

乙烯系单体自由基聚合的阻聚效应

IX. 受阻胺-醌类电荷转移络合物对甲基丙烯酸甲酯 自由基聚合的阻聚及历程*

张自义 李兆陇 刘吉平

(兰州大学化学系, 兰州)

摘 要

用膨胀计法研究了四氯苯醌(CA)、苯醌(BQ)与受阻胺二异丙胺(DIPA)、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶(TMP)形成的电荷转移络合物(CTC)对偶氮二异丁腈(AIBN)引发的甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合阻聚效应。结果表明, CA-DIPA、CA-TMP、BQ-DIPA 和 BQ-TMP 对 MMA 的自由基聚合均产生较单独的醌或胺更显著的阻聚能力。其中以 CA-DIPA 阻聚效果更佳。比较了 MMA 在苯或乙腈中的溶液聚合, 得类似结果。初步讨论了受阻胺-醌电荷转移络合物对 MMA 自由基聚合的阻聚反应机理。

关键词 受阻胺、醌、电荷转移络合物、阻聚、甲基丙烯酸甲酯

有机化合物间形成电荷转移络合物(CTC)的反应引起广泛兴趣^[1], 而 CTC 对乙烯系单体聚合的影响更引起重视。Scott^[2]、Ellinger^[3]提出 N-乙烯基吡啶聚合的 CTC 机制。丘坤元、曹维孝和冯新德等对 CTC 引发聚合进行系统研究^[4-6]。胺和醌均可作烯烃单体的阻聚剂, Yassin 研究阻聚机理, 提出电荷转移络合物阻聚剂^[7]。本文作者亦曾发现, 一些芳胺同五氯化锑^[8]、溴^[9]和碘^[10]的 CTC 对异戊二烯聚合产生抑制。Yassin 还探讨三乙胺和二甲基苯胺同四氯苯醌的 CTC 对苯乙烯等单体的阻聚性能^[7], 认为阻聚剂“实体”是 CTC 中的半醌负离子自由基 $CA^{\cdot-}$ 。如该结论有普遍意义, 那么醌参与的聚合体系加入任何能诱使醌生成 $CA^{\cdot-}$ 的电子给体, 醌的阻聚活性将提高。鉴于此, 本文选择受阻胺如, 二异丙胺(DIPA)、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶(TMP)为给体, 苯醌(BQ)四氯苯醌(CA)为受体, 研究它们间的 CTC 对 MMA 聚合的影响。

CTC 的形成与碱性和空间障碍有关, 而碱性和空间障碍均是 $TMP > DIPA$, 但实际给电子能力可能是 $DIPA > TMP$ 。醌的受电子能力取决于氧化还原电势(ORP), 已知 ORP: BQ(0.716V), CA(0.699V)。尽管 CA 也有空间障碍, 但因氯的-I 效应, 故潜在的氧化性可能比 BQ 大。若 CTC 的形成不仅取决于电子授受体的空间障碍, 更多决定于受体亲电子性能, 那么 DIPA 更能诱使 CA (或 BQ) 形成 $CA^{\cdot-}$ (或 $BQ^{\cdot-}$), 同时

* 国家自然科学基金资助项目; 1988年3月6日收到。

考虑到其稳定性应是 $CA^- > BQ^-$, 故推断; CA-DIPA 间形成的 CTC 应具更强的阻聚活性。通过实验观察, 得到了与推论一致的结果。实验中用 UV 以及 ESR 方法证实 CTC 存在。用 Craven 法鉴定了聚合链端基, 初步讨论了受阻胺-醌 CTC 阻聚机理。

实 验 部 分

1. 原料

MMA 北京化工厂产品, 经 5% NaOH 洗涤 2—3 次, 水洗至中性, 无水 Mg_2SO_4 干燥, 在 1% CuCl 存在下减压蒸馏, 收集 $44^\circ C/100 \text{ mmHg}$ 馏分, n_D^{20} 1.4130。其余试剂用前均经纯化。

2. 聚合反应

(1) 本体聚合: 引发剂 AIBN ($4.86 \times 10^{-4} \text{ mol/mol MMA}$), 醌的用量 ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/mol MMA}$), 依次增加胺的量为 0.5、1.0 和 5.0 mol/mol 醌, 三种比例络合物分别为 I、II 和 III。固定胺的用量为 ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/mol MMA}$), 依次增加醌的用量为 0.5 和 5.0 mol/mol 胺, 它们的络合物分别为 A 和 B。聚合反应在改进的膨胀计中进行, 聚合前通氮气 10 分钟, 反应于 $60^\circ C \pm 0.2$ 恒温浴中进行, 记录体积收缩, 计算单体转化率及反应速率。当转化率达 10—15% 停止反应, 聚合产物用苯溶解甲醇沉淀三次, 沉淀物经真空干燥后进行 Craven^[1] 实验, 观察颜色变化。

