

研究简报·

乙烯砜型染料与丙烯腈的水相沉淀聚合*

吴致宁 张雪松 杨锦宗

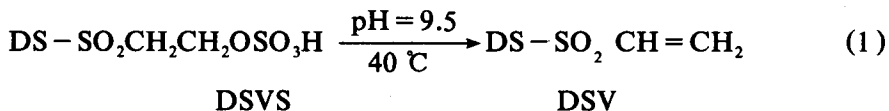
(大连理工大学精细化工系, 大连, 116012)

关键词 高分子染料、沉淀共聚合、乙烯砜型染料、丙烯腈

近年来,随着人们对功能材料具有高附加值的认识不断深入,特别是伴随各类功能性染料结构的开发,高分子染料的研究逐渐受到重视^[1],并且已经有了一些商品化成功的实例^[2].其中不仅用于合成材料着色,而且包括应用作为光电显示材料、核酸亲和色谱材料、激光光盘记录材料和非线性光学材料等.这些都是利用染料的功能性及其与大分子结合后优良的成膜性、均一性、耐迁移性和生理安全性等获得所需要的应用性能.本文对带有乙烯砜基团的活性染料与丙烯腈沉淀共聚体系的反应规律进行了考察,意在合成共聚组成中具有较高染料单体含量的高分子染料.

实验

水溶性乙烯砜型染料(DSV)的合成:如式1所示,采用由乙基砜硫酸酯染料(DSVS,商品染料,如表1)转化的方法.将5g DSVS于75ml去离子水中溶解,加入



20%Na₂CO₃溶液使其pH=9.5,40℃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℃真空干燥.DMF溶剂中配制0.4—1.8×10⁻⁵g/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.

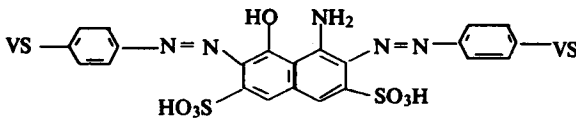
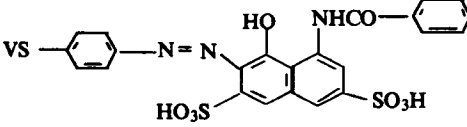
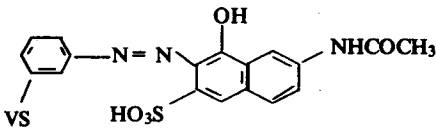
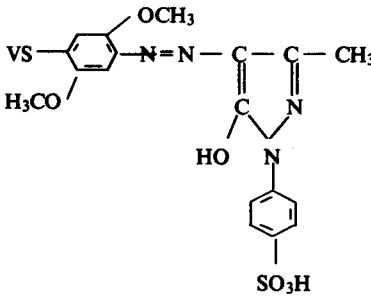
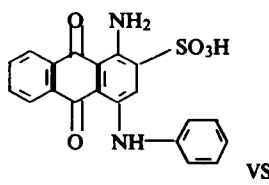
乙烯砜染料与丙烯腈沉淀共聚合:在装有回流冷凝器,温度计套管和搅拌子的三口烧瓶中,加入100ml去离子水、5.0g丙烯腈(AN,分别以5% H₂SO₃溶液、5%Na₂CO₃溶液洗涤后干燥剂氯化钙存在下蒸馏,截取78.8℃馏份)和定量的DSV通氮保护和搅拌下,溶解均匀后升温至80℃,加入引发剂(K₂S₂O₈ 0.106g, Na₂S₂O₅ 0.044g)反应5小时,过滤,产品于60℃下真空干燥.称重计算聚合转化率.

共聚物中染料母体含量:采用将共聚物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确定染料母体含量.

共聚物特性粘度[η]:采用乌式粘度计一点法测定0.5%共聚物的DMF溶液,按[η]=2(η_{sp}-lnη_r)/C²计算.

