

聚 丙 烯 腈 的 研 究

——丙烯腈在水溶液中的有机氧化还原引发聚合*

馮新德 丘坤元 毛善慶 王德信

(北京大学化学系)

过氧化物与有机胺组成的氧化还原引发体系是一类較新的引发体系，又称为有机的氧化还原引发体系^[1]。所用的胺可以是一級胺、二級胺及三級胺，其中以三級胺的效果最佳，而一級胺最差。一种比較常見的含胺引发体系是由过氧化苯甲酰(BPO)与二甲基苯胺(DMA)组成的，Horner^[2]、井本^[3]及 O'Driscoll^[4] 等曾經研究其反应机构，以及引发乙烯类单体聚合。当采用这一种引发体系时其聚合速度比单独使用BPO时快，但有一缺点，即增加DMA的浓度，聚合速度虽然增加，但轉化率反而下降，这种现象有人认为可能是由于DMA起阻聚作用所致^[3,4,5]，也有人认为过氧化物消耗过快的緣故^[1]。我們曾經报导丙烯腈在浓盐溶液中采用第三丁基过氧化氢(TBH)与醇胺体系可以順利引发聚合，其中以TBH-三乙醇胺(TEA)最好，并且沒有上述的缺点，其聚合速度与轉化率都随着TEA浓度的增加而增加^[6]。显然，胺的結構对氧化还原引发聚合有显著的影响，但关于这方面的研究报导还不多，为此我們在水溶液中比較系統地研究了不同有机胺的結構对丙烯腈的氧化还原引发聚合的影响。所用的胺有醇胺、三乙胺、2-羟乙基二乙胺(HEA)、DMA等，过氧化物为TBH及BPO。实验結果表明聚合反应与胺的結構有着密切关系。

实 驗 部 分

原料

丙烯腈(AN)系吉林化工公司出品，按前报^[6]方法提純。各种醇胺、三乙胺(Et₃N)、二甲基苯胺(DMA)及二甲基甲酰胺(DMF)等系化学純試剂，經无水氫氧化鈉或碳酸鈉干燥后，进行蒸餾或減压蒸餾純化。三乙醇胺(TEA)沸点205—207°C/19—20毫米汞柱， $n_D^{20} = 1.4849$ (文献值^[6]为1.4852)；乙醇胺(MEA)沸点83—84°C/25毫米汞柱， $n_D^{20} = 1.4539$ (文献值^[6]为1.4539)；三乙胺(Et₃N)沸点89—90°C， $n_D^{20} = 1.4012$ (文献值^[6]为1.4010)；二甲基苯胺(DMA)沸点84°C/25毫米汞柱， $n_D^{20} = 1.5580$ (文献值^[6]为1.5582)；1,4-二氧六环以无水氫氧化鈉干燥后，再与金属鈉迴流10小时，蒸餾收集100—102°C餾分， $n_D^{20} = 1.4202$ (文献值^[6]为1.4224)；二甲基甲酰胺按文献^[9]方法純化。

2-羟乙基二乙胺(HEA)，按例行方法^[7]合成，沸点76—77°C/25毫米汞柱， $n_D^{20} = 1.4396$ (文献值^[6]为1.4400)；第三丁基过氧化氢(TBH)按文献^[8]方法合成，沸点41—

* 1964年7月30日收到。

42°C/25 毫米汞柱, $n_D^{25} = 1.3986$ (文献值^[8]为 1.3983); 过氧化苯甲酰 (BPO) 經氯仿重結晶純化, 熔点 105—106°C.

聚合

預先在容量瓶中以經高錳酸鉀处理重蒸的蒸餾水配制一定浓度的有机胺水溶液 (A), 及第三丁基过氧化氢 (TBH) 催化剂水溶液 (B). 以移液管分別准确取出 2 毫升单体及 20 毫升溶液 A, 注入一附有磨口的聚合管中, 待混合均匀后, 再注入 3 毫升的催化剂水溶液 B, 搖匀, 接上附有入气及出气支管的磨口塞, 通入經純化的氮气 6 分鐘左右, 最后封閉. 聚合反应在恆温水槽 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) 中进行, 当聚合管中开始出现沉淀即为聚合反应的誘导期. 經一定時間后取出試管, 加入对苯二酚水溶液, 或加入冷水, 冷冻立即吸濾, 聚合物轉移到細孔的熔結玻璃坩堝中, 經水多次洗滌, 再以乙醇洗, 最后在 60°C 的烘箱或紅外灯照射下干燥至恆重, 称量, 計算出聚合物的轉化率.

