

· 研究简报 ·

乙烯系单体自由基聚合的阻聚效应研究

XI. 羟胺类化合物对醋酸乙烯酯和丙烯腈自由基聚合的影响及链转移常数的测定*

张自义 李兆陇 拜延龙 吕志珍

(兰州大学化学系, 兰州)

关键词 自由基聚合、阻聚效应、取代羟胺、链转移常数、醋酸乙烯酯、丙烯腈

前文报道六种取代羟胺对苯乙烯自由基聚合阻聚反应活性及机理^[1]。本文继续研究二乙基羟胺(DEHA)、二异丙基羟胺(DIPHA)、吗啉羟胺(MPHA)、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶羟胺(TMHPHA)、苯基羟胺(PHA)和二苯基羟胺(DPHA)对富电子单体醋酸乙烯酯 VAC (e 值 -0.3 ^[2])和缺电子单体丙烯腈 AN (e 值 1.2 ^[2])本体聚合的影响。考察了聚合时间、聚合转化率以及分子量的变化。Bamford 等研究了三甲胺、三乙胺等七种叔胺对 AIBN 于 60°C 引发 AN 聚合,发现叔胺用量增加,聚合度变小,并比较了叔胺对 VAC、MMA 等五种单体聚合的影响,证明同一单体在不同叔胺中有不同的链转移常数^[3],鉴于研究链转移反应对于控制分子量有重要意义,而 DEHA 及 MPHA 等已广泛用于丁苯胶乳生产中新型端基终止剂^[4]及米花状聚合物的抑制剂^[5]。为扩大取代羟胺在乙烯系单体自由基聚合反应中的应用,本文在比较六种羟胺对 VAC 和 AN 阻聚反应的同时,还用 Mayo 方程求得了它们对 VAC 和 AN 的链转移常数 C_s 。

1. 实验方法

VAC 和 AN 均为实验试剂,用前经精馏提纯。引发剂偶氮二异丁腈 AIBN 经乙醇结晶纯化,六种羟胺按文献自制。聚合反应在硬质聚合管中进行;恒温水浴 $60^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$;单体转化率经视粘度后用沉淀恒重确定;聚醋酸乙烯酯 PVAC 和聚丙烯腈分子量用粘度法分别按文献[6]和[7]测定。用相同方法测定了 CCl_4 在 60°C 下对 VAC 聚合的链转移常数;测定值 $C_{\text{CCl}_4} = 0.65$,文献值 0.67 ^[8]。

2. 羟胺对 VAC 本体聚合阻聚的影响

在一定引发剂浓度下,六种羟胺对 VAC 的本体聚合;当转化率达 $10-15\%$ 时,空白实验聚合时间仅 10 分钟左右;加入少量羟胺使聚合时间显著延长,且聚合时间随 $[\text{R}_2\text{NOH}]/[\text{M}]$ 中 $[\text{R}_2\text{NOH}]$ 浓度的增加而延长,并呈良好的线性关系。(见图 1,图下为线性方程, r 为相关系数)

由图 1 可见;反映阻聚效果的曲线斜率值,在脂肪族羟胺中 $\text{DIPHA} > \text{DEHA}$;在脂

* 1989 年 3 月 23 日收到;国家自然科学基金资助项目。

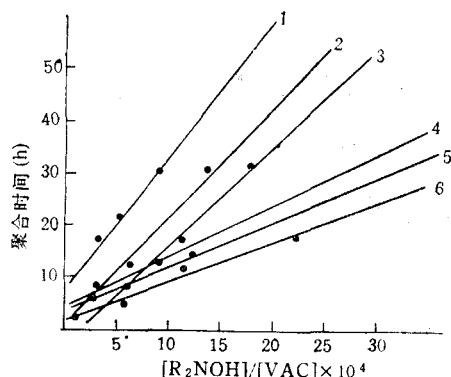


图1 羟胺对 VAC 本体聚合时间的影响

羟胺	时间(h)	$[R_2NOH]/[VAC]$	r
(1) PHA	1.983	+4.66	0.967
(2) TMHPHA	1.504	+1.41	0.997
(3) DIPHA	0.758	+1.32	0.990
(4) DPFA	0.678	+1.11	0.940
(5) DEHA	0.453	+4.19	0.922
(6) MPFA	0.437	+1.92	0.999

