

· 研究简报 ·

有机过氧化物与 N,N-二羟烷基对 甲苯胺引发体系的研究*

丘坤元 赵 昕

(北京大学化学系, 北京)

关键词 MMA 自由基聚合、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、N,N-二羟烷基对甲苯胺、氧化还原引发体系

有机过氧化二苯甲酰 (BPO) 与 N,N-二甲基苯胺 (DMA) 组成的引发体系称为有机氧化还原引发体系^[1]。为了提高聚合速度和聚合物的颜色稳定性, 发展了 BPO-DMT (N,N-二甲基对甲苯胺) 引发体系, 并已应用于医用高分子的齿科材料和骨水泥中^[2]。文献[3]曾简单提到 N,N-二(2-羟乙基)苯胺(DHEA)作为促进剂, 其活性与 DMA 相似; 另外 BPO 可分别与 N,N-二(2-羟乙基)对甲苯胺(DHET)^[4,5]和 N,N-二(2-羟丙基)对甲苯胺 (DHPT)^[6,7] 组成引发体系, 作为烯类自由基聚合的室温固化剂, 但对聚合速度和聚合动力学报道甚少。由于 DHPT 熔点较高又无刺激味道, 因而很适用于自凝齿科材料上。本文进行了 BPO、LPO (过氧化二月桂酰) 分别与 DHET、DHPT 组成的体系引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合, 测定了不同引发体系对聚合的影响、聚合反应表观活化能、聚合动力学方程, 实验结果表明, 这些引发体系都具有氧化还原引发体系的特点。

1. 过氧化物和芳叔胺结构对聚合反应的影响

首先比较了过氧化物 BPO、LPO 对聚合的影响, 以 BPO-DHET、LPO-DHET、BPO-DHPT、LPO-DHPT 组成的引发体系分别进行 MMA 的聚合, 用膨胀计法测定聚合速度, 结果表明 BPO 的活性总是比 LPO 大, 这与 BPO-DMT、LPO-DMT 体系的结

表1 芳叔胺对 MMA 聚合的影响

引发体系	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	R_i	聚合物分子量 (10^{-4})
BPO	0.43	1	98.4
BPO-DMT	7.10	16.5	15.8
BPO-DHET	10.3	23.9	—
BPO-DHPT	8.98	20.9	9.2
LPO	0.91	1	—
LPO-DMT	2.15	2.36	46.5
LPO-DHET	3.01	3.31	—
LPO-DHPT	3.07	3.37	16.1

[过氧化物]=[芳叔胺]= 1.0×10^{-2} mol/L, 45°C.

* 1987年1月5日收到;中国科学院科学基金资助的课题。

果^[3]相似。当过氧化物与芳叔胺浓度分别为 1.0×10^{-2} mol/l, MMA 50°C 本体聚合速度 R_p 数值如下:

$R_p \times 10^4$	BPO-DHET > LPO-DHET;		BPO-DHPT > LPO-DHPT	
(mol/l·s)	12.6	4.23	11.5	4.62

为了比较 N, N-二羟烷基对甲苯胺对 MMA 本体聚合的影响, 分别进行了 BPO、LPO 与 DHET、DHPT 组成体系引发 MMA 的聚合, 表 1 的实验结果表明在 BPO、LPO 引发剂中加入 DHET、DHPT, 都能缩短聚合的诱导期, 提高聚合速度 R_p , 其效果要比 DMT 芳叔胺还要快些。

2. 聚合反应表现活化能

在不同温度 40—60°C 下进行 BPO-DHET, BPO-DHPT 引发 MMA 聚合, 求得不同温度下的本体聚合速度 R_p , 数值列入表 2。以 Arrhenius 作图法得图 1, 求出 BPO-DHET 和 BPO-DHPT 引发 MMA 聚合的表现活化能 E_a 分别为 42.5 kJ/mol 和 45.7 kJ/mol。将不同引发体系的 E_a 数值编入表 3。由表 3 可见 BPO 引发剂中加入 DHET, DHPT 都使 E_a 下降接近一半, 因此这类含 N, N-二羟烷基对甲苯胺引发体系与 BPO-DMT 体系一样是属于氧化还原引发体系。从 E_a 数值来看, LPO-N, N-二羟烷基对甲苯胺体系, 都要比 BPO-N, N-二羟烷基对甲苯胺体系高, 因此 LPO-N, N-二羟烷基对甲

表 2 不同温度下 MMA 的 R_p 值

引发体系	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)					
	$T(^{\circ}\text{C})$	40	45	50	55	60
BPO-DHET		8.00	10.3	12.6	16.4	21.6
BPO-DHPT		6.60	8.14	11.5	13.4	19.2
LPO-DHET		2.30	3.01	4.23	5.53	7.59
LPO-DHPT		2.09	3.08	4.62	5.63	7.96

