

## 含胺基功能基团单体的聚合研究

### IX. 脂肪叔胺基 N-取代丙烯酰胺作为 氧化还原引发体系组分的研究\*

李福绵 丁一卫 王林 冯新德

(北京大学化学系)

我们用复钙法测定脂肪叔胺基取代的丙烯酰胺, N-丙烯酰基-N'-甲基吡嗪 (AMP) 的聚合物的结果证明它们具有较满意的生物相容性<sup>[1,2]</sup>. 这些单体与 BPO 反应剧烈, 不能被 BPO 引发聚合, 而过氧化月桂酰 (LPO) 可以使之聚合, 并且得到自由基历程引发的聚合动力学方程式<sup>[2]</sup>  $R_p = K_p[AMP]^{1.5}[LPO]^{0.5}$ , 这和文献 [3] 所得结果一样. 这些单体本身虽然难以被 BPO 引发聚合, 然而在通常引发剂用量下可以和 BPO 形成氧化还原引发体系引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的聚合, 这和我们报道过的芳香叔胺取代丙烯酰胺相同<sup>[4]</sup>. 通过紫外分析证明, MAMP 不仅和 BPO 或过氧化月桂酰 (LPO) 构成氧化还原体系引发 MMA 的聚合, 其本身做为“可聚合胺”参与 MMA 的聚合物链中, 从而 MAMP、AMP 可以期望做为氧化还原引发体系组分, 以用于硬组织如 MMA 等的现场固化上. 它们不仅可以免除像小分子胺那样, 与人体的长期接触逸入体内, 其聚合物本身还具有较好的生物相容性.

MAMP 的合成如前文<sup>[2]</sup>所述, 动力学是用容积约为 5ml 的膨胀计, 在  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  的恒温槽以体积收缩来测定的. 所得的聚合物以粘度法在氯仿中测定. 以公式

$$[\eta] = 5.5 \times 10^{-3} M^{0.76}$$

计算分子量. 聚合物中的 MAMP 含量是利用四氰乙烯与之形成带颜色的电荷转移复合物, 由 400 nm 处吸收强度来测定的<sup>[5]</sup>.

#### 1. 聚合速度 $R_p$ 与 MAMP 浓度的关系

在  $40^\circ\text{C}$  下, 分别固定 BPO 和 LPO 的浓度为  $3.66 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  和  $4.19 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ , 在  $0.53 \times 10^{-2} - 3.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  内改变 MAMP 浓度, 进行 MMA 的单体聚合, 以时间-转化率关系所得的  $R_p$  对 MMA 浓度的 0.5 次方作图则得图 1 所示的直线关系, 表明  $R_p \propto [\text{MAMP}]^{0.5}$ .

#### 2. 聚合速度 $R_p$ 与 BPO、LPO 浓度的关系

在  $40^\circ\text{C}$  下, 分别固定 MAMP 的浓度为  $3.67 \times 10^{-2}$  和  $3.96 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ , 在  $1.26 \times 10^{-2} - 4.19 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  内改变 BPO 或 LPO 的浓度, 以  $R_p$  分别对 BPO 和 LPO 浓度的 0.5 次方作图, 则得如图 2 所示的直线. 表明  $R_p \propto [\text{BPO}]^{0.5}$ ,  $R_p \propto [\text{LPO}]^{0.5}$ .

\* 1984年8月27日收到.

