

大分子偶氮引发剂 ——聚偶氮酰胺的合成与表征*

王忠义** 魏德卿***

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都, 610015)

摘 要

本文应用里特 (Ritter) 反应机理将偶氮二异丁腈与三聚甲醛在浓硫酸催化作用下反应, 制备出一类新型的大分子偶氮引发剂——聚偶氮酰胺, 研究了催化剂用量, 溶剂和反应时间对产物转化率的影响, 选择出最佳反应条件; IR, $^1\text{H-NMR}$, UV 和 GPC 对其结构进行了表征, DSC 研究了热分解反应动力学, 结果表明其热分解反应活化能和反应速度常数均与偶氮二异丁腈有所差异.

关键词 大分子偶氮引发剂, 聚偶氮酰胺

大分子偶氮引发剂是一类在分子链节中含有可分解的偶氮基团的高分子化合物. 1963 年 Smith^[1] 首先合成了含有偶氮基的大分子引发剂, 但只报道了热分解特性, 直到 1967 年, 日本古川^[2] 等人才将一类大分子偶氮引发剂应用于嵌段共聚物的合成. 70 年代, 上田明^[3] 用偶氮二异戊腈酸与二元胺缩合聚合得到了大分子偶氮酰胺引发剂, 后来德国 Heitz^[4] 等人将偶氮二异丁腈 (AIBN) 与二元醇在干燥氯化氢的催化作用下合成了聚偶氮酯, 并将它们应用于嵌段共聚物的合成, 得到了多种类型结构明确的嵌段共聚物. 本文应用里特反应机理, 利用原料易得的 AIBN 和三聚甲醛, 得到了一类新型的聚偶氮酰胺 (PAA) 大分子引发剂, 与其它的合成大分子偶氮引发剂方法相比, 该方法具有合成简单易行, 操作方便和产物转化率高等优点, 用红外光谱 (IR), 紫外光谱 (UV), 核磁共振 (NMR), 凝胶渗透色谱 (GPC) 等物理方法对其结构进行了表征, 用差示扫描量热法 (DSC) 研究了热分解反应动力学.

实 验 部 分

1. 原料和试剂

偶氮二异丁腈经无水乙醇结晶后用五氧化二磷干燥; 三聚甲醛, 浓硫酸, 无水硫酸镁, 邻苯二甲酸二丁酯, 氯仿, 甲酸, 乙酸, 均为分析纯试剂.

* 1992 年 4 月 17 日收到; ** 现在四川省建材工业科学研究院工作; *** 通讯联系人

2. 聚偶氮酰胺的合成

在装有搅拌器, 滴加漏斗和温度计的 250ml 的三颈瓶中加入 8.2g AIBN, 50ml CHCl_3 , 在冰水冷却下 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 滴加含 1.5g 三聚甲醛的 59g 浓硫酸溶液, 20 分钟内滴完, 然后在 $20 - 28^\circ\text{C}$ 下反应 8 小时后将下层的浓硫酸层滴入 200ml 的冰水混合物中, 搅拌使充分水解, 分离出不溶物, 黄色的水层用 CHCl_3 萃取三次, CHCl_3 层用无水硫酸镁干燥, 静置过夜, 分离氯仿层, 减压蒸馏除溶剂, 经真空干燥后可得黄色固体产品 8.9g, 收率为 92%。

3. 聚偶氮酰胺热分解反应动力学测定

差示扫描量热 (DSC): Perkin Elemer 7 型 DSC 仪; 首先将坩锅在确定的温度范围内升温, 进行基线校正, 然后称 2—5mg 样品于坩锅中, 加盖密封, 在氮气保护下从 50°C 升温至 200°C , 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 所得曲线经计算机处理后, 可得不同温度下的部分面积; 为消除 AIBN 的结晶熔融峰, 加入少量邻苯二甲酸二丁酯。

热失重 (TGA): 样品经 P_2O_5 干燥后, 称取 2—5mg 样品在 N_2 气流中用 PE-7 TGA 仪作热失重分析, 温度范围 $30 - 500^\circ\text{C}$, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

