

芳香叔胺引发烯类单体聚合研究

——单体结构与聚合的关系*

曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

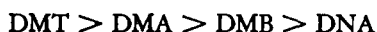
不同烯类单体在芳香叔胺存在下的聚合机构不一样。甲基丙烯酸甲酯等有 α -甲基的烯类单体在不照光的条件下即可被芳香叔胺引发聚合,其聚合机构认为是首先 α -甲基被胺-氧复合物氧化,生成单体过氧化物。再与胺形成氧化还原体系,分解产生自由基。

丙烯酸酯,丙烯腈等没有 α -甲基的单体,只有光照时才被芳香叔胺氧化聚合,不光照时完全不聚合。这是因为这些单体不被胺-氧复合物氧化。光照下聚合的机构认为是因光的激发,这些单体与芳香叔胺形成电子转移激发络合物,再分解产生自由基。

研究了单体结构,胺结构对光聚合速度的影响。不同单体的活性次序是:



不同芳香叔胺的活性次序是:



表明单体双键电子云密度越小,芳香叔胺氮原子上电子云密度越大,越容易形成激发态电子转移络合物,从而越容易聚合。

对于芳香叔胺如 N, N'-二甲基苯胺 (DMA) 能否引发烯类单体聚合的意见尚不一致。有人认为 DMA 等胺是一种光敏化剂,照紫外光可引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合,无光则不聚合^[1]。有人认为 DMA 在 NiCl_2 存在下才引发 MMA 聚合,而本身并不起引发作用。且认为在光聚合中, DMA 反而是 MMA-NiCl_2 体系的阻聚剂^[2]。对芳香叔胺的引发机构,意见也不一致。Ishida 等认为胺与 α, β -不饱和酮结构单体形成复合物,再分解产生自由基^[3],我们在前文中提出了胺在微量氧存在下先促进烯类单体氧化,生成过氧化物与胺组成氧化还原体系,再分解产生自由基的机构^[4]。为了进一步阐明芳香叔胺在引发烯类单体聚合中的作用,本文对不同结构烯类单体进行聚合,发现甲基丙烯酸甲酯等带 α -甲基的单体,在暗处即可被芳香叔胺引发聚合,而丙烯酸甲酯,丙烯腈等没有 α -甲基的单体,只有在光照下才被芳香叔胺引发聚合。

* 1981年1月22日收到。

实 验 部 分

原料

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯腈、醋酸乙烯酯、苯乙烯均按一般方法洗除阻聚剂,干燥后在氮下蒸馏两次,取中馏分;甲基丙烯酸甲氧基乙酯(MEMA)、甲基丙烯酸羟甲基酯(HPMA)的合成见文献[4];甲基丙烯酸 β -羟基 γ -甲氧基丙酯(HMPMA)的合成见文献[5];甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯(THMDMA)及丙烯酸三羟甲基丙烷酯(THMPA)的合成见文献[6];丙烯酰胺按文献[7]方法从苯-甲醇混合溶剂重结晶两次,熔点 $84-85^{\circ}\text{C}$ 。甲基丙烯酰胺从甲基丙烯酰胺硫酸盐经碳酸钠中和再经苯提取并重结晶制备,熔点 $104-105^{\circ}\text{C}$;

N, N-二甲基对甲苯胺(DMT)从硫酸二甲酯与对甲苯胺按文献[8]方法合成, $n_D^{20} = 1.5440$ 。N, N-二甲基苯胺(DMA), N, N-二甲胺基甲醛(DMB), N, N-二甲基对硝基苯胺(DNA)为试剂。

聚合方法

2毫升单体及计量芳香叔胺加入容积为6毫升硬质玻璃聚合管中,按实验要求可先将单体通氮除氧再真空-氮下封管,也可直接在真空下或真空-氮下封管。

光聚合用紫外灯为40瓦或500瓦高压汞灯,恒温水浴中或直接在灯下照射(加电扇散热以维持恒温)进行聚合。进行不照光的聚合时,先将聚合管包上黑纸或涂上墨,在恒温烘箱中进行聚合。封管前聚合管均先在冰水或冰盐水冷却,以免单体损失。

