

## 预辐射苯乙烯形成过氧化物组分结构 及其引发活性研究

马瑞德\* 张启龙 丁维钰 张其荣 徐茂均

(上海科学技术大学化学系, 上海, 201800)

本文研究了苯乙烯在空气存在下的 $\gamma$ 辐照. 用硅胶柱层析分离在辐射总剂量为 $5 \times 10^4 \text{ Gy}$ , 辐射剂量率分别为 2.9, 0.7, 0.5 和  $0.3 \text{ Gy/s}$  的条件下形成的过氧化物, 发现剂量率在  $0.5 \text{ Gy/s}$  以上时产物都可分成三种组分, 而组分分布随剂量率不同而异. 当剂量率为  $0.3 \text{ Gy/s}$  时, 产物只包含单一的, 相当于第二组分的过氧化物. 对剂量率为  $0.7 \text{ Gy/s}$  时生成的三种过氧化物组分用红外光谱, 核磁共振谱和质谱进行了组分结构测定及其引发活性测定, 发现具交替结构的第二组分有较强的引发活性, 它在较低温度和较短时间内就能引发苯乙烯聚合, 获得分子量 166,578 的聚合物. 它还能引发其它乙烯类单体聚合, 且聚合过程较用 BPO 引发剂平稳.

**关键词:** 预辐射聚合, 交替结构过氧化物, 无规结构过氧化物, 引发活性.

乙烯类单体在氧气或空气存在下经 $\gamma$ 辐射形成过氧化物. 离开辐射场后, 这些过氧化物在一定条件下能分解为自由基引发聚合, 这一过程称作预辐照聚合. 由于预辐照聚合是场内辐照场外聚合, 与场内辐照聚合相比较有许多优点: 避免生成的聚合物辐射交联和裂解, 提高辐射源的利用率, 简化工艺流程, 因此堪称是一种新的聚合手段, 已得到广泛应用.

研究乙烯类单体形成的过氧化物组成、结构及其活性, 不仅具有重要的理论意义, 而且对进一步开拓该法的实际应用也有重要作用. 马瑞德<sup>[1]</sup>等曾报道预辐照 MMA 的过氧化物组分结构及其活性的研究结果, 本文报道苯乙烯单体经辐照产生的过氧化物组分、结构及引发活性的研究结果.

## 实 验

**单体** 苯乙烯 (C.P.) (上海金山石化总厂), 使用前经减压蒸馏.

**样品辐照** 辐射源为  $7.4 \times 10^{14} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ ,  $\gamma$  射线源. 辐照装置如图 1 所示.

将精制的苯乙烯单体注入自制的玻璃辐照容器内, 置于适当剂量率的相应位置, 通入空气, 其流量控制以单体不发生聚合为最佳, 通冷却水控制辐照温度, 辐照一定的时间以达辐照总剂量.

用碘量法<sup>[2]</sup>测定过氧化物浓度.

**柱层分离方法和条件** 经辐照的样品在  $40^\circ\text{C}$  下减压蒸去过剩的苯乙烯, 残存物为黄色粘稠物, 立即进行硅胶柱层分离. 硅胶, 青岛海洋化工厂生产. 展开剂为 3:1 氯仿-二氯甲烷.

依次把收集的洗脱液在硅胶薄板上点样, 用碘蒸气显色. 将  $R_f$  值相同的洗脱液合并, 减压蒸馏得到粘稠微黄色油状产物, 置冰箱保存.

**仪器** 核磁共振谱用 AC-100SC 型仪测定, 红外光谱用国产 7400 型仪测定, 质谱用 Finniganmat 4510 型仪测定. 通过 DSC 分析仪 (Perkin-DSC 4 型) 测得过氧化物的分解温度.

用汞膨胀计测定法<sup>[3]</sup>跟踪聚合进程. 用乌氏粘度计测定聚合物粘均分子量<sup>[4]</sup>.

## 结果与讨论

**辐射剂量率与过氧化物组分分布的关系** 苯乙烯在空气存在下接受钴源  $\gamma$  射线辐照, 然后移出辐照场, 减压蒸去剩余的苯乙烯. 残存物即是预辐照产生的苯乙烯过氧化物, 将其用硅胶柱层析以 3:1  $\text{CHCl}_3\text{-CH}_2\text{Cl}_2$  展开. 在总剂量为  $5 \times 10^4 \text{Gy}$  的条件下, 发现当剂量率为 2.9, 0.7 和  $0.5 \text{Gy/s}$  时所得到的过氧化物都能分成  $R_f$  为 0.90, 0.27 和 0.03 的三个组分, 而当剂量率为  $0.3 \text{Gy/s}$  时得到的过氧化物只包含  $R_f$  值为 0.27 的一个组分. 在不同剂量率时得到的过氧化物分布列于表 1.

