

含胺基功能性单体的聚合研究

II. 甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯在过氧化月桂酰引发下的聚合*

李福绵 顾忠伟 叶卫平 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

研究了甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 在过氧化月桂酰 (LPO) 引发下的聚合动力学。求出了在 40、50、60 和 70℃ 下的表现聚合速率。得到其聚合速度方程式为:

$$R_p = K_p[\text{DMAEMA}]^{1.5}[\text{LPO}]^{0.5}$$

其表现聚合活化能 E_a 为 9.7 kcal/mol, 并提出了含脂肪叔胺基单体参与氧化还原引发体系而引发其自身单体聚合的历程。

前文^[1]我们报道了在酯基上兼有羟基和叔胺基的甲基丙烯酸 2-羟基 3-二烷基氨基丙酯等在不同自由基引发剂下的聚合。发现过氧化苯甲酰 (BPO) 不能使之聚合, 而其它过氧化氢物或过氧化物如异丙苯过氧化氢 (CHP), 过氧化月桂酰 (LPO) 等能使之聚合。通过聚合活化能的测定, 初步认为 LPO、CHP 等是以氧化还原引发历程引发它的聚合。为了进一步阐明这类含有脂肪叔胺基酯的聚合, 我们研究了只含叔胺基而不含羟基的甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 在 LPO 引发下的聚合动力学, 并提出聚合的引发历程。关于这方面的工作尚少报道^[2]。

实 验 部 分

DMAEMA^[3] 由甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在甲醇钠催化下, 与二甲氨基乙醇经酯交换制得。收集沸程 54—56℃/3mm 部分, $n_D^{20} = 1.4482$; 甲基丙烯酸 β -羟丙酯 (HPMA)^[4] 由甲基丙烯酸与环氧丙烷在四甲基氯化铵催化下反应制得, 收集沸程 83—85℃/3mm 部分, $n_D^{20} = 1.4440$; 聚合动力学是用总体积约 5ml 的膨胀计, 在氮气下进行测定的。

结 果 与 讨 论

1. 聚合速度和引发剂 LPO 浓度的关系

在 50℃ 下, 改变 LPO 浓度进行 DMAEMA 本体聚合所得转化率-时间关系示于图 1。

* 部分内容在《第一次中日自由基聚合讨论会》上宣读过(日本, 大阪, 1980 年, 11 月); 于 1982 年 3 月 1 日收到。

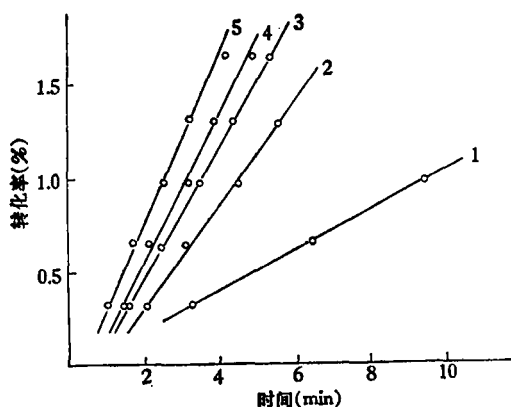


图1 DMAEMA 本体聚合的转化率与时间的关系 (50°C)

[LPO]: 1- 1.50×10^{-3} , 2- 2.81×10^{-3} , 3- 4.36×10^{-3} , 4- 5.96×10^{-3} , 5- 7.26×10^{-3} (mol/L).

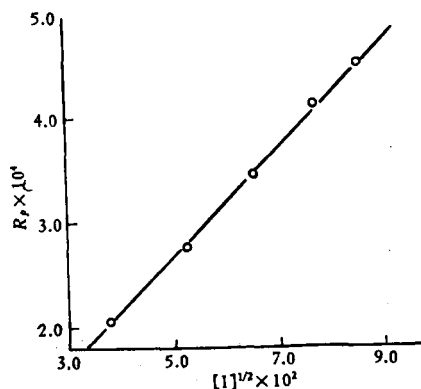


图2 DMAEMA 本体聚合的 R_p 与 $[LPO]^{0.5}$ 的线性关系 (50°C)

