

· 研究简报 ·

含胺基功能性单体的聚合研究

XI. 甲基丙烯酸-2-羟基-3-吗啉基丙酯的合成及其聚合*

陈双基 俞 淳 李福绵

(北京大学分校化学系, 北京) (北京大学化学系, 北京)

关键词 含胺基功能性单体、甲基丙烯酸-2-羟基-3-吗啉基丙酯 (HMPMA)、氧化还原聚合、光聚合

一些含有吗啉基的高聚物, 作为含脂肪叔胺基的医用高分子材料而被瞩目^[1]. 我们曾报道了 N-(N'-次甲基吗啉)取代丙烯酰胺的合成, 及其在过氧化二月桂酰引发下的聚合动力学^[2]. 它的聚合规律和我们以往所报道的含脂肪叔胺基单体的聚合一样^[3-5]. 本文合成了在同一分子中既含吗啉基, 又含有羟基的丙烯酸酯, 即甲基丙烯酸-2-羟基-3-吗啉基丙酯 (HMPMA), 研究了在过氧化二月桂酰 (LPO) 引发下的热聚合, 以及在芳香酮作增感剂下的光聚合. 关于 HMPMA 的合成, 虽有所报道^[6], 但关于其表征, 在过氧化二酰引发下的热聚合及其光聚合的研究, 报道较少. HMPMA 是由吗啉和甲基丙烯酸失水甘油酯反应而得, 如下:

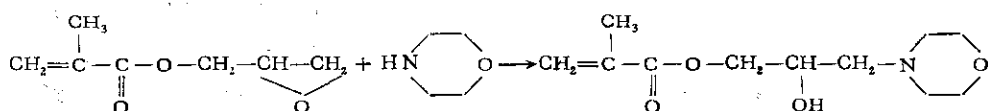


表 1 为其元素分析值和若干物理性质. 图 1、2 分别为其 IR、¹H-NMR 图谱.

表 1 HMPMA 物理性质及元素分析

外观	沸点	D_{20}^{20}	η^{20}	元素分析*(%)			分子量**
				C	H	N	
淡黄色 粘稠液体	130—132°C (1mmHg)	1.12	1.4872	57.35 (57.64)	8.42 (8.30)	5.85 (6.11)	229 (229).

* 括号内为按 (C₁₁H₁₉NO₄)_n 的计算值; ** 质谱测定, ei, 括号内为按 (C₁₁H₁₉NO₄)_n 的计算值.

HMPMA 易溶于一般有机溶剂, 如苯、氯仿、乙醇、丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲亚砜等.

HMPMA 和我们以前报道的含脂肪叔胺基的丙烯酸酯和丙烯酰胺的衍生物一样, 在

* 1988年7月16日收到

过氧化二苯甲酰引发下难以聚合,而 LPO 则可以使之聚合。

HMPMA 以芳酮如二苯酮作增感剂,在紫外光下可以进行光聚合。

HMPMA 的热聚合、光聚合动力学研究都是在体积约为 3ml 的硬质玻璃膨胀计中进行。光聚合用经过滤的 365nm 的紫外光为光源。

1. HMPMA 在 LPO 引发下的热聚合

(1) LPO 浓度的影响 固定 $[HMPMA] = 2.80 \text{ mol/dm}^3$, 在 $2.87 \times 10^{-3} - 2.29 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 的范围内改变 LPO 的浓度; 50°C 下进行聚合。由所得的 R_p 对 LPO 浓度的 0.5 次方作图, 则得如图 3 所示的直线关系, 即 $R_p \propto [LPO]^{1/2}$

(2) HMPMA 浓度的影响 固定 $[LPO] = 7.17 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 在 $2.96 - 4.19 \text{ mol/dm}^3$

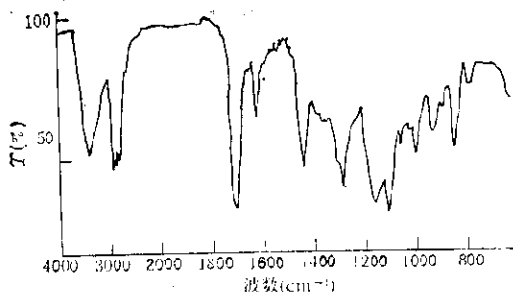


图 1* HMPMA 的 IR 谱图
其中: 3430 cm^{-1} ($-\text{OH}$); 2900 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{H}$);
 1712 cm^{-1} (与 $\text{C}=\text{C}$ 共轭的 $-\text{C}-\text{O}-$); 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$); 1115 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{N}$).

