

乙烯系单体自由基聚合的阻聚效应

XIX. 取代哌啶羟胺和二叔丁基羟胺及其稳定 自由基对苯乙烯-丙烯腈共聚合的影响*

李兆陇 张自义** 刘贤斌

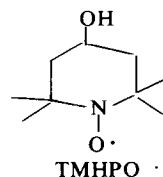
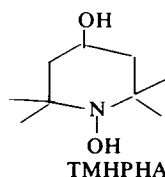
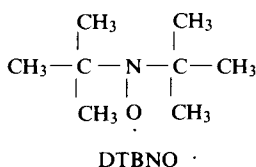
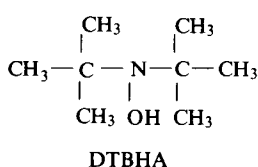
(兰州大学化学系 兰州, 730000)

摘 要

研究了二叔丁基羟胺 (DTBHA)、二叔丁基氮氧自由基 (DTBNO·)、2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶羟胺 (TMHPHA) 和 2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基 (TMHPO·) 对过氧化苯甲酰 (BPO) 60℃ 引发的苯乙烯 (M_1)-丙烯腈 (M_2) 共聚合的阻聚行为。结果表明, 这些阻聚剂对 St-AN 共聚均表现良好的阻聚行为, 其中氮氧自由基优于相应羟胺。同时观察到 St-AN 竞聚率的改变, 羟胺使 r_1 有所降低, r_2 略有增大。但相应的氮氧自由基呈相反结果。阻聚剂为 200ppm 时, 共聚物中的恒比共聚点由对照实验的 0.619 变化为 0.533、0.645、0.589 和 0.698 相对于 DTBHA、DTBNO·、TMHPHA 和 TMHPO·。

关键词 共聚合、阻聚反应、取代羟胺、稳定自由基、苯乙烯、丙烯腈

取代羟胺类化合物及其稳定氮氧自由基均用作自由基聚合的有效阻聚剂^[1-4]。作者曾系统研究了一些羟胺对几种烯烃单体聚合的影响^[5-9]。大量实验表明, 在均聚条件下, 羟胺对富电子单体表现出较好的阻聚功效。而其相应的氮氧自由基更适用于缺电子单体。最近作者研究了一些取代羟胺对 St-AN 共聚合的影响, 发现羟胺可使共聚物中 St 组成含量降低, 而丙烯腈链节增多^[10]。据此规律, 如将取代羟胺与其相应的氮氧自由基相比较, 两者结果是否相反呢? 为此本文研究了 DTBHA、DTBNO·、TMHPHA 和 TMHPO· 在 BPO 引发下 St-AN 共聚合的影响, 计算了聚合速率、分析了共聚物组成, 测定了 St-AN 共聚物中两单体的竞聚率及组成变化, 并用红外光谱对组成分析进行验证。四种阻聚剂的结构如下:



* 1992 年 2 月 9 日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 联系人

实 验 部 分

1. 原料

St, AN 均为上海化学试剂厂产品, 按前文方法提纯^[6, 7]. 羟胺及氮氧自由基系自制, 常规纯化. BPO 经甲醇结晶纯化.

2. 聚合

在几支聚合管中加入定量阻聚剂, 新提纯的 St 和 AN、单体重量 0.1% 的 BPO. 冰盐浴冷却下通氮, 封管后置于 60℃±0.2℃ 恒温水浴中聚合. 当单体转化率达 5—10% 时, 停止聚合, 记下时间. 冷却并将聚合液倾入甲醇中析出, 沉淀物经 DMF 溶解. 用甲醇沉淀反复两次, 沙芯漏斗过滤后于 50℃ 真空干燥至恒重, 计算单体转化率.

3. 结果处理

聚合速率按单位时间转化率 CUT (C%/min) 表示.

用 Kieldahl 定氮法测定共聚物中 AN 含量, 采用 Finemann—Ross 方法求得竞聚率^[11].

红外分析用岛津 IR-408 红外光谱仪, 40mg 共聚物样品经二氯甲烷制膜; 测定吸光度比例配合标准曲线法求得共聚物组成.

