共聚物, 染料的聚合转化率也有明显提高.

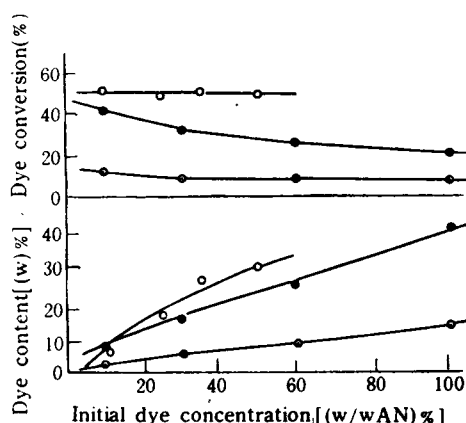


Fig. 7 Effect of initial dye concentration on dye content in copolymer and dye conversion in DV/AN solution copolymerization at 80°C

AN5% (w/wDMF); Time 10h; AIBN 5%(w/wAN)

○ DV2/AN ● DV1/AN ○ DV3/AN

参 考 文 献

- [1] Griffiths J. *J Soc Dye Color*, 1988, 104; 416
- [2] Guthrie J. *Encycl Polym Sci Eng*, 1986, (5); 277
- [3] 吴致宁. 大连理工大学博士学位论文, 1992, 71
- [4] 侯毓汾, 潘鑫, 吴祖望, 宋东明. 化工学报 (Selected Papers), 1983, (2):50
- [5] 吴祖望. 大连工学院学报, 1978, (4): 40

STUDIES ON THE SYNTHESIS OF POLYMERIC DYES

2. COPOLYMERIZATION OF VINYLSULPHONE DYES AND ACRYLO-NITRILE IN N,N-DIMETHYL FORMAMIDE

WU Zhining, ZHANG Xuesong, YANG Jinzong

(Department of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract The copolymerization of vinyl sulphone dyes with acrylonitrile were carried out in DMF media. The effects of the increase in dye concentration on the conversion of copolymerization, molecular weight of copolymer, and the content of dye chromophores combined in the copolymer were studied.

Key words Polymeric dyes, Solution copolymerization, Vinylsulphone dyes, Acrylonitrile