

水合肼引发烯类单体聚合研究*

曹维孝 陈光华 冯新德

(北京大学化学系)

本文研究了不同结构甲基丙烯酸酯用水合肼作引发剂时的本体及溶液聚合,测定了甲基丙烯酸甲酯(MMA)在乙醇中的聚合反应总活化能及引发活化能,研究了不同水合肼浓度下氧含量与聚合速度的关系,从水合肼存在下单体氧化和聚合的关系,提出并讨论了引发机理。

Das和Palit^[1]曾报导 MMA 在肼的碱水溶液中的聚合。Brown 等^[2,3]用肼-金属体系引发MMA聚合。El-Rafie^[4]并将其用于MMA接枝聚合。但用肼(或水合肼)直接引发烯类单体聚合研究甚少,而有关不同结构单体本体聚合研究则未见报导。本文研究不同结构烯类单体在水合肼存在下的本体及溶液聚合,研究溶剂、pH 等对聚合的影响以及水合肼存在下单体氧化和聚合的关系,提出并初步讨论了引发机理。

实 验 部 分

1. 原料 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、乙酸乙烯酯(VA)分别用5%氢氧化钠洗除阻聚剂,干燥后减压蒸馏。丙烯酸(AA),甲基丙烯酸(MAA),减压蒸馏两次。丙烯酸酰胺(AM)用苯-甲醇(体积10:1)重结晶两次,熔点84—5°C。甲基丙烯酰胺(MAM)用苯重结晶两次,熔点108—9°C。甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯,丙烯酸二缩三乙二醇双酯,甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯按文献^[5]合成,25°C折射率分别为1.4670、1.4604、1.4576。甲基丙烯酸羟基乙酯(HEMA)、羟基丙酯(HPMA)、 γ -甲氧基 β -羟基丙酯(MHPMA)及 β -甲氧基乙酯同文献^[6]、^[7]。水合肼为50%、85%及98%三种浓度,用前用碘酸钾溶液滴定纯度。

2. 实验方法 本体聚合在封管进行。溶液聚合、水体系中的聚合在普通聚合管常压下进行。转化率用膨胀计或重量法测定,沉淀剂为甲醇。

PMMA分子量由粘度法测定,按 $[\eta] = 5.81 \times 10^{-5} \bar{M}^{0.75}$ ^[8]计算。MMA-St 共聚组成由碳氢分析测定。吸氧及氧含量测定方法同文献^[6]。

结 果 与 讨 论

1. 不同结构丙烯酸酯的聚合

表1列出水合肼为引发剂时不同结构丙烯酸酯聚合至不流动的时间(本体聚合,

本文于1982年4月3日收到。

* 本文的研究通讯已刊载于科学通报1982年第四期上。

表1 不同结构丙烯酸酯的聚合*

| 丙 烯 酸 酯 | 聚合时间(小时) |
|--|----------|
| $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ (MA) | >48 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (MMA) | >48 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (HEMA) | 1 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (HPMA) | 2.5 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (MEMA) | 30 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (MHPMA) | 0.5 |

* 50%水合肼, 浓度0.05摩尔/升; 聚合至不流动, 转化率~15%.

60°C)。带羟基的丙烯酸酯聚合很快, HEMA、HPMA及 MHPMA 均在几小时内聚合。MEMA聚合较慢约30小时, 而丙烯酸乙酯、丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯与MA、MMA, 在表1条件下48小时均未聚合。

2. HPMA在水合肼引发下的聚合

水合肼引发 HPMA 聚合的速度是相当快的, 表2列出40°C时 HPMA 在不同水合肼浓度下的本体聚合速度, 大致为 $3-5 \times 10^{-4}$ 克分子/升·秒, 比用相应浓度AIBN为引发剂时聚合速度 10^{-5} 克分子/升·秒快约一个数量级。

我们发现水合肼引发 HPMA 聚合时, 聚合最快的浓度与体系氧含量有关, 氧含量大, 所需水合肼的浓度亦大, 反之则小, 数据列于表3。从表3数据可见, 体系氧含量最小时, 引发聚合最快的水合肼浓度为