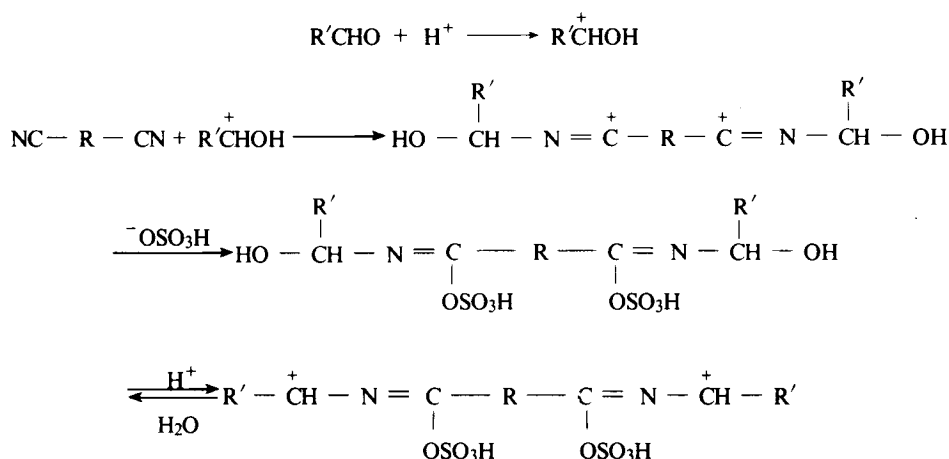
4. 仪器和表征技术

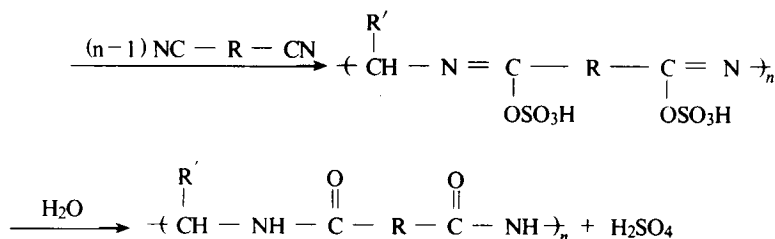
FTIR, Nicolet MX-1 红外光谱仪, KBr 压片, 室温测试; $^1\text{H-NMR}$, Varian-80A 核磁共振仪, 氘代氯仿作溶剂, 用重水测定活性氢的化学位移; UV, Hitachi-707 型紫外光谱仪, 氯仿或 DMF 作溶剂; GPC, Water-440 凝胶渗透色谱仪, THF 作溶剂, 聚丙二醇校正, 测定分子量及分子量分布。

结 果 与 讨 论

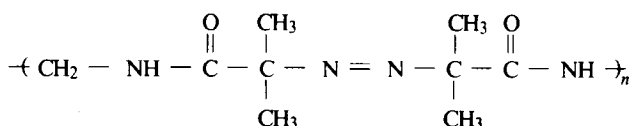
1. 聚偶氮酰胺的合成

含腈基化合物与容易生成碳正离子的化合物如烯烃, 醇, 羧酸, 酯, 醛, 酮等在强酸的作用下生成 N-取代酰胺的反应称为里特腈和碳正离子的加成反应。当原料分别是二元腈和醛类化合物时, 则可生成聚酰胺化合物, 反应机理如下:





当含有偶氮基的AIBN与三聚甲醛反应时,则生成如下结构的聚偶氮酰胺大分子自由基引发剂:



根据上述反应机理,对影响产物收率的主要因素进行了考察:

(1) 催化剂用量: 浓硫酸是该反应不可缺少的催化剂,只有当其与AIBN有一定比例时反应才能进行(见表1)。当反应时间为6小时, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AIBN}=4$ 时,几乎无反应,当 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AIBN}=8$ 时反应开始,收率为76% (CHCl_3 作溶剂) 和34% (HCOOH 作溶剂), $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AIBN}$ 为12时收率最高,而当它为14时收率下降。这是由于该反应系加成反应,当碳正离子进攻脒基时,AIBN分子中脒基周围有两个甲基,形成一定的空间位阻,阻碍了碳正离子的进攻,只有当浓硫酸的浓度增大时,单位体积内形成的碳正离子数目增多,与脒基加成反应的机会增多,才使反应得以进行。又由于该反应是一个可逆的酸催化反应,随着浓硫酸浓度的增大,酸对聚合物解聚反应的速度亦加快,从而使产物的转化率下降。

