

研究简报

# 有机过氧化物与二元叔胺引发体系的研究\*

丘坤元 张景义\*\* 胡元洁\*\*\* 冯新德

(北京大学 化学系)

过氧化苯甲酰 (BPO) 引发烯类单体的聚合, 可以添加芳叔胺 N, N-二甲苯胺<sup>[1]</sup>、N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT)<sup>[2]</sup> 促进 BPO 的分解而提高聚合速度. 关于有机过氧化物与多元胺体系的研究, 虽然有一些报道, 但主要是多元伯胺或仲胺的体系, 如异丙苯过氧化氢 (CHP) 与四亚乙基五胺<sup>[3,4]</sup> 或与二亚乙基三胺体系<sup>[5]</sup>. 本文采用 BPO、LPO (过氧化月桂酰)、TBH (叔丁基过氧化氢)、TBPB (过氧化苯甲酸叔丁酯) 四种过氧化物引发 MMA 聚合, 研究添加二元芳叔胺 4, 4'-四甲基二胺基二苯基甲烷 (TMDAPM)、二元脂肪叔胺 N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TMEDA) 对聚合的影响. 结果表明, TMDAPM 与所用的四种过氧化物可组成有效的引发体系, 能提高聚合速度  $R_p$ , 而 TMEDA 只能与 LPD、TBH 组成引发体系. 对提高  $R_p$  而言, TMEDA 的效果不如 TMDAPM. 另外测定了聚合反应的表现活化能  $E_a$ , 并进行了动力学和 UV 测定聚合物端基结构等研究.

## 1. 有机过氧化物与二元叔胺对聚合的影响

采用 BPO、LPO、TBH、TBPB 四种过氧化物分别与 TMDAPM 或 TMEDA 组成二元体系进行 MMA 聚合. 聚合反应是在膨胀计中进行, 体系经  $N_2$  置换, 聚合曲线如图 1 所示, 其中反应时间是经诱导期后而计算的. 由聚合曲线计算出  $R_p$ , 其数值见表 1.

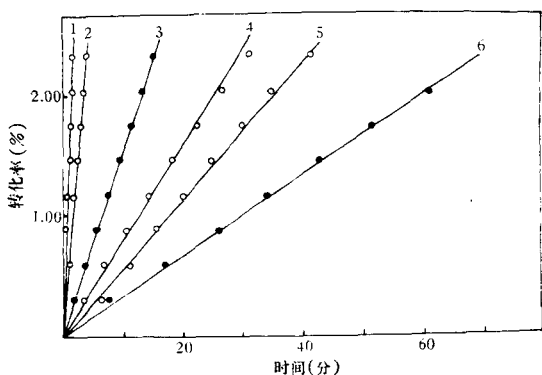


图 1 MMA 的聚合曲线

50°C; [有机过氧化物] = [二元叔胺] =  $2.0 \times 10^{-2}$  mol/l

- 1. BPO-TMDAPM; 2. LPO-TMDAPM;
- 3. LPO-TMEDA; 4. TBH-TMDAPM;
- 5. TBPB-TMDAPM; 6. TBH-TMEDA

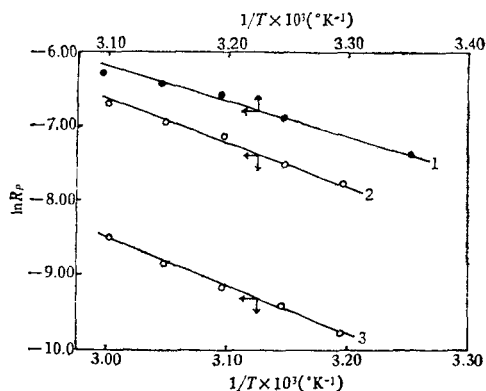


图 2  $\ln R_p$  对  $1/T$  的关系

- 1. BPO-TMDAPM; 2. LPO-TMDAPM;
- 3. TBH-TMDAPM

\* 1983年11月10日收到; \*\* 北大一分校进修教师; \*\*\* 北京大学第一分校毕业生.

表 1 有机过氧化物对 MMA 聚合的影响

引发体系*	诱导期 (分)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	$MW^{**}$ (万)	引发体系*	诱导期 (分)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	$MW^{**}$ (万)
BPO-TMDAPM	<1	18.2	11.4	BPO-TMEDA	反应 2 小时不聚合		
LPO-TMDAPM	<1	7.98	39.3	LPO-TMEDA	5	2.24	59.7
TBH-TMDAPM	1	1.14		TBH-TMEDA	40	0.51	101
TBPB-TMDAPM	27	1.00	83.6	TBPB-TMEDA	反应 2 小时不聚合		

\* 引发体系: [有机过氧化物] = [二元叔胺] =  $2.0 \times 10^{-2}$  mol/l, 50°C;