聚合物分子量測定系用二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 測定其特性粘度, 并按下列公式^[9]計算.

$$[\eta] = 0.392 \times 10^{-3} M_w^{0.75} \quad (25^\circ\text{C}, \text{DMF})$$

結果与討論

各种胺类对氧化还原引发聚合的一般影响

我們首先研究了不同胺对氧化还原引发聚合的影响, 当丙烯腈浓度为 1.2 克分子/升, TBH 与胺的浓度分別为 3.54×10^{-2} 与 3.34×10^{-2} 克分子/升, 二者克分子比在 1:1 左右, 温度在 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时, 聚合反应結果如表 1 及图 1 所示. 所用的胺除醇胺外, 还有三乙醇胺盐酸盐 (TEA · HCl)、三乙醇胺氮氧化物 (TEAO)、三乙胺 (Et_3N)、2-羟乙基二乙胺 (HEA) 及二甲基苯胺 (DMA). 采用这些含胺的氧化还原体系比单独用 TBH 时

表 1 若干胺与醇胺对丙烯腈水溶液聚合反应的影响

[AN] = 1.2 克分子/升, [TBH] = 3.54×10^{-2} 克分子/升, [胺] = 3.34×10^{-2} 克分子/升, 反应 7 小时, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

胺		pK_b^a	誘导期 分	$R_p \times 10^5$ 克分子/升· 秒	轉化率 %	聚 合 物 分 子 量 $\times 10^{-4}$
名 称	结 构 式					
Et_3N	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	3.13	2	3.7	5.4 ^b	2.6
HEA	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	~4.43	7	3.4	22.8 ^c	5.9
TEA	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	6.18	30	2.5	45.6	11.0
TEAO ^d	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \rightarrow \text{O}$	—	60	—	8.1	—
DMA	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	8.94	68	~1	17.0	5.0
MEA	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	4.50	68	~1	17.0	7.4
TEA · HCl ^d	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$	—	133	~0.5	12.0	10.9
无	—	—	6 小时	<0.5	5.0 ^e	14

a. 胺的 pK_b 数据摘自文献[17], HEA 之 pK_b 参考文献[14]的計算值.

b, c. 反应时间 5 小时.

d. 三乙醇胺盐酸盐由三乙醇胺与盐酸反应制得, 經重結晶熔点 177°C; 反应 10 小时.

e. [TBH] = 2.02×10^{-2} 克分子/升, 反应 13 小时.

f. 此化合物, 参照文献[15]由 TEA 与 H_2O_2 反应制得, 熔点 105°C.

的聚合速度与轉化率都要大些。以誘导期而論,其中 TBH-Et₃N 体系最短只需 2 分钟,而 TBH-TEA·HCl 最长需要 2 小时。含胺引发体系的誘导期的順序可排列如下: Et₃N、HEA > TEA > TEAO, DMA, MEA > TEA·HCl。聚合速度也有类似結果,以上述前

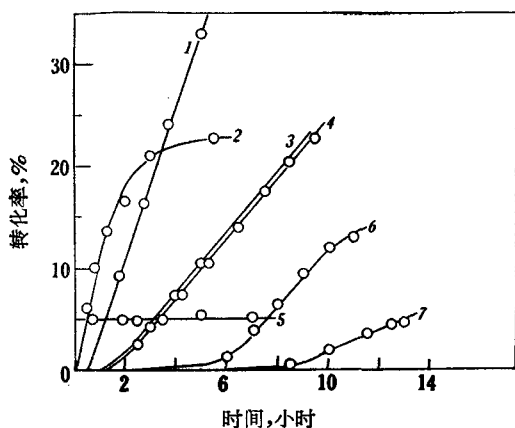
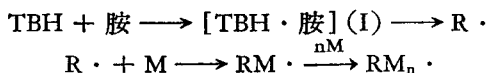