* 1992年9月14日收到:国家自然科学基金资助项目

Tab. 1 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

DSV 系列染料与丙烯腈(AN)的共聚反应活性

由于在所采用的聚合温度下, 丙烯腈和染料在水中有一定的溶解度, 反应的初始混合物均为均相体系。当生成聚合物后, 反应体系中便有沉淀出现。结果表明, 在引入染料单体的所有聚合反应体系中, 体系的聚合反应活性都有所下降。这首先表现在染料的引入增加了聚合反应的诱导期(表 2), 甚至使聚合反应难于进行。这是由于染料母体中普遍存在的醌构, 芳香酚类、胺类基团和硝基等对自由基有一定淬灭作用的结构造成的, 染料单体降低聚合反应速率的另一表现, 便是降低了单体的聚合反应转化率。由图 1 可见, 引入染料后的聚合体系, 更早地出现聚合转化率缓慢增长时期, 这说明加入染料后, 引发剂的半衰期缩短, 引发剂的消耗速率加快。

Tab. 2 Induction periods of DSV/AN Aqueous copolymerization at 80 °C* (min)

DSV Conc. % (W/WAN)	1	3	5	10	20
DSV ₁	—	8	8	28	60
DSV ₂	—	14	15	15	17
DSV ₃	—	12	—	27	41
DSV ₄	6	8	25	—	—
DSV ₅	—	18	—	24	24
DSV ₆	—	> 300	—	—	—
DSV ₇	—	> 300	—	—	—
DSV ₈	—	> 300	—	—	—

* Initiator ($K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5=1:0.415$): 3% (w/wAN); AN 5% (w/wH₂O)

染料浓度对沉淀共聚反应的影响

为了获得具有较高染料含量的共聚物, 实验中尝试增大共聚单体中染料的初始浓度, 发现染料的浓度的增大, 不仅加长了聚合反应的诱导期, 而且大大降低了单体的共聚转化率(图 2). 采用比色法对共聚物中聚合染料含量进行测定(图 3), 可见共聚物中聚合染料含量随共聚体系初始染料浓度的增大而有所增加, 但增大幅度低于后者, 而且由于共聚单体的总转化率较低, 造成在较高初始染料浓度下, 染料单体的聚合转化率很低(<10%).

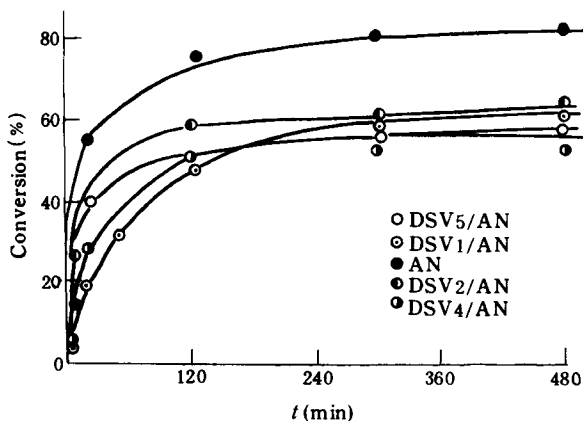


Fig. 1 Conversion-time curves of DSV/AN aqueous copolymerization at 80 °C AN 5% (w/wH₂O); DSV 3% (w/wAN); Initiator ($K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5=1:0.42$) 3% (w/wAN)

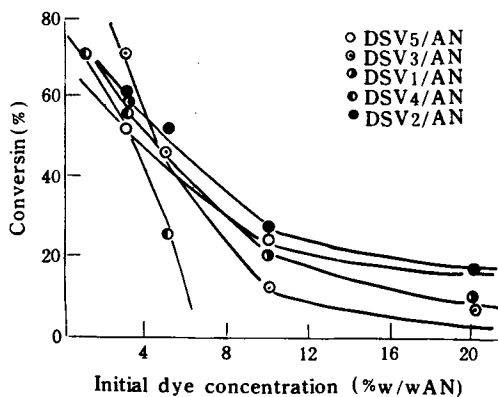


Fig. 2 Effect of initial dye concentration on the conversions of DSV/AN aqueous copolymerization at 80 °C AN 5% (w/wH₂O); Time 5h; Initiator ($K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5=1:0.42$) 3% (w/wAN)