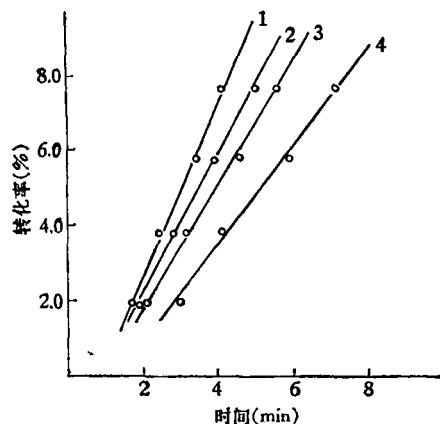


图3 不同DMAEMA 浓度聚合转化率与时间的关系(苯, [LPO] = 6.0×10^{-3} mol/L, 50°C)

[LPO]: 1-5.50, 2-5.00, 3-4.50, 4-4.00(mol/L)

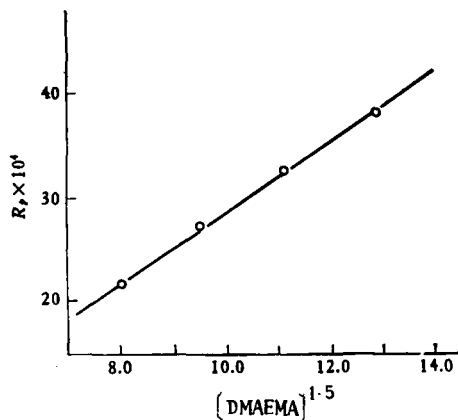


图4 K_p 与 $[DMAEMA]^{1.5}$ 的线性关系(苯; LPO, 50°C)

图2是聚合速度 R_p 对引发剂浓度平方根的作图, 成立直线关系表明 $R_p \propto [LPO]^{0.5}$, 符合一般自由基聚合的规律。

2. 聚合速度与单体浓度的关系

在 50°C 下, 固定 $[LPO] = 5.96 \times 10^{-3}$ mol/L, 以苯作溶剂改变 DMAEMA 浓度所得的转化率时间关系示于图3。图4是聚合速度对单体浓度 1.5 次方作图, 直线关系表明 $R_p \propto [DMAEMA]^{1.5}$, 从而可得动力学方程式

$$R_p = K_p [DMAEMA]^{1.5} [LPO]^{0.5}$$

3. DMAEMA 在 CHP、LPO、AIBN 引发下的聚合活化能

在不同温度 (40—70°C) 下, 分别以 CHP、LPO 及 AIBN 引发 DMAEMA 本体聚合所得转化率-时间曲线示于图5—7。为了对照, 以上述引发剂引发 HPMA 本体聚合所得的结果示于图8—10。图11、12分别为它们的 $\log R_p - 1/T$ 作图。由其斜率所求得的聚合