(2) 溶剂: 在该反应中溶剂有两个作用,一是对浓硫酸的稀释作用,另一是使固态的AIBN溶解,使反应得以在液相中进行。所选择的溶剂有氯仿,甲酸,乙酸等,其中以氯仿最好。以前的文献在合成聚酰胺化合物时均采用甲酸^[5],原因是当所用的二元脒呈液态时(如己二脒),浓硫酸,二元脒和甲酸互溶,呈均相反应,但是后来发现产物是酯和酰胺的混合物^[6],另外在该反应体系中,AIBN在甲酸中的溶解度小,使反应难以在液相中进行。亦有用乙酸作溶剂,但由于乙酸同时溶于水和氯仿,难以从产物中分离,所以选择氯仿作溶剂。虽然反应是在氯仿和浓硫酸的两相中进行的,但是在强搅拌下反应进行良好,氯仿溶剂中的AIBN逐渐与浓硫酸中的甲醛反应,生成的聚酰胺硫酸盐中间体溶于浓硫酸,将浓硫酸层水解则生成聚偶氮酰胺。其中溶剂的量对反应的转化率有一定的影响(表1),当溶剂量较大时,碳正离子浓度偏小,与AIBN反应的机会减少,从而使转化率下降。

(3) 反应时间: 从表1中可知,当反应时间超过8小时后,产物的转化率反而下降。导致这一结果的原因是该反应为一个可逆的酸催化反应,随着反应时间的延长,逆反应速度加快,生成聚合物的反应速度降低,从而导致反应的转化率下降。

Tab.1 The effect of different condition on the conversion of PAA at 26—28℃

Sample No.	Reaction time (h)	H ₂ SO ₄ /AIBN (mol ratio)	Solvent (ml)		Conversion (%)
			CHCl ₃	HCOOH	
1	6	8	50	—	76
2	6	10	50	—	89
3	6	12	50	—	92
4	6	14	50	—	81
5	6	8	—	50	34
6	6	10	—	50	72
7	6	12	—	50	76
8	6	14	—	50	67
9	6	12	30	—	60
10	6	12	40	—	73
11	6	12	50	—	92
12	6	12	60	—	87
13	6	12	—	30	76
14	6	12	—	40	80
15	6	12	—	50	87
16	6	12	—	60	76
17	4	12	50	—	76
18	6	12	50	—	92
19	8	12	50	—	95
20	10	12	50	—	82
21	4	12	—	50	54
22	6	12	—	50	81
23	8	12	—	50	87
24	12	12	—	50	76

2. 聚偶氮酰胺的表征

图 1 是聚偶氮酰胺的红外光谱图，图中有典型的仲酰胺吸收峰，3326cm⁻¹ (γ_{N—H})，

1663cm⁻¹ (—C(=O)—NH— 酰胺 I 带)，1511cm⁻¹ (酰胺 II 带) 以及 1190cm⁻¹ (酰胺 III 带)，而且原料 AIBN 分子中的腈峰 2200cm⁻¹ 处的吸收峰消失，表明聚偶氮酰胺的生成。

图 2 是 PAA 和 AIBN 的紫外吸收光谱，结果表明聚偶氮酰胺分子中的偶氮基团的最大吸收波长 (λ_{max}) 红移，且最大吸收峰的摩尔吸光系数 (ε_{max}) 增大。这是由于空间位阻对偶氮 n→π* 跃迁的影响，在 AIBN 分子中，偶氮基呈反式平面结构，当分子中腈基转变为酰胺基后，破坏了体系的共平面性，降低了基态的稳定性，从而降低了激发能量，引起最大吸收波长红移，同时分子中引入增色基团 (酰胺基)，因此引起最大吸收波长的摩尔吸光系数增大。

