

芳香叔胺引发丙烯腈光聚合研究*

曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

我们发现芳香叔胺是丙烯腈聚合极有效的光引发剂。芳香叔胺苯环上氢被正性基取代时,引发能力增加,被负性基取代时,引发能力下降。下列胺的活性次序是: N,N-二甲基对甲苯胺 (DMT) > N,N-二羟乙基对甲苯胺 (DHET) > N,N-二甲基苯胺 (DMA) > N,N-二甲胺基苯甲醛 (DMB) > N,N-二甲基对硝基苯胺 (DNA)。芳香叔胺引发丙烯腈光聚合属自由基机构,聚合速度与叔胺浓度的0.66次方成正比。在叔胺浓度为 10^{-2} — $10^{-4}M$ 范围内,聚合物平均聚合度的倒数与叔胺浓度的0.5次方成正比。初步认为在紫外光激发下,芳香叔胺与丙烯腈分子生成激发态电子转移络合物,再分解产生自由基,引发丙烯腈聚合。

一般认为芳香叔胺是不引发丙烯腈 (AN) 聚合的^[1,2]。前文中我们曾提到在散射光照射下 N,N-二甲基苯胺 (DMA) 或 N,N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 可以引发丙烯腈聚合^[3]。

虽然 Yokota 等人^[4]曾报导在三苄胺,三乙胺等叔胺存在时,甲基丙烯酸甲酯的光聚合速度增加,但他们所用叔胺浓度很大,为0.5—4克分子/升。

本文报导用芳香叔胺作引发剂进行丙烯腈光聚合时,叔胺结构、浓度对聚合速度、分子量等的影响,以及氧含量对聚合反应诱导期的影响,并初步讨论了引发机构。

实 验 部 分

原料 丙烯腈:用前在氮气氛下蒸馏两次,收集中馏分,沸点:73—74°C, $n_D^{20}=1.3888$; 二甲基甲酰胺 (DMF): 二级试剂,经分子筛干燥脱水,再在氮保护下减压蒸馏。沸点:77—78°C/40mmHg, $n_D^{20}=1.4301$; N,N-二甲基对甲苯胺 (DMT), N,N-二羟乙基对甲苯胺 (DHET), N,N-二甲基苯胺 (DMA), N,N-二甲胺基苯甲醛 (DMB) 同文献[3]; N,N-二甲基对硝基苯胺 (DNA) 为试剂,未经进一步纯化。

聚合方法 硬质玻璃聚合管中加计量的丙烯腈及芳香叔胺,减压或氮气下封管,于恒温水浴中照紫外灯(40瓦或500瓦高压汞灯)进行聚合。从开始光照至出现乳白的时间为聚合诱导期。聚合转化率用重量法测定。将聚合混合物倒入10倍量甲醇中,用玻璃砂

* 本刊于1981年1月22日收到。

漏斗过滤,再于 60°C 真空烘箱中干燥至恒重。

分子量测定 DMF 为溶剂, 25±0.1°C 下用乌氏粘度计测定特性粘度, 再根据下式计算分子量^[5]。

$$[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.76}$$

结果与讨论

1. 芳香叔胺引发丙烯腈光聚合

芳香叔胺不光照时不能引发丙烯腈聚合,光照时则引发聚合甚快。表 1 列出光照,不光照时 AN 的聚合情况。图 1 表示光照下聚合转化率与时间的关系。

表 1 芳香叔胺引发 AN 聚合

芳香叔胺	聚合条件	聚合时间 (小时)	转化(%)
DMA	暗/60°C	168	0
DMT	暗/60°C	168	0
DMA	光照/12°C	15	25
DMT	光照/12°C	7.5	21

[DMA] = 4.2×10⁻² 克分子/升; [DMT] = 3.7×10⁻² 克分子/升; 40 瓦高压汞灯, 照射距离(d): 20 厘米; 封管条件: 单体通 N₂ 10 分钟, 真空-N₂ 下封管。

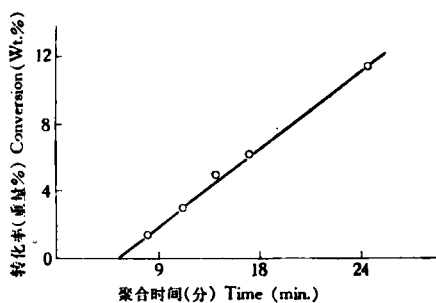


图 1 聚合时间与转化率 [DMT] = 3.7×10⁻² 克分子/升, 500 瓦高压汞灯, d = 30 厘米, 25°C, 3 毫米真空下封管。

表 2 不同结构芳香叔胺存在时 AN 的光聚合

芳香叔胺	诱导期 (小时)	聚合时间* (小时)
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CH ₃ (DMT)	2.25	7.5
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NC ₆ H ₄ CH ₃ (DHET)	3.50	12
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₅ (DMA)	3.75	15
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CHO (DMB)	4.50	18
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂ (DNA)	7.50	30
0	18.0	>60