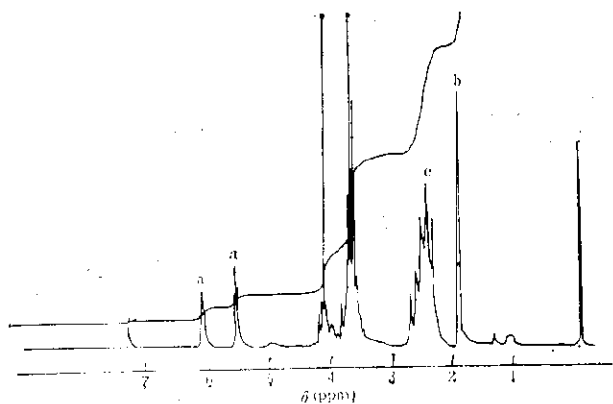
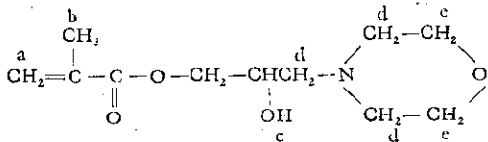


图 2 HMPMA 的 ^1H -NMR 图



dm^3 范围内改变 HMPMA 浓度进行聚合。由 R_p 对 HMPMA 浓度的 1.5 次方作图, 则得到图 4 所示的直线关系, 即 $R_p \propto [HMPMA]^{3/2}$ 。从而可得 LPO-HMPMA 聚合动力学方程式:

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

(3) 聚合温度的影响 分别固定 LPO、HMPMA 的浓度为 $5.74 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 2.8 mol/dm^3 , 在 $40 - 70^\circ\text{C}$ 的范围内改变聚合温度所得的聚合速率 R_p 列于表 2。以 $\lg R_p$ 对 $1/T$ 作图, 则得到图 5 所示的直线关系, 由直线斜率所计算

的聚合表观活化能 $\Delta E_a = 11.4 \text{ Kcal/mol}$ 。

鉴于不含脂肪叔胺基, 只含仲羟基的甲基丙烯酸-2-羟丙酯在 LPO 引发下的表观聚合活化能 $\Delta E_a = 23.5 \text{ Kcal/mol}$ ^[3]; 不含仲羟基, 而只含脂肪叔胺基的甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯在 LPO 引发下的表观聚合活化能 $\Delta E_a = 9.7 \text{ Kcal/mol}$ ^[3] 以及其聚合动力学方程式符合过氧化物与胺形成氧化还原聚合动力学方程式, 即:

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

这就是说, HMPMA 的叔胺基与 LPO 形成氧化还原引发体系而引发其自身的聚合。即 HMPMA 既为单体, 又是还原剂, 所以其浓度指数为 1.5 次方。这和我们以往所得的结

果是一致的。

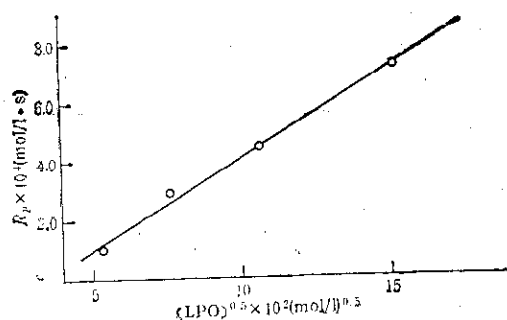


图3 R_p 与 LPO 浓度 0.5 次方的关系
[HMPMA] = 2.80 (mol/dm³), 50°C.