聚合转化率用重量法测定。丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯的聚合体系均用甲醇作沉淀剂。醋酸乙烯酯体系用乙醚作沉淀剂。沉淀的聚合物在 60°C 真空烘箱干燥至恒重。

分子量用粘度法测定,分别按下列公式计算:

$$\text{PAN:} [\eta] = 3.9 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.76} (25^{\circ}\text{C}, \text{DMF})^{[9]}$$

$$\text{PMMA:} [\eta] = 5.81 \times 10^{-5} \bar{M}^{0.79} (25^{\circ}\text{C}, \text{CHCl}_3)^{[10]}$$

$$\text{PMA:} [\eta] = 3.56 \times 10^{-5} \bar{M}^{0.798} (30^{\circ}\text{C}, \text{苯})^{[11]}$$

1. 不同结构烯类单体的聚合

对各种烯类单体,加少量芳香叔胺,根据光照和不光照时所表现的截然不同的聚合性能,可分两类:双键 α -位无甲基的单体 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{I})$ 及有甲基的单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{II})$ 。

|
X

|
X

单体 I 只有在光照时才被芳香叔胺引发聚合,而单体 II 不需光照即可聚合。表 1—5 列出几组不同结构烯类单体在 DMA 或 DMT 存在下,光照或不光照时的聚合。

此外,丙烯酸乙酯、丁酯照紫外光时聚合,暗时不聚合。而甲基丙烯酸羟基乙酯(HEMA)、羟基丙酯(HPMA)、甲氧基乙酯(MEMA)、 β -羟基 γ -甲氧基丙酯(HMPMA)照光与不照光时均聚合。DMT 浓度为 $3.7 \times 10^{-2}\text{M}$, 40°C ,暗处上述各甲基丙烯酸酯聚合至不流动的时间(小时)分别为:HEMA, 4; HPMA, 2; MEMA, 3.5; HMPMA, 1。

AA、MAA 在少量(10^{-3}M) DMT 存在下,遇光时聚合极快,在加料、通 N_2 、减压等

表 1 丙烯腈与甲基丙烯腈 (MAN)

单体	芳香叔胺	条件	聚合情况
AN	DMA	暗/40℃	120 h 不聚
AN	DMT	暗/40℃	120 h 不聚
AN	DMA	光照/15℃	14 h 聚合 ^a
AN	DMT	光照/15℃	5.5 h 聚合 ^a
MAN	DMT	暗/15℃	21 d 白色沉淀
MAN	DMT	光照/15℃	20 h 白色沉淀

^a-聚合物沉淀至体系不流动,转化率10—15%,分子量为 7.0×10^4 , $[DMA] = 4.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[DMT] = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

光照条件: 40 W. 高压汞灯,照射距离 18cm. 聚合管空气分压 3 mmHg

表 2 丙烯酸甲酯 (MA) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA)

单体	芳香叔胺	条件	聚合情况 ^a
MA	DMA	暗/60℃	48 h 不聚合
MA	DMT	暗/60℃	48 h 不聚合
MA	DMA	光/25℃	15 min 聚合
MA	DMA	光/25℃	12 min 聚合 ^b
MMA	DMA	暗/60℃	6 h 聚合
MMA	DMT	暗/60℃	4.75 h 聚合 ^c
MMA	DMA	光/25℃	3 h 粘稠
MMA	DMT	光/25℃	3 h 粘稠

^a-不聚合指转化率为 0, 粘稠指转化率约 2—5%, 聚合指体系至不流动, 转化率约 15%; b-所得聚合物分子量为 4.5×10^4 (苯, 30℃); c-聚合物分子量为 3.7×10^4 (氯仿, 25℃), $[DMT] = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[DMA] = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; 光聚合条件: 500 W 高压汞灯,照射距离 30cm, 25℃, 单体通 N_2 除氧再真空- N_2 下通管.