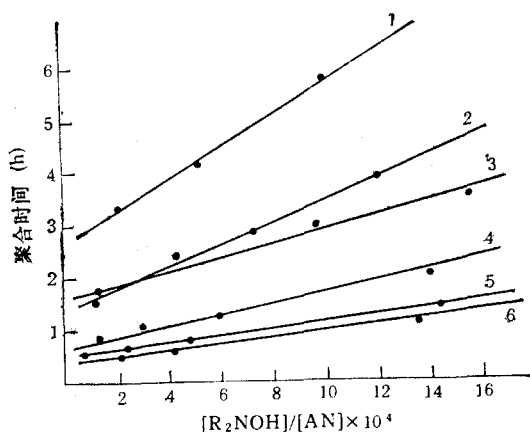


图2 羟胺对 AN 本体聚合时间的影响

羟胺	时间(h)	$[R_2NOH]/[AN]$	r
(1) DPFA	0.596	+0.75	0.964
(2) PHA	0.397	+2.26	0.987
(3) MPFA	0.146	+0.58	0.913
(4) TMHPHA	0.080	+1.87	0.870
(5) DIPHA	0.055	+0.42	0.998
(6) DEHA	0.046	+0.33	0.991

环族羟胺中 TMHPHA > MPFA; 在芳香族羟胺中 PHA > DPFA. 该次序中, TMHPHA、MPFA 和 PHA、DPFA 同它们用于苯乙烯活性次序一致^[1], 但 DEHA 和 DIPHA 次序相反, 其原因显然与 VAC 活性较差有关. 六种羟胺中, PHA 表现出最高的阻聚活性, 其次是 TMHPHA 和 DIPHA. PHA 之所以高效, 其原因可能由于 PHA 在阻聚过程中发生分解, 生成了另一对 VAC 有良好阻聚性质的亚硝基苯^[9]. PHA 在苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯阻聚中生成的亚硝基苯已通过 ESR 方法证实^[1,10]. 而 TMHPHA 和 DIPHA 也有较好的阻聚效果, 肯定由于它们在链的终止和链转移中能够生成相对稳定的氮氧自由基之故^[11].

3. 羟胺对 AN 本体聚合阻聚的影响

在相同条件下, 六种羟胺对 AN 也有较好的阻聚活性, 且聚合时间 (转化率 10—15%) 也随 $[R_2NOH]/[M]$ 中 $[R_2NOH]$ 的增加呈良好线性关系 (图 2, 图下为线性方程, r 为相关系数) 与 VAC 阻聚实验相比较; 六种羟胺阻聚活性次序为: 芳香族羟胺 > 脂环族羟胺 > 脂肪族羟胺, 值得注意的是在该实验条件下; 除 PHA 仍保持较高阻聚活性外, TMHPHA 和 DIPHA 对 AN 的阻聚能力却明显下降. 如以羟胺加入量 2000ppm, 单体转化率达 10—15% 所需时间作比较:

VAC TMHPHA (22h); DIPHA (16h); DPFA (12h); MPFA (10h).

AN TMHPHA (1.7h); DIPHA (1.2h); DPFA (3.6h); MPFA (2.9h).

这一反常情况可以分析单体竞聚率(r)和自由基活性间关系数据得到解释. 如 PVAC 与 AN 链增长速率常数为 46000 (对其自身单体为 2300), 而 PAN· 与 VAC 反应的增长速率常数只 230 (对其自身单体为 1960)^[12]. 据此推断: 诸种羟胺对于活泼的 PVAC· 终止作用必然要大于不活泼的 PAN·, 而易于生成较为稳定氮氧自由基的 TMHPHA

和 DPHA 对 PAN· 抑制能力同样较差. 但 MPHA 作 AN 阻聚剂时活性却有提高, 其原因可能因共轭稳定的 PAN· 能“等待”船式 MPHA 结构中氢键破坏而生成自由基, 进而起阻聚作用.

4. 不同羟胺对 VAC 和 AN 本体聚合分子量的影响

研究结果表明: PVAC 的分子量 MW 随 $[R_2NOH]/[VAC]$ 中 $[R_2NOH]$ 浓度增加而相应减小. 但 MW 减小的百分数以芳香族羟胺最为显著. 如 DPHA, MW 由 $[DPHA]/[VAC]$ 为 $0.4 \times 10^{-4} M$ 时的 5.5×10^5 减少到 $[DPHA]/[VAC]$ 为 $6.38 \times 10^{-4} M$ 时的 9.7×10^4 , 即平均降低约 82%. 其次是脂环羟胺, 而脂肪族羟胺 DEHA 和 DIPHA, 分别使 MW 降低约 52% 和 42%. 如以聚合度 $\overline{DP}$ 倒数对 $[R_2NOH]/[VAC]$ 作图, 可以看出分子量减少越厉害, 则曲线斜率越大. 从图 3a 结果看, PHA 和 DPHA 使 PVAC 的 MW 降低显著, 显然与 PHA 反应过程中生成 PhNO 以及芳基氮氧自由基能有效地和 PVAC· 发生链转移有关. TMHPHA 和 MPHA 调聚也显著, 表明前者生成 TMHPO· 稳定, 而后者尽管难于生成相应的氮氧自由基, 但它在反应中消耗速度慢, 能在聚合体系中保持一定的浓度, 以至在诱导期后, 聚合开始时与活性链作用, 使 MW 降低. DEHA 和 DIPHA 对 MW 减小幅度较小, 可能与其在聚合过程中消耗较快有关.