图 1 各种胺类对聚合反应的影响

[AN] = 1.2 克分子/升, [TBH] = 3.54×10^{-3} 克分子/升, [胺] = 3.34×10^{-3} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

曲线 1. TEA; 2. HEA; 3. DMA; 4. MEA; 5. Et₃N; 6. TEA·HCl; 7. 无。

示如下:



由于聚合速度是与复合物之形成及分解有关,因此与胺的结构有关,易于生成复合物則誘导期短,聚合速度也快。Et₃N 分子中的三个烷基都是推电子基团,因而氮原子的电子云密度较大,碱性较强其 pK_b 为 3.13; 聚合反应誘导期只有 2 分钟, R_p 为 3.7×10^{-5} 克分子/升·秒; 若分子中引入羟基,由于它为负性基团具有吸电子的作用,降低了胺的碱性,因此引入羟基后聚合速度就慢些,如 HEA 及 TEA 的 pK_b 分别为 4.43 及 6.18, 結果 TEA 的誘导期为 30 分钟比 HEA 的誘导期 7 分钟来得长,聚合速度也较慢, TEA 及 HEA 的 R_p 分别为 2.5×10^{-5} 及 3.4×10^{-5} 克分子/升·秒。但总的說来这三种胺组成的引发体系的聚合速度还是比其他胺为快,这些試驗表明 TEA 化合物中虽然氮与氧原子上都具有可以发生氧化还原的电子轉移的未成键电子对,但反应主要在氮原子上的未成键的电子对,而不象有人认为在氧原子上^[10]。至于 DMA 則因苯环的共轭效应,碱性较低其 pK_b 为 8.94, 聚合速度也较慢,誘导期在 1 小时左右, R_p 大約为 1×10^{-5} 克分子/升·秒。而 MEA 虽然碱性较强, pK_b 为 4.50, 但由于它是一級胺,因此它与 TBH 之反应与三級胺不同,对聚合反应的影响较为复杂,結果反应速度比三乙醇胺慢些。

总结上面所述,大致有着这样規律,誘导期与 R_p 有着較明显的平行关系,即誘导期短, R_p 大,誘导期长, R_p 小; 而誘导期与这些三級胺的 pK_b 也有着一定的平行关系, pK_b 小的誘导期短, pK_b 大的誘导期长。

种胺較快, DMA、MEA 次之,而 TEA·HCl 最慢。以轉化率而言,在所給条件下 TBH-TEA 体系的聚合轉化率最高,而 TBH-Et₃N 体系的轉化率最低。从聚合速度及最終轉化率考虑,还是 TBH-TEA 体系效果最好。至于聚合物的分子量則以采用 TEA 及其盐酸盐为最大, MEA 及 HEA 次之,而 Et₃N 及 DMA 最小。这可能由于后二种胺有較显著的鏈轉移作用所致,其鏈轉移常数 C , 分别为 6600×10^{-4} 及 870×10^{-4} ^[12]。

各种胺对聚合反应的影响与这类引发体系的反应机构相关。有关 TBH-胺类的反应机构虽然尚待詳細研究,大致可以认为 TBH 与胺首先形成复合物(I), 然后进一步分解产生自由基而进行引发聚合,簡

TBH-TEA 及 BPO-TEA 体系

如上所述采用 TBH-TEA 体系比单独使用 TBH 时既可以缩短诱导期又可以提高聚合速度及转化率。如丙烯腈浓度为 1.23 克分子/升, TBH 浓度为 2.03×10^{-2} 克分子/升, TEA 浓度为 2.43×10^{-2} 克分子/升, 二者克分子比在 1:1 左右, 温度 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 反应 7.5 小时转化率为 29%, 而单独使用 TBH 时反应 13 小时转化率只有 5% 左右。当固定 TBH 浓度, 增加 TEA 的浓度则诱导期变短, 聚合速度与转化率都增加, 并且可以降低分子量, 这与浓盐溶液聚合时相似, 结果见表 2 及图 2。当添加少量的 TEA 时, 聚合物的分子量反而有些增加, 这现象在以过硫酸盐与 TEA 体系引发丙烯腈水溶液聚合时也有报导^[10]。如果固定 TEA 浓度改变 TBH 浓度也具有同样的效果, 结果见表 3 及图 3。因此改变 TBH 与 TEA 的配料比不仅可以缩短反应时间, 提高转化率, 也可能控制聚合物的分子量范围。如果同时增加 TBH 与 TEA 浓度使分别为 5.2×10^{-2} 与 6.2×10^{-2} 克分子/升时, 10 小时内转化率可以提高到 63%。

