

· 研究简报 ·

乙烯系单体自由基聚合的阻聚效应

X. 羟胺类化合物对苯乙烯自由基聚合的阻聚及历程*

张自义 李兆陇 王晓艳 吕志珍

(兰州大学化学系, 兰州)

汪汉卿 冯良波

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州)

关键词 自由基聚合、阻聚、羟胺、苯乙烯

据报道, 取代羟胺类可作烯烃单体阻聚剂^[1-3]。丁苯共聚端基终止剂^[4]及米花状聚合物抑制剂^[5]。作者曾观察二乙基羟胺对一些烯烃单体的阻聚及分子量调节^[6,7], 但系统比较不同羟胺对乙烯类单体阻聚活性及其机理却报道较少。鉴于此, 本文研究了二乙基羟胺(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)等。对AIBN引发的苯乙烯自由基聚合诱导期(t_i), 聚合速率(R_p)及对聚苯乙烯分子量等的影响。并用ESR方法探讨了羟胺类化合物的阻聚机理。

1. 实验方法

聚合反应在改进的膨胀计中进行, 温度 $60 \pm 0.2^\circ\text{C}$, St 纯化见前文^[6], 六种羟胺按文献[8]制备, $[\text{AIBN}] = 2.13 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 加入羟胺 $[\text{AIBN}]/[\text{R}_2\text{NOH}] = 0.1, 0.5$ 和 1mol/l 时, 编号分别为 I、II、III, 对应的胺 $[\text{AIBN}]/[\text{R}_2\text{NH}] = 0.5 \text{mol/l}$ 记作 II'。比较阻聚活性, 采用阻聚因数 F 及修正阻聚因数 Fr 概念。本文 F 以及 Fr 按下式计算^[9,10]利用 $[\eta]_{\text{甲苯}} = 1.7 \times 10^{-2} \text{M}^{-0.69}$ 计算聚苯乙烯分子量, ESR 测定见文献[8]。

2. 阻聚效果表征

可用阻聚因数^[9] $F = t/C$ 来定量地比较阻聚剂的活性, 若表示阻聚和缓聚的总效果则用修正阻聚因数^[10] $Fr = t/C \cdot K$ 。式中 $t = t' - t_0$, t' 为加有阻聚剂时单体开始聚合的时间(分), t_0 为空白试验, C 为阻聚剂浓度, K 为缓聚系数, $K = R_p/R_{p_0}$, R_p 和 R_{p_0} 分别为有阻聚剂和空白试验的聚合速率。不同阻聚剂之间的阻聚因数之比称相对阻聚因数 E 。本文以 DEHA 作为相对比较标准, 并求得各浓度(摩尔)条件下平均相对阻聚因数 $\bar{E}$ 和重量百分浓度的平均相对阻聚因数 $\bar{E}'$ 。

3. DEHA 和 DIPHA 对 St 聚合的影响

DEHA 和 DIPHA 对 St 聚合的影响列于表 1, 由表 1 结果可见, 两者均可使 St 产生比较长的 t_i , 且 t_i 随羟胺浓度增加而延长, 但 R_p 却随之下降。同时还可以看出 F_{DEHA}

* 1989 年 1 月 23 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

表1 DEHA 和 DIPHA 对 St 阻聚及分子量的影响*

DEHA	t_i (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·s)	K	F	F_r	$\bar{M} \times 10^{-4}$
空 白	5.5	9.65	1			11.13
I	20	8.80	0.91	145	159	10.12
II	84	5.72	0.59	157	266	6.18
III	196	1.86	0.19	190	1003	2.33
II'	9	9.65	1.00	7.00	7.00	
II + BQ	101	2.98	0.30	95.5	318	
BQ	320	10.9	1.14	629	551	4.89

DIPHA	t_i (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·s)	K	F	F_r	$\bar{M} \times 10^{-4}$
I	30.7	9.45	0.98	252	257	6.63
II	40	5.96	0.62	69	112	4.25
III	53.2	4.38	0.45	48	106	3.37
II'	7.30	11.4	1.18	3.60	3.05	
II + BQ	290	7.66	0.79	284.5	360	

* $[BQ] = 1.07 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $[II] = [BQ] = 1.07 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

随浓度提高而明显增加,而 F_{DIPHA} 却逐渐变小,该结果表明;在相同条件下,DEHA 的阻聚效果优于 DIPHA,但对聚苯乙烯分子量的调节能力却是 DIPHA 大于 DEHA.

