

## 研究简报

## N-乙基咪唑与卤代烃引发 甲基丙烯酸甲酯聚合的研究\*

叶大镗 李贵华 陈正国

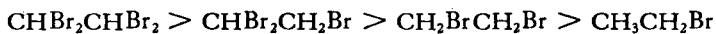
胡敏杰 张巧莲

(武汉大学化学系)

N-乙基咪唑(NVC)具有大的共轭结构和中间有一个杂原子氮,而容易与其它试剂反应,形成自由基、阳离子和电荷转移络合物,故是一种活性较高的单体.1970年有人发现NVC与 $N-C_4H_9NCl_2$ 一起可以引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合<sup>[1]</sup>.此外,文献报道了电子给体如胺与 $CCl_4$ 体系在二甲亚砜(DMSO)中引发MMA聚合<sup>[2]</sup>.本文研究了NVC与几种卤代烃所组成的双组分体系对MMA的引发聚合反应;该体系的引发活性和组成与分子量及分子量分布的关系;并探讨了反应机理.

NVC为进口试剂,用前于石油醚中重结晶, M. P. 为64.5—65.5°C. 卤代烃皆按常规方法处理,于避光下保存备用. DPPH为进口试剂,经电子顺磁共振仪测定为自由基型. MMA用前减压蒸馏,于冰箱中保存. 溶剂均于用前蒸馏. 分子量分布在国产SN-01型凝胶渗透色谱仪上测定. 聚合反应系用沉淀法及膨胀计法进行. 将装有单体及该引发剂的安瓿或膨胀计抽空通氮三次,于真空下封口,然后置于恒温水浴中,光源为100瓦钨灯,与安瓿管距离为6cm,持续光照. 反应物倒入甲醇中沉淀,将沉淀物溶于丙酮中,用甲醇重沉淀,所得产物于真空下50°C干燥.

表1列出两种卤代烃-NVC体系引发MMA聚合的数据,表明在光的作用下,该体系对MMA具有引发活性,但避光时则MMA不聚合,所以,光照是该反应的必要条件. 但在光照下,单独使用NVC或卤代烃时则没有引发活性,表明是由卤代烃与NVC在光照下相互反应来引发MMA聚合的. 另外,还发现其它的卤代烃,如 $\alpha$ -溴代苯乙酮、烯丙基溴、多溴代乙烷、多溴代甲烷等与NVC双组分体系于光照下也可以引发MMA聚合,得到的PMMA分子量为10—80万左右. 对于溴代乙烷衍生物来说,同一碳原子上溴原子数目多的溴化物活性高些,当 $[NVC] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{溴化烃}]/[NVC] = 2$ 时,60°C,光照5小时,其收率有如下顺序:



PMMA 产率(%)	12.40	6.20	0.94	0.53
------------	-------	------	------	------

$\alpha$ -溴代苯乙酮与NVC组成引发体系的活性较高,当 $[NVC] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{溴代烃}] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 时,0°C下仍可引发MMA聚合,反应10小时,PMMA产率为

\* 1982年10月4日收到.

表 1 MMA 的 本 体 聚 合 产 率

引发体系	光照条件	PMMA 产率 (%)	
NVC-TBB*	光照	4.36	8.55**
	避光	0	
NVC-CCl <sub>4</sub>	光照	8.98	11.06**
	避光	0	
NVC	光照	0	
TBB	光照	0	
CCl <sub>4</sub>	光照	0	

\* TBB 代表 1, 2, 3, 4-四溴丁烷, 简称为四溴丁烷. \*\* 光照 3.5 小时. [NVC] =  $1.14 \times 10^{-2}$  mol/l. [卤代烃] =  $2.25 \times 10^{-2}$  mol/l. 100W 钨灯, 60°C, 3 小时.

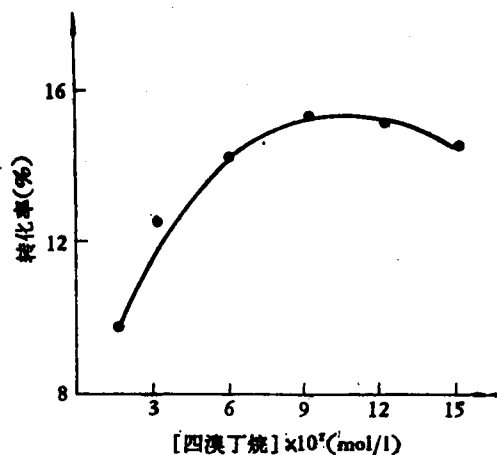


图 1 四溴丁烷用量对转化率的影响  
[NVC] =  $3 \times 10^{-2}$  mol/l; 60°C; 光照 6 小时.