表 2 添加 TEA 对聚合反应的影响

[AN] = 1.23 克分子/升, [TBH] = 2.03×10^{-2} 克分子/升,
反应 7.5 小时, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

[TEA] 克分子/升	诱导期 分	转化率 %	聚合物分子 量 $\times 10^{-4}$
0	340	5.0*	14.0
1.63×10^{-2}	50	26.2	16.4
2.43×10^{-2}	56	29.0	13.6
3.37×10^{-2}	40	31.6	11.3
4.62×10^{-2}	34	35.9	9.9
6.23×10^{-2}	30	38.6	7.0

* 聚合时间 13 小时。

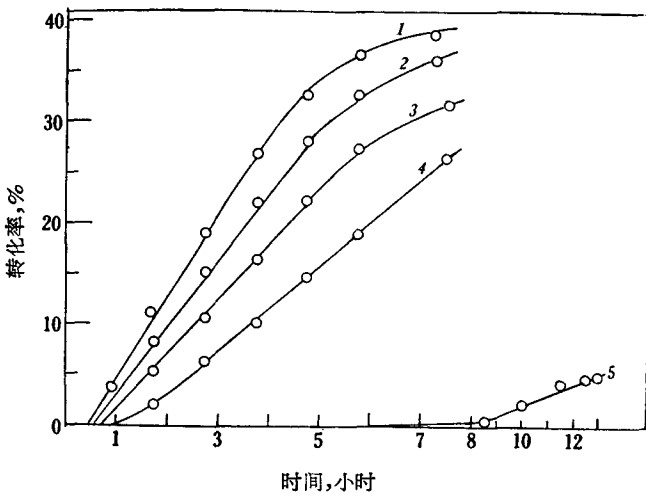


图 2 添加 TEA 对聚合反应的影响

[AN] = 1.2 克分子/升, [TBH] = 2.03×10^{-2} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

曲线 1. [TEA]/[TBH] = 3.06; 2. [TEA]/[TBH] = 2.28;

3. [TEA]/[TBH] = 1.66; 4. [TEA]/[TBH] = 0.85; 5. [TEA]/[TBH] = 0.

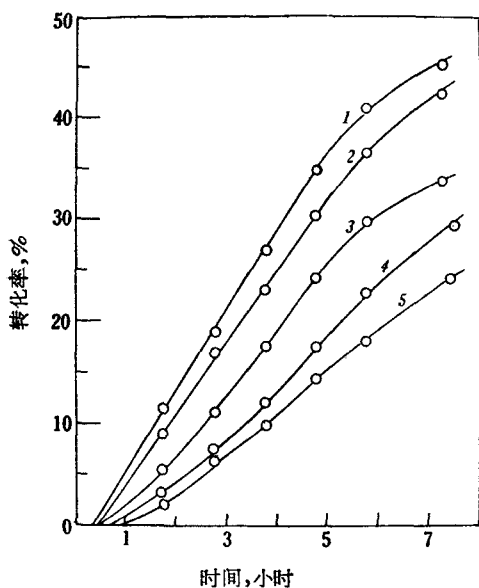


图3 TBH 浓度对聚合反应的影响

[AN] = 1.23 克分子/升, [TEA] = 2.43×10^{-2} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

曲线 1. [TBH]/[TEA] = 1.80; 2. [TBH]/[TEA] = 1.48; 3. [TBH]/[TEA] = 1.11; 4. [TBH]/[TEA] = 0.94; 5. [TBH]/[TEA] = 0.48.

