

研究简报

含胺基功能性单体的聚合研究

V. 4-N,N-二甲氨基苯乙烯的合成及其作为
氧化还原引发体系组分的研究*

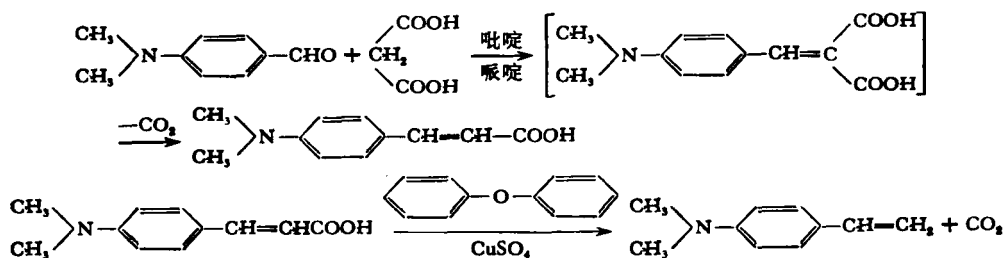
李福绵 崔强** 冯新德

(北京大学化学系)

前文我们报告了含有芳香叔胺基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸-4-N,N-二甲氨基苄酯(DMABMA)在过氧化二月桂酰(LPO)引发下的聚合动力学。从所得的聚合速度方程式及低的聚合活化能,认为DMABMA与LPO形成氧化还原体系而使DMABMA聚合^[1],在本文第IV报中报道了DMABMA不仅能引发甲基丙烯酸甲酯的聚合,还参与聚甲基丙烯酸甲酯的链中^[2,3]因此称这种既能参与引发聚合反应,又参与聚合物链中的引发“引发剂单体(initiatoromer)”。这种含有可聚合胺引发体系的优点是,用于丙烯酸酯类医用材料的现场固化时,可免除有毒的小分子胺在长期与人体接触时逸入体内。

本文研究了另一类含有芳香叔胺基的烯类单体,4-N,N-二甲氨基苯乙烯(DMAS)的合成,及其作为氧化还原引发体系组分的作用。

关于DMAS的合成,Marvel等曾以4-N,N-二甲氨基苯甲醛与碘甲烷的格氏试剂反应所得的 α -羟基-4-N,N-二甲氨基乙苯,再经脱水得到DMAS^[4]。我们采用二甲氨基苯甲醛与丙二酸通过Knoevenagel反应,先得到4-二甲氨基肉桂酸,然后再经脱羧反应得到DMAS。



关于4-二甲氨基肉桂酸的脱羧反应,Walling等未得到预期的产物^[5],我们以二苯醚作溶剂,在氮气及减压下脱羧得到预期的产物。DMAS在BPO、LPO等过氧化物引发下虽然难以聚合,但在较低用量下能与BPO形成氧化还原体系引发MMA的聚合,并使DMAS参与聚合物链中。

实 验 部 分

1. 4-N,N-二甲氨基肉桂酸的合成

参照Durt的方法^[6],由二甲氨基苯甲醛与丙二酸在含有少量吡啶的吡啶溶液中反

* 1983年1月12日收到。

** 北京医学院药系1982年毕业生。

应, 制得 4-N,N-二甲氨基肉桂酸, 产率约 60%, 熔点 216°C (分解)。

2. DMAS 的合成

将 28 克 4-N,N-二甲氨基肉桂酸, 2 克无水硫酸铜, 0.1 克对苯二酚混合均匀, 再加入 60 毫升二苯醚, 在氮气及稍微减压下强热脱羧, 蒸出温度约 270°C。将所收集的粗蒸出物用稀盐酸酸化以分离二苯醚。用碱析出粗的 DMAS, 以乙醚提取后, 用无水碳酸钠干燥。蒸掉乙醚, 加入少量锌粉, 在氮气下减压蒸馏, 收集 82—84°C/0.5 mmHg 部分。产率约 27%。DMAS 需在氮气下保存, 以防止着色。