表3 HPMA 在不同氧含量下的本体聚合

| 水合肼浓度 (克分子/升) | 体系氧含量* | 聚合温度 (°C) | 聚合时间** (小时) | 聚合速度 (克分子/升·秒) |
|----------------------|--------|--------------|----------------|-----------------------|
| 5×10^{-2} | 痕 量 | 40 | > 6 | — |
| 5×10^{-3} | | 40 | 2 | 1.36×10^{-4} |
| 5×10^{-4} | | 40 | 3 | — |
| 5×10^{-5} | | 40 | > 6 | — |
| 1.5×10^{-1} | 小 | 50 | > 20 | — |
| 1.5×10^{-2} | | 50 | 1.5 | 1.45×10^{-4} |
| 1.5×10^{-3} | | 50 | 2 | — |
| 0 | | 50 | > 20 | — |
| 1.5 | 大 | 50 | > 20 | — |
| 1.5×10^{-1} | | 50 | 1.5 | 1.8×10^{-4} |
| 1.5×10^{-2} | | 50 | 2.5 | — |
| 1.5×10^{-3} | | 50 | > 20 | — |

* “痕量”的条件为单体通高纯 N_2 10分钟, 聚合管 N_2 -真空反复三次, 氧含量约3-5ppm; “小”的条件为聚合管 N_2 -真空三次, 单体中氧浓度约30ppm ($\sim 10^{-3}$ 克分子/升)^[9]; “大”的条件为聚合管中氧含量为21%。

** 聚合至体系不流动的时间, 转化率约12-15%。

表2 不同水合肼浓度下 HPMA 聚合

| 水合肼浓度(克分子/升)** | 聚合速度(克分子/升·秒)* |
|----------------|----------------------|
| 0.270 | 5.6×10^{-4} |
| 0.202 | 3.9×10^{-4} |
| 0.135 | 3.1×10^{-4} |

* 用膨胀计法测定, 40°C, HPMA 的密度为: 1.020 克/厘米³, HPMA聚合体的密度为: 1.197克/厘米³。

** 50%水合肼, 以下同。

$5 \times 10^{-3}-5 \times 10^{-4}$ 克分子/升, 体系氧含量稍大时为 $1.5 \times 10^{-2}-1.5 \times 10^{-3}$ 克分子/升, 体系氧含量最大时为 $1.5 \times 10^{-1}-1.5 \times 10^{-2}$ 克分子/升。

表4是另一组数据, 说明聚合速度与体系氧含量有关系。将 HPMA 于不同氧分压的聚合管中聚合时, 聚合速度明显不同。氧分压约10mmHg时, 聚合速度最快。

水合肼为引发剂时, 体系氧含量与聚合速度间的这种关系亦存在于MMA 的聚合, 表5列出40°C MMA用水合肼引发聚合时最佳水合肼浓度及聚

表 4 不同氧分压下HPMA的聚合

| 聚合管内氧分压 (mmHg) | 变 粘 时 间* (小时) | 不流动时间** (小时) |
|-------------------|------------------|-----------------|
| 0.6 | 5 | |
| 10 | 2 | 4.5 |
| 20 | 1.5 | 4 |
| 60 | 4 | 10 |
| 100 | 4 | 10 |
| 150 | 4 | 15 |

* 转化率约 5%, **转化率约 20%.

水合肼浓度: 0.1 克分子/升, 40°C, 聚合管容积 5.5 毫升; HPMA 3 毫升.

表 5 不同氧含量下MMA本体聚合

| 体系氧含量 | 最佳水合肼浓度 (克分子/升) | 聚合速度 (克分子/升·秒) |
|------------|----------------------|----------------------|
| 痕量(3-5ppm) | 5×10^{-3} | 5.6×10^{-6} |
| 小 (~30ppm) | 5×10^{-2} | 3.9×10^{-6} |
| 大(21%) | 1.5×10^{-1} | 6.6×10^{-6} |

合速度.

水合肼为引发剂时聚合速度与氧含量的这种关系是与水合肼引发聚合的机理(见机理部分)有关.

3. 水合肼引发 MMA 溶液聚合

MMA 浓度为 4.68 克分子/升, 水合肼浓度为 0.25 克分子/升, 29°C 不同溶剂中 MMA 的聚合速度次序为(下面括弧中的数字为每小时聚合的百分数): $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (1.75%) > $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1.17%) > C_6H_6 (0.108%) > 环己烷 (0%), 基本上是极性大的溶剂中聚合速度快, 非极性溶剂中聚合速度小.