5.11×10^{-2} 克分子/升, 二者克分子比为 1:1 时, 温度 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 反应 6 小时其转化率为 28.5%。当固定 BPO 浓度时, 增加 TEA 的浓度, 与前述体系相似, 其聚合速度及转化率都增加, 聚合物分子量降低, 结果见表 4 及图 4。如果固定 TEA 浓度, 增加 BPO 浓度也有类似结果, 但聚合物分子量变化很小, 结果如表 5 及图 5 所示。

表4 添加 TEA 对聚合反应的影响

[AN] = 1.69 克分子/升, [BPO] = 5.25×10^{-2} 克分子/升, 溶剂二氧六环, 反应 4 小时, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

[TEA] 克分子/升	诱导期分	转化率 %	聚合物分子量 $\times 10^{-4}$
0	24	6.21	1.70
2.47×10^{-2}	18	16.5	1.04
5.11×10^{-2}	11	21.5	0.95
7.59×10^{-2}	10	22.6	0.62
10.0×10^{-2}	8	24.0	0.57
15.1×10^{-2}	6	25.1	0.52

可见在我们的实验条件下, TEA 与 TBH 或 BPO 组成的氧化还原引发体系与 BPO-

表3 TBH 浓度的影响

[AN] = 1.23 克分子/升, [TEA] = 2.43×10^{-2} 克分子/升, 反应 7.5 小时, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

[TBH] 克分子/升	诱导期分	转化率 %	聚合物分子量 $\times 10^{-4}$
1.17×10^{-2}	52	24.4	14.9
2.28×10^{-2}	38	29.6	—
2.69×10^{-2}	33	35.0	12.9
3.58×10^{-2}	26	42.6	11.8
4.38×10^{-2}	20	45.5	8.93

为了系统地研究 TEA 对氧化还原引发聚合的影响, 我们还研究了 BPO-TEA 体系的引发聚合。丙烯酸酯在二氧六环中采用此类引发体系比单独使用 BPO 时的聚合速度快, 转化率也高些。在此有机溶剂中采用 TBH-TEA 体系时则很难进行聚合。但总的说来 BPO-TEA 体系的聚合转化率与聚合物的分子量比采用 TBH-TEA 体系水溶液聚合时小。如单体浓度为 1.69 克分子/升, BPO 浓度为 5.25×10^{-2} 克分子/升, TEA 浓度为

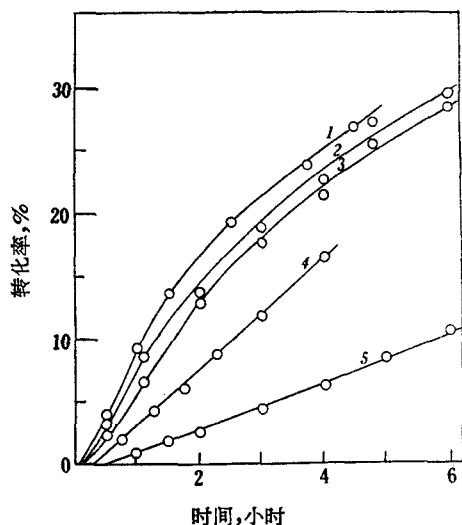


图4 添加 TEA 对聚合反应的影响

[AN] = 1.69 克分子/升, [BPO] = 5.25×10^{-2} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

曲线 1. [TEA]/[BPO] = 1.97; 2. [TEA]/[BPO] = 1.45; 3. [TEA]/[BPO] = 0.97; 4. [TEA]/[BPO] = 0.47; 5. [TEA]/[BPO] = 0.