元素分析 (N%): 计算值 9.51; 实测值 9.62。

分子量(质谱分析): 计算值 $(C_{10}H_{13}N)_n$; 分析值 147。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm}))$ 分析: 2.85(s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, 6H); 6.57、6.65、6.72

(m, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$, 3H); 6.95—7.15 (m, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, 4H)。

IR 分析: $(\text{NaCl}, \text{液膜}, (\text{cm}^{-1}))$: 2940、2810、2880 $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{N}-$; 1610 (苯环); 940、990、1340 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)。

3. 聚合反应及测定

在充氮抽气的封管中以重量法或在容量约 5 毫升的膨胀计中, 以体积收缩进行动力学的测定。

紫外分析: 将聚合物溶于氯仿中, 经甲醇沉淀数次, 每次留样, 测定它们在 305nm 处的吸收强度。

聚合物的分子量测定: 氯仿中, 25°C, 以 $[\eta] = 5.5 \times 10^{-3} M^{0.76}$ 公式计算。

结果与讨论

由于 DMAS 中二甲氨基的推电子性, 使双键上的电子云密度增大, 难以在 BPO、LPO 等过氧化物、光、热下进行自由基聚合, 特别是与 BPO, 反应猛烈、颜色加深、但不聚合 IBNA。在引发下虽然聚合, 但也很慢^[7]。DMAS 虽然难以被 BPO 引发聚合, 但在

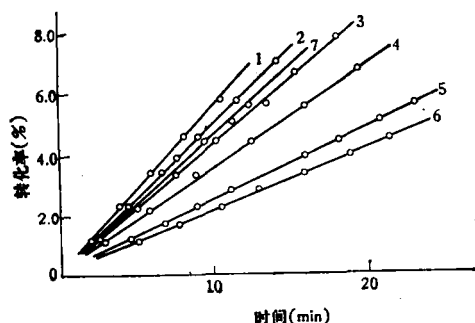


图1 [DMAS] 对 DMAS-BPD 体系引发 MMA 本体聚合速度的影响

$[\text{BPO}] = 3.09 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 30°C $[\text{DMAS}] \times 10^2 (\text{mol/l})$: 1. 9.39; 2. 4.58; 3. 3.09
4. 1.56; 5. 0.79; 6. 0.53; 7. 18.5

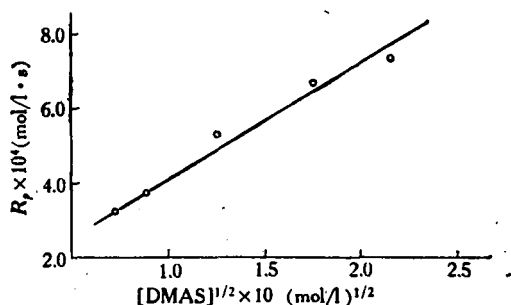


图2 R_p 与 $[\text{DMAS}]^{1/2}$ 的关系

较低用量下,和 N,N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 一样,能与 BPO 形成氧化还原体系而引发烯类单体,如 MMA 的聚合,其外观与 BPO-DMT 引发体系所得的 PMMA 无差异。

1. DMAS、BPO 浓度对聚合速度的影响

在 $5.28 \times 10^{-3} - 1.85 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 范围内,改变 DMAS 浓度,在 30°C 下进行 MMA 本体聚合,所得的时间与转化率关系如图 1 所示。当 $[\text{DMAS}] > 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 时,聚合速度趋于降低,在 $[\text{DMAS}]$ 为 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 以前, R_p 与 DMAS 浓度的 0.5 次方成线性关系(图 2)。

图 3 为改变 BPO ($3.75 \times 10^{-3} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) 浓度时,所得 R_p 对 BPO 浓度 0.5 次方的作图。直线关系表明 $R_p \propto [\text{BPO}]^{0.5}$, 符合氧化还原引发体系的自由基聚合的一般规律^[8]。