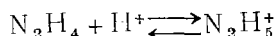
将 MMA 与等体积乙醇混合, 于 30、40、50°C 用水合肼 (0.125 克分子/升) 引发聚合, 控制转化率小于 10%, 用重量法测得聚合速度 R_p 分别为 4.66×10^{-5} , 7.37×10^{-5} , 1.18×10^{-4} 克分子/升·秒, 将 $\log R_p$ 对 $1/T$ 作图, 根据阿累尼斯公式求得聚合反应总活化能 E_a 为 9.05 千卡/克分子 (37.82 千焦耳/克分子). 根据 $E_a = \frac{1}{2}E_i + (E_p - \frac{1}{2}E_t)$, 对于 MMA, $E_p = 26.4$, $E_t = 11.9$ 千焦耳/克分子^[10], 从而算得水合肼引发 MMA 的引发活化能 $E_i = 34.74$ 千焦耳/克分子 (8.31 千卡/克分子), 与二甲基对甲苯胺 (DMT)- O_2 体系 ($E_a = 36.6$, $E_i = 33.1$ 千焦耳/克分子) 差不多^[11].

4. MMA- H_2O 异相聚合

发现 MMA 与 H_2O 组成异相时, 用水合肼引发 MMA 聚合特别容易. 此时, 在室温下水相很快 (1—2 分钟) 变混, 继而出现白色粉状 PMMA 沉淀, 而油相 MMA 中一般无聚合物. 这现象与井本等^[12]用亲水性高分子引发剂进行 MMA- H_2O 体系聚合非常相似. 由于水合肼主要溶于水, 所以聚合主要亦在水相进行. 水量多少对聚合速度和聚合物分子量影响很大 (表 6). H_2O :MMA 约 5:3 (体积) 时, 聚合速度最快, 水量增加, 聚合物分子量亦增大.

MMA- H_2O 体系聚合时, 体系 pH 对聚合速度产生明显影响, 弱碱性 (pH 8—9) 时, 聚合最快, 酸性时不聚合, 而对聚合物的分子量影响不大 (图 1).

酸性条件下不聚合的原因主要是: 在酸性时, 肼主要以离子形式存在:

表 6 MMA- H_2O 体系聚合水量多少的影响

| 水(毫升) | 聚合物重(克) | 转化率 (重量%) | 分子量 $\times 10^{-5}$ |
|-------|---------|--------------|----------------------|
| 0.1 | 0.0612 | 2.9 | 1.88 |
| 0.5 | 0.2377 | 8.4 | 2.09 |
| 2.0 | 0.6496 | 23.0 | 2.11 |
| 3.0 | 0.6935 | 24.6 | 2.80 |
| 5.0 | 1.3107 | 46.4 | 4.10 |
| 10.0 | 0.6552 | 23.3 | 7.30 |

MMA 3 毫升, [水合肼]: 0.25 克分子/升 (以 MMA 计算), 30°C, 10 小时.

胍引发聚合先要与氧生成电荷接触复合物(见机理部分),而 $N_2H_5^+$ 不易与 O_2 作用[13],所以不能引发聚合。

不同水合胍浓度引发MMA— H_2O 体系聚合所得聚合物分子量一般在 10^5 — 10^6 数量级,水合胍浓度大,分子量小。图2表示分子量倒数与水合胍浓度平方根间的关系,稍稍偏离直线,基本上符合自由基聚合规律。曲线稍向上弯曲可能是由于向水合胍发生链转移,致使水合胍浓度大时,分子量进一步下降的缓故。