表 3 丙烯酸三羟甲基丙烷酯 (THMPA) 与甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯 (THMPMA)

单体	芳香叔胺	条件	聚合情况
THMPA	DMT	暗/40℃	72 h 不聚合
THMPA	DMT	光/30℃	2 h 聚合
THMPMA	DMT	暗/40℃	2 h 聚合
THMPMA	DMT	散射光/28℃	2 h 聚合

$[DMT] = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 其它条件同表 1.

表 4 丙烯酸 (AA) 与甲基丙烯酸 (MAA)

单体	芳香叔胺	条件	聚合情况
AA	DMT	暗/40℃	24 h 未聚
AA	DMT	光/30℃	散射光 10 min 聚合
MAA	DMT	暗/40℃	2 h 白色沉淀
MAA	DMT	光/30℃	散射光 30min 聚合

$[DMT] = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 其它条件同表 1.

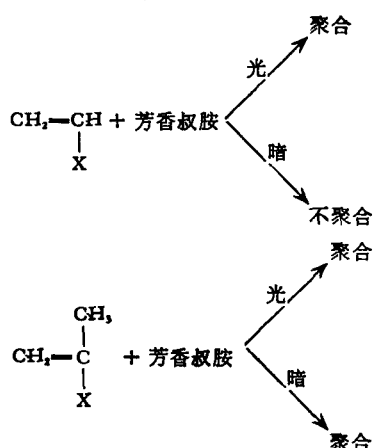
操作过程中因遇光而聚合,所以暗的实验必须一开始在不见光的条件下进行.

表 5 丙烯酰胺 (AAM) 与甲基丙烯酰胺 (MAAM)

单 体	芳香叔胺	条件	聚合情况
AAM (10% 水溶液)	DMT	暗/40℃	72 h 不聚
AAM (10% 水溶液)	DMT	光/25℃	70 min 聚合
MAAM (10% 水溶液)	DMT	暗/40℃	20 h 不聚
MAAM (10% 水溶液)	DMT	光/25℃	8 h 聚合

[DMT] = 3.7×10^{-2} mol/L, 40W 高压汞灯, 照射距离 14 cm, 其它条件同表 1.

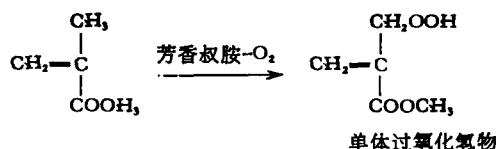
从表 1—5 可见, 凡不带 α -甲基的单体, 只有光照时才聚合, 而带 α -甲基的单体, 则不需光照即可聚合。所以, 芳香叔胺存在下不同烯类单体的聚合可以表示为:



醋酸乙烯酯双键上没有 α -甲基, 加 DMT (浓度为 3.7×10^{-2} M) 经 40 W 高压汞灯 (照射距离 15 cm), 25℃ 照射 40h 聚合至粘稠, 而暗处 40℃ 21d 不聚合, 其它单体估计也遵守这一规律。

2. 关于引发机构

我们在前文报道了甲基丙烯酸酯在芳香叔胺存在下的氧化和聚合, 认为双键位 α -甲基容易氧化生成过氧化物^[4]。以 MMA 为例可表示为:



单体过氧化物再与胺组成氧化-还原体系, 产生自由基引发单体聚合。

根据这一机构, 微量氧存在是必要的, 如果体系中完全无氧, 过氧化物就不能生成, 聚合也就不进行。表 6 列出完全除氧及部分除氧条件下 MMA 及甲基丙烯酸甲氧基乙酯 (MEMA) 的聚合情况。完全除氧时 MMA 及 MEMA 只聚合至稍粘稠 (转化率 ~2—5%) 不再进一步聚合, 而少量氧存在时则可聚合至固化。

如果将已在 60℃ 加热 70h 的 MMA 及 80℃ 加热 48 h 的 MEMA 聚合管碎一小口, 让空气进入后熔封, 再加热聚合时, MMA 在 60℃ 下数小时内完全聚合 (固化), MEMA 在 80℃ 下一小时内完全聚合 (固化) 说明进入空气有了生成过氧化物的条件后, 聚合就很

