

芳香族重氮盐氧化还原 引发体系的研究

IV. 利用 4, 4'-联苯双重氮硼氟酸盐 进行嵌段共聚*

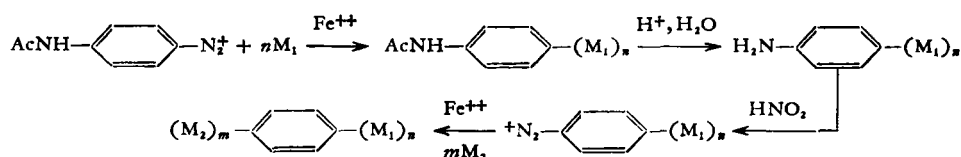
蒋硕健 张清汉** 蒋硕忠***

(北京大学化学系)

摘 要

提供了一种利用芳族双重氮盐进行嵌段共聚的新方法。研究了利用 4, 4'-联苯双重氮硼氟酸盐与亚铁盐引发丙烯腈低温沉淀聚合, 使聚合物末端带上重氮基与包藏自由基, 然后与甲基丙烯酸或丙烯酰胺进行嵌段共聚, 所得嵌段共聚物为 BAB 型。研究了 4, 4'-联苯双重氮硼氟酸盐与亚铁盐引发丙烯酰胺水溶液聚合, 使聚合物末端带有重氮基, 再与丙烯腈或丙烯酸甲酯嵌段共聚。

L. V. Chapman^[1] 与 З. А. Роговин^[2] 曾先后报道利用 N-乙酰基对苯二胺的重氮盐与亚铁盐氧化还原引发进行嵌段共聚, 其步骤如下:



我们用联苯双重氮硼氟酸盐成功地进行了嵌段共聚合。

实 验 部 分

1. 双重氮硼氟酸盐的合成

方法如前述^[3,4], 所用胺为相应的芳族二胺盐酸盐。

2. 4, 4'-联苯双重氮硼氟酸盐与亚铁盐引发丙烯腈聚合速率的测定

方法与实验条件均同前文^[3,4]。得聚合速率为 5.75×10^{-4} 克分子/升·秒。

* 1979年7月5日收到, 1980年10月20日修改完毕。

** 张清汉现在北京化工三厂。

*** 蒋硕忠现在武汉长办科学院。

表 1 双重氮硼氟酸盐

分子式	所用胺	颜色	分解点		含氮量	
			文献值 (°C)	实验值 (°C)	理论值 (%)	实验值 (%)
$F_4BN_2-\text{C}_6\text{H}_4-N_2BF_4$	$H_2N-\text{C}_6\text{H}_4-NH_2$	无色	186	191	18.30	19.04
$F_4BN_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-N_2BF_4$	$H_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-NH_2$	无色	135—7	132—5	14.92	14.97
$\begin{array}{c} CH_3O \\ \\ F_4BN_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_3-N_2BF_4 \\ \\ OCH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3O \\ \\ H_2N-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_3-NH_2 \\ \\ OCH_3 \end{array}$	浅黄		175—195	13.66	13.64

3. 聚丙烯腈与甲基丙烯酸或丙烯酰胺的嵌段共聚合

丙烯腈沉淀聚合 在聚合管中加入丙烯腈 2 毫升和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的水溶液, 在冰冷下最后加入重氮盐水溶液。使总体积为 25 毫升, $[Fe^{++}] = 1.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $[F_4BN_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-N_2BF_4] = 1.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升。在 $0^\circ C$ 聚合 4 小时后将聚合物过滤, 用冰冷的稀盐酸、蒸馏水多次洗涤, 直至滤液在 β -萘酚的碱性溶液中不显红色为止。

嵌段共聚 将洗净的聚合物抽滤干后, 移入聚合管中, 加入定量的甲基丙烯酸 (b. p. $69-70^\circ C/14.5\text{mm}$, $n_D^{20} 1.4290$) 或丙烯酰胺 (苯重结晶, m. p. $84.5-85.5^\circ C$) 及 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 与 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的水溶液, 用蒸馏水稀释到一定体积后, 搅匀, 通氮除氧, 再置于恒温槽中进行嵌段共聚, 然后过滤, 用水、乙醇洗涤多次后, 置于脂肪提取器内用甲醇迴流抽提 24 小时, 再在 $60^\circ C$ 下烘干至恒重, 进行定氮。