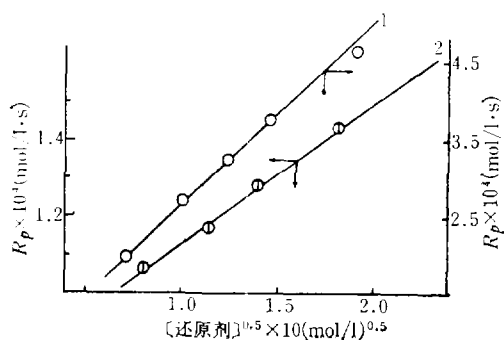


图 1

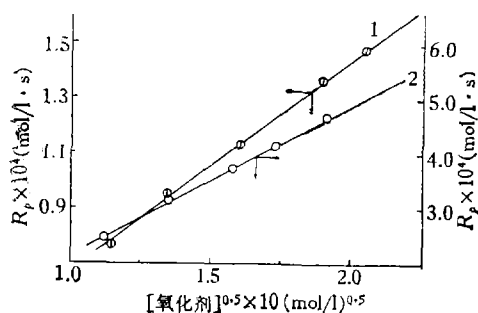


图 2

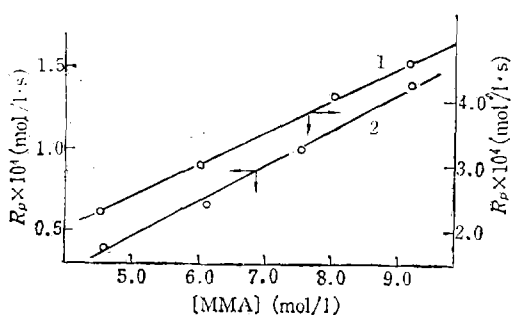


图 3

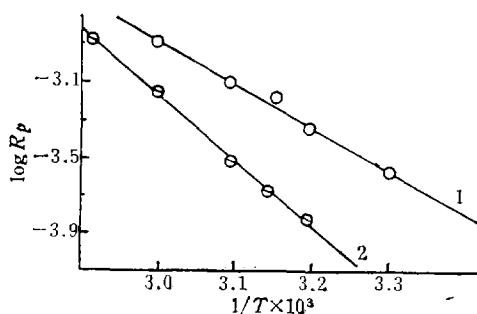


图 4

### 3. 聚合速度 $R_p$ 与单体 MMA 浓度的关系

在  $40^\circ\text{C}$  下,分别固定 BPO 和 MAMP 浓度为  $3.66 \times 10^{-2}$  和  $3.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ , 及 LPO 和 MAMP 浓度为  $4.19 \times 10^{-2}$  和  $3.96 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ , 以苯为溶剂进行 MMA 的溶液聚合,以  $R_p$  对单体浓度作图得图 3 所示的线性关系,表明  $R_p \propto [\text{MMA}]$ 。从而得出聚合速度方程为

$$R_p = K_p [\text{MMA}] [\text{BPO}]^{0.5} [\text{MAMP}]^{0.5}$$

和

$$R_p = K_p [\text{MMA}] [\text{LPO}]^{0.5} [\text{MAMP}]^{0.5}$$

符合一般胺-过氧化物体系引发聚合的聚合动力学方程<sup>[6]</sup>。

### 4. 聚合速度 $R_p$ 与聚合温度的关系

固定 MAMP 和 BPO 或 LPO 的浓度,在  $30-70^\circ\text{C}$  内进行 MMA 的单体聚合,以  $\log R_p$  对  $1/T$  作图,见图 4。从所得的直线的斜率计算聚合反应的活化能  $E_a$  为  $10.2 \text{kcal/mol}$ 。表 1 为各种叔胺与 BPO 引发体系引发 MMA 聚合的  $E_a$  和  $E_i$ 。

可以看到:以脂肪叔胺取代丙烯酰胺-BPO 或 LPO 所构成的引发体系引发 MMA 的活化能较低,它们的聚合动力学方程为  $R_p = K_p [\text{单体}] [\text{胺}]^{0.5} [\text{过氧化物}]^{0.5}$ ,符合一般胺-过氧化物引发的聚合动力学方程式,并且它们可以被对苯二酚等所阻聚,所以 MAMP-BPO; MAMP-LPO 引发 MMA 的聚合属于自由基氧化还原引发历程。

从实验中发现以 MAMP-LPO 引发的聚合速度较 MAMP-BPO 引发的慢,但所得的 PMMA 是无色的,而后者略带黄色。

表 1<sup>[7]</sup>\* 以胺-过氧化物引发 MMA 的聚合活化能

叔 胺	$E_a(\text{kcal/mol})$	$E_i(\text{kcal/mol})$	叔 胺	$E_a(\text{kcal/mol})$	$E_i(\text{kcal/mol})$
DMT <sup>[7]</sup>	8.6	7.8	DMAPMA <sup>[4]</sup>	7.2	4.6
DMA <sup>[7]</sup>	10.7	11.6	DMAS <sup>[8]</sup>	7.4	5.0
DMAPAA <sup>[4]</sup>	8.4	7.0	MAMP	10.2	10.6

\* 过氧化物均为 BPO;  $E_a = \frac{E_i}{2} + \left(E_p - \frac{E_t}{2}\right)$ , 对 fMMA  $E_p = 6.3 \text{ kcal/mol}$ ,  $E_t = 2.8 \text{ kcal/mol}$ .

表 2 聚合条件对 P(MMA) 分子量的影响

影响因素	MAMA 浓度 (mol/l)	BPO 浓度 (mol/l)	MMA 浓度 (mol/l)	温 度 (°C)	分 子 量 $10^{-4}$
MAMP 浓度的影响	$3.67 \times 10^{-2}$	$3.66 \times 10^{-2}$	本 体	40	35.8
	$2.19 \times 10^{-2}$				39.1
	$1.57 \times 10^{-2}$				49.4
	$0.53 \times 10^{-2}$				71.8
BPO 浓度的影响	$3.67 \times 10^{-2}$	$3.66 \times 10^{-2}$	本 体	40	35.8
		$2.50 \times 10^{-2}$			41.0
		$1.81 \times 10^{-2}$			44.4
		$1.26 \times 10^{-2}$			55.8
MMA 浓度的影响	$3.67 \times 10^{-2}$	$3.66 \times 10^{-2}$	8.04	40	34.5
			6.00		21.4
			4.50		19.3
温度的影响	$3.67 \times 10^{-2}$	$3.66 \times 10^{-2}$	本 体	40	35.8
				45	31.3
				50	29.4
				60	25.5