同样, 当 $[R_2NOH]$ 浓度增高, PAN 的 MW 也下降, 但下降的百分数较 PVAC 要小的多, 其中只有 PHA 和 MPHA 较明显, 其次是 DPHA 和 DIPHA, 而 DEHA 和 TMHPHA 只略对 MW 减少产生影响. 从图 3b 可观察最小的斜率.

羟胺用于 AN 的 MW 调节, 之所以较用于 VAC 的 MW 调节效果差, 显然与 PAN· 较为稳定有关. 当 PAN· 稳定时, 加入调聚剂浓度越低 (或其链转移能力越差) 时, 则聚合物的 MW 降低越少. 据此, MPHA 作为一个较差的阻聚剂, 在 AN 本体聚合中呈现相对强的调聚效应, 可能由于它较为稳定, 在诱导期后仍有较高浓度, 故保持了

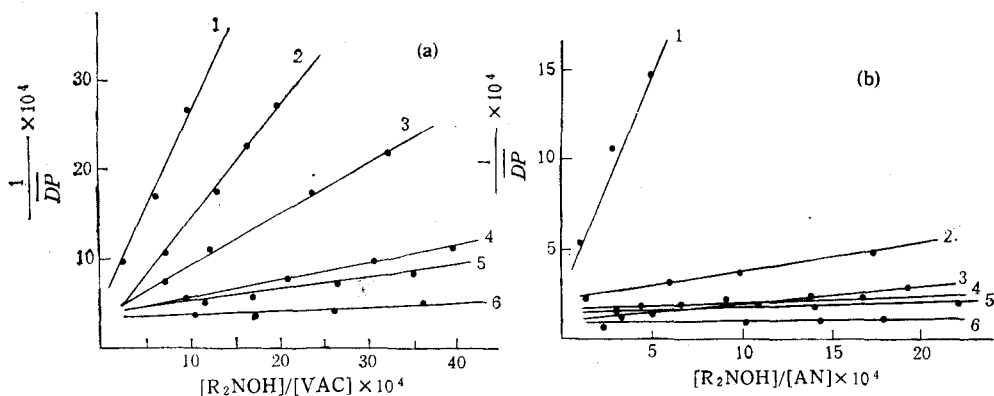


图3 羟胺对 VAC 和 AN 本体聚合分子量的影响

- a: (1) PHA; (2) DPHA; (3) TMHPHA; (4) MPHA; (5) DIPHA; (6) DEHA.
b: (1) PHA; (2) MPHA; (3) DPHA; (4) DIPHA; (5) DEHA; (6) TMHPHA.

较好的调聚效果. 羟胺用于 AN 的 MW 调节效果及阻聚性能较差的另一原因, 是由于 AN 本体聚合属非均相反应, 为单基终止的极限情况, 当 PAN 沉淀时, 包埋了一些活性

链自由基,阻止了它们与残存于聚合体系中有有限量的 R_2NOH 之间的终止和转移反应所致。

5. 链转移常数 C_s 的测定

Prger 指出,St 聚合中引发剂有一定的链转移作用^[13]。Seymour 等测定一些醇、胺和酸对 St 本体和乳液聚合的链转移常数,指出 $PSt \cdot$ 向 AIBN 转移可以忽略^[14]。考虑到本文所用 AIBN 浓度基本不变,因而它对 VAC 和 AN 本体聚合的影响也应是常数。故可直接用 Mayo^[15] 方程计算六种羟胺同 VAC 和 AN 在本体聚合中(60°C)的 C_s :

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + C_s \frac{[R_2NOH]}{[M]}$$

这里 $\frac{1}{\overline{DP}_0}$ 是不存在溶剂或添加物质时的聚合度,它总和了聚合体系中向单体、引发剂转移和聚合增长速率和终止速率的比值。因而以测得的分子量对羟胺和单体相对浓度作线性回归就可求出 C_s 。

表 1 羟胺对 VAC 和 AN 的 C_s (60°C)