溶解度试验 称取一定重量 (0.1—0.3 克) 的嵌段共聚物或纯聚合物样品放入容量瓶中, 加入 50 毫升 52% $NaCNS$ 水溶液, 在 $60^\circ C$ 恒温槽中溶解三天后, 过滤, 用 52% $NaCNS$ 水溶液、水及甲醇洗涤, 吸干, 放于 $60^\circ C$ 烘箱中烘至恒重。在同样条件下进行在二甲基甲酰胺中溶解实验。根据溶解前后聚合物的重量计算嵌段共聚物的含量, 公式如下:

$$\text{嵌段共聚物含量} = \frac{\text{经溶解洗涤后样品重}}{\text{样品重}}$$

4. 聚丙烯酰胺与丙烯腈或丙烯酸甲酯的嵌段共聚

丙烯酰胺聚合 在聚合管中加入丙烯酰胺与莫尔盐水溶液, 在冰冷下最后加入双重氮盐水溶液, 使总体积为 18 毫升 [丙烯酰胺] = 4% (重量), $[Fe^{++}] = 1.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升, [双重氮盐] = 1.4×10^{-2} 克分子/升, 在 $0^\circ C$ 聚合 4 小时后倒入冰冷的甲醇中得聚丙烯酰胺沉淀。用冰冷的水溶解, 再用甲醇沉淀, 反复三次, 洗去未反应的双重氮盐。前述合成的三种重氮盐均能引发聚合, 其中对苯双重氮盐可以不用亚铁盐即能在 $0^\circ C$ 引发丙烯酰胺聚合。

嵌段共聚 将所得聚丙烯酰胺溶于蒸馏水中, 加入莫尔盐水溶液 (内含微量铜离子) 与单体 1 毫升, 使总体积为 20 毫升, $[Fe^{++}] = 4.0 \times 10^{-2}$ 克分子/升。以上操作均在冰冷下进行。通氮除氧后在 $30^\circ C$ 恒温槽中聚合 2 小时, 得白色沉淀, 过滤, 水洗, 烘干, 进行

定氮与红外分析。聚丙烯酰胺-丙烯腈嵌段共聚物有明显酰胺基 $1630-1620\text{ cm}^{-1}$ 与氰基 $2400-2100\text{ cm}^{-1}$ 的红外特征吸收峰。

结 果 与 讨 论

1. 关于双重氮盐两个重氮基的活性问题

以 4,4'-联苯双重氮硼氟酸盐为例, $\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-$ 作为苯重氮盐的取代基, 重氮基是一很强的拉电子基团, 必然使另一重氮基很易还原。但在一个重氮基还原引发后, 生成 $\sim\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, 成为苯重氮盐的取代基, 而次甲基与苯基均略显推电子性, 留下的重氮基变得不易还原引发聚合。我们测得此双重氮盐氧化还原引发丙烯腈聚合速率为 5.75×10^{-4} 克分子/升·秒, 比对硝基苯重氮盐还快些。根据取代苯重氮硼氟酸盐氧化还原引发丙烯腈聚合速率符合 Hammett 公式的关系^[3,4], 苯基的取代常数 σ 为 0.01, 和氢 ($\sigma = 0$) 相近。当苯基带上推电子的次甲基后, σ 还会比 0.01 小, 所以可假定引发后留下的重氮基的活性与苯重氮盐相当。苯重氮硼氟酸盐引发丙烯腈聚合速率为 1.81×10^{-4} 克分子/升·秒^[3], 这样还原前重氮基引发丙烯腈聚合速率将为还原后的 3 倍多。根据聚合速率服从 $R_p \propto [M][I]^{1/2}$ 的关系^[6], 则还原前重氮基的引发速率将为还原后的 10 倍。同时根据苯重氮硼氟酸盐与纯亚铁盐在一定条件下不能引发丙烯腈聚合, 而带拉电子取代基的苯重氮硼氟酸盐却可以^[5], 因此纯亚铁盐将有可能还原双重氮盐的第一个重氮基, 而留下的重氮基则不被还原, 这样将有可能控制双重氮盐上一个重氮基先引发, 使聚合物带上重氮盐。实验证明用双重氮盐引发聚合的聚丙烯腈浸泡在 β -萘酚的碱性水溶液内, 聚合物会逐渐变红, 而溶液仍澄清, 变红的聚合物经反复洗涤与重沉淀也不消失, 说明聚合物上带的重氮基和 β -萘酚发生了偶合, 见表 2。

表 2 不同重氮盐与亚铁盐引发丙烯腈聚合所得聚合物在 β -萘酚碱性溶液中所显颜色

重 氮 盐	聚丙烯腈所显颜色
$\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2 (\text{BF}_4)_2$	橙 红 色
$(\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2) (\text{BF}_4)_2$	红 色
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}_2 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right) (\text{BF}_4)_2$	玫瑰紫红色
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{BF}_4$	无 色

2. 关于丙烯腈低温沉淀聚合物中具有包藏自由基的问题

Bamford^[8] 曾证明丙烯腈低温沉淀聚合物中包藏着自由基。我们为了证实包藏自由基可以进行嵌段共聚, 使用对硝基苯重氮盐与亚铁盐作为引发剂, 这样所得聚合物将不带重氮基, 但仍可与甲基丙烯酸嵌段共聚, 只不过比双重氮盐引发的聚合物嵌段量少。若将