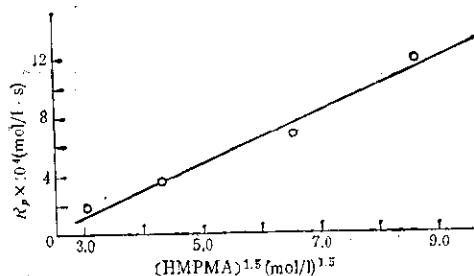


图4 R_p 与 HMPMA 浓度 1.5 次方的关系
[LPO] = 7.17 × 10⁻³ (mol/dm³), 50°C.

表2 不同温度下 LPO 引发 HMPMA 的聚合速率*

聚合温度(°C)	10	50	60	70
$R_p \times 10^4$ (mol/l.s)	1.06	3.10	5.67	11.1

* [LPO] = 5.74 × 10⁻³ mol/dm³, [HMPMA] = 2.80 mol/dm³

2. 以芳酮作敏化剂的 HMPMA 光聚合

以等摩尔的几种芳酮, 硫杂蒽酮 (TAN), 二苯酮 (BP), 2,2'-二吡啶基甲酮 (DPK), 蒽酮 (FL) 和苯甲酰二茂铁 (BF) 作增感剂, 在 365nm 的紫外光照射下进行 HMPMA 的光聚合。以苯为溶剂, HMPMA 浓度为 1.22 mol/dm³。其聚合时间和转化率关系示于图6, 所求得的光聚合速率列于表 3。

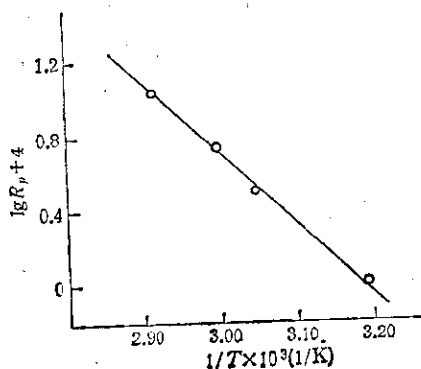


图5 $\lg R_p$ 与 $1/T$ 的关系
[LPO] = 5.74 × 10⁻³ mol/dm³; [HMPMA] = 2.80 mol/dm³

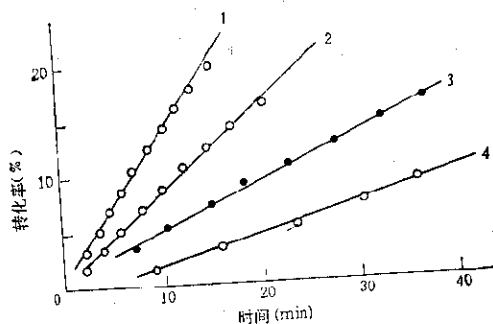


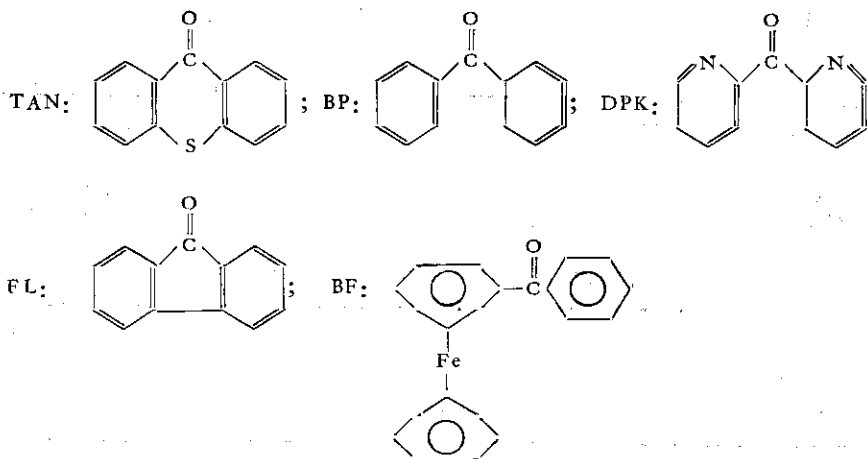
图6 几种芳酮作增感剂时 HMPMA 的光聚合中时间和转化率的关系
(1) TAN; (2) BP; (3) DPK; (4) FL;
其余条件同表 2.