\*\* 聚合物分子量按文献 [6] 测定粘度方法计算。

由表 1 可见,过氧化物与二元叔胺对聚合都有影响。当胺组分是 TMDAPM 时,有机过氧化物对  $R_p$  的影响顺序为:

$$BPO > LPO > TBH > TBPB$$

这一结果与用 DMT 为胺组分时,过氧化物对  $R_p$  的影响顺序是一致的<sup>[7]</sup>。

当胺组分是 TMEDA 时,只有 LPO-TMEDA、TBH-TMEDA 体系能引发 MMA 聚合(见图 1),而 BPO-TMEDA、TBPB-TMEDA 体系虽经反应 2 小时, MMA 仍不聚合。对  $R_p$  的影响而言,二元脂肪叔胺不如二元芳叔胺,如 LPO、TBH 为有机过氧化物组分时,  $R_p$  的顺序为:

$$LPO-TMDAPM > LPO-TMEDA \quad TBH-TMDAPM > TBH-TMEDA$$

## 2. MMA 聚合的表观活化能

当过氧化物与二元叔胺的浓度均为  $2.0 \times 10^{-2}$  mol/l 时,测定 MMA 在不同温度下的  $R_p$ ,再经 Arrhenius 作图法(见图 2)求得不同引发体系聚合的表观活化能  $E_a$ ,其  $E_a$  数值见表 2。

表 2 MMA 聚合的表观活化能

引发体系	$E_a$ (KJ/mol)	引发体系	$E_a$ (KJ/mol)
BPO-TMDAPM	38.2 (25—50°C)		
LPO-TMDAPM	47.3 (40—60°C)	LPO-TMEDA	62.5 (40—60°C)
TBH-TMDAPM	55.2 (40—60°C)	TBH-TMEDA	65.3 (45—55°C)

当单独使用 BPO、LPO、TBH 时, MMA 聚合的表观活化能  $E_a$  较高。分别为 79.9、77.6 和 77.5 KJ/mol。但与 TMDAPM 或 TMEDA 组成引发体系时,  $E_a$  都下降,其中以 BPO-TMDAPM 的  $E_a$  最小,为 38.2 KJ/mol,这与 BPO-DMT 的  $E_a$  值 35.9 KJ/mol 很接近。因此 TMDAPM 与 DMT 同样有效的促进剂。

## 3. MMA 的聚合动力学

从 BPO-TMDAPM、LPO-TMDAPM 体系引发 MMA 的聚合动力学研究,得到  $\lg R_p$  对  $\lg [I]$  与  $\lg R_p$  对  $\lg [MMA]$  的关系图,见图 3、4。从而得到如下的聚合速度方程

$$R_p = K[BPO]^{0.48}[TMDAPM]^{0.44}[MMA]^{1.10}$$

$$R_p = K[LPO]^{0.47}[TMDAPM]^{0.43}[MMA]^{1.07}$$

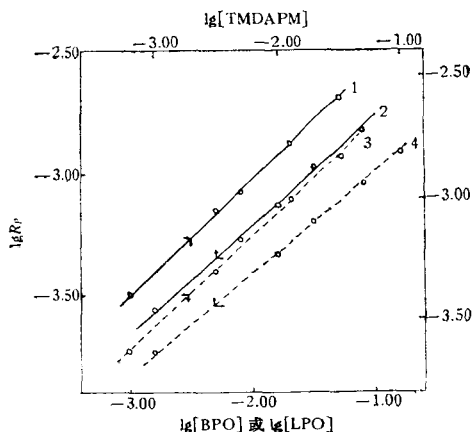


图3  $\lg R_p$  与  $\lg[I]$  的关系  
1、2 为 BPO-TMDAPM 体系；  
3、4 为 LPO-TMDAPM 体系

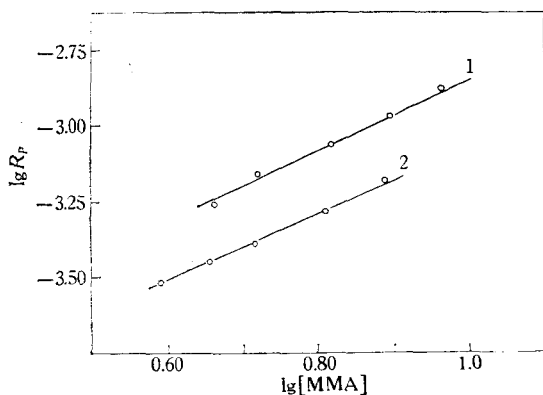


图4  $\lg R_p$  对  $\lg[MMA]$  的关系  
1. BPO-TMDAPM 体系, 40°C  
2. LPO-TMDAPM 体系, 50°C