已知道,羟胺的阻聚功效取决于生成相应氮氧自由基的稳定性^[11]. 尽管 DIPHA 形成的氮氧自由基的速率远小于 DEHA,故其阻聚效果要比 DEHA 差. 若用 DIPHA-BQ 混合使用,则能使 St 聚合 t_i 延长较单独用 DIPHA 时的 7.25 倍. ESR 实验证明,给抗磁性的 DIPHA 中加入 BQ,能迅速检测到二异丙基氮氧自由基的特征 ESR 谱线,谱图参数与文献一致^[12]. 可见 BQ 有诱使 DIPHA 生成自由基的效果. 值得注意的是, R_2NOH -BQ 所产生的 t_i 值,均较相同浓度单独使用 BQ 时 t_i (320min) 要低. 其原因可能由于, BQ 本来就是 St 优良的阻聚剂,但当它与 R_2NOH 反应时,本身却被还原成为溶解度较差且在无氧条件下丧失阻聚能力的 HQ (对苯二酚)之故^[13].

然而,两个羟胺对 St 聚合时的分子量降低,却是 DIPHA 大于 DEHA. 这一结果表明: 羟胺类阻聚效果依赖于生成氮氧自由基的速度,而降低分子量的调聚反应,则与生成氮氧自由基的稳定性有关. 尽管 DIPHA 生成自由基的速度较慢,但相对稳定,它的浓度大,发生链转移的几率高,故使 St 聚合分子量降低.

4. MPHA 和 TMHPHA 对 St 聚合的影响

研究发现在相同条件下,MPHA 的阻聚效果只有 TMHPHA 的 1/5 左右 (表 2),而诱导期后的缓聚,也以 TMHPHA 最强. TMHPHA 阻聚效果之所以较 MPHA 高,显然由于在聚合条件下, TMHPHA 更易生成稳定的 $TMHPO\cdot$ 之故^[14]. 至于它们在高浓度时能引起 R_p 和 $\bar{M}$ 的降低,一方面由于当羟胺浓度增大时,有更多几率与 AIBN 反应,生成 $R_2NO\cdot$ 终止链自由基,且稳定的 $R_2NO\cdot$ 还能诱发 AIBN 分解^[15],使引发剂消耗,降低浓度,减慢了 R_p . 另一方面,体系中过多的 R_2NOH 及 $R_2NO\cdot$ 又可迅速链转移. 使 PSt. 歧化终止增多,导致分子量降低. 反应过程中生成的 $TMHPO\cdot$ 已用 ESR 方法证

表2 MPHA 和 TMHPHA 对 St 阻聚及分子量的影响*

MPHA	t_i (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·s)	K	F	F_r	$\bar{M} \times 10^{-4}$
I	10.8	9.45	0.98	45.0	54.0	8.43
II	27.3	7.20	0.75	43.6	59.0	6.53
III	29.1	6.06	0.63	23.6	37.0	4.18
II'	8.50	9.45	0.98	6.00	6.12	
BQ	167	8.98	0.93	1575	1694	
I + BQ	122	9.40	0.97	583	601	

TMHPHA	t_i (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·s)	K	F	F_r	$\bar{M} \times 10^{-4}$
I	51.0	8.63	0.89	455	511	5.92
II	73.0	6.95	0.72	135	188	3.36
III	157	3.52	0.36	152	421	2.22
II'	9.30	9.32	0.96	7.60	7.92	
I + BQ	140	8.66	0.89	673	756	

* $[I] = [BQ] = 2.13 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 实^[8]. TMHPO· 与 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot$ 的偶合产物也曾得到^[16].

5. PHA 和 DPHA 对 St 聚合的影响

芳基羟胺的阻聚性质只有少数报道^[2,3]. 但阻聚机理, 未见讨论. 我们研究 PHA 和 DPHA 对 St 自由基聚合的影响, 证明二者阻聚效果显著. 特别是当浓度增加时, DPHA 的 t_i 增加更多 (图1). 但缓聚及分子量降低却以 PHA 最突出. F 值也是 PHA 最大. 如在相同实验条件下, 以 $R_2\text{NOH}/[\text{AIBN}]$ 为 0.1 时所得聚苯乙烯分子量作比较, PHA 为 3.19×10^4 , 而 DPHA 为 8.00×10^4 , F 值前者为后者的 3 倍左右.

在 PHA 和 DPHA 中, PHA 的阻聚和缓聚何以均较强, Bowmon^[17] 认为一级羟胺自由基之间存在以下歧化反应:

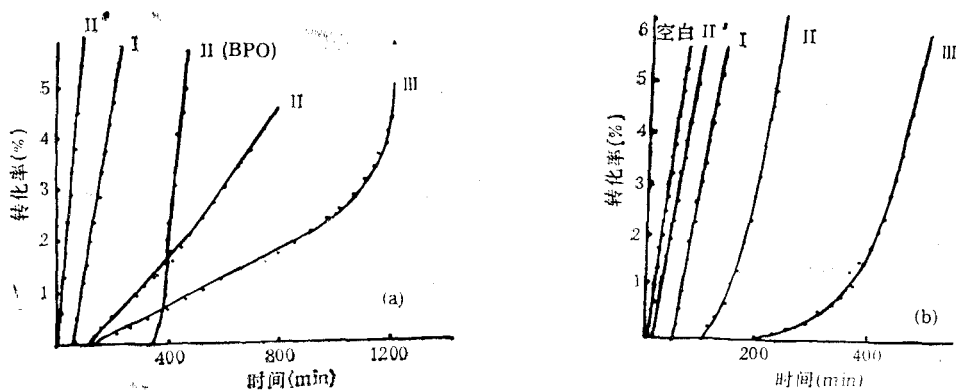


图1 PHA(a)、DPHA(b) 对 St 聚合时间-转化率曲线

系列的比较不同羟胺的相对阻聚效果, 可以 DEHA 作为比较标准, 计算出诸羟胺在不同浓度时平均相对阻聚活性 $\bar{E}$ 值. 计算结果列于表 3.