结 果 与 讨 论

1. 阻聚剂对 St—AN 共聚合阻聚的影响

表 1 列出不同浓度的 DTBHA 和 DTBNO· 对一定配比的 St—AN 聚合速率的影响

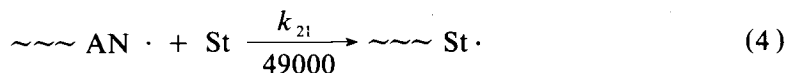
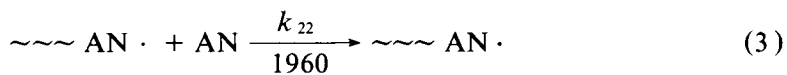
Tab.1 Effect of DTBHA and DTBNO· on copolymerization rate of St—AN

CUT (C%/min) Inhibitor (ppm)		x_{AN}			
		0.902	0.613	0.508	0.314
DTBHA	—	0.101	0.080	0.065	0.053
	(200)	0.097	0.077	0.064	0.046
	(500)	0.069	0.048	0.040	0.032
	(1000)	0.067	0.030	0.025	0.020
DTBNO·	(200)	0.047	0.038	0.034	0.026
	(500)	0.025	0.024	0.020	0.022
	(1000)	0.011	0.010	0.007	0.005

x_{AN} is mole fraction of AN in comonomer composition

由表 1 可见, 阻聚剂的加入使共聚物 CUT 普遍下降, 其值随阻聚剂用量的增加而明显降低. 与 DTBHA 相比较, DTBNO· 具有较好的阻聚效果. 这是由于氮氧自由基在相同条件下有着比相应羟胺较小的阻聚活化能, 更容易直接捕获初级自由基和链自由基, 产生较好的阻聚功效. 另外还可以看出, 同一阻聚剂浓度下, 共聚合 CUT 值随两单体配比中丙烯腈摩尔分数降低而降低, 却随苯乙烯浓度增加而下降, 但下降程度是

DTBHA 较之 DTBNO· 更明显. 这显然与羟胺对共聚反应中 St 的捕获能力较大有关. 故而对共聚中反应速率常数较低的两步反应影响较大, St-AN 共聚四种增长反应如下:



而氮氧自由基倾向于终止丙烯腈自由基, 对反应 (3) 和 (4) 影响大, 因而 CUT 变化不甚明显.

Tab.2 Effect of TMHPHA and TMHPO· on copolymerization rate of St-AN

CUT (C%/min) \ x_{AN}					
		0.902	0.613	0.508	0.314
Inhibitor (ppm)					
TMHPHA	—	0.101	0.080	0.065	0.053
	(200)	0.051	0.043	0.038	0.034
	(500)	0.042	0.041	0.033	0.029
	(1000)	0.030	0.036	0.029	0.020
	(2000)	0.025	0.020	0.017	0.013
TMHPO·	(200)	0.031	0.032	0.027	0.018
	(500)	0.022	0.022	0.017	0.012
	(1000)	0.019	0.015	0.011	0.008
	(2000)	0.010	0.009	0.007	0.004

由表2 可以看出; TMHPHA 和 TMHPO· 也表现了与DTBHA 和 DTBNO· 类似结果, 但前者的阻聚功效更佳. 不同的是 TMHPHA 和 TMHPO· 之间差别不大, 原因是它们之间可相互转化. 作者曾证明了 BPO 存在下对 TMHPHA 的氧化作用^[9]. 所有这些均与脂环类哌啶氧自由基具有较好稳定性有关^[12, 13]. 在相同浓度下, 四种阻聚剂对 St-AN 共聚阻聚能力是 TMHPO· > DTBNO· > TMHPHA > DTBHA. 图1 为

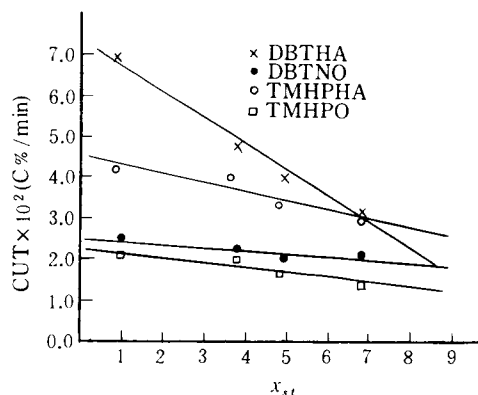


Fig.1 Relationship between conversion perminute and mole fraction of St (Concentration of inhibitor 500ppm)
× DBTHA · DTBNO · TMHPHA □ TMHPO ·

阻聚剂 500ppm 时, CUT 值随苯乙烯摩尔分数变化关系, 可以看出; 除 DTBHA 斜率较大外, 其余三者均随 x_{St} 变化不大。

2. 阻聚剂对 St-AN 共聚竞聚率的影响

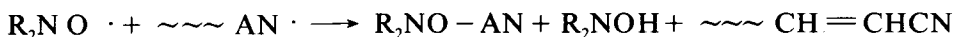
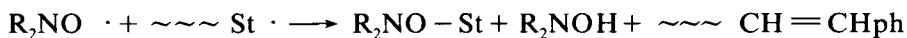
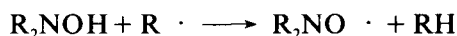
竞聚率是共聚合中单体的特定参数, 一般认为随外界条件的影响较小。但近来的研究表明, 阻聚剂存在下对单体竞聚率产生影响^[14]。在阻聚剂存在下对 St-AN 共聚组成进行了分析, 求得竞聚率列于表 3。