胺浓度: 5.0×10⁻³M, 40 瓦高压汞灯, d = 20 厘米, 12°C

封管条件: 空气分压 5 毫米汞高。

* 至体系完全不流动, 转化率约 15%, 以下同。

从图 1 可见, DMT 引发丙烯腈光聚合速度很快, 为每分钟 0.48%, 与相当浓度偶氮二异丁腈 ($4 \times 10^{-3} M$) 为引发剂 40°C 进行 AN 聚合^[6], 每分钟转化 0.04% 相比, 快 10 余倍。

2. 芳香叔胺结构对聚合的影响

表 2 列出不同结构芳香叔胺对 AN 光聚合的诱导期及聚合快慢的影响。表明叔胺氮原子或苯环上有正性取代基时聚合速度快, 诱导期短, 带负性取代基时聚合速度慢, 诱导期长。

3. 氧对聚合的影响

芳香叔胺引发丙烯腈光聚合时, 体系氧含量对聚合影响很大, 表 3 列出聚合管中不同气氛时的聚合诱导期。空气气氛时的诱导期比纯 N_2 气氛几乎长 90 倍, 而纯氧气氛时聚合则很难进行。表 4 列出聚合管中不同空气分压对聚合诱导期的影响, 表明氧量越大, 诱导期越长, 聚合速度越慢。

表 3 不同气氛对聚合诱导期影响

聚合管气氛	诱导期(分)
纯氧	>400
空气	45
空气分压 3 毫米	3
纯氮	0.5

[DMT] = 3.7×10^{-3} 克分子/升, 500 瓦汞灯, $d = 30$ 厘米, 25°C 聚合管容积 6 毫升, AN 2 毫升。

表 4 芳香叔胺引发 AN 光聚合中氧的影响

芳香叔胺	聚合管空气分压 (mmHg)	诱导期 (小时)	聚合时间 (小时)
DMA	5	3.5	14
	50	3.45	15
	100	4.15	15.5
	200	10	25
	500	12	30
	754	31	65
DMT	5	1.5	5:5
	50	2.25	7.5
	100	2.7	8
	360	8	10.5
	754	13.5	22.5

[DMA]: 4.2×10^{-3} 克分子/升, [DMT]: 3.7×10^{-3} 克分子/升聚合管容积 6 毫升, AN 3 毫升, 40 瓦汞灯, $d = 20$ 厘米, 12°C 聚合时间的意义见表 2。

4. 胺浓度的影响

表 5 列出 40 瓦汞灯下不同 DMT 浓度时 AN 的光聚合的诱导期及聚合时间。表明随 DMT 浓度增加, 诱导期与聚合时间下降。但 [DMT] 在 0.1M 以上时, 诱导期基本不

变,聚合时间反而增加,说明 DMT 太多将起阻聚作用。

表 5 不同 [DMT] 下 AN 的光聚合

[DMT] (克分子/升)	诱导期 (分)	聚合时间 (分)
1.0	13	360
0.5	13	130
0.1	13	130
0.05	27	140
0.01	95	260
0.005	120	400
0.001	165	460
0	1080	>2400

聚合管空气分压: 50 mmHg, 光照条件: 40 瓦汞灯, 20 厘米, 12°C, 聚合时间的意义见表 2。

表 6 表示 500 瓦汞灯下 DMT 浓度对聚合速度 R_p 及平均聚合度 \bar{P}_n 的影响。DMT 浓度为 10^{-3} — 10^{-5} 克分子/升范围时,随 [DMT] 增加, R_p 增加,分子量下降。

表 6 [DMT] 对 R_p 及 \bar{P}_n 的影响

[DMT] (M)	诱导期 τ (分)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	$\bar{P}_n \times 10^3$
1.88×10^{-1}	2	10.8	0.106
4.72×10^{-2}	2	11.0	1.25
1.18×10^{-2}	2.5	—	2.17
7.4×10^{-3}	2.5	11.8	2.85
2.96×10^{-3}	3	6.9	—
1.90×10^{-3}	3.2	6.07	—
7.4×10^{-4}	4	2.99	—
5.0×10^{-4}	5.7	2.01	4.55
1.85×10^{-4}	10	0.95	4.74
1.25×10^{-4}	—	0.42	18.1
3.1×10^{-5}	58	0.32	23.9

光照条件: 500 瓦汞灯, $d = 30$ 厘米, 26°C; 聚合管空气分压 3 mmHg。

以 $\log R_p$ 对 $\log [\text{DMT}]$ 作图得直线(图 2), 从直线斜率求得聚合速度 R_p 与 DMT 浓度的 0.66 次方成正比, 这与 Thomas^[7] 用 AIBN 或 BPO 为引发剂引发 AN 本体聚合基本上一致。AN 本体聚合因为是异相聚合, 所以 R_p 与引发剂浓度的关系不是 0.5 而是比 0.5 要大^[8]。