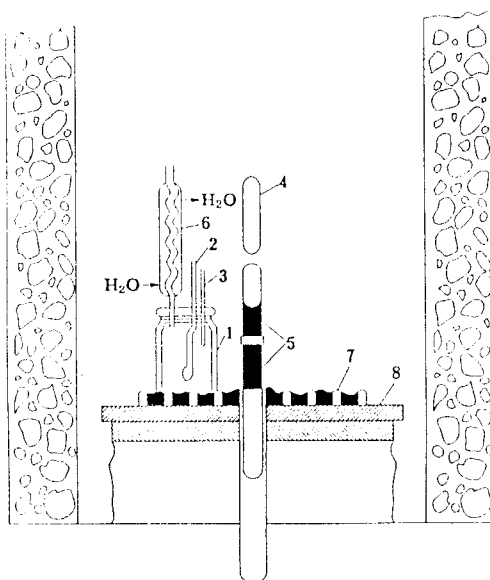


图 1 样品辐照示意图  $^{60}\text{Co}$ ,  $\gamma$  辐射源

1. 辐射器; 2. 空气入口; 3. 温度计;  
4. 源管; 5.  $^{60}\text{Co}$  源; 6. 冷凝器;  
7. 样品架; 8. 辐照台

表 1 过氧化物组分分布与剂量率的关系

剂量率 (Gy/s)	过氧化物组分分布(%)			过氧化物产率(%)
	第一组分 $R_f$ 0.90	第二组分 $R_f$ 0.27	第三组分 $R_f$ 0.03	
0.3	0.0	100.00	0.0	1.25
0.5	1.4	96.3	2.3	1.17
0.7	6.7	89.3	4.0	1.12
2.9	27.6	65.5	6.9	1.10

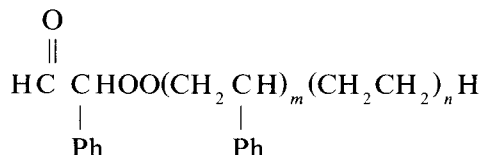
辐照总剂量为  $5 \times 10^4 \text{Gy}$ .

随着剂量率降低, 自由基生成速率减小, 这充分保证苯乙烯自由基与氧分子非均相反应, 副产物少, 第二组分的转化率随之增高, 直到剂量率为  $0.3 \text{Gy/s}$  时, 得到唯一的第二组分产物.

**过氧化物组分结构的测定** 苯乙烯预辐照所得的过氧化物经硅胶柱层析分离后, 用 IR,  $^1\text{H}$  NMR 和 MS 对各组分的结构进行测定, 发现剂量率为  $2.9 \text{Gy/s}$  时所得的过氧化物, 经硅胶柱层析分离虽也得到三种组分, 但从各组分图谱上看来, 其结构要比剂量率为  $0.7 \text{Gy/s}$  时得到的相应组分复杂得多, 因此对它未作深入研究. 我们将剂量率为  $0.7 \text{Gy/s}$  时所得的三种组分进行了结构分析和引发活性试验.

三种组分的 IR 谱图说明它们具有共同的结构部分是  $705, 750 \sim 755 \text{cm}^{-1}$  的苯环单取代吸收,  $878 \sim 890, 910 \text{cm}^{-1}(\text{w})$  的过氧键吸收,  $1030, 1220 \sim 1222 \text{cm}^{-1}(\text{s})$  的  $\text{-C-O}$  键吸收.

而相异之处是第一组分( $R_f=0.90$ )的 IR 谱图中有  $1750\text{cm}^{-1}$  的羰基吸收, 对应的  $^1\text{H}$  NMR 谱图中  $\delta 10.0\text{ppm}$  处有单峰, 因此确定结构中有一端基 (CHO),  $^1\text{H}$  NMR 谱图中  $\delta 1.5\sim 1.9\text{ppm}$  处峰为饱和脂链,  $\delta 2.8\sim 4.2\text{ppm}$  处可确认与过氧键相连的碳链氢,  $-\text{OOCH}_2\text{CH}(\text{Ph})-$  或  $-\text{OOCH}_2\text{CH}(\text{Ph})-\text{OO}-$ ,  $\delta 6.6$  和  $7.1\text{ppm}$  处为芳环氢. 质谱图中最大的碎片峰质量数为 284, 可认为是  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{OOCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2^{2+}$ .  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$  结构可能是苯环脱离后形成自由基摄气所致, 因此推测第一组分的结构是端基为醛基的无规过氧化物:



第二组分 ( $R_f=0.27$ ) 的 IR 谱图在  $3440\text{cm}^{-1}$  位置显示宽峰, 这与其  $^1\text{H}$  NMR 谱图中与  $\delta 3.4\text{ppm}$  峰相对应, 后者可被  $\text{D}_2\text{O}$  交换, 从而说明末端有  $\text{OOH}$  基;  $\delta 4.2$  和  $5.4\text{ppm}$  处呈现两馒头峰, 它们的峰面积之比为 2:1, 可确认为  $-\text{OOCH}(\text{Ph})\text{CH}_2-\text{OO}-$  中的  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}$  上之氢质子;  $\delta 7.2\text{ppm}$  为苯环氢, 质谱上最大碎片峰质量数为 240, 这与  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})-\text{O}]_2$  相符, 因此推测第二组分的结构是交替结构过氧化物:

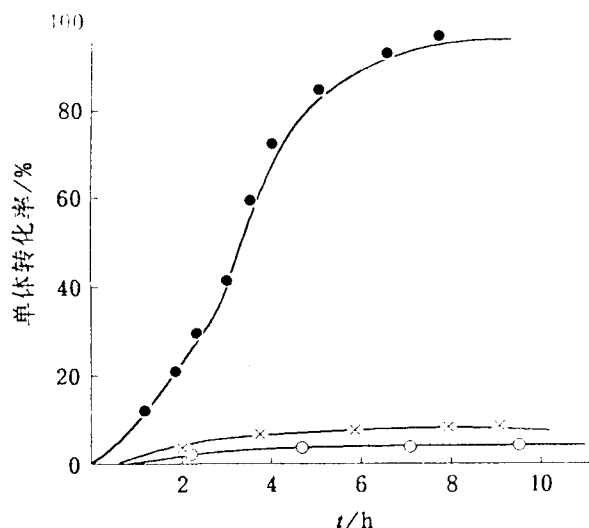
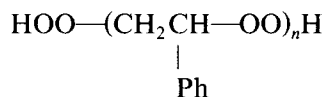
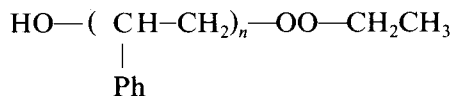


图2 聚合动力学曲线

聚合温度  $63^\circ\text{C}$ ; 过氧化物浓度  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

○ — 第一组分; △ — 第二组分; × — 第三组分

化物:



第三组分( $R_f=0.03$ )的 IR 谱图中在  $1500\text{cm}^{-1}$  处有宽峰, 推测包含苯环吸收, 而且在  $3400\text{cm}^{-1}$  处有羟基吸收.

相应的  $^1\text{H}$  NMR 谱图上有  $\delta 1.2\text{ppm}$  (t,  $\text{CH}_3$ ) 和  $3.7\text{ppm}$  (g,  $\text{CH}_2$ ) 峰, 可确认为有  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  结构片断;  $\delta 3.4$  和  $4.0\text{ppm}$  处两个峰的峰面积之比为 2:1, 故可断定为  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}$  上的氢质子, 但它们的位移和第二组分相应的质子相比都处在较高场, 这说明其所处化学环境电子屏蔽较大.  $\delta 5.0\text{ppm}$  处有一馒头峰, 这和第二组分的  $\delta 3.4\text{ppm}$  峰相比处在较低场, 因此确认为羟基上的氢质子.  $\delta 7.3\text{ppm}$  峰为芳环氢. 在质谱上出现的最大碎片峰质量数为 208, 符合于  $[\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2]_2$ , 因此推测第三组分为无规则过氧化物:

**引发活性研究** 三种过氧化物组分的聚合动力学试验结果示于图 2. 第一组分基本上没有引发活性; 第二组分有较强的引发活性, 获得典型的自由基引发聚合动力学曲线而第三组分引发活性较低. 因为第一组分是醛基过氧化物, 受热时不易发生键断裂而产生引发聚合反应的自由基; 第二组分是含有一OOH 结构的交替过氧化物, 易分解产生自由基而引发聚合, 第三组分是不含—OOH 结构的无规则过氧化物, 加热后不易产生能引发聚合的  $\text{RO}\cdot$  自由基.