表 6 MMA 及 MEMA 在无氧及少量氧存在时的聚合

单体	[DMT] (mol/L)	聚合温度(°C)	条件	聚合情况
MMA	1.7×10^{-2}	60	少量氧 ^a	18h 已固化 ^c
MMA	1.7×10^{-1}	60	少量氧 ^b	70h 稍粘稠 ^d
MEMA	5×10^{-2}	80	少量氧 ^a	2h 已固化 ^c
MEMA	5×10^{-2}	80	无氧 ^b	48h 稍粘稠 ^d

a, 聚合管在 3 mmHg 压力封管; b, 单体通超纯氮 30min 以上, 真空充氮交替 5 次后封管; c, 转化率大于 50%; d, 转化率分别为: MMA, 2.5%; MEMA, 5%.

快继续进行。这充分说明芳香叔胺在暗处引发甲基丙烯酸酯等有 α -甲基的烯类单体聚合是与 α -甲基的氧化密切相关。

$\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型单体, 由于没有 α -甲基, 不易或不能形成单体过氧化物, 所以不光照时不被芳香叔胺引发聚合。表 7 列出结果除苯乙烯因热聚合变粘外, 其它单体均不聚合。

表 7 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型单体在暗处聚合结果

单 体	[DMT] (mol/L)	聚合温度(°C)	聚合时间 (h)	转化率(%)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	1.7×10^{-2}	40	48	0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	1.7×10^{-2}	60	48	0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	1.7×10^{-2}	40	24	0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	1.7×10^{-2}	60	24	0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	1.7×10^{-2}	40	24	0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	1.7×10^{-2}	60	24	0
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$	1.7×10^{-2}	40	48	0
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$	1.7×10^{-2}	60	48	0
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1.7×10^{-2}	40	26	4.5
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1.7×10^{-2}	60	26	8.8

聚合管容积 6ml, 单体 2ml, 真空-氮下封管; a, 20% 水溶液。

如果照射紫外光均可以聚合(见表 8)。

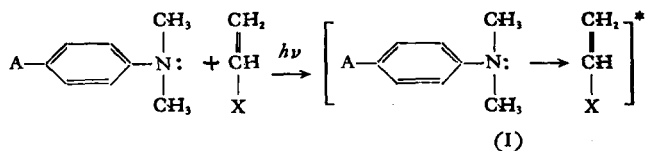
表 8 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 在芳香叔胺存在下的光聚合

单 体	[DMT] (mol/L)	光照时间	转化率(%)	平均聚合速度 R_p (mol/L·min)	分子量
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ (AN)	3.7×10^{-3}	12 min	5.4	1.1×10^{-3}	6.9×10^4
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (MA)	1.7×10^{-3}	15 min	5.53	6.5×10^{-4}	4.5×10^4
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$ (VA)	1.7×10^{-3}	3h	5.2	5.3×10^{-3}	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (St)	1.7×10^{-3}	7.5h	4.8	1.55×10^{-3}	—

500W 高压汞灯, 照射距离 30cm, 25°C; 单体通 N_2 除氧真空- N_2 下封管。

从表 8 可见, 各单体聚合的速度次序为: $\text{AN} > \text{MA} > \text{VA} > \text{St}$, 与双键上取代基 X 的电负性次序 $-\text{CN} > -\text{COOCH}_3 > -\text{OCOCCH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5$ 是一致的。

$\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型单体在光照下被芳香叔胺引发聚合的机构是: 芳香叔胺与 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型单体形成电荷转移激发络合物(I), (I) 再分解产生自由基。



根据这一机构,作为电子给体的胺的氮原子上电子密度越大,而作为电子受体的烯类单体双键上电子密度越小,就越容易因光激发生成电荷转移络合物,就越容易聚合。表 9 表示不同芳香叔胺存在时丙烯腈的本体聚合,聚合速度是: DMT > DMA > DMB > DNA,与取代基给电子能力次序 $-\text{CH}_3 > -\text{H} > -\text{CHO} > -\text{NO}_2$ 相一致。有关芳香叔胺与烯类单体间形成电荷转移激发络合物的紫外吸收光谱和荧光光谱的研究正进行中。