图 3 是 PAA 的 ¹H-NMR 谱图，图中 δ 7.75 ppm (N—H 峰) 单峰 (经 D₂O 处

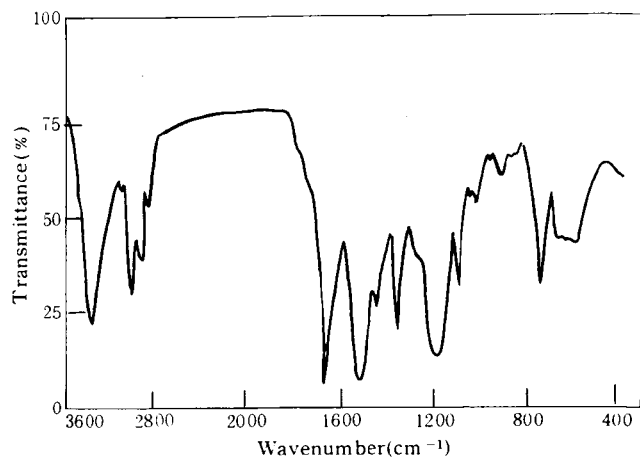


Fig.1 The IR spectrum of PAA

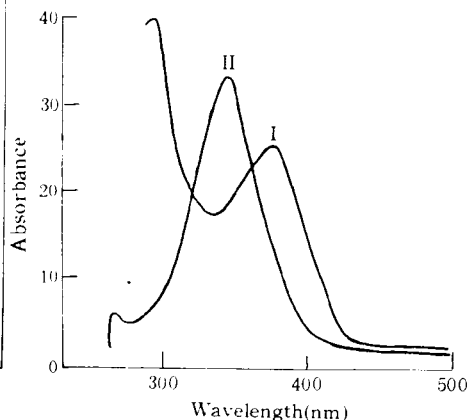


Fig.2 The UV spectra of PAA (I) and AIBN (II)

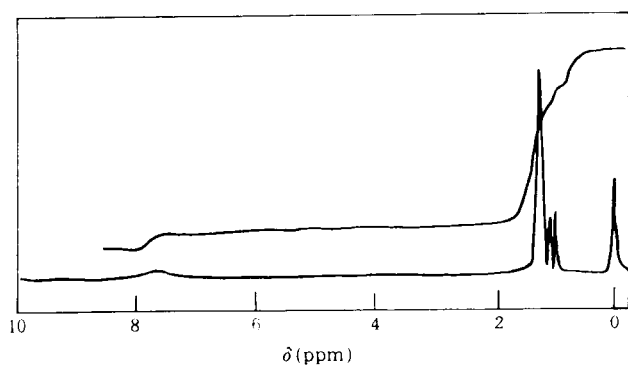
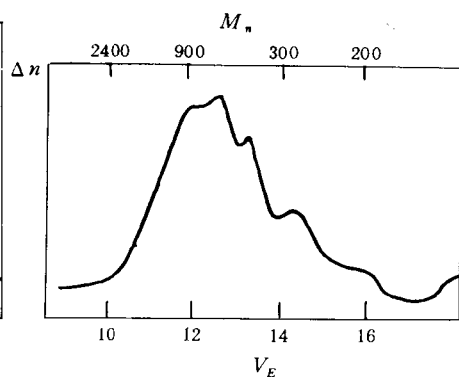
Fig.3 The ^1H -NMR of PAA

Fig.4 The GPC curve of PAA

理后确定), 1.27 ppm ($\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) 单峰以及 1.10 ppm 和 1.00 ppm ($\text{—CH}_2\text{—}$) 双

峰, 表明所得产物的结构正如前所示。

图 4 是 PAA 的分子量及分子量分布图, 表明该聚合物的聚合度在 1—10 之间, 平均聚合度 ($\overline{P}_n$) 为 4。显然该大分子偶氮引发剂的分子量并不高, 这是由于 AIBN 分子中的两个甲基对反应活性的影响使缩合反应不能进行过快, 分子量亦不可能增大太高, 加上该缩聚反应的可逆性, 使反应不能通过延长反应时间及改变反应介质来提高分子量。研究表明当 $\overline{P}_n$ 为 4—5 时, 大分子偶氮引发剂仍可作为嵌段共聚物合成的良好引发剂。另外表 1 结果表明, 该大分子偶氮引发剂的分子量受反应条件影响不大, 且分子量分布基本一致。

3. 聚偶氮酰胺的热分解反应动力学

聚偶氮酰胺的热分解性用 DSC 法测定^[7]。图 5 是 PAA 和 AIBN 的 DSC 曲线, 图中表明 PAA 与 AIBN 的热分解起始温度和最高放热峰温都有所差异。PAA 在 115 ℃ 开始分解而 AIBN 则为 107 ℃, 最高放热峰温分别为 154 ℃ 和 125 ℃, 引起这种变化的原因可能是在聚偶氮酰胺分子中的 N—H 键, 分子间形成氢键从而使其趋于稳定,

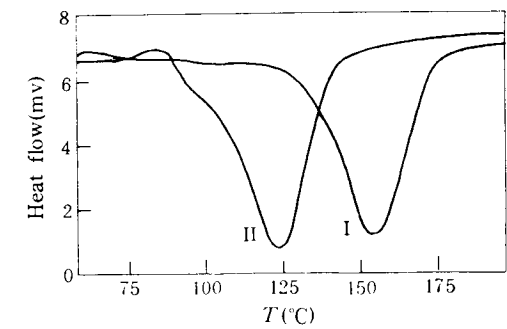


Fig.5 The DSC curves of PAA (I) and AIBN (II)