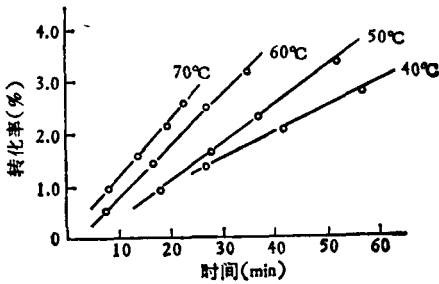


图5 CHP 引发下 DMAEMA 本体聚合的转化率与时间的关系

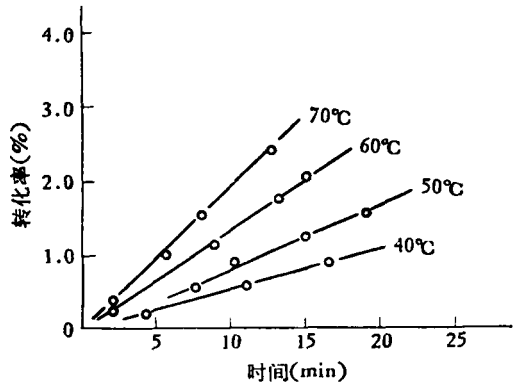


图6 LPO 引发下 DMAEMA 本体聚合的转化率与时间的关系

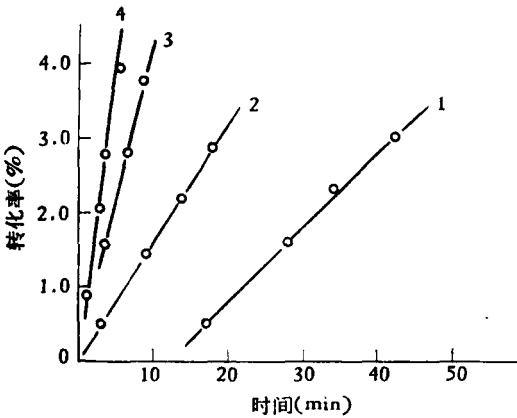


图7 AIBN 引发下 DMAEMA 本体聚合的转化率与时间的关系

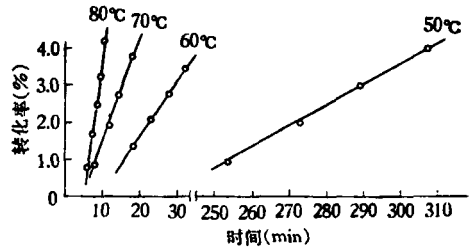


图8 CHP 引发下 HPMA 本体聚合的转化率与时间的关系

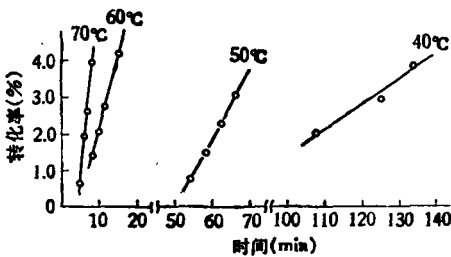


图9 LPO 引发下 HPMA 本体聚合的转化率与时间的关系

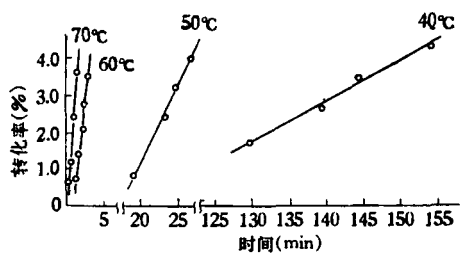


图10 AIBN 引发下 HPMA 本体聚合的转化率与时间的关系

活化能 E_a 示于表 1。

由表 1 可以看到, 以 LPO、CHP 引发的这两种含有脂肪叔胺基单体 DMAEMA、DEAHPMA 的聚合活化能均较以 AIBN 引发的要低, 也比其引发不含叔胺基的 HPMA 的聚合要低。

表 2 为以 LPO 引发 DMAEMA 在 40、50、60 和 70°C 下进行本体聚合所得的速度常数。

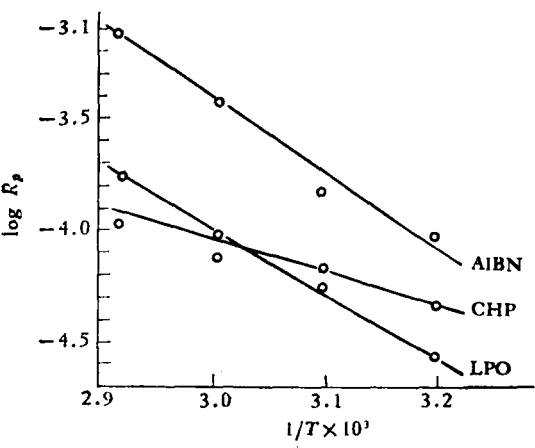


图 11 以 CHP、LPO 和 AIBN 引发 DMAEMA 本体聚合的 $\log R_p$ 与 $1/T$ 作图

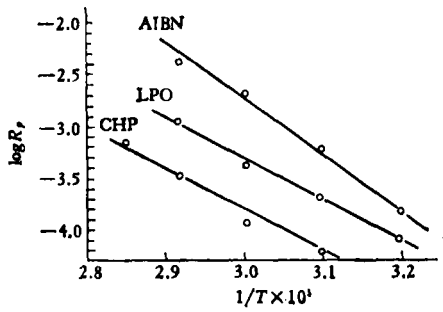


图 12 以 CHP、LPO 和 AIBN 引发 HPMA 本体聚合的 $\log R_p$ 与 $1/T$ 作图

表 1 以 LPO、CHP 和 AIBN 引发的 DEAHPMA、DMAEMA 和 HPMA 本体聚合的活化能 E_a (kcal/mol)

单体 \ 引发剂	LPO	CHP	AIBN
DEAHPMA**	12.3	7.23	30.6
DMAEMA	9.7	7.66	17.1 ^{ab}
HPMA	23.5	19.9	23.7