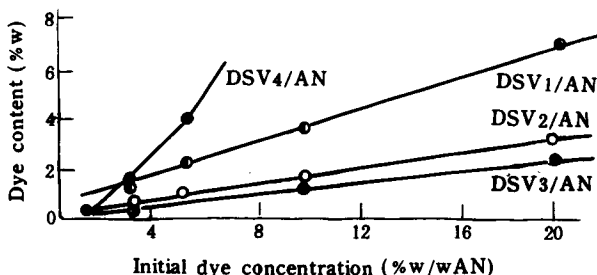
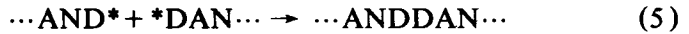


Fig. 3 Effect of initial dye concentration on dye content in copolymer in DSV/AN aqueous copolymerization at 80 °C AN 5% (w/wH₂O); Time 5h; Initiator ($K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5=1:0.42$) 3% (w/wAN)

关于DSV / AN 沉淀共聚反应行为的讨论

鉴于已烯酮型染料在实验所采用的反应体系中自身不能产生聚合反应^[3], 且结构中

多含有不利聚合的化学结构, 可以推想由单体染料形成的自由基或以染料为端基的大分子自由基, 是一种活性很低的自由基, 在反应体系中不能继续增长. 而且由于染料大 π 体系的平均化作用, 这类自由基难于进行分子间的电子转移, 因而也难于歧化, 而最可能进行双基终止:



采用乌式粘度计对不同染料浓度下反应共聚物的特性粘度测定结果(图4), 可见染料引入降低了共聚物的特性粘度, 染料浓度愈大, 降低愈多, 说明共聚物的分子量也愈低. 这一结果表明, 染料的加入加强了增长中的丙烯腈活性链的终止. 即共聚体系中, 染料浓度的增加, 使式2至式6所代表的反应的反应速率有所增加.

对不同时间内得到的 DSV/AN 共聚反应产物的考察表明, 在反应最初阶段染料的反应转化率便已达到饱和值(图5), 说明染料在整个聚合过程中并非均匀转化的. 由反应初期共聚物中结合染料含量高于后期反应产物以及后期反应产物的特性粘度有所增加的现象, 可以推断在反应后期所增加的聚合转化率主要来自于分子量较高的 AN 均聚物.

在反应体系中, 染料分子或染料自由基对聚丙烯腈自由基的作用可能发生在溶液或沉淀颗粒两种场所中, 在固相中的终止作用是依靠染料对含有自由基的颗粒的吸附而实现的. 从上述实验事实可以进一步推断, 染料分子或染料自由基对聚丙烯腈活性自由基的作用主要发生在溶液中和分子量较低的活性自由基形成的沉淀颗粒中, 即染料主要的终止对象是分子量较低的活性自由基. 这可以解释为, 当分子量较高时, 聚丙烯腈自由基, 在颗粒中更多地为蜷曲的大分子链所屏蔽, 吸附染料为自由基所捕获的机会相对减少. 相比于染料分子或染料自由基, 丙烯腈分子单体在分子量活性自由基颗粒上吸附、扩散, 使自由基增长的机会则增加了.

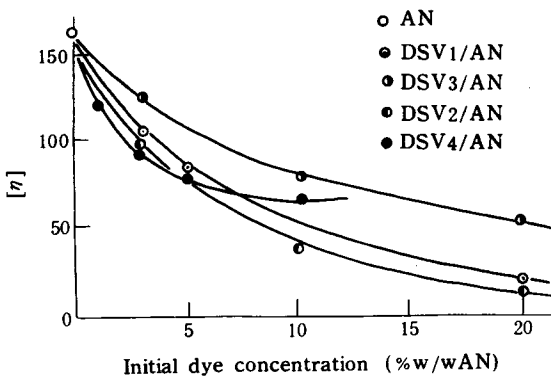


Fig. 4 Effect of initial dye concentration on $[\eta]$ of copolymer in DSV/AN aqueous copolymerization at 80 °C
AN 5% (w/w H₂O); Time 5h; Initiator (K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅=1:0.42) 3% (w/wAN)