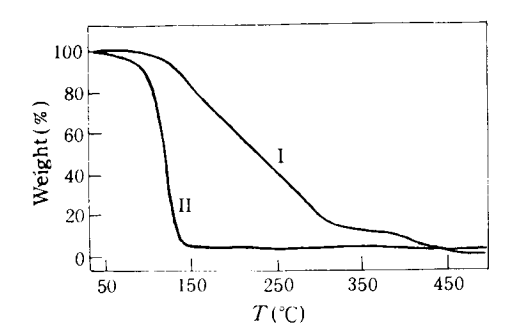


Fig.6 The TGA curves of PAA (I) and AIBN (II)

放热峰温提高。图 6 为它们的热失重曲线, 进一步准确地测定了它们的起始分解温度, 结果同上。在 TGA 曲线中, PAA 在 400 ℃ 第二次失重, 其为酰胺键的断裂, 这与上田明等人的结论一致。

根据上述 DSC 曲线, 经计算机处理数据, 可得不同温度下聚偶氮酰胺的热分解反应速度常数 (k_d)。将 $\lg k_d$ 对 $1/T$ 作图 (图 7), 则可计算出 PAA 和 AIBN 的热分解反应活化能 (E_a) 和频率因子 (A), 见表 2。结果表明 PAA 的 E_a 值变大, 从而使其比 AIBN 难以分解, 这与上述的结论是一致的。

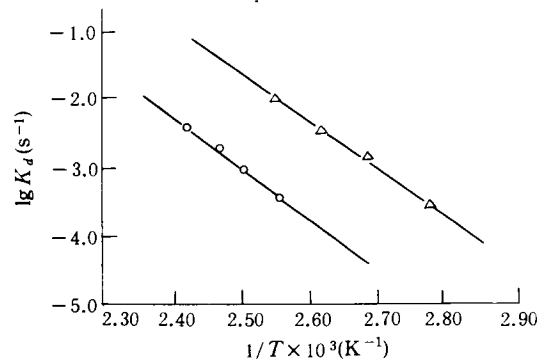


Fig.7 Arrhenius plots of decomposition for PAA (I) and AIBN (II)

Tab.2 The results of thermal decomposition of the polyazoamido

Compound	T (℃)	K_d (s ⁻¹)	IDT (℃)	E_a (KJ/mol)	A (s ⁻¹)
AIBN	80	1.43×10^{-4}	107	128.9	1.7×10^{15}
	85	2.69×10^{-4}			
	90	4.81×10^{-4}			
	100	1.44×10^{-3}			
PAA	80	3.01×10^{-6}	115	149.4	3.8×10^{16}
	85	6.13×10^{-6}			
	90	1.22×10^{-5}			
	100	4.62×10^{-5}			

参 考 文 献

- [1] Smith, D. A., *Makromol. Chem.*, **1967**, 103, 301
- [2] Furukawa, J., Takamori, S., Yamashita, S., *Angew. Makromol. Chem.*, **1967**, 1, 29
- [3] Ueda, A., Shiozu, Y., Hidaka, Y., 高分子论文集 (B), **1976**, 33 (3), 131
- [4] Walz, R., Bomer, B., Heitz, W., *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 2527
- [5] Mowry, D. T., Ringwald, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4439
- [6] Folyd, L., Ramp, B. F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1965**, 3, 1877
- [7] Barrett, K. E. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11, 1617

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL POLYAZOINITIATOR — POLYAZOAMIDE

WANG Zhongyi, WEI Deqing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu, 610015)

ABSTRACT

A novel polyazoinitiator — polyazoamide was synthesized by reacting AIBN with trioxane in the presence of concentrated sulfuric acid. The conversions effected by the amount of catalyst, reaction time and solvent were also discussed. The structure of polyazoamide was characterized by IR, ^1H -NMR and UV spectra and the results of GPC showed that the average of polydegree of polyazoamide was about 4. The kinetic of thermal decomposition of PAA was investigated by DSC resulting in: $E_a = 149.1 \text{ KJ/mol}$, $A = 3.8 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$.

Key words Polyazoinitiator, Polyazoamide