表 9 不同芳香叔胺存在下丙烯腈光聚合

芳 香 叔 胺	诱导期 ^a (h)	聚合时间 ^b (h)
(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ —CH ₃ (DMT)	2.25	7.5
(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₅ (DMA)	3.75	15
(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ —CHO(DMB)	4.5	18
(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ —NO ₂ (DNA)	7.5	30

40W 高压汞灯,照射距离 20cm, 12°C; 聚合管空气分压 5mmHg [胺]= 5×10^{-3} mol/L; a, 聚合物析出,体系呈乳白色时间; b, 聚合至体系不流动的时间,不加胺时,诱导期为 18h, 聚合时间大于 60h。

CH₂=C(CH₃)X 型单体,由于双键上有 α-甲基,除增加空阻外,还使双键电子云密度增加,结果是不容易与芳香叔胺形成激发络合物。所以芳香叔胺对 MMA 等单体的光敏作用是不明显的。

表 10 DMT 存在下 MMA 光聚合

[DMT] (mol/L)	光照时间 (h)	转化率(%)
0	2	6.2
1.7×10^{-2}	2	6.9
0.5	2	13.7

500W 高压汞灯,照射距离 30cm, 25°C, 聚合管在 N₂-真空下封管。

表 10 表明 [DMT] 比较低时,聚合速度与空白差不多, [DMT] 比较大 (0.5 M 以上)时,速度才比较快,这与 Yokota 等^[1]所报道的结果一致。

其它胺如芳香伯胺、仲胺、脂肪叔胺等的光敏化作用正在进一步研究中。

参 考 文 献

- [1] Yokota, K., Tomioka, H., Ono, T. and Kuno, F., *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 1335(1972).
- [2] Barton, J., Leboe, I. and Capek, I., *Makromol. Chem.*, **179**, 2747(1978).
- [3] Ishida, T., Konda, S. and Tsuda, K., *Makromol. Chem.*, **178**, 3221(1977).
- [4] 曹维孝、冯新德, 高分子通讯, **1980** (6), 357
- [5] 陆承勋、程乃春、顾忠伟、冯新德, 科学通报 (英文版), **25**, 149 (1980)
- [6] 曹维孝、周丽华, 化学通报, **1980** (7), 16
- [7] Nakomo, A. and Minoura, Y., *Polymer*, **10**, 1—11(1969).
- [8] 花文廷, 化学通报, **1979** (2), 26
- [9] Mark, H. F., Gaylord and Bikales, N. M., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 1, 407—409(1964).

- [10] Moore, W. R. and Fort, R. J., *J. Polym. Sci.* A-1, 1, 929(1963).
[11] Matsuda, H., Yamana, K. and Inagaki, H., *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 609(1969).

STRUCTURAL EFFECT ON THE VINYL POLYMERIZATION INITIATED WITH AROMATIC TERTIARY AMINES

Cao Weixiao and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

The polymerization mechanism of various vinyl monomers in the presence of aromatic tertiary amines has been studied. It was found that the mechanisms of different monomers are varied with the structure of monomer. Those monomers, such as Methacrylic esters, containing α -CH₃ on the vinyl carbon atom could be polymerized with aromatic tertiary amine in the absence of light, while the monomers without α -CH₃ group, such as methyl acrylate, acrylonitrile etc. would polymerize only under light.

The mechanism of former case has been proposed that the α -CH₃ group will be first oxidized by amine-O₂ complex to the corresponding hydroperoxide which then reacts with amine as redox system to produce the free radical species for initiation.

Since in the later case there is no such group to be oxidized, thus the mechanism has been proposed that the excited charge transfer complex (exciplex) between monomer and amine will be formed under irradiation and then decompose to produce free radical species for initiation.

The structural effect, both of the monomer and of the amine, on the rate of photopolymerization were studied. The activities of monomers and amines may be arranged in the following descending order as:

Monomer: AN > MA > VA > St

amine: DMT > DMA > DMB > DNA

It is revealed that both the electro-negative group on the double bond of monomer which acts as an acceptor and the electro-positive group on the nitrogen atom of amine which acts as a donor would effectively increase the rate of photopolymerization.