即, HMPMA 的聚合速率依所用芳酮为增感剂的顺序为 TAN > BP > DPK > FL >> BF; 其中, TAN 增感 HMPMA 光聚合的聚合速率约为 BF 的 40 倍。BF 的增感作用

表 3 几种芳酮增感的 HMPMA 光聚合*

芳 酮	TAN	BP	DPK	FL	BF
$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$	5.9	4.0	2.2	1.4	0.14

* $[\text{芳酮}] = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HMPMA}] = 1.22 \text{ mol/dm}^3$; 苯为溶剂; 25°C .



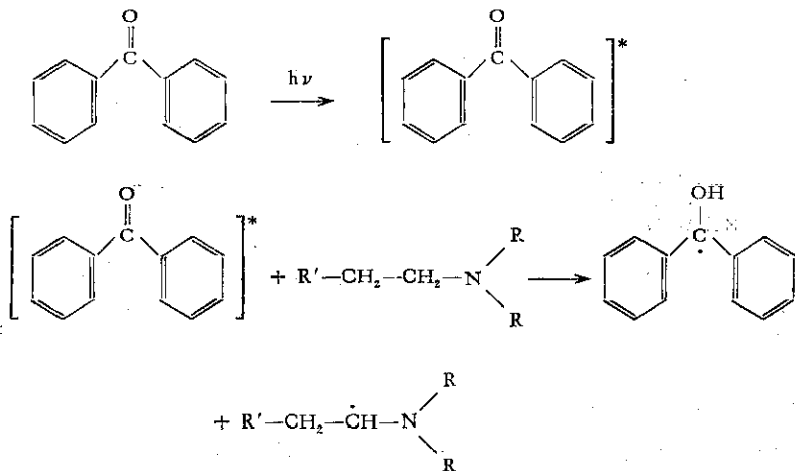
甚弱,这可能是 HMPMA 的咪啉叔胺基和 BF 的 Fe 原子络合,猝灭了被激发的 BF 所致. 这有待于进一步探讨.

3. 关于聚合机理

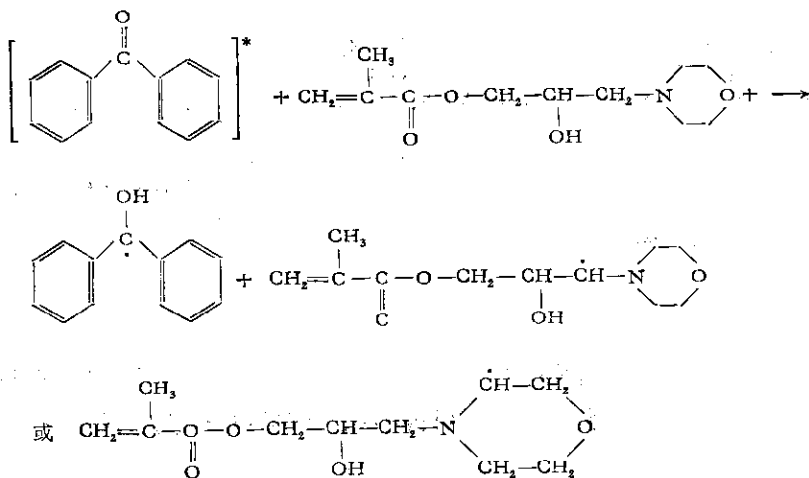
HMPMA 在 LPO 引发下的聚合是,脂肪叔胺基参与氧化还原引发反应,丙烯酸双键参与聚合的自由基氧化还原聚合反应.

HMPMA 在芳酮作增感剂下的光聚合机理,可能是 HMPMA 分子中的脂肪叔胺基或仲羟基与芳酮在紫外光激发下构成光氧化还原体系,以引发其丙烯酸双键的聚合.

