

丙烯酸酯在苯胼存在下的氧化和聚合研究*

曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

苯胼存在下丙烯酸酯的吸氧和氧化速度迅速增加,苯胼浓度约0.1—1.0%范围时,并发生聚合。

不同结构丙烯酸酯在苯胼存在下的吸氧与聚合的次序为:甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯>甲基丙烯酸羟基丙酯>甲基丙烯酸甲酯。我们认为苯胼存在下丙烯酸酯的氧化机构可能是苯胼结合丙烯酸酯醚键或双键 α 位碳原子上的氢,形成负碳离子或疏松离子对,从而在氧作用下生成过氧化物。

苯胼的氧化已有不少研究^[1-3],但用苯胼作促进剂加速烯类化合物氧化和聚合迄今未见报导。在前文^[4]按促进丙烯酸酯氧化和聚合的基础上,我们研究苯胼作为促进剂时丙烯酸酯的吸氧、氧化和聚合以及苯胼浓度、氧化温度、丙烯酸酯结构等的影响。发现微量苯胼对丙烯酸酯氧化起明显的促进作用,而在一定的浓度范围时并引起丙烯酸酯聚合。本文初步提出并讨论了苯胼促进丙烯酸酯氧化的机构。

实 验 部 分

甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯(TEGMA),甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯(MEMA),丙烯酸2-甲氧基乙酯(MEA),甲基丙烯酸羟基丙酯(HPMA)的合成与物理常数见前报^[5]。苯胼为试剂级,用前氮下蒸馏,密封存放。苯乙烯,甲基苯乙烯,丙烯腈,甲基丙烯腈一般方法纯化。氧化,过氧化物分析及氧含量测定见前报^[5]。

结 果 与 讨 论

1. 苯胼存在下丙烯酸酯的氧化

微量苯胼存在时,丙烯酸酯氧化明显加速,如MEMA加0.02%苯胼,50℃通空气氧化64小时,过氧化物浓度可达0.27克分子/升,比氧化前 7.5×10^{-4} 克分子/升约增加350倍。

2. 苯胼存在下丙烯酸酯的吸氧和聚合

1. 苯胼浓度的影响

图1表示苯胼浓度从 10^{-2} 到1%变化时HPMA的吸氧曲线。苯胼浓度0.27, 0.54%

* 曾在中国化学会1980年高分子学术会议上宣读,本刊于1979年12月30日收到。

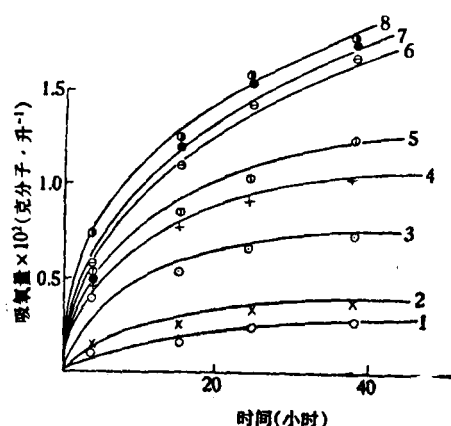


图1 苯胍存在下 HPMA 的吸氧 (28°C) 苯胍浓度(%):
1. 0.0135; 2. 0.027; 3. 0.054; 4. 0.108;
5. 0.135 6. 0.27; 7. 0.54; 8. 1.08

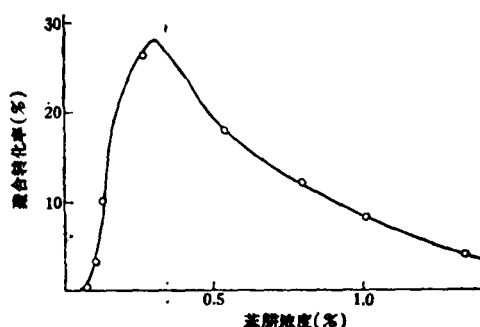


图2 苯胍浓度与 HPMA 聚合的关系
(28°C, 60 小时)

的 HPMA, 24 小时后明显变稠聚合, 其余变化不大。

将不同苯胍浓度的 HPMA 在 28°C 经 60 小时后生成的聚合物分离恒重, 得图 2。从图 2 可见, 聚合速度最快的苯胍浓度约 0.2—0.3%。

苯胍加速 TEGMA 吸氧和聚合的情况与 HPMA 差不多。图 3 表示 TEGMA 在不同苯胍含量时的吸氧曲线。引起 TEGMA 聚合的苯胍浓度为 0.1—5.0%。0.1—1.0%, 6 小时聚合; 5.0%, 24 小时聚合; 小于 0.01% 或大于 10%, 两星期都不聚合。表 1 列出的另一组实验数据同样表明苯胍引发 TEGMA 聚合是存在一个浓度范围的, 聚合最快的苯胍浓度约 1%。

用其它丙烯酸酯做试验, 都有一个对应的苯胍浓度时聚合最快, MMA 约 0.2%, MEMA 约 0.1%。

2. 丙烯酸酯结构的影响

前文^[6]我们曾列出 HPMA, MEMA, MEA 40°C 时的吸氧曲线, MEMA, MEA 的吸氧和聚合比 HPMA 快, 表明有醚键的单体在苯胍存在下易氧化和聚合。图 4 表示 25°C, 0.2% 苯胍的 MMA, MA 和丙酸甲酯的吸氧, MMA 比 MA 快而丙酸甲酯基本上不吸氧, 表明吸氧快慢与双键及双键 α 位有否甲基存在有关。双键 α 位有甲基的化合物吸氧快, 还可以比较下面两组单体证实。图 5 表示苯乙烯, 甲基苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈在苯胍存在下的吸氧。甲基苯乙烯, 甲基丙烯腈均比不带甲基的相应的化合物要快, 这些结果与 Bolland 研究烯类化合物氧化所得的规律^[7]是一致的。