[过氧化物]=[芳叔胺]= 1.0×10^{-2} mol/l。

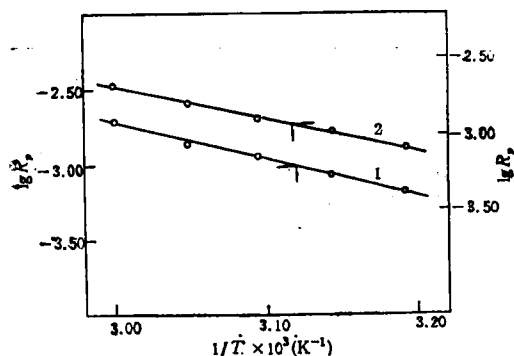


图 1 $\lg R_p$ 与 $1/T$ 的关系

1. BPO-DHPT 体系; 2. BPO-DHET 体系。

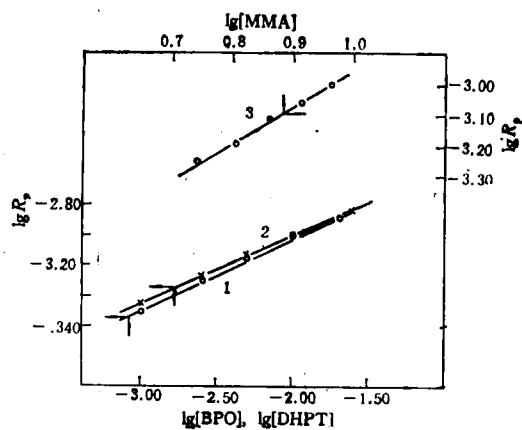


图 2 $\lg R_p$ 与 $\lg[\text{BPO}]$, $\lg[\text{DHPT}]$, $\lg[\text{MMA}]$ 的关系

1. $\lg R_p - \lg[\text{BPO}]$; 2. $\lg R_p - \lg[\text{DHPT}]$;
3. $\lg R_p - \lg[\text{MMA}]$

苯胺体系引发 MMA 聚合 R_p 要慢些。

表 3 MMA 聚合表观活化能

引发体系	E_a (kJ/mol)	温度(°C)	文献
BPO	85.8	30—90	[9]
BPO-DMT	35.9	35—55	[8]
BPO-DHET	42.5	40—60	本工作
BPO-DHPT	45.7	40—60	本工作
LPO	77.6	40—60	[10]
LPO-DMT	56.1	40—60	[8]
LPO-DHET	52.6	40—60	本工作
LPO-DHPT	57.4	40—60	本工作

3. 聚合动力学方程

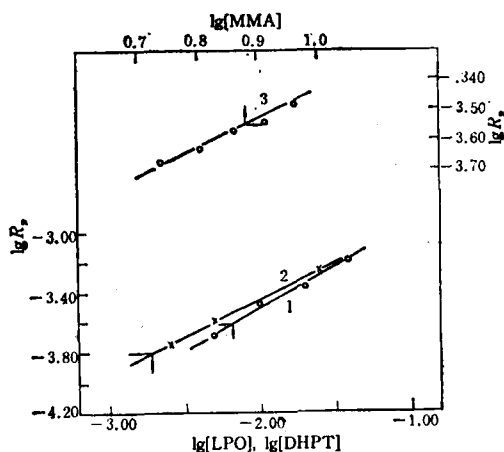


图 3 $\lg R_p$ 与 $\lg [LPO]$ 、 $\lg [DHPT]$ 、 $\lg [MMA]$ 的关系

1. $\lg R_p - \lg [LPO]$; 2. $\lg R_p - \lg [DHPT]$;
3. $\lg R_p - \lg [MMA]$

以 BPO-DHPT 为引发体系, 固定 DHPT 浓度, 改变 BPO 浓度, 在 45°C MMA 本体聚合, 得到表 4 数据。从图 2 $\lg R_p$ 对 $\lg [BPO]$ 以及 $\lg R_p$ 对 $[DHPT]$ 直线, 分别求出其浓度指数为 0.51 和 0.48, 因此

$$R_p \propto [BPO]^{0.51} [DHPT]^{0.48}$$

再以甲苯为溶剂, 固定 BPO、DHPT 浓度分别为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 改变 MMA 浓度在 45°C 下聚合, 由图 2 $\lg R_p$ 对 $\lg [MMA]$, 求出浓度指数为 1.09, 所以聚合速度方程为

$$R_p = K [BPO]^{0.51} [DHPT]^{0.48} [MMA]^{1.09}$$

用同样方法, 从图 3 求出 LPO-DHPT 引发 MMA 聚合速度方程为

$$R_p = K [LPO]^{0.51} [DHPT]^{0.49} [MMA]^{0.93}$$

表 4 MMA 聚合速度与聚合物的分子量

$[BPO] \times 10^2$ (mol/l)	$[DHPT] \times 10^2$ (mol/l)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	聚合物分子量* (10^{-4})
0.10	1.0	1.5	3.08	25.9
0.25	1.0	0.8	4.94	15.8
0.50	1.0	0.5	7.04	10.3
1.00	1.0	0.3	8.98	9.2
2.00	1.0	0.2	13.0	8.9
1.0	0.10	1.5	3.54	26.2
1.0	0.25	1.3	5.34	19.5
1.0	0.50	0.7	7.13	15.7
1.0	2.5	0.2	14.5	9.0

* 由 $[\eta] = 8.68 \times 10^{-4} M^