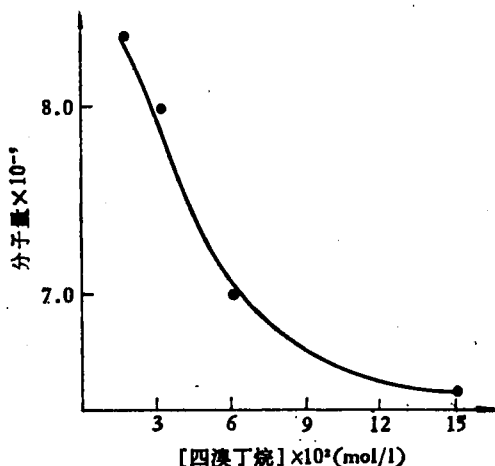


图 2 四溴丁烷用量对分子量的影响  
条件同图 1.

表 2 NVC 用量对 PMMA 产率的影响

NVC ( $10^{-2}$ mol/l)	1.5	3	6	15	30
PMMA 产率 (%)	10.69	12.87	13.88	11.04	12.41

[CCl<sub>4</sub>] = 0.3 mol/l; 60°C; 光照 3 小时 20 分钟.

7.25%, 而 30°C 下产率为 18.03%.

对 NVC-四溴丁烷引发体系, 当固定 NVC 用量而改变四溴丁烷用量时, PMMA 产率变化见图 1. 可见对于一定量的 NVC 有一个最佳的四溴丁烷用量. 而 PMMA 的分子量随四溴丁烷用量的增加而降低, 如图 2 所示. NVC-CCl<sub>4</sub> 体系也有类似的结果, 在该体系中, 固定 CCl<sub>4</sub> 用量而改变 NVC 用量时, 尽管变化量达 20 倍, 而 PMMA 产率的变化不大, 如表 2 所列, 这可能是当 NVC 增加时, 有相当一部分只作为单体参加聚合反应. 如果保持 [CCl<sub>4</sub>]:[NVC] = 15:1, 则 PMMA 产率随 NVC 增加而增加, 如图 3 所示.

采用极性溶剂如二甲亚砜有利于该系统的反应进行, PMMA 的产率可由本体聚合时的 8.9% 提高到 20%。

引发剂的组成对分子量分布的影响见表 3。可以看出, 用 NVC-四溴丁烷体系时, PMMA 的分子量分布  $\sigma = \bar{M}_w/\bar{M}_n$  较窄,  $\sigma = 2.48$ 。对 NVC-四溴丁烷体系, 随 [NVC]/[TBB] 比值的增大其  $\sigma$  值也变大, 即分子量分布变宽。

关于 NVC-四溴丁烷光照引发 MMA 聚合机理尚不清楚, 但聚合是属于自由基反应的, 这可由加入自由基捕捉剂 DPPH 而阻止聚合(即诱导期)所证实。

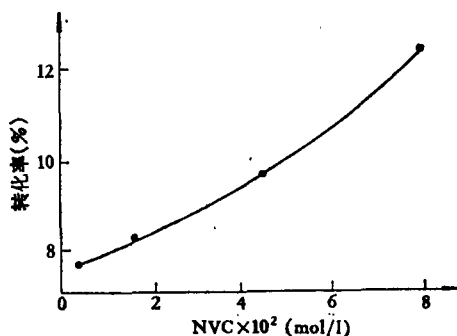


图3 NVC 及  $\text{CCl}_4$  用量对 PMMA 产率的影响 [  $\text{CCl}_4$  ] : [ NVC ] = 15 : 1 ; 60°C ; 光照 4 小时

表 3 引发剂组成与分子量分布

卤代烃	[卤代烃] (mol/l)	[NVC] (mol/l)	T (°C)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\sigma$
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCHBrCH}_2\text{Br}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3}$	60	$1.52 \times 10^6$	$6.10 \times 10^5$	2.48
$\text{CBr}_4$	$1.2 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3}$	60	$3.71 \times 10^5$	$1.25 \times 10^5$	2.97
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3}$	30	$7.58 \times 10^5$	$2.23 \times 10^5$	3.40
$\text{CBr}_4$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$	60	$1.14 \times 10^5$	$4.23 \times 10^4$	2.69
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$	30	$7.89 \times 10^5$	$1.98 \times 10^5$	3.98
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$	30	$7.62 \times 10^5$	$1.89 \times 10^5$	4.03

光照 5 小时。

致谢 分子量及分子量分布数据由本教研室田炳寿同志测定, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Otsu, T., Aoki, S., Ltakura, K. *J. polym. Sci. A-1* 1970, 8, (2), 445.  
 [2] Baruah, S. D., Dass, N. N., *Eur. polym. J.* 1980, 16, (1) 11.

## POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY N-VINYLCARBAZOLE-HALOGENATED COMPOUNDS

Ye Dakeng, Li Guihua, Chen Zhengguo, Hu Minjie and Zhang Giaolian  
 (Department of Chemistry Wuhan University)

### ABSTRACT

The polymerization of methyl methacrylate with N-vinylcarbazole and halogenated compounds as initiators have been investigated. The initial activity of the new initiator systems, the influence of irradiation, temperatures and solvents on polymerization were examined. The induction periods increase with increase of DPPH concentration. The molecular weight and dispersivity of poly (methyl methacrylate) obtained were measured.