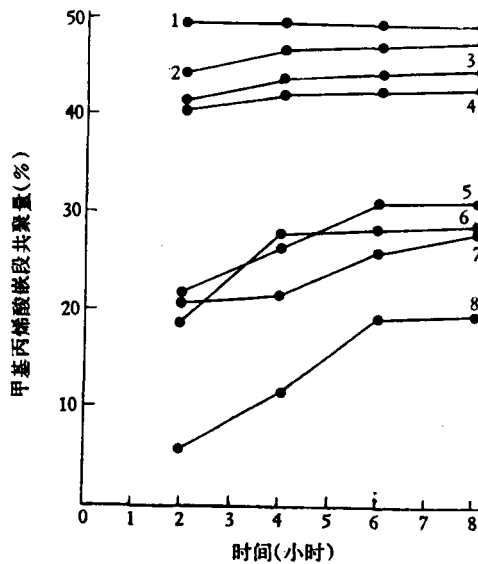


图1 聚丙烯腈嵌段甲基丙烯酸量与时间关系

1, 2, 3, 4 均在 60°C , pH 为 3—4 下它们的 $[\text{Cu}^{++}]$ 分别为 1.0×10^{-3} 克分子/升, 1.0×10^{-3} 克分子/升(未除氧), 1.0×10^{-3} 克分子/升, 0;
5. 60°C , pH < 1, $[\text{Cu}^{++}] = 1.0 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 6. 60°C , pH 3—4, $[\text{Cu}^{++}] = 1.0 \times 10^{-3}$ 克分子/升, $[\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}] = 1.0 \times 10^{-2}$ 克分子/升;
7. 40°C , pH < 1, $[\text{Cu}^{++}] = 1.0 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 8. 30°C , pH < 1, $[\text{Cu}^{++}] = 1.0 \times 10^{-3}$ 克分子/升;除使用 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 外, $[\text{Fe}^{++}] = 1.0 \times 10^{-2}$ 克分子/升, 甲基丙烯酸浓度为 12.5 毫升溶液中含 2.5 毫升甲基丙烯酸;除未除氧外, 均通 N_2 除氧;丙烯腈聚合如实验部分 3, 温度 0°C

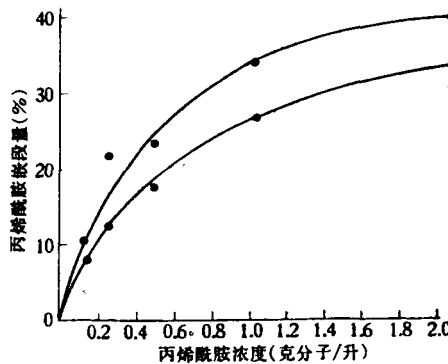


图2 聚丙烯腈嵌段丙烯酸胺量与丙烯酸胺单体浓度的关系

嵌段共聚条件为: 60°C , pH 3—4, $[\text{Fe}^{++}] = 1.0 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $[\text{Cu}^{++}] = 1.0 \times 10^{-3}$ 克分子/升, 通氮除氧, 丙烯腈聚合条件如实验部分 3. 温度 0°C , (1) 聚合 4 小时; (2) 聚合 2 小时

应除去阻聚剂。

致谢: 本文在写作过程中曾得到冯新德教授审阅与帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Chapman, L. V., *Ricerca Sci.*, **25** Suppl, 278(1955).
[2] Роговин, З. А., Кряжев, Ю Г., *Высокомолек.Соед.* **4**, 783—4 (1962).
[3] 蒋硕健、刘光畅、洪啸吟、张引宏, 高分子通讯, **7**(2), 79—84(1965).
[4] 蒋硕健、林楚华, 高分子通讯, **7**(6), 457—460(1965).
[5] 蒋硕健、刘光畅、林楚华、洪啸吟、高分子通讯, 1981(1), 6—10.
[6] Dainton, F. S., Seaman, P. H., James, D. G. L., Eaton, R. S., *J. Polymer Sci.*, **34**, 209(1959).
[7] Adams, R., "Organic Reactions", Wiley New York, Vol. V. p. 226.
[8] Bamford, C. H., Jenkins, A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A216**, 515—539(1953); **A228**, 220—237 (1955).
[9] Cereca, R. J., *Polymer*, **1**, 477(1960); **1**, 488(1960).

STUDIES ON REDOX INITIATIONS OF AROMATIC DIAZONIUM SALTS

IV. Block copolymerization by the use of 4, 4'-Diphenyl Tetraazonium fluoroborates as Initiator

Jiang Shuojian, Zhang Qinghan and Jiang Shuozhong
(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

A new method of block copolymerization by the use of aromatic tetraazonium salts redox initiators has been proposed. The precipitation polymerization of acrylonitrile in aqueous solution was initiated by the redox initiator of 4,4'-diphenyl tetraazonium fluoroborate and ferrous ion at low temperature (0°C). The polyacrylonitrile linked with diazonium groups and trapped free radicals on both ends by the precipitation polymerization was subjected to block-copolymerize with methacrylic acid or acrylamide. The block copolymers with structures of BAB type were obtained. Similarly acrylamide was block-copolymerized with acrylonitrile or methyl acrylate in the same way.