将第二组分的聚合进程动力学曲线 (见图 2) 进行处理作  $v/v_0$  (瞬时过氧化物分解速率和初期分解速率之比) 与  $t/t_{\max}$  (相对聚合时间) 关系曲线. 图 3 将其与 BPO 引发聚合的  $v/v_0 \sim t/t_{\max}$  关系曲线相比较, 可以看出 BPO 引发过程的诱导期较长且不稳, 而第二组分引发聚合诱导

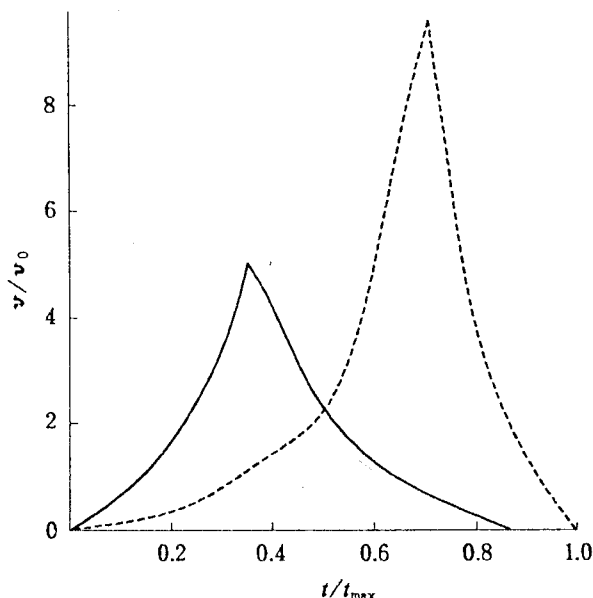


图 3 引发方式对聚合进程的影响

聚合温度  $63^\circ\text{C}$ ; 过氧化物浓度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

——: 第二组分引发; - - -: BPO 引发

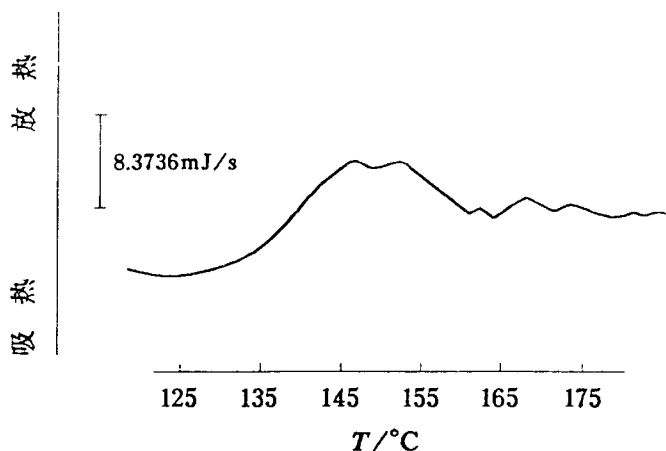


图 4 第二组分的 DSC 图谱

加热速度  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 样品重量 2mg

期较短且平稳. 刘钰铭等<sup>[3]</sup>曾报道预辐射形成过氧化物活化能  $E_{\text{ST}} = 54.4284 \text{ kJ/mol}$ , 它大大低于 BPO 引发活化能 ( $E = 125.604 \text{ kJ/mol}$ ). 这表明当用第二组分引发聚合时, 反应能在较低温度下进行. 温度对反应速度的影响不显著, 即内部温度升高时, 聚合速度增加不大, 因而不易发生“爆聚”现象, 故聚合进程比较平稳.

第二组分样品的示差扫描量热分析结果表明约在  $150^\circ\text{C}$  出现放热峰, 如图 4 所示. 这应是过氧键断裂后发生氧化反应生成醛或酮所致. 这与文献[5]报道的过氧化物断裂温度相符, 然而第二组分引发聚合反应能够在低温下平稳进行, 那是由于  $\gamma$  射线辐照形成的过氧化物属低聚合度 ( $X_n < 10$ ) 的大分子过氧化物, 故此特殊的结构导致此性能差异.

用第二组分引发苯乙烯聚合, 在  $87^\circ\text{C}$  反应 8.5h 得到的聚合度分子量  $M_g = 166,578$ , 而苯乙烯本体热聚合 24h ( $120^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup> 才能得到  $M_n = 167,000$  的聚合物. 由此可见第二组分引发聚合具有在较低温度下短时间内获得较大分子量聚合物的优点.