(2) 溶液聚合: 单体与溶剂之比为 1:1 (体积), 其余试剂用量同本体聚合。

紫外光谱用岛津 UV-240 型仪器测定。

ESR 用 RS-200D 电子自旋共振仪测定。

结 果 与 讨 论

1. CTC 对 MMA 本体聚合的影响

表 1 列出了 CA、BQ 与 DIPA、TMP 形成的 CTC 对 AIBN 引发 MMA 本体聚合诱导期及聚合速率的影响。结果表明:

表 1 阻聚剂对 MMA 本体聚合的影响

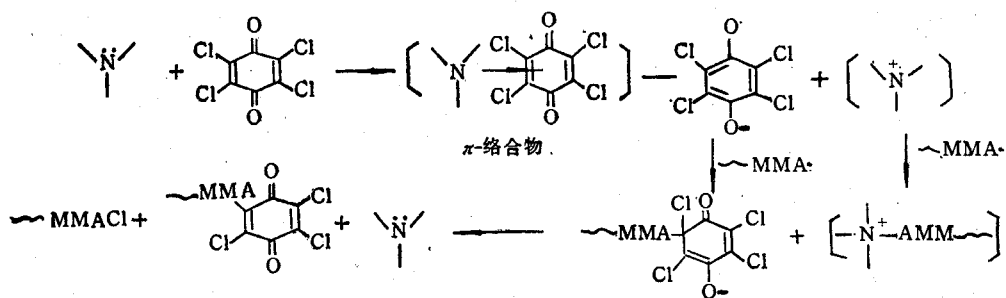
试 剂	空白	CA	BQ	DIPA	TMP	CA-DIPA			CA-TMP			BQ-DIPA			BQ-TMP		
浓 度 $10^{-4}(\text{mol/L})$		5.0	5.0	5.0	5.0	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
诱导期 (min)	8	14	45	48	46	85	115	300	84	86	125	40	69	160	25	50	28
$R_p \times 10^3$ (mol/L·S)	2.75	1.93	0.10	2.06	1.83	0.69	0.33	0.06	0.66	0.31	0.24	0.09	0.14	0.08	0.11	0.10	0.10

(1) CA、BQ、DIPA 和 TMP 单独使用, 仅对 MMA 聚合产生较弱的抑制。只有当胺-醌混合使用, 方可出现较长的诱导期。分析表 1 可见; 不同的胺-醌混合对 MMA 阻聚次序为: CA-DIPA > CA-TMP > BQ-DIPA > BQ-TMP。参考文献^[7]可以认为; 本文选用受阻胺-醌复合阻聚剂的阻聚性能, 是与两者形成 CTC 有关, 而 CTC 之形成, 可借助体系色泽变化来判断。呈色越快、色泽越深, 则诱导期越长。CA-DIPA 最易呈色, 故

其阻聚效果最佳。BQ-TMP 较难呈色, 故阻聚效果最差。TMP 与 CA 和 BQ 均较难络合, 可能与 TMP 空间障碍和分子内氢键有关^[12]。而 BQ 又较 CA 难形成 CTC, 这是由于分子极性 $BQ < CA$, 故形成的半醌负离子稳定性则是 $CA^- > BQ^-$ 。故可认为胺-醌体系阻聚功效主要取决于醌的结构及生成半醌负离子的稳定性, 其次是胺的给电子性质。

(2) 研究 CTC 中胺-醌的相对比例发现, 对 CA-DIPA, 随着 DIPA 量增加(络合物 III), 体系色泽很快由黄、绿演变为紫红, 这时阻聚效果最为显著。反之若固定 DIPA 增加 CA 的相对量(络合物 B), 虽然阻聚效果也有提高, 但却远不及前者(见图 1)。对 CA-TMP, 固定 CA, 增加 TMP 阻聚效果无明显增加, 却表现出明显的缓聚。在 CA 与两种胺的 CTC 中, 阻聚性能取决于胺的给电子性质。在 BQ 体系中, 增加胺的比例, 只有 DIPA 阻聚性能增加, 而增加 TMP, 其诱导期的变化基本与单独使用 TMP 时一致, 而这时缓聚效果却十分显著(图 2)、以上结果表明: 醌的受电子性质对于 CTC 的形成和提高阻聚效果是重要的。