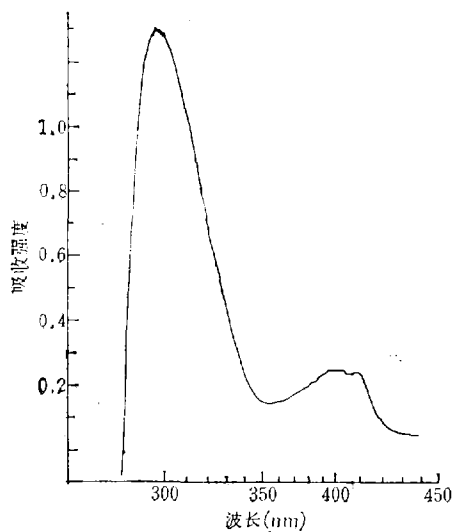


图 5 含脂肪叔胺基的 P(MMA) 与 TCNE 形成的复合物 UV 光谱图

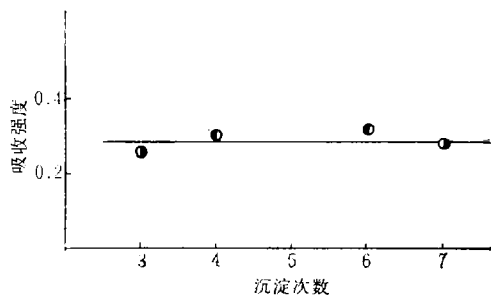


图 6 P(MMA) 的吸收强度和沉淀次数关系

### 5. 聚合条件对分子量的影响

从表 2 可以看到: 聚合物的分子量随着引发剂 MAMP 和 BPO 浓度的增加而降低, 随 MMA 浓度的增加而增加, 随聚合温度升高而降低. 符合一般自由基聚合的规律. 聚合物的分子量可达数十万, 从而可以满足一般的机械性能要求.

### 6. MMA 聚合物中胺基存在的证明

由于 MAMP 的脂肪叔胺基的给电子性, 因而可以和强电子受体四氰基乙烯形成电荷转移复合物, 其在 400nm 处的吸收可用来定量测定之. 图 5 是用 MAMP-BPO 引发的 P(MMA) 和 TCNE 所形成的复合物的紫外光谱.

将所得的 MMA 聚合物用氯仿溶解, 乙醚沉淀数次, 每次皆留样, 然后在氯仿中与 TCNE 混合, 测定所得的复合物在 400nm 处的吸收强度. 从图 6 看到, 复合物的吸收强度几乎不随沉淀次数的增加而减小, 表明 MAMP 不仅参与引发反应, 其本身也进入了 MMA 的聚合物链中, 从而可免除像小分子胺那样在长期与人体接触的过程中逸入体内.

### 参 考 文 献

- [1] 竹本喜一, 高分子医药, 讲谈社, 1978, p6.
- [2] 李福绵、王林、丁一卫、冯新德, 高分子通讯, 1985, (4), 325.
- [3] 李福绵、顾忠伟、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1983, (2), 122.
- [4] 李福绵、王林、冯新德, 高分子通讯, 1984, (3), 237.
- [5] 郭新秋, 硕士论文, 北京大学化学系, 1984.
- [6] Odian, G., Principles of Polymerization, 2nd Ed., McGraw Hill, 1981.
- [7] Otsu, T. and Kinoshite, M., Experimental Methods of Polymer Chemistry, 1979, 158.
- [8] 李福绵、崔强、冯新德, 高分子通讯, 1983, (5), 396.

## STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO GROUPS

IX. Study on the use of aliphatic tertiary amino-group N-substituted acrylamides as a component of redox initiator system

LI Fumian, DING Yiwei, WANG Lin and FENG Xinde  
(Department of Chemistry, Peking University)

### ABSTRACT

Aliphatic tertiary amino-group N'-substituted acrylamides, N-acryl-N'-methylpiperazine (AMP), N-methacryl-N'-methylpiperazine (MAMP) display better antithrombogenicity by the recalcification testing method. Even though AMP and MAMP hardly proceed the polymerization initiated with BPO, but at lower concentration would form redox system with BPO to initiate the polymerization of MMA readily. The rate equation of the polymerization of MMA initiated by MAMP-BPO system was given as  $R_p = K_p(\text{MMA})(\text{MAMP})^{1/2}(\text{BPO})^{1/2}$  and the overall activation energy was determined as low as 10.2 Kcal/mol. The analysis of the obtained polymers confirmed that MAMP not only initiated the polymerization of MMA by combining with BPO, but also took part in the polymer chains with better antithrombogenicity.