图 3 表示 DMT 浓度与平均聚合度的关系。平均聚合度的倒数与 DMT 浓度的 0.5 次方成线性关系, 与一般自由基聚合相一致。

5. 关于引发机构

芳香叔胺在光照下引发丙烯腈聚合被对苯醌及对苯二酚阻聚, 以及氧使聚合产生明显的诱导期, 表明聚合属自由基机构。由于不照光(包括散射光)时芳香叔胺对丙烯腈不

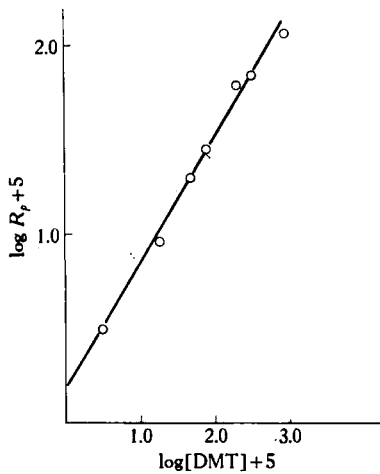


图 2 $\log R_p - \log [DMT]$ 图

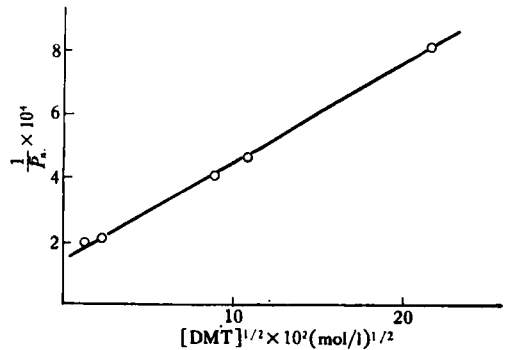
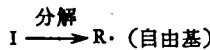
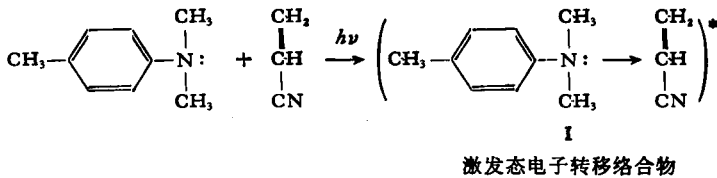


图 3 DMT 浓度与平均聚合度关系

起任何引发作用,而光照时则聚合甚快,所以初步认为在紫外光照射下,叔胺分子与丙烯腈分子将形成激发态络合物。芳香叔胺因氮原子上有一对未成键电子,是强的给电子体,而丙烯腈则由于氰基吸电子,是强的电子受体。因光照激发,芳香叔胺与丙烯腈分子形成激发态电子转移络合物,然后分解产生自由基。以 DMT 为例,表示如下:



根据这一机构,作为电子给体的芳胺,其氮原子上电子密度越大,作为电子受体的烯类单体,其双键上电子密度越小,就越容易在光激发下形成电子转移络合物,即越容易聚合。按照这样的考虑,所列芳胺的活性次序应该是



这与我们的实验结果是一致的。丙烯腈由于氰基是强的负性基团,所以容易聚合。其它双键上有负性基的烯类单体,在光照下是否亦可被芳香叔胺引发聚合,这方面的研究工作正在进行中。

参 考 文 献

[1] Barton, J., Leboe, I., and Capek, I., *Makromol. Chem.*, **179**, 2747(1978).
 [2] Ishida, T., Konda, S., and Tsuda, K., *Makromol. Chem.*, **178**, 3221(1977).
 [3] 曹维孝, 冯新德, 高分子通讯, **1980**(6), 357.
 [4] Yokota, K., Tomioka, H., Ono, F., and Kuno, F., *J. Polymer, Sci, A-1*, **10**, 1335(1972).
 [5] Mark, H. F., Gaylord, N. G., and Bikales, N. M., *Encyclopedia of polymer science and technology*, Vol. 1, 407-9(1964).
 [6] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* Vol. 14, Part 1, 975-7(1961).
 [7] Thomas, W. M., Gleason, E. H., and Pellon, J. J., *J. Polymer Sci.*, **17**, 275(1955).

[8] Bamford, C. H., and Jenkins, H. P., *Proc. Roy. Soc.*, **216**, 515(1953).

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED WITH AROMATIC TERTIARY AMINE

Cao Weixiao and Feng Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

We have found that DMT would act as active initiator for the photopolymerization of acrylonitrile. The sensitization effect of various aromatic tertiary amines on the photopolymerization of AN has been studied. The electro-positive group on the benzene ring will increase the activity of the amine while the electro-negative group will decrease it. The activities of various amines have been found in the following decreasing order:

N, N-dimethyltoluidine (DMT) > N, N-dimethyl- β -hydroxyethyltoluidine (DHET) > N, N-dimethylaniline (DMA) > N, N-dimethylamino benzaldehyde (DMB) > N, N-dimethyl-p-nitroaniline (DNA).

The mechanism of photopolymerization of AN initiated with aromatic tertiary amine belongs to the free radical type in nature, and the rate of polymerization is proportional to the 0.66th power of concentration of amine. Within the range of 10^{-3} — 10^{-4} M in the concentration of amine the reciprocal of average degree of polymerization is proportional to the 0.5th power of concentration of amine. The tentative mechanism of initiation has been proposed. The formation of initiating radical species may be ascribed to the decomposition of the excited charge transfer complex (exciplex) from the excited state of aromatic tertiary amine with the monomer molecule of acrylonitrile.