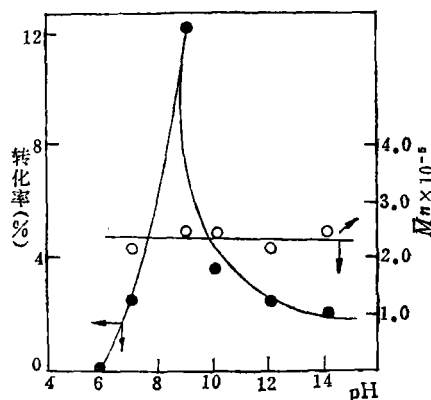


图1 pH对MMA— H_2O 体系聚合的影响

MMA: H_2O (体积) = 1:1,

[水合胍] = 0.25克分子/升, 28°C, 2小时。

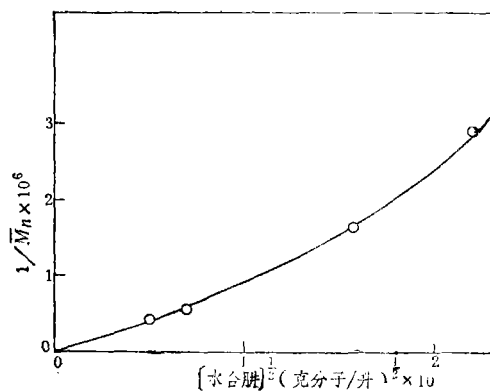


图2 水合胍浓度与分子量关系

除上述MMA, HPMA等单体外, 其它烯类单体在水合胍存在下的聚合示于表7。结果是双键的 α 碳原子上有甲基或分子中有醚键的单体(除甲基丙烯酸)能引发聚合, 而没有 α -甲基或醚键的单体不聚合, 与DMT- O_2 引发烯类单体聚合规律[7]相一致。甲基丙烯酸由于与水合胍成盐, 所以不能聚合。

表7 不同烯类单体- H_2O 体系的聚合

| 单 体 结 构 | 每小时转化率 (%) | 单 体 结 构 | 每小时转化率 (%) |
|-----------------------------|------------|------------------------------------|------------|
| $CH_2=CH-CN$ | 0 | $CH_2=C(CH_3)COOH$ | 0 |
| $CH_2=CHC_6H_5$ | 0 | $CH_2=C(CH_3)CONH_2$ | 3.75 |
| $CH_2=CHOCOCH_3$ | 0 | $CH_3-CH_2-C(OCOC(CH_3)=CH_2)_3$ | 12.5 |
| $CH_2=CHCOOH$ | 0 | $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OH$ | 4.5 |
| $CH_2=CHCONH_2$ | 0 | $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2(OH)CH_3$ | 3.5 |
| $CH_3-CH_2-C(OCOCH=CH_2)_3$ | 0 | $(CH_2=CHCOOCH_2CH_2OCH_2)_2$ | 0.025 |
| | | $(CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCH_2)_2$ | 15.6 |

单体: H_2O (体积) = 1:1, [水合胍] = 0.15克分子/升, 25°C。

5. 引发机理

水合胍引发MMA等单体聚合属自由基聚合机理, 这可以从以下两点加以证实: (1) 对苯二酚, 对苯醌有阻聚作用; (2) MMA(M_1)与苯乙烯(St)的共聚合曲线(图3)为典型的自由基共聚合, 其竞聚率为 $r_1 = 0.49$, $r_2 = 0.54$ 。

与芳香叔胺、苯胍[6]类似, 水合胍促进甲基丙烯酸酯氧化。图4表示于密封容器

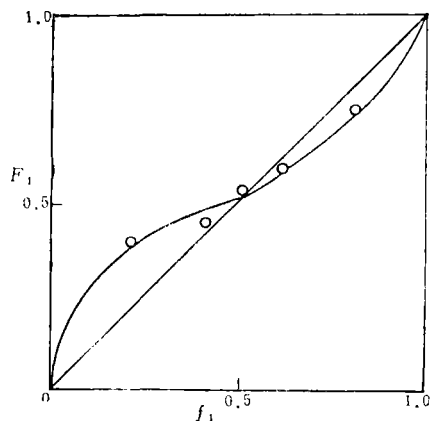


图 3 水合肼引发MMA-St共聚合曲线中的HEMA, HPMA, MHPMA以及MEMA 在水合肼存在下的吸氧曲线。加 1% 水合肼的上述各单体(曲线4—6)

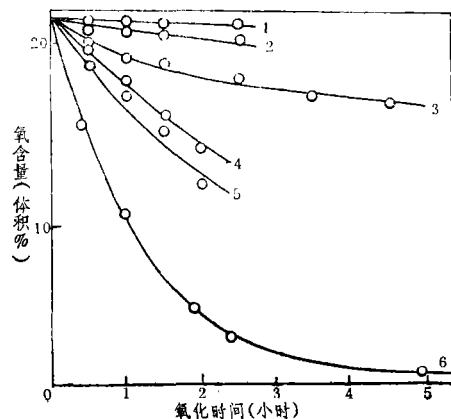


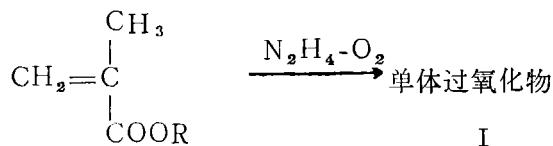
图 4 不同结构甲基丙烯酸酯 60°C 下的吸氧
1. HPMA, HEMA; 2. MEMA;
3. H₂O-1%水合肼; 4. HEMA-1%水合肼, HPMA-1%水合肼; 5. MHPMA-1%水合肼;
6. MEMA-1%水合肼。