实验表明第二组分不仅能引发苯乙烯聚合, 而且也能够引发其它单体聚合. 图 5 和 6 为

第二组分引发丙烯酸丁酯和丙烯腈聚合的动力学曲线.

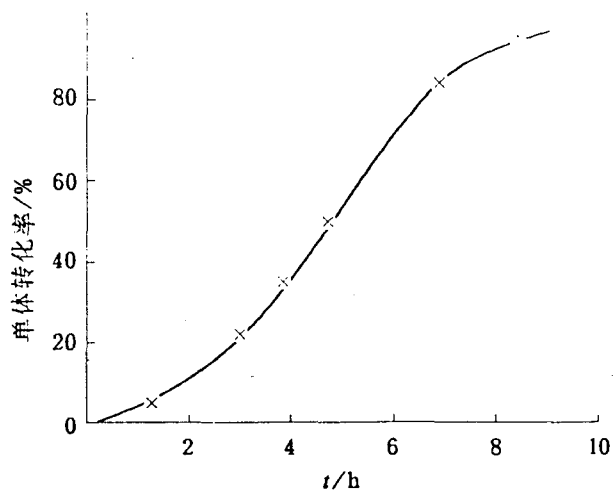


图5 第二组分引发丙烯酸丁酯聚合

$T=80^{\circ}\text{C}$ , 引发剂浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

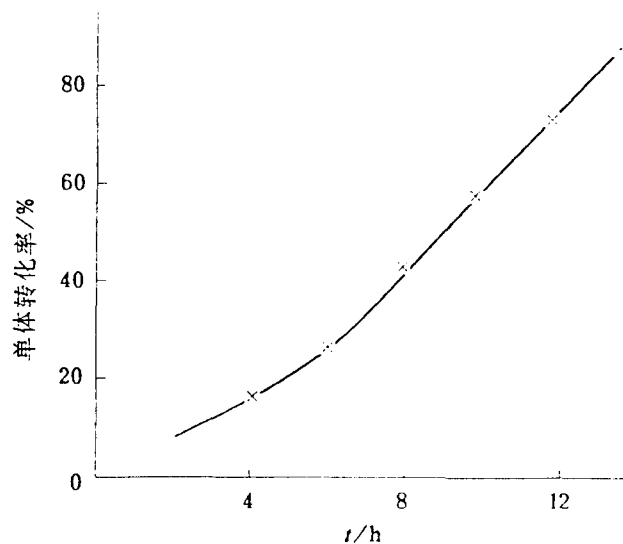


图6 第二组分引发丙烯腈聚合

$T=80^{\circ}\text{C}$ , 引发剂浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

### 参 考 文 献

- [1] 马瑞德, 刘钰铭, 马晓华, 化学学报, **1986**, 44, 850.
- [2] 李良发, 唐松青, 分析测试通报, **1990**, 3, 10.
- [3] 刘钰铭, 杨月琪, 化学学报, **1984**, 42, 785.
- [4] 复旦大学高分子教研室, “高分子实验技术”, 复旦大学出版社, 上海, **1983**.
- [5] Mukundan, T.; Kishork, K., *J. Polymer Science, Part. C Polymer Letters*, **1989**, Vol. 2T, 455.
- [6] 李斌才译, “单体”, 科学出版社, 北京, **1959**, 第135页 (原著Blout, E. R.; Hohenstein, W. P.; Mark, H., *Monomers*, Inter. Science Publishers. INC. 1951).

## Structure of Peroxide Formed During Preirradiation of Styrene and Its Initiating Reactivity

Ma, Rui-De\* Zhang, Qi-Long Ding, Wei-Yu Zhang, Qi-Rong Xu, Mao-Jun

(Department of Chemistry, Shanghai University of Science & Technology, Shanghai, 201800)

### Abstract

Preirradiation of styrene under total dosage  $5 \times 10^4$  Gy of  $\gamma$ -ray radiation and different dose rate 2.9 Gy / s, 0.7 Gy / s, 0.5Gy / s and 0.3 Gy / s were investigated. The peroxides formed during Preirradiation were separated by silica gel column chromatography in three components, 1,2 and 3 respectively. The distribution of components was different with the different dose rate. The peroxide isolated only the single component 2 when dose rate was 0.3 Gy / s. Their structures were studied by IR,  $^1\text{H}$  NMR and MS. It was found the component 2 possesses strong initiating reactivity with the structure of alternating peroxide, initiates smoother polymerization than BPO under lower temperature and shorter time. It also initiates copolymerization with other monomer.