一般脂肪叔胺与二苯酮所构成的光氧化还原机理可表述为:

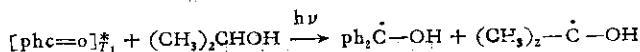


脂肪叔胺作为供氢体而形成自由基, 二苯酮攫氢而形成片呐醇自由基, 其中 $R'-CH_2-\dot{C}H-NR_2$ 对聚合起主要作用^[7,8]。从而, HMPMA-BP 的光聚合机理可能是:

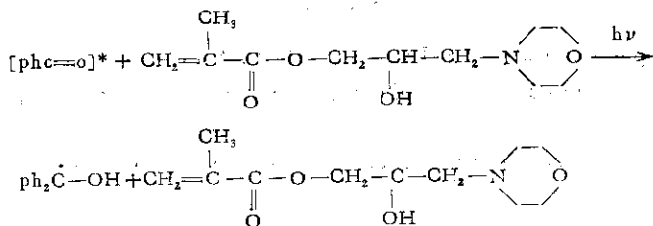


其中 HMPMA 的自由基起主要引发作用,

众所周知, 仲醇如异丙醇与二苯酮也能在光激发下形成光氧化还原引发体系, 如下:

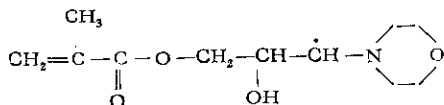


由于 HMPMA 也含有仲醇基, 在紫外光下与 BP 也有可能形成光氧化还原体系, HMPMA 在 BP 作增感剂下的光聚合机理可表示为:



其中 HMPMA 的自由基起着重要的引发作用。

这样, 在酯基上既含有脂肪叔胺基, 又含有仲醇残基的 HMPMA 与 BP 在紫外光激发下进行氧化还原反应形成自由基形式就有两种可能性, 即: 与吗啉基 N 原子相连的碳原子上, 或在与 -OH 相连的 2 位碳原子上。鉴于 BP 和含伯醇残基的脂肪叔胺体系中所形成的自由基处于靠近羟基方向上的 N 的邻位原子上^[9], 我们倾向于引发聚合反应的 HMPMA 自由基主要是在 3 位碳原子上的单电子, 即:



但尚有待于进一步证明。

参 考 文 献

- [1] Ferruti, P. and Danusso, F., *J. Med. Chem.*, **1973**, 16, 496.
- [2] 张贞裕、周浩然、汪爱蓉、李福绵, *高分子学报*, **1987**, (2), 149.
- [3] 李福绵、顾中伟、叶卫平、冯新德, *高分子通讯*, **1983**, (2), 110.
- [4] 李福绵、李燕燕、申继民、冯新德, *高分子通讯*, **1981**, (6), 454.
- [5] 李福绵、丁一卫、王林、冯新德, *高分子通讯*, **1985**, (5), 393.
- [6] Bondnanyuk, F. N., Korshunov, M. A., Mikhin, V. S. and Mosyagtha, T. P., *USSR. 197572, Chem. Abstr.*, 75:75541j.
- [7] Cohen, S. G., Parola, A. and Parson, G. H., *Chem., Rev.*, **1973**, 73(2), 153.
- [8] Sandner, M. R., Osborn, C. L. and Trecker, D. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1972**, 10, 3173.
- [9] McGinniss, V. D., *J. Radiat. Curing*, **1975**, 2, 3.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUP

XI. Synthesis and Polymerization of 2-Hydroxy-3-Morpholinopropyl Methacrylate

CHEN Shuangji

(Department of Chemistry, Branch Campus of Peking University, Beijing)

YU Chun and LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

2-Hydroxy-3-morpholinopropyl methacrylate (HMPMA) has been synthesized from morpholine with glycidyl methacrylate. From the rate equation and the overall activation energies of polymerization of HMPMA initiated with lauroyl peroxide, the redox initiation mechanism was suggested. The photopolymerization of HMPMA sensitized by various aryl ketones was investigated.

Key words Polymerizable functional monomer having tertiary amino-group, 2-Hydroxy-3-morpholinopropyl methacrylate, Photopolymerization, Redox polymerization