(3) 分析聚合物结构发现, 当用 CA-胺作阻聚剂时, 分离阻聚期后聚合物, 经 Craven 方法鉴定为含有醌端基产物。而用 BQ-胺, 则得非醌端基产物。这些事实指出: $\sim MMA\cdot$ 为一缺电子增长链自由基, 它反应时只和 CTC 中能稳定存在且富电子的半醌负离子自由基结合, 得醌型氧负离子加成物, 而胺正离子自由基, 由于稳定性差, 故只暂时和 $\sim MMA\cdot$ 结合生成胺正离子, 然后两者相互作用, 在阻聚期后得含醌端基聚合物。可用如下反应描述:



(4) 至于用 BQ-胺, 何以不形成含醌端基产物。可能因 BQ^- 稳定性较差, 只能以自由基离子对形式存在。故当 $\sim MMA\cdot$ 与离子自由基相互作用, 缺电子的 $\sim MMA\cdot$ 既

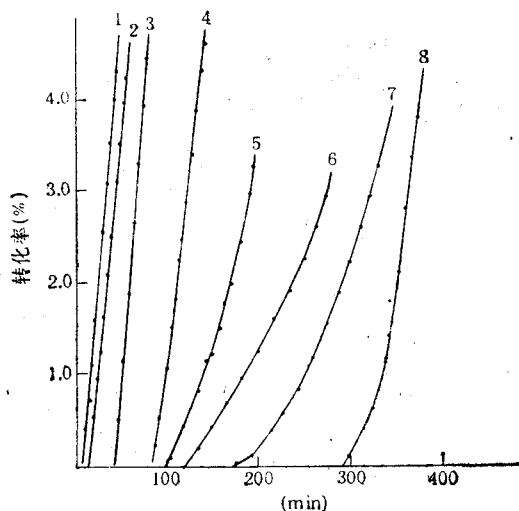
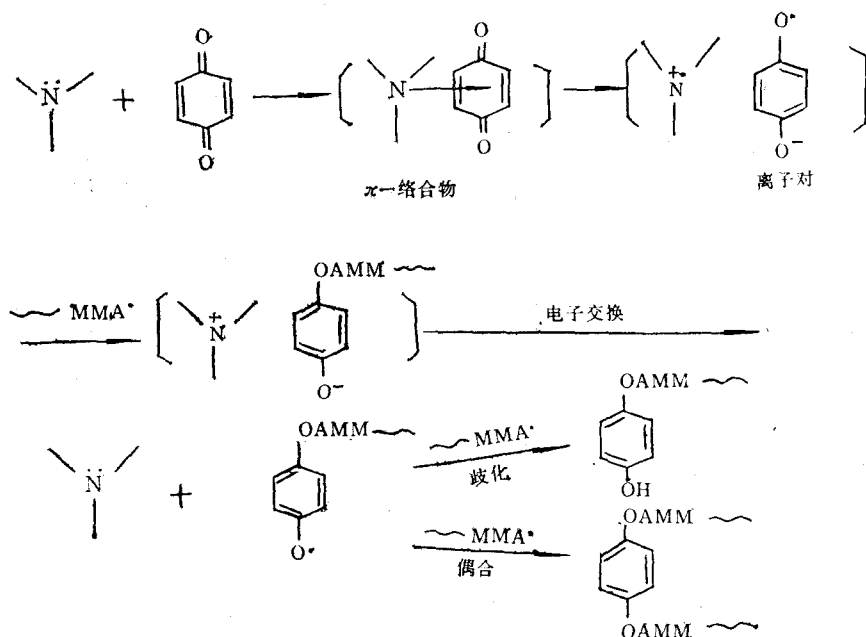


图 1 CA-DIPA 体系 MMA 本体聚合转化率-时间曲线
1. AIBN. 2. CA. 3. DIPA. 4. 络合物 I 5. 络合物 A. 6. 络合物 II. 7. 络合物 B 8. 络合物 III

可以和 $BQ^{\cdot-}$ 也可和胺正离子自由基结合, 形成另一离子对, 离子对内电子经交换又得游离胺和非醌型大分子酚氧自由基, 最后生成非醌端基产物。其过程如下:



从以上讨论可以看出, 胺-醌阻聚反应中, 起阻聚作用的主要部分是醌, 而胺的作用仅局限于诱使醌生成具有阻聚活性的半醌负离子自由基。

2. CTC 对 MMA 溶液聚合的影响

溶液聚合中除分别以苯和乙腈作溶剂外, 其它试剂和聚合条件与本体聚合相同。CTC 对 MMA 溶液聚合诱导期和聚合速率的影响列于表 2。

由表 2 可见, 在苯溶液中, 用 CA-DIPA, 呈现较本体聚合更长的阻聚期。若用乙腈, 则阻聚期较相应的本体聚合还短。如用 TMP, 溶剂不论是苯还是乙腈, 其阻聚期均较本体聚合低。本体聚合中单体相当于溶剂, 因而用 CA-DIPA 阻聚剂, 可以设想 CTC 中 $CA^{\cdot-}$ 和 $DIPA^{\cdot+}$ 都被单

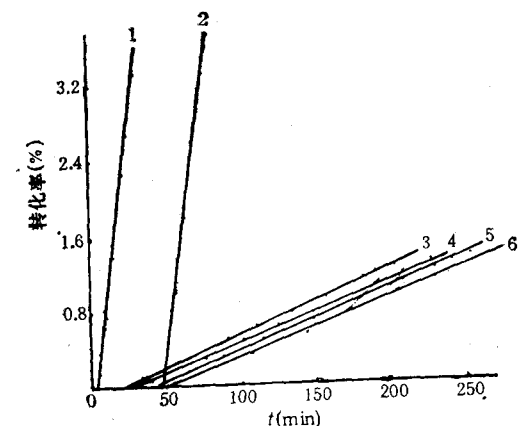


图2 BQ-TMP 体系 MMA 本体聚合转化率-时间曲线
1. AIBN. 2. TMP 3. 络合物 I 4. 络合物 III
5. BQ 6. 络合物 II.

体溶剂化, 加入乙腈, 乙腈将 $CA^{\cdot-}$ 和 $DIPA^{\cdot+}$ 层层包围, 阻止了它们和 $\text{MMA}^{\cdot}$ 结合。进而导致乙腈中聚合时阻聚期反比本体聚合更低。反之用苯, $CA^{\cdot-}$ 相当自由, 能有更多机会和 $\text{MMA}^{\cdot}$ 结合, 故而呈现出较本体聚合更长的阻聚期。

至于 CA-TMP 在苯和乙腈中表现出比本体聚合更低的阻聚期, 可能与 TMP 空间

表 2 混合阻聚剂对 MMA 溶液聚合的影响*

试 剂		CA-DIPA		CA-TMP		BQ-DIPA		BQ-TMP	
		诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
络合物 (苯)	I					73	0.62	38	0.77
	II	138	4.95	20	8.33	80	0.79	38	0.70
	III	540	1.93	31	3.08	205	0.59	37	0.45
络合物 (乙腈)	I							32	0.86
	II	90	4.87	30	5.42	114	0.85	48	0.93
	III	160	4.12	40	5.65	210	0.51	70	0.66

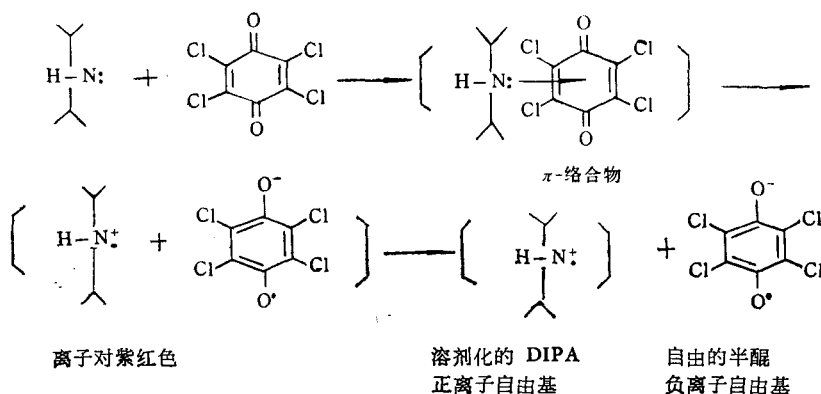
* $R_{p\text{空白}} = 1.25 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (苯); $R_{p\text{空白}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (乙腈)