图 6 为不同酯基的丙烯酸酯的吸氧曲线, 酯基不同时, 吸氧量变化很小, 表明酯基对氧化的影响是比较小的。

3. 温度对吸氧的影响

表 1 不同苯胍含量的 TEGMA 在 20°C 下聚合时间

苯胍浓度(%)	聚合时间*(小时)
0.13	8
0.60	5
1.60	5
4.00	20

* 指聚合到不流动的时间。

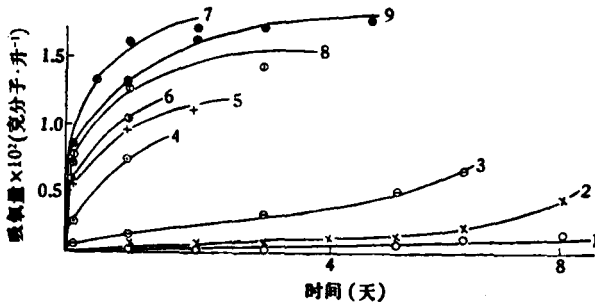


图3 不同苯肼浓度的 TEGMA 的吸氧 (20°C)
 苯肼浓度(%): 1. 10^{-4} ; 2. 10^{-3} ; 3. 10^{-2} ; 4. 10^{-1} ;
 5. 0.5; 6. 1.0; 7. 10; 8. 30; 9. 50

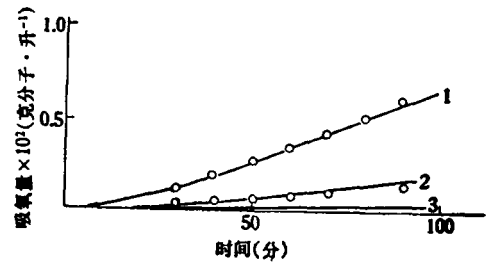


图4 MMA, MA, 丙酸甲酯的吸氧曲线 (25°C)
 苯肼浓度: 0.2%. 1. MMA; 2. MA;
 3. 丙酸甲酯

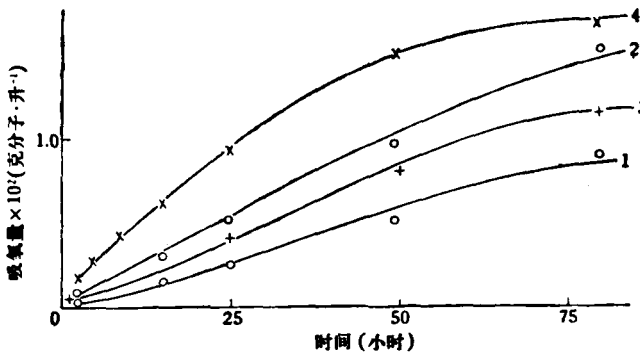


图5 苯乙烯, 甲基苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈的吸氧曲线
 苯肼浓度: 0.15%; 试验温度: 15°C
 1. 丙烯腈; 2. 甲基丙烯腈; 3. 苯乙烯; 4. 甲基苯乙烯

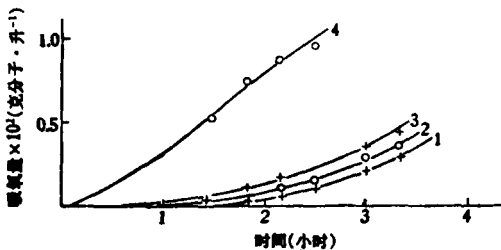


图6 不同酯基的丙烯酸酯的吸氧
 苯肼浓度: 0.15%; 试验温度: 25°C
 1. 丙烯酸甲酯; 2. 丙烯酸乙酯; 3. 丙烯酸异丁酯; 4. MMA

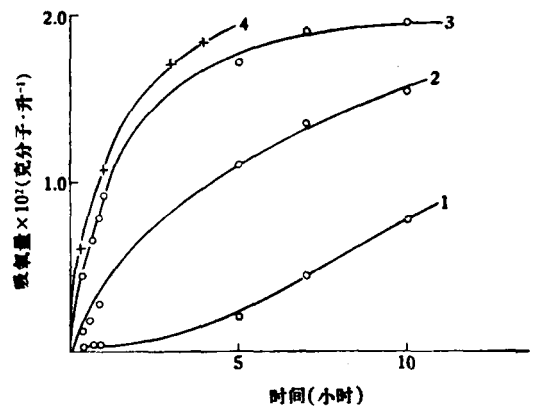


图7 不同温度下 HPMA 的吸氧
 苯肼浓度: 1%
 1. 15°C; 2. 40°C; 3. 80°C;
 4. MEMA, 40°C

OXIDATION AND POLYMERIZATION OF ACRYLIC ESTERS IN THE PRESENCE OF PHENYL HYDRAZINE

Cao Weixiao and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

The oxygen absorption and oxidation of acrylic esters will promptly increase in the presence of phenyl hydrazine and polymerization will proceed by using 0.1—1% of phenyl hydrazine.

Both the rates of oxygen absorption and the rates of polymerization of several methacrylate esters were studied and shown to be with the following order:

M→ethoxyethylmethacrylate (M→EMA)

>Hydroxypropylmethacrylate (HPMA) > M→ethyl methacrylate (MMA)

The oxidation mechanism of acrylic esters in the presence of phenyl hydrazine has been proposed that the latter may withdraw the proton situated at α -carbon atom of the ether linkage or of the double bond in order to facilitate the oxidation to form the hydroperoxide.