由表 3 结果可见, 除一级羟胺 PHA $\bar{E}$ 值反常外, 其余羟胺 $\bar{E}$ 值次序为:



该次序正好与实验中呈现的羟胺阻聚活性次序一致. 如用 $\bar{F}$ 或 $\bar{E}' = \bar{E}_x \frac{M_r}{M_x}$ (M_r 为 DEHA 分子量) 排列亦为上述次序, 此外考察表中 $\bar{K}$ 值发现, 六种羟胺中阻聚因数越大者其 $\bar{K}$ 值越小, 即缓聚作用越大. 由此结论, 高效的羟胺阻聚剂, 同时也是高效的聚合阻滞剂.

参 考 文 献

- [1] U. S. Patent., 2, 965, 685. *Ibid.* 3, 392, 304. *Ibid.* 3, 493, 603.
- [2] Simonyi, M., Todos, F., and Heidt, J., *Magy. Kem. Folyoirat.*, **1965**, 71(12), 524.
- [3] Totauro, M., et al. *Jpn. Kokai. Tokkyo. Koho.*, 79, 19, 906. **1979**.
- [4] Моисеев, В. В., Папков, В. Н. и др. *Промышленность СК* **1982**, 4, 9.
- [5] Alfred, C. W., and Harry, E. A., U. S. Patent., 3, 265, 752. 1966. *Chem. Abstr.*, 65, 15545d.
- [6] 张自义、魏秀英、杨虎、谢永平, 兰州大学学报, **1983**, 19, 27.
- [7] 张自义、魏秀英, 石油化工, **1983**, 12(4), 211.
- [8] 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.
- [9] Georgieff, K. K., *J. Appl. Polymer. Sci.*, **1964**, 8(3) 503.
- [10] Возулавская, Л. С., *ХИМ. ПРОМ.* **1967**, 10, 749. 又见: 张自义, 合成材料, **1980**, 3, 191; 潘祖仁、于在璋, 自由基聚合, 化学工业出版社, 北京 **1983**, p224.
- [11] Gold, V., and Berhell, D., "Advances in Physical Organic Chemistry" Academic Press London, **1980**, 17, 5.
- [12] Chapelet-Ietourneux, G., et al., *Bull. Soc. Chim.*, **1965**, 3283.
- [13] Kurland, J. J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18, 1139.
- [14] 王殿勋、苏炳录, 化学通报, **1983**, 12, 12.
- [15] May, J. A., and Smith, V. B., *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 2993.
- [16] 张自义、魏秀英、刘照蓉, 高等学校化学学报, **1986**, 7(9), 857.
- [17] Bowman, D. F., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6551.
- [18] 蔡邦华, 中科院兰州化物所硕士论文, **1988**.

INHIBITING EFFECTS OF RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

X. Studies on the Inhibition and Its Mechanism of Hydroxylamines Compounds
in Free Radical Polymerization of Styrene

ZHANG Ziyi, LI Zhaolong, WANG Xiaoyan, LÜ Zhizhen

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

WANG Hanqing and FENG Liangbo

(Lanzhou Institute of Chemical Physics Academia Sinica, Lanzhou)

ABSTRACT

The inhibiting effects of N,N'-diethoxyamine(DEHA), N,N'-diisopropylhydroxylamine (DIPHA), 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxyl-piperidinhydroxylamine (TMHPHA), 4-hydroxyl-morpholine(MPHA), N-phenylhydroxylamine(PHA) and N,N'-diphenylhydroxylamine (DPHA), on the AIBN-initiated, bulk polymerization of styrene(St) have been studied by dilatometric method. The inductive period of polymerization(t_i), the rate of propagating after the t_i (R_p), the MW of polystyrene (M_n) the retardating coefficient (K) and the inhibiting factor (F) have been obtained. The results reveal that R_2NOH have been proved to be very efficient inhibitors and their inhibiting efficiency have been found to depend on the rate and stability of the nitroxide radical formed in reaction. Relative inhibiting reactivities of several R_2NOH have been determined as in the following order; DEHA>TMHPHA>DPHA>DIPHA>MPHA. Other stable nitroxides formed in polymerization of St in the presence of several R_2NOH have also been identified by ESR and mechanism of inhibition and retardation has been discussed.

Key words Free radical polymerization, Inhibition, R_2NOH , Styrene