障碍,致使在溶剂稀释条件下较难生成 CTC 之故。

用 BQ-DIPA 时,不论用何溶剂均表现出较本体聚合长的阻聚期。若用 TMP,则阻聚期大致和本体聚合相当,所以增大溶剂极性,可能略对 BQ-DIPA 形成离子基对有利,故阻聚效果在乙腈中较本体聚合有提高。但对 BQ-TMP,乙腈溶剂也难于促进其离子对形成,故阻聚效果提高不多。以上结果是对胺-醌体系通过 CTC 阻聚历程又一支持。

3. 关于 CTC 的证据

CTC 的生成除了观察颜色变化外,采用 UV 研究 CTC 产生的新峰,也是有效的方法。受阻胺和醌形成的 CTC,以 CA-DIPA 为例其过程如下:



实验证实,当 CA 溶于甲醇或环己烷中,分别在 282 和 290 nm 处出现紫外吸收峰。加入 DIPA 则 UV 吸收峰向长波方向移动,最后分别在 413 和 342 nm 处产生新峰。用 TMP 进行类似实验也出现新的吸收,但速度要慢的多,表明 TMP 络合较 DIPA 要慢。

对醌-胺的混合物进行 ESR 研究,则四种体系均呈现较强的 ESR 吸收。不同的是 CA-DIPA 和 CA-TMP 的 ESR 谱呈单峰, g 值分别为 2.0056 和 2.0057、线宽 1.18 和 2.48G。而 BQ-DIPA 和 BQ-TMP 的 ESR 谱为五条等距离谱线, g 值分别为 2.0054 和 2.0045、总谱宽分别为 47.5 和 11.25 G。均符合 $2nI + 1$ 规则。表明 ESR 检测到的信号归属于半醌负离子自由基,进而证实了 CTC 的存在。

参 考 文 献

- [1] Froster, R., *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 2135.
[2] Scott, H., et al, *Tetrahedron Lett*, **1963**, 17, 1073.
[3] Ellinger, L. P., *Chem. Ind.*, (London) **1963**, 1983; *Polymer*, **1964**, 5, 559; **1965**, 6, 549.
[4] 丘坤元, 水力, 冯新德, 高分子通讯, **1984**, 4, 247.
[5] 曹维孝, 韩平, 冯新德, 高分子通讯, **1984**, 4, 259.
[6] 曹维孝, 贺震, 冯新德, 高分子通讯 **1985**, 3, 184.
[7] Yassin, A. A., and Rizk, N. A., *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, **1978**, 16, 1475; *Polym. J.*, **1977**, 90(4), 322; **1978**, 10(1), 77; *Polymer*, **1978**, 19, 57.
[8] 张自义, 刘佩琪, 兰州大学学报(自然科学版) **1978**, 4, 92.
[9] 张自义, 刘照蓉, 兰州大学学报(自然科学版) **1980**, 1, 76.
[10] 张自义等, 兰州大学学报(自然科学版) **1983**, 19 (化学辑刊), 8.
[11] Craven, R., *J. C. S.*, **1931**, 1605.
[12] Lyle, R. E., *J. Org. Chem.*, **1957**, 22, 1280.

INHIBITION EFFECTS OF RADICAL POLYMERIZATIONS
OF VINYL MONOMERSIX. STUDIES ON THE MECHANISM OF INHIBITION OF THE RADICAL
POLYMERIZATIONS OF METHYL METHACRYLATE USING THE CHARGE-
TRANSFER COMPLEXES OF HINDERED AMINE-QUINONES

ZHANG Ziyi LI Zhaolong LIU Jiping

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

Inhibiting effects of charge-transfer complexes (CTC) of hindered amine, such as, diisopropylamine (DIPA) and 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinol (TMP) to react with chloranil (CA) or benzoquinone (BQ) on radical polymerization of methyl methacrylate (MMA), initiated by azobisisobutyronitrile (AIBN), has been investigated by dilatometric method. The results showed that these complexes demonstrated greater inhibiting efficiency than those of quinones and hindered amines to be used alone. Especially CTC formation of DIPA with CA could inhibit more remarkable the polymerization of MMA in presence of AIBN. In addition, polymerization to be process in solvents such as benzene and acetonitrile were compared with those of bulk polymerization of MMA. Those tests all reveal that CTC are polymerization inhibitors so that the efficiency of inhibition will be determined through the feasibility of CTC formation in polymerizing system. In other words, the results proved preliminary inhibition by the mixture of quinones and hindered amine for MMA might be also to involve electron-transfer from the hindered amine into quinones forming CTC of hindered amine cation and semiquinones anion. The semiquinones anions are the actual inhibiting species.

Key words Hindered amines, Quinones, Charge-transfer complexes, Inhibition, Methyl methacrylate