2. 单体浓度对聚合速度的影响

在苯中改变 MMA 的浓度,在 30°C 下进行聚合,所得 R_p 与 $[\text{MMA}]$ 关系为直线(图 4)。

从而得出下面的聚合速度方程式,符合一般胺-过氧化物体系引发聚合的规律^[8]。

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

3. 温度对聚合速度的影响

固定 BPO、DMAS 的浓度,在 $30、40、50$ 及 60°C 下进行 MMA 本体聚合,所得速度常数列于表 1

表 1 以 DMAS-BPO 体系引发 MMA 本体聚合的速度常数*

$t (^\circ\text{C})$	$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$	$K_p \times 10^4 (\text{l/mol} \cdot \text{s})$
30	5.09	4.79
40	7.21	7.07
50	10.1	9.53
60	14.6	13.7

* 系由 $K_p = R_p / [\text{MMA}] [\text{BPO}]^{0.5} [\text{DMAS}]^{0.5}$ 方程式计算而得。

由 $\log K_p$ 与 $1/T$ 作图(图 5) 所得直线斜率计算出的聚合活化能 $E_a = 7.4 \text{ kcal/mol}$, 说明是以氧化还原历程引发 MMA 的聚合。

4. 聚合条件对分子量的影响

PMMA 的分子量随 BPO、DMAS 浓度增加而降低,随 MMA 浓度的增加而增大,随聚合温度的提高而降低,皆符合一般自由基聚合所见。其结果如表 2 所示。

5. 聚合物的紫外光谱分析

DMAS 及其聚合物在氯仿中,均在 305 nm 处有其特征吸收峰。以 DMAS-BPO 体系引发所得的 PMMA。经不同次数沉淀后,在 305 nm 处的吸收强度基本一致(图 6),说

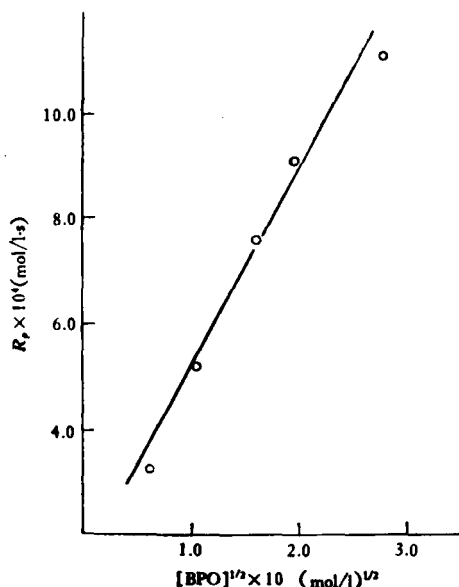


图 3 R_p 与 $[\text{BPO}]^{1/2}$ 的关系

表 2 聚合条件对分子量的影响

影响因素	[DMAS] (mol/l)	[BPO] (mol/l)	[MMA] (mol/l)	t (°C)	M _n × 10 ⁻⁴	备注
[DMAS] 对 M _n 的影响	7.92 × 10 ⁻³	3.09 × 10 ⁻²		30	24.8	本体聚合
	3.09 × 10 ⁻²				15.5	
	9.39 × 10 ⁻²				7.1	
	1.54 × 10 ⁻¹				6.3	
[BPO] 对 M _n 的影响	3.09 × 10 ⁻²	3.75 × 10 ⁻³		30	22.2	本体聚合
		1.13 × 10 ⁻²			18.2	
		3.75 × 10 ⁻²			11.2	
		7.51 × 10 ⁻²			10.5	
[MMA] 对 M _n 的影响	1.56 × 10 ⁻²	1.13 × 10 ⁻²	8.0	30	20.4	溶液聚合 溶剂：苯
			7.0		15.5	
			6.0		14.9	
			5.0		13.2	
温度对 M _n 的影响	1.56 × 10 ⁻²	1.13 × 10 ⁻²		20	27.5	本体聚合
				30	23.4	
				40	16.9	
				50	14.7	

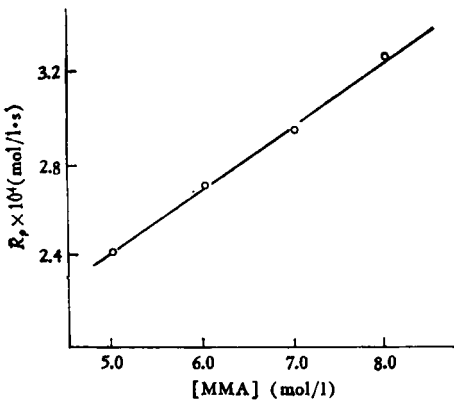


图 4 R_p 与 [MMA] 的关系

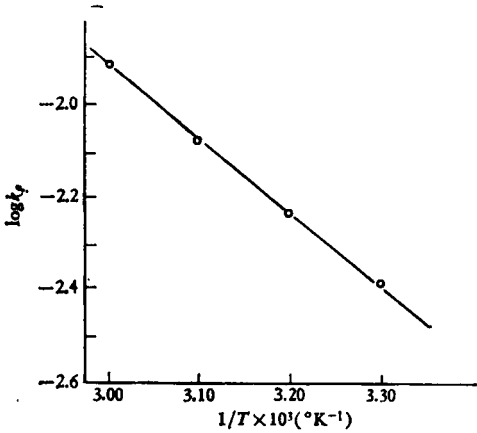


图 5 log K_p 与 1/T 的关系

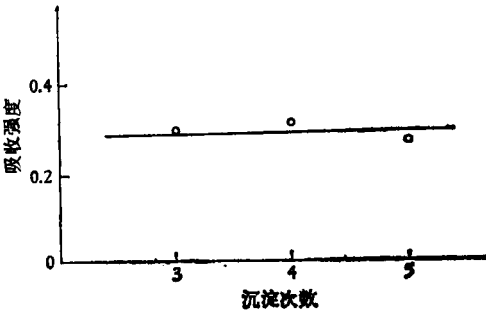


图 6 不同沉淀次数下的 PMMA 在 305nm 处的紫外吸收强度

明 DMAS 已参与 MMA 的聚合物链中。

以上结果表明,这种可聚合的“引发剂单体”对不希望低分子胺逸出的丙烯酸酯医用材料的现场固化是有利的。

致谢: 元素分析承北京大学化学系张新敬、韩淑英同志大力协助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 李福绵、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1982, (5), 334.
- [2] 李福绵、叶卫平、冯新德, 科学通报, 1983, (9), 533.
- [3] Wu, S. K., Jiang, Y. C., Li, F. M., Fang, X. D., *Polymer Bulletin*, 1982, (8), 275.
- [4] Marel, C. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 736.
- [5] Walling, C., Walfstirn, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 852.
- [6] Dutt, S. et al., *J. Indian Chem. Soc.*, 1924, 1, 300.
- [7] Furukawa, J., Tsuruta, T., *J. Polym. Sci.*, 1959, 36, 275.
- [8] Odian, A., "Principle of Polymerizaion", McGraw-Hall, 1970. p. 191; 冯新德, "高分子合成化学(上)", 科学出版社, 1981.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUPS

V. THE SYNTHESIS OF 4-N, N-DIMETHYLAMINOSTYRENE AND ITS USES AS A COMPONENT OF REDOX INITIATION SYSTEM

Li Fumian, Cui Qiang and Feng Xinde
(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

A vinyl monomer having tertiary aromatic amino-groups, 4-N, N-dimethylaminostyrene (DMAS) has been synthesized from 4-N, N-dimethylaminobenzaldehyde with malonic acid by knoevenagel reaction and then decarboxylated.

Although the DMAS hardly proceeds the radical polymerization initiated with organic peroxide such as BPO, LPO, bet it was found that DMAS under lower concentration would form redox system with BPO to initiate the polymerization of some vinyl monomers such as MMA readily. The rate equation of the polymerization of MMA initiated by DMAS-BPO system is given as $R_p = K_r [MMA] [DMAS]^{0.5} [BPO]^{0.5}$. The rate constants of the polymerization were determined at 30, 40, 50 and 60°C, and the overall activation energy was calculated as low as 7.4 kcal/mol. The UV-analysis of the obtained polymers confirmed that DMAS not only initiated the polymerization of MMA by combining with BPO, but also entered into the polymer chains.