比不加水合肼时(曲线1, 2)以及水合肼本身(曲线3)的吸氧要快得多, 表明水合肼的存在能加速这些单体氧化。不同结构的吸氧次序为:



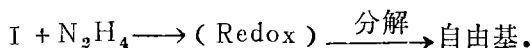
与我们前文报导的芳香叔胺、苯肼促进甲基丙烯酸酯氧化次序相一致, 而与表 1 所列各单体的聚合速度次序相比, HEMA、HPMA、MHPMA的吸氧虽然比 MEMA 慢, 但聚合速度反而快, 表明在水合肼为引发剂时, 单体分子中的羟基对聚合有促进作用, 其原因有待进一步研究。

由于水合肼存在下单体迅速氧化, 所以水合肼引发MMA等单体聚合大致可简单地表示为两步: 首先是甲基丙烯酸酯在肼-O₂作用下氧化, 生成单体过氧化物 I, 然后 I 与肼构成氧化还原体系, 再分解产生自由基:



式中N₂H₄-O₂我们认为很可能是肼与氧分子间生成的电荷接触络合物(CCT)。某些有机化合物与氧分子间形成CCT已有报导^[14], 肼分子的氮原子上有一对未成键电子, 而氧分子是电子受体, 所以是比较有条件生成CCT的。

单体过氧化物主要是过氧化氢物, 氧化点主要在双键的α-碳原子及醚键的α-碳原子上^[6]。生成的单体过氧化氢物与肼的反应可能与胺、苯肼类似, 因为水合肼与胺、苯肼一样都与叔丁基过氧化氢(或异丙苯过氧化氢)在室温下迅速反应并引发烯类单体聚合。这样, 第二步反应可写为:



总的看来, 这一类型机理的聚合活化能在 8—10 千卡/克分子, 而实验结果为 9.05 千

卡/克分子, 所以是比较吻合的。关于 $N_2H_4-O_2$ 较详细的引发机理有待进一步研究。

潘景歧同志协助完成碳氢分析, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Das, R.K., and Palit, S.R., *J. Polymer Sci.*, **U** 16, 141(1967).
- [2] Brown, C. W. and Longbottom, H. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1787 (1973).
- [3] Monon, C. C. and Kapur, S. L., *J. Polymer Sci.*, **54**, 45(1961).
- [4] EL-Rajie, M. H., *et al.*, *Angew. Makromol. Chem.*, **87**, 63(1980).
- [5] 曹维孝、周丽华, 化学通报, (7), 16(1980).
- [6] 曹维孝、冯新德, 高分子通讯, (6), 357(1980).
- [7] 曹维孝、冯新德, 高分子通讯, (1), 43; (2), 96(1982).
- [8] Moore, W. R. and Fort, R. J., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 929(1963).
- [9] Murov, S. L., *Handbook of photopolymerization*, 89, Marcel Dekker, New York, 1973.
- [10] Metheson, M. S., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 497(1949).
- [11] 曹维孝、李静国、冯新德, 科学通报, **25**, 730(1980).
- [12] Imoto, M., *et al.*, *Makromol. Chem.*, **180**, 2819(1979).
- [13] Cuy, E. J. and Bray, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1786(1924).
- [14] Tsubomura, H. and Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966(1960).

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS INITIATED WITH HYDRAZINE HYDRATE

Cao Weixiao, Chen Guanghua and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The vinyl monomers, such as methacrylates, have been polymerized with hydrazine hydrate (HZH) as initiator. The rates of polymerization are various with the structure of monomer as well as the polarity of solvent. The overall energy and initiation energy of polymerization for system of MMA-EtOH have been estimated to be 9.05 and 8.31 kcal/mol respectively.

From the relationship between the polymerization and oxygen absorption the tentative initiation mechanism has been proposed.