表 5 BPO 浓度对聚合反应的影响

[AN] = 1.69 克分子/升, [TEA] = 2.47×10^{-2} 克分子/升, 溶剂二氧六环, 反应 5 小时, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

[BPO] 克分子/升	诱导期分	转化率 %	聚合物分子量 $\times 10^{-4}$
2.0×10^{-2}	20	11.5	1.04
3.66×10^{-2}	18.5	15.5	1.08
5.25×10^{-2}	18	16.5*	1.04
8.00×10^{-2}	10	23	1.01
11.2×10^{-2}	8	25.9	0.99

* 反应时间 4 小时。

DMA 体系不同, 添加 TEA 使聚合速度增加同时转化率也增加。

TBH-Et₃N 与 TBH-HEA 体系

当采用 TBH-Et₃N 体系时, 如表 1 所示聚合速度很快, 但转化率极低。此外, 与上述 TBH-TEA 体系不同, 如果固定 TBH 浓度, 增加 Et₃N 浓度, 则聚合速度虽然增加但最终转化率反而降低, 采用 BPO-Et₃N 体系时也有类似结果^[13]。这可能由于 TBH 在这体系中分解极快以至过早消耗^[1], 因此聚合反应在

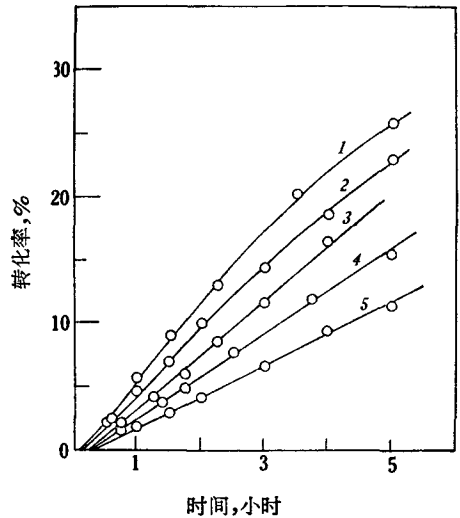


图 5 BPO 浓度对聚合反应的影响

[AN] = 1.69 克分子/升, [TEA] = 2.47×10^{-2} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

曲线 1. [BPO]/[TEA] = 4.53; 2. [BPO]/[TEA] = 3.22; 3. [BPO]/[TEA] = 2.12; 4. [BPO]/[TEA] = 1.48; 5. [BPO]/[TEA] = 0.81.

低转化率下即行停止, 单体不能大量聚合完, 实验所得最高转化率仅达 5% 左右, 聚合物分子量不到 3 万。我们试验了在已经停止聚合的溶液中再添加 TBH 则可以引起聚合, 而且再次所引起的聚合反应转化率曲线与先前的曲线极相似, 见图 6。

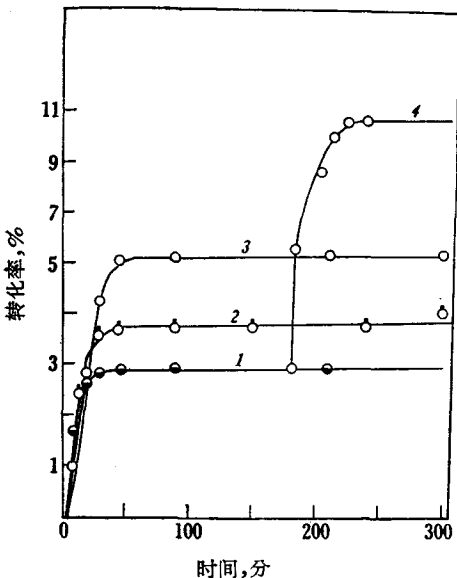


图 6 添加 Et₃N 对聚合的影响

[AN] = 1.2 克分子/升, [TBH] = 3.58×10^{-2} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

曲线 1. [Et₃N]/[TBH] = 1.25; 2. [Et₃N]/[TBH] = 0.94; 3. [Et₃N]/[TBH] = 0.49; 4. 与曲线 1 条件相同, 反应 3 小时后添加与起始浓度相同的 TBH.