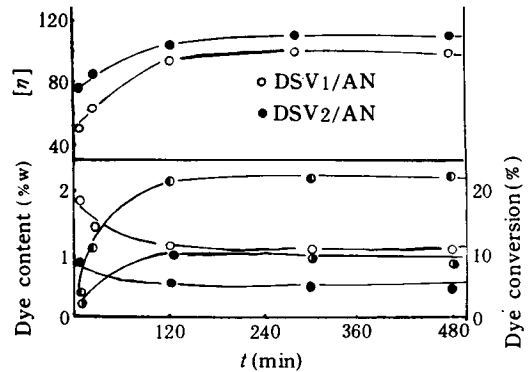


Fig. 5 Dye content in copolymer vs time [●: DSV2/AN; ○: DSV1/AN], dye conversion-time, and $[\eta]$ -time curves [●: DSV2/AN; ○: DSV1/AN] of DSV/AN aqueous copolymerization at 80 °C AN 5% (w/wH₂O); DSV 3% (w/wAN); Initiator (K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅=1:0.42) 3% (w/wAN)

Tab. 3 Results of DSV/AN Aqueous Copolymerization at 80 °C under the Different DSV-introducing Ways*

DSV / AN	DSV1 / AN		DSV2 / AN		DSV4 / AN	
	A	B	A	B	A	B
Ways of DSV introduction**						
Induction periods (min)	8	3	15	3	25	5
Conversion (%)	46.7	56.2	50.4	69.5	24.9	64.8
Dye contents in copolymer (%)	2.10	0.51	1.12	0.09	4.19	0.56
[η]	91.5	99.8	72.7	125.7	89.1	125.3

* Initiator ($K_2S_2O_8 / Na_2S_2O_5 = 1 : 0.415$): 3% (w / wAN); AN 5% (w / v H_2O); DSV 5% (w / wAN)

** Way A: Dye was introduced in one batch at the beginning of the reaction;

Way B: Dye solution was introduced dropwise in 2 h from the beginning of the reaction

作为上述推论的另一佐证, 是将染料单体在反应出现沉淀后两小时内连续滴加与染料在共聚体系中初始一次加入两者反应情况的比较(表 3), 可见前者得到较高的聚合转化率, 共聚物的分子量较高, 即在染料单体在反应出现沉淀后连续滴加的情况下聚合反应受染料的影响较小。参照空白丙烯腈的聚合转化率曲线(图 1), 可知反应在 20 分钟内丙烯腈单体转化率已达 50% 以上, 按丙烯腈自由基沉淀聚合理论, 这时的聚合物分子量已达到最终均聚物的平均分子量, 依据上述终止机理的推断, 在染料连续加入的情况下, 初期染料浓度较低, 且体系中已大量形成高分子量的自由基沉淀颗粒, 难于与染料发生终止反应, 所以其最终共聚物中的聚合染料含量要远低于反应初始染料一次加入的体系得到的共聚产物。

参 考 文 献

- [1] 吴致宁, 杨锦宗, 染料工业, 1992, 29 (3), 20
 [2] 吴致宁, 大连理工大学博士学位论文, 1992, 83
 [3] Arkhipsev, V. M., *Khim. Volokna*, 1972, (5), 32

STUDIES ON THE COPOLYMERIZATION OF VINYL SULPHONE DYES AND ACRYLONITRILE IN AQUEOUS MEDIUM

WU Zhining, ZHANG Xuesong, YANG Jinzong

(Department of Fine chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116012)

ABSTRACT

The copolymerization of vinyl sulphone dyes with acrylonitrile were carried out in H_2O 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. The enhancement on the termination of macromolecular radicals by added dyes was discussed.

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