Tab.3 Effect of inhibitor on monomer reactivity ratios of St (M_1)-AN (M_2)

Inhibitor	(ppm)	r_1	r_2	r_{rel}	$r_1 \cdot r_2$
DTBHA	—	0.412	0.041	0.999	0.016
	200	0.282	0.182	0.996	0.051
	500	0.279	0.252	0.996	0.045
	1000	0.350	0.194	0.990	0.068
DTBNO	200	0.474	0.044	0.993	0.021
	500	0.415	0.020	0.996	0.008
	1000	0.385	0.116	0.988	0.064
TMHPHA	200	0.369	0.096	0.997	0.035
	500	0.325	0.140	0.997	0.045
	1000	0.392	0.103	0.984	0.041
	2000	0.427	0.039	0.995	0.017
TMHPO	200	0.570	0.004	0.998	0.002
	500	0.287	0.152	0.989	0.043
	1000	0.404	0.055	0.998	0.022
	2000	0.436	0.071	0.999	0.037

r_{rel} is correlation coefficient of linear regression from equation $R - \frac{R}{\rho} = \frac{R^2}{\rho} r_1 - r_2$

由表 3 结果可见, 羟胺和氮氧自由基的加入均使 St-AN 共聚的竞聚率发生不同程度的变化。羟胺存在下的 r_1 值有所降低, r_2 值略有增加。但它们对竞聚率值的影响均随浓度的增大而趋于平均化。低浓度时, 氮氧自由基表现了与相应羟胺相反的结果。但随着浓度增大, 这种差异逐渐缩小。有关 $R_2NO \cdot$ 的阻聚曾有两种观点, 包括了偶合和歧化^[15]。作者用 EPR 技术追踪了聚合体系中 R_2NOH 生成 $R_2NO \cdot$ 的反应过程^[16], 它们对自由基的捕获的可能历程如下:



可以看出,随着阻聚剂浓度的增大, R_2NOH 与 $R_2NO \cdot$ 相互转化也相应增大,加之 BPO 对 $>NOH$ 的氧化作用,从而减弱了两者的差别. 图 2 显示了不同浓度下的阻聚剂对 $St-AN$ 共聚竞聚率变化趋势.

竞聚率的变化可引起共聚物组成的改变. 用摩尔分数表示的共聚合组成方程, 求出阻聚剂在 $200ppm$ 时, 共聚物中苯乙烯的摩尔分数 F_{St} 与单体摩尔分数 f_{St} , 绘制组成曲线如下:

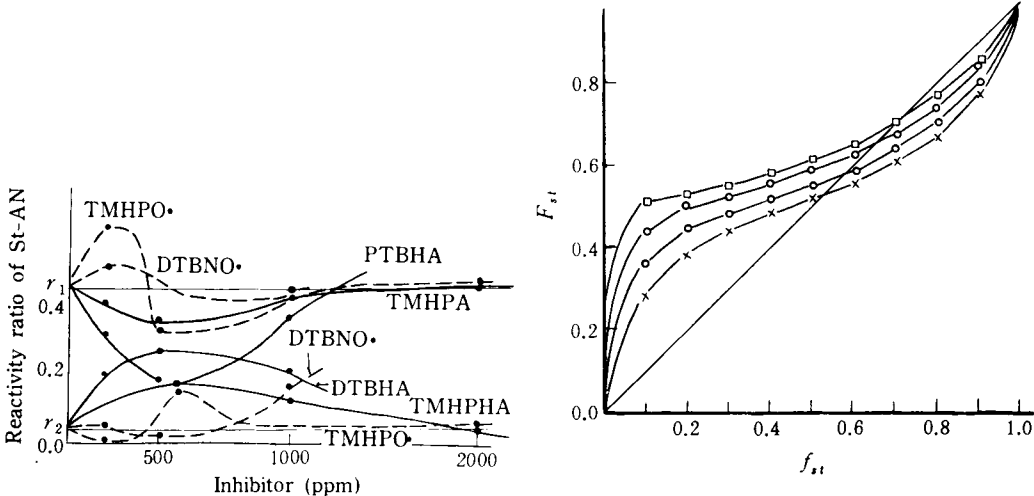


Fig.2 Effect of inhibitor amount on reactivity ratio of St-AN

Fig.3 Dependence of the instantaneous copolymer composition in presence of inhibitor 200ppm
★ no inhibitor × DTBHA · DTBNO ·
· TMHPA □ TMHPO ·

由各曲线可以明显看出: 在阻聚剂存在下组成曲线产生不同变化. 其变化程度与它们的阻聚能力一致. 不同的是 $>NO \cdot$ 产生的影响使组成曲线位于空白样品之上; 即在样同配比下, 进入共聚物链中的 St 有所增大. 表现了 $>NO \cdot$ 对 $St-AN$ 共聚合中 AN 的抑制能力大. 而 $>NOH$ 对 $St-AN$ 共聚所产生的影响刚好与 $>NO \cdot$ 相反. 这一结果与它们分别在 St 和 AN 均聚中表现的行为频为一致^[6, 7]. 计算了各浓度下阻聚剂对 $St-AN$ 共聚合恒比点的影响列于表 4.