低转化率下即行停止, 单体不能大量聚合完, 实验所得最高转化率仅达 5% 左右, 聚合物分子量不到 3 万。我们试验了在已经停止聚合的溶液中再添加 TBH 则可以引起聚合, 而且再次所引起的聚合反应转化率曲线与先前的曲线极相似, 见图 6。

TBH-HEA 与此体系相似, 当固定 TBH 浓度时增加 HEA 浓度, 聚合速度增加转化率也降低, 如图 7 所示。但是由于 HEA 分子中具有一个吸电子的羟基, 因而反应速度较慢, 转化率及聚合物分子量也较高些, 如 TBH 与 HEA 二者克分子比为 1:1 左右时, 转化率可达 23%, 分子量为 6 万左右。由表 1 及上述 TBH 分别与 TEA, Et₃N 及 HEA 组成的引发聚合的特点, 可看出羟基对胺具有极重要的影响。此外我们还研究了 TBH-DMA 体系对丙烯腈水溶液聚合的影响, 有空气存在下采用这体系时与上述情形有所不同, 当固定 TBH 浓度时, 增加 DMA 浓度, 聚合速度及转化率都降低, 见图 8。

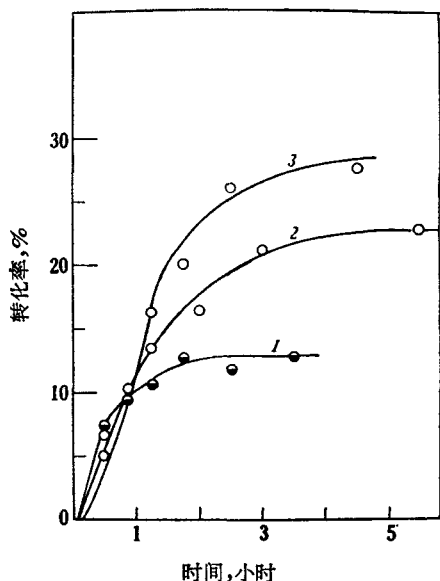


图 7 HEA 浓度对聚合反应的影响

[AN] = 1.2 克分子/升, [TBH] = 3.54×10^{-3} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

曲线 1. [HEA]/[TBH] = 1.88; 2. [HEA]/[TBH] = 0.94; 3. [HEA]/[TBH] = 0.47.

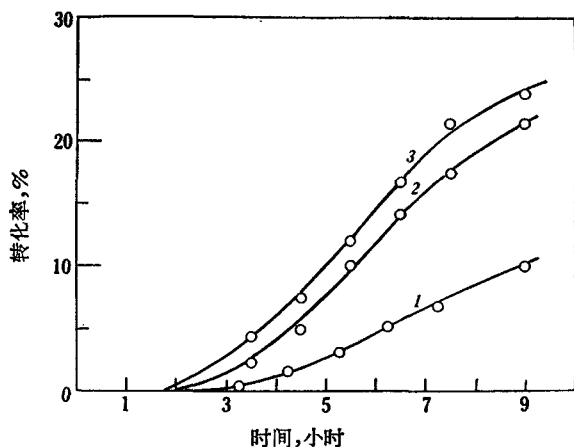


图 8 DMA 浓度对聚合反应的影响

[AN] = 1.2 克分子/升, [TBH] = 3.54×10^{-3} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

曲线 1. [DMA]/[TBH] = 1.84; 2. [DMA]/[TBH] = 0.94; 3. [DMA]/[TBH] = 0.47.

綜上所述,过氧化物-胺体系的引发机构是比較复杂的,一般可以认为是由这二者首先形成易分解的复合物,而后产生自由基而进行聚合,因而聚合反应的特点与胺的结构密切相关,如 TBH- Et_3N 、TBH-HEA、TBH-TEA 三种体系中,由于羟基的吸电子效应使胺的碱性依次降低,聚合速度也降低。同时在我们实验所用的含胺引发体系大致有着这样规律,诱导期与聚合速度有着較明显的平行关系,即诱导期短,聚合速度大,诱导期长,聚合速度小;而诱导期又与这些三級胺的碱性也有一定的平行关系,碱性强的诱导期短,碱性弱的诱导期长。此外由 TEA 组成的引发体系如 TBH-TEA 及 BPO-TEA 体系,TEA 不象 DMA 那样起阻聚作用,与其他三級胺比較是一个較为优越的试剂,在含胺体系的氧化还原引发聚合中,胺的性质对聚合反应具有重要的影响。据文献^[10,11]报导过硫酸盐与 TEA 体系,引发丙烯腈水溶液聚合与我们实验中的 TBH 或 BPO 与 TEA 体系具有类似的情况。