由实验得到的聚合速度方程基本上符合以氧化还原引发体系引发烯类单体聚合的速度方程<sup>[1]</sup>

$$R_p = K [\text{氧化剂}]^{1/2} [\text{还原剂}]^{1/2} [\text{单体}]$$

#### 4. 聚合物端基的测定

将聚合产物聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶于氯仿, 用甲醇沉淀, 过滤, 再用甲醇洗涤。重复操作 4—5 次, 直到甲醇洗涤液在紫外分光光度计上检测不出胺组分 (即 268nm

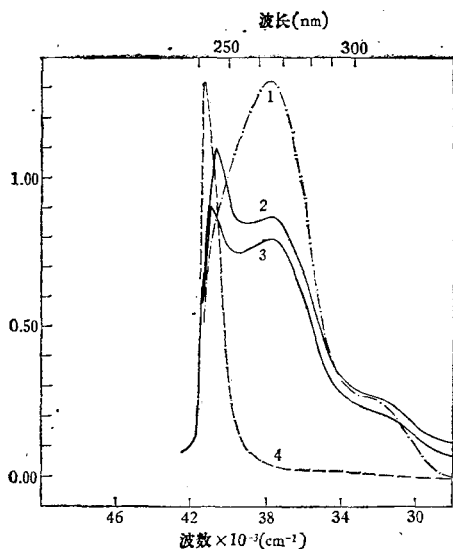


图5 PMMA 的紫外吸收光谱图

1. TMDAPM 的  $\text{CHCl}_3$  溶液, 浓度  $4.72 \times 10^{-3}$  mol/l; 2. PMMA (LPO-TMDAPM) 的  $\text{CHCl}_3$  溶液, 100mg/10ml; 3. PMMA (BPO-TMDAPM) 的  $\text{CHCl}_3$  溶液 49.6mg/10ml; 4. PMMA (热聚合)  $\text{CHCl}_3$  溶液, 127mg/10ml

处无吸收)为止。然后将 PMMA 溶于氯仿中,其紫外吸收光谱如图 5 所示。可见在 270nm 处有表征 TMDAPM 的吸收峰,表明聚合物端基存在 TMDAPM 组分的碎片。因此可以认为 BPO-TMDAPM、LPO-TMDAPM 体系的引发机理与 BPO-DMA<sup>[8]</sup>、BPO-DMT 体系<sup>[2]</sup>的引发机理相似,反应生成的芳叔胺碎片(自由基)能够引发单体聚合而构成聚合物的端基。

### 参 考 文 献

- [1] Odian, G., "Principles of Polymerization," 2nd Ed., Wiley, 1981, Chap. 3.  
 [2] 丘坤元、郭新秋、水力、冯新德,“庆祝中国化学会五十周年学术报告会论文摘要集”, 1982, E-7, 479—481.  
 [3] Whitby, G. S., Wellman, N., Floutz, V. W. and Stephens, H. L., *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42, 445.  
 [4] Spolsky, R. and Williams, H. L., *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42, 1847.  
 [5] Neklutin, V. C., Westherhoff, C. B. and Howland, L. H., *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, 1246.  
 [6] Bischoff, T. and Desreux, V., *J. Polym. Sci.*, 1953, 10, 437.  
 [7] 丘坤元、张景义、冯新德,高分子通讯, 1984, (1), 77.  
 [8] Sato, T., Kita, S and Otsu, T., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 561.

## STUDIES ON ORGANIC PEROXIDE-DITERTIARY AMINE INITIATION SYSTEMS

Qiu Kunyuan, Zhang Jingyi, Hu Yuanjie and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

### ABSTRACT

Radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated with organic peroxide-ditertiary amine binary systems was studied in this paper. In order to study the effects of organic peroxide and amine respectively, benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide (LPO), t-butyl hydroperoxide (TBH), and t-butyl peroxybenzoate (TBPB) were used as organic peroxide component, and aromatic ditertiary amine 4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethane (TMDAPM), and aliphatic ditertiary amine tetramethylethylenediamine (TMEDA) were used as amine component. It was found that in the bulk polymerization of MMA using organic peroxide-TMDAPM binary initiation systems, the effect of organic peroxide on the polymerization rate of MMA  $R_p$  was in the following order: BPO > LPO > TBH > TBPB. However, in the organic peroxide-TMEDA binary systems, the order of  $R_p$  was LPO-TMEDA > TBH-TMEDA, and BPO-TMEDA, TBPB-TMEDA system could not initiate MMA polymerization.

The values of  $E_a$ , overall activation energy of polymerization, of MMA initiated with organic peroxide-TMDAPM systems were determined. According to the kinetic studies of MMA polymerization initiated with BPO-TMDAPM, LPO-TMDAPM system, the following equations were obtained.

$$R_p = K[\text{BPO}]^{0.43}[\text{TMDAPM}]^{0.44}[\text{MMA}]^{1.10}$$

$$R_p = K[\text{LPO}]^{0.47}[\text{TMDAPM}]^{0.43}[\text{MMA}]^{1.07}$$