Tab.4 Inhibitor influence on the azeotropic point of copolymerization of St-AN

Irihibitor	(ppm)	Azeotropic point	Irihibitor	(ppm)	Azeotropic point
空 白		0.620	TMHPHA	200	0.589
DTBHA	200	0.533		500	0.560
	500	0.497		1000	0.596
	1000	0.554		2000	0.626
DTBNO ·	200	0.645	TMHPO ·	200	0.698
	500	0.626		500	0.543
	1000	0.576		1000	0.613
				2000	0.622

可以看出羟胺存在下各浓度的恒比点均小于空白实验,而氮氧自由基存在下各浓度的恒比点在低浓度时高于空白样品,但随着浓度增大其变化值趋于对照实验.这种现象在 TMHPHA 和 TMHPO $\cdot$ 之间表现得尤为明显.

参 考 文 献

- [1] Tatsuro, M., Kazuhiko, M., Tetsuhiko, K., Kozo, M., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1979**, 19, 906
- [2] Usilton, T. T., Potel, A. R., *Polymer Preprint*, **1977**, 18 (1), 393
- [3] Combl, S. W., *Eur. Pat.*, **1988**, 291, 850
- [4] Szaiko, T., Manczyk, K., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1980**, 1, 449
- [5] 张自义、魏秀英、杨 虎、谢永平, 兰州大学学报, **1983**, 19, 27
- [6] 张自义、李兆陇、王晓艳、吕志珍、汪汉卿、冯良波, 高分子学报, **1990**, 2, 233
- [7] 张自义、李兆陇、拜延龙、吕志珍, 高分子学报, **1990**, 2, 239
- [8] 张自义、魏秀英, 高等学校化学学报, **1983**, 4 (2), 244
- [9] 张自义、刘照蓉、魏秀英, 高等学校化学学报, **1986**, 7 (9), 845
- [10] 张自义、李兆陇、杨茂林, 高等学校化学学报, **1992**, 13 (9)
- [11] Finemann, M., Ross, S. D., *J. Polym. Sci.*, **1950**, 5, 259
- [12] Gold, V., Berhell, D., "Advances in Physical Organic Chemistry" Academic Press, London, **1980**, 17, 5
- [13] 王殿勋、苏炳录, 化学通报, **1983**, 12, 12
- [14] Chen Showan, Tsai Cichyuan, *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 633
- [15] Yozo, M., *Makromol. Chem.*, **1972**, 160, 243
- [16] 汪汉卿、冯良波、蔡邦华、张自义、吕志珍、李兆陇, 波谱学杂志, **1989**, 6 (3), 364

INHIBITING EFFECT ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

XIX. STUDIES ON THE BEHAVIOUR OF SOME HINDERED HYDROXYLAMINES AND THEIR NITROXYL STABLE RADICAL IN FREE RADICAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH ACRYLONITRILE

LI Zhaolong, ZHANG Ziyi, LIU Xianbin

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, 730000)

ABSTRACT

The behaviour of N,N'-ditertbutylhydroxylamine (DTBHA), N,N'-ditertbutyl nitroxyl radical (DTBNO $\cdot$), 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxyl piperdinehy droxylamine (TMHPHA) and its nitroxyl radical (TMHPO $\cdot$), as inhibitors of the BPO-initiated copolymerization of styrene (M_1) with acrylonitrile (M_2), at 60 °C, has been studied. The result showed that the inhibition efficiency of nitroxyl radical is better than that of their hydroxylamines and their relative inhibiting order are TMHPO $\cdot$ > DTBNO $\cdot$ > TMHPHA > DTBHA. It was also found that the reactivity ratios of St-AN are different in various inhibitors. When the amount of these inhibitors is about 200 — 500 ppm, r_1 decreases and r_2 increases in the hydroxylamine condition but the opposite result is shown in nitroxyl radicals and the azeotropic point of copolymerization of St-AN changes from 0.619 to 0.698, 0.645, 0.589 and 0.533 for TMHPO $\cdot$, DTBNO $\cdot$, TMHPHA and DTBHA respectively.

Key words Copolymerization, Inhibition, Hydroxylamines, Stable nitroxyl radical, Styrene, Acrylonitrile