摘 要

本文研究了 TBH 与各种胺组成的引发系统对丙烯腈水溶液聚合的影响,发现胺的结构对聚合速度与转化率有极大的影响,其聚合速度顺序为: Et_3N 、HEA > TEA > DMA, MEA > TEA · HCl。其中以 TBH-TEA 体系效果最好,聚合速度快,转化率也高。此外,聚合反应中大致有着这样的规律,诱导期与聚合速度有較明显的平行关系,即诱导期短,聚合速度大,诱导期长,聚合速度小;而诱导期又与这些三級胺的碱性 (pK_b) 也有一定的平行关系,碱性强的 (pK_b 小) 诱导期短,碱性弱的 (pK_b 大) 诱导期长。

在所用的引发体系中, TBH-TEA 及 BPO-TEA 体系,聚合速度与转化率随着 TEA

浓度的增加而增加,但在 TBH-Et₃N、TBH-HEA 及 TBH-DMA 体系时,随着胺的浓度增加前二者聚合速度虽然增加但转化率反而下降,而后者体系则聚合速度与转化率都呈下降。

参 考 文 献

- [1] C. Walling, "Free Radicals in Solution", Wiley, New York, 1957, p. 590—592.
- [2] L. Horner, E. Schwenk, *Angew. Chem.* **61**, 411 (1949);
L. Horner, W. Krimse, *Ann.* **597**, 48 (1955).
- [3] M. Imoto, K. Takemoto, *J. Polymer Sci.* **18**, 377 (1955);
M. Imoto, T. Otsu, K. Kimura, *J. Polymer Sci.* **15**, 475 (1955).
- [4] K. F. O'Driscoll, *J. Polymer Sci.* **47**, 520 (1960).
- [5] M. Imoto, *J. Polymer Sci.* **22**, 137 (1956).
- [6] 丘坤元、安又楨、冯新德, *科学通报* No. 5, 48 (1963); *高分子通讯* **6**, 415 (1964).
- [7] "Organic Syntheses", Vol. 14, Wiley, New York, 1932, p. 28.
- [8] N. A. Milas, D. M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 205 (1946).
- [9] P. F. Onyon, *J. Polymer Sci.* **22**, 13 (1956).
- [10] 山崎勇, *高分子化学(日本)* **14**, 196 (1957).
- [11] 柚口贞夫、城内宏、渡边正元, *高分子化学(日本)* **15**, 829 (1958).
- [12] C. H. Bamford, E. F. T. White, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 716 (1956).
- [13] М. Ф. Маргаритова, И. Ю. Мусабекова, *Высокомолекулярное соединение*, **3**, 530 (1961).
- [14] S. Glasstone, A. F. Schram, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1213 (1947).
- [15] L. W. Jones, G. R. Berns, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2966 (1925).
- [16] S. I. Heilberon, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds" Eyre & Spottiswoode, London, 1953, Vol. 2, p. 398.
- [17] A. Albert, E. P. Serjeant, "Ionization Constants of Acids and Bases" Methuen, London, 1962, p. 140.

STUDIES ON POLYACRYLONITRILE

—ORGANIC REDOX INITIATED POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN AQUEOUS SOLUTION

VOONG SING-TUH, CHIU KUN-YUEN, MAO SHAN-CHING

AND WANG TEH-HSING

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The effect of various organic redox of tertiary butyl hydroperoxide-amine (TBH-amine) system on the title polymerization of acrylonitrile was studied. It was observed that the structure of amine bears a significant influence both on the rate of polymerization and on the percentage of conversion. The decreasing order of the rates of polymerization for various amines was as follows: $(C_2H_5)_3N$, HEA > TEA > DMA, MEA > TEA-HCl, in which the TBH-TEA redox showed to be the best one with sufficiently high rate of polymerization and high percentage of conversion. Moreover, some parallel relationship between the rate of polymerization and duration of induction was observed, i.e., shorter duration of induction with higher rate of polymerization and vice versa. For tertiary amine-TBH systems, the induction period of polymerization was shown to bear a somewhat parallel relationship with the pK_b of amine, i.e., smaller pK_b with shorter duration of induction and vice versa.