羟 胺	VAC		AN	
	C_s	相关系数 r	C_s	相关系数 r
PHA	2.229	0.999	0.766	0.953
DPHA	1.238	0.998	0.042	0.996
TMHPHA	0.566	0.999	0.002	0.984
MPHA	0.200	0.998	0.102	0.995
DIPHA	0.112	0.943	0.023	0.994
DEHA	0.045	0.998	0.005	0.873

从表 1 可见: 诸羟胺对 VAC 的 C_s , 仍是 $C_{s, \text{芳香羟胺}} > C_{s, \text{脂环羟胺}} > C_{s, \text{脂肪羟胺}}$ 。而芳香族羟胺中又以 PHA 的 C_s 值最大, 原因如前所述。TMHPHA 的 C_s 值之所以也可观, 是由于它即可以通过向 PVAC $\cdot$ 转移 $-OH$ 上的氢, 又可以通过偶联和夺取 PVAC $\cdot$ 上的 $\beta-H$ 使活性链终止。

诸羟胺在相同条件下对 AN 本体聚合的 C_s 均较它们对 VAC 的 C_s 小得多, 其原因仍与 PAN $\cdot$ 相对稳定, 不易与羟胺发生偶联和夺取 PAN $\cdot$ 上的 $\beta-H$ 、以及羟胺的消耗速率、相容程度和 PAN 在聚合体系中析出等因素有关。

参 考 文 献

- [1] 张自义、李兆陇、王晓艳、吕志珍、汪汉卿、冯良波, 高分子学报, 1990, (1), 2.
- [2] Price, C. C., *Discuss Faraday Soc.*, 1947, 2, 304.
- [3] Bamford, C. H., and White, E. F. T., *Faraday Soc.*, 1956, 52, 716.
- [4] Долузктов, И. Т., Несчрова, С. А., *Промышленность, СК*, 1981, 5, 14.
- [5] George, M., Alfred, C. W., and Harry, E. A., U. S., 3,265,751 (*Chem. Abstr.*, 65, 20335a) Alfred, C. w., and Harry, E. A., U. S., 3,265,752 (*Chem. Abstr.*, 65, 15545d).
- [6] Moore, W. R., and Murphy, M., *J. Polym. Sci.*, 1962, 56, 519.
- [7] Onyon, R. F., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 13.
- [8] Asahara, T., and Makishima, T., *Koggo, Kagaku, Zashi*, 1966, 69, 273.
- [9] Tabata, Y., *J. Polym. Sci.*, A2, 1964, 2445.
- [10] 蔡邦华, 中科院兰州化物所硕士论文, 1988.

- [11] Gold, V., and Bochell, D., "Advances in Physical Organic Chemistry", Academic Press, London, 1980, 17, 5.
- [12] Odian, G., "Principles of Polymerization" 2nd ED. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981, p. 456.
- [13] Pryor, W. A., and Fiske, T. R., *Macromol.*, 1969, 2(1), 62.
- [14] Seymour, R. B., and Patel, V., *Macromol. Sci. Chem.*, 1974, A 7(4), 961.
- [15] Mayo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 65, 2324.

INHIBITING EFFECT OF RADICAL POLYMERIZATION FOR VINYL MONOMERS

XI. Studies on the Inhibition and Their Chain Transfer Constants of Substituted Hydroxylamine Compounds in Bulk Polymerization of Vinyl Acetate and Acrylonitrile

ZHANG Ziyi, LI Zhaolong, BAI Yanlong and LÜ Zhizhen

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

The effects of the addition of 2.38×10^{-3} to 2.86×10^{-2} M AIBN and 8.8×10^{-3} to 6.1×10^{-4} M six substituted hydroxylamines, such as, N,N-diethylhydroxylamine (DEHA), N,N'-diisopropylhydroxylamine (DIPHA), N-hydroxyl-morpholine (MPHA), 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxyl-piperidinehydroxylamine (TMHPHA), N-phenylhydroxylamine (PHA) and N,N'-diphenylhydroxyamine (DPHA) at 60°C on the bulk polymerization of vinyl acetate (VAC) and acrylonitrile (AN) has been studied respectively. The results showed that all six hydroxylamines exhibited inhibiting properties. The effect is more pronounced for VAC than for AN. At the same time the chain transfer constants (C_s) of these compounds in bulk polymerization of VAC and AN has been calculated respectively by Mayo equation. The result demonstrated that the C_s value for VAC in bulk polymerization is larger than that of AN under same condition. These differences not only depend on the structure of six hydroxylamines and the nitroxide radical derved from them in reaction, but also on the electron-donating or electronaccepting properties of monomers used and radicals formed.

Key words Free radical polymerization, Inhibition, Chain transfer constant, Hydroxylamines, Vinyl acetate, Acrylonitrile