**，甲基丙烯酸 2-羟 3-二乙氨基丙酯^[1]； **，文献 [5] 报告到 DMAEMA 的 E_a 为 17.9 kcal/mol.

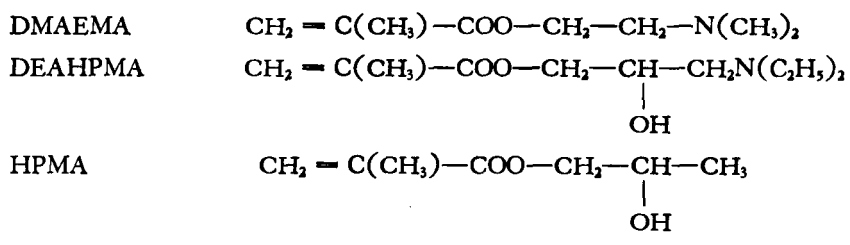
表 2 以 LPO 引发 DMAEMA 本体聚合的速度常数 $K_p^* \cdot [LPO] = 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$t(^{\circ}\text{C})$	$R_p \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$	$K_p \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
40	2.70	2.26
50	5.59	4.70
60	7.84	6.58
70	17.6	14.8

* 系由速度方程式 $K_p = R_p / [\text{DMAEMA}]^{1.5} [\text{LPO}]^{0.5}$ 计算而得。

4. 关于引发历程

鉴于以 LPO 引发的 DMAEMA 的聚合能被对苯二酚，2、2、6、6-四甲基哌啶氮氧自由基所阻聚，以及其聚合速度 R_p 与引发剂 LPO 的平方根成比例，从而可认为是以自由基历程引发聚合。从含有叔胺基及不含叔胺基的下述三种结构的丙烯酸酯的聚合活化能看来，以 LPO、CHP 引发的 DMAEMA、DEAHPMA 等含有叔胺基丙烯酸酯的聚合，均较以 AIBN 引发的活化能低，也较不含叔胺基的 HPMA 低。说明脂肪叔胺基在



此与 LPO、CHP 等形成氧化还原体系以引发聚合。

从速度方程式来看,一般以过氧化物与胺引发的氧化还原聚合反应的速度方程式可表示为^[6]:

$$R_p = K_p [\text{单体}] [\text{过氧化物}]^{0.5} [\text{胺}]^{0.5}$$

在以 LPO 引发 DMAEMA 的聚合中,由于作为单体的部分 DMAEMA 以还原剂形式与 LPO 形成氧化还原体系,故可写成。

$$R_p = K_p [\text{DMAEMA}] [\text{DMAEMA}]^{0.5} [\text{LPO}]^{0.5} = K_p [\text{DMAEMA}]^{1.5} [\text{LPO}]^{0.5}$$

这和实验结果是一致的。

参 考 文 献

- [1] 李福绵、李燕燕、申继民、冯新德, 高分子通讯, 1981, 6: 454;
Li Fumian, Preprints "The 1st Japan-China Symposium on Radical Polymerization" (Nov. 1980, Osaka, Japan) 45 pp.
- [2] Luskin, L. S., "Functional Monomers" Marcel Dekker Inc., New York, 1974, Vol. 2, 689—693 pp.
- [3] Alfley, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 4221.
- [4] US. Pat., 1968, 3,373,188.
- [5] Mal'Tzeva, L. Y., *Usb. Khim. Zh.*, 1969, 13, 569; *Chem. Abstr.*, 1969, 59, 14129j.
- [6] Odian, A., "Principles of Polymerization", McGraw-Hall, 1970, 191 pp.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUPS II. POLYMERIZATION OF N, N-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE INITIATED BY LAURYL PEROXIDE

Li Fumian, Gu Zhongwei, Ye Weiping and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

The polymerization of dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) initiated by lauryl peroxide (LPO) has been investigated. The rate equation of the polymerization was obtained as $R_p = K_p [\text{DMAEMA}]^{1.5} [\text{LPO}]^{0.5}$, and the overall activation energy of polymerization was determined as low as 9.7 kcal/mol (40—70°C). It is suggested that the redox system from the tertiary amino group of the monomer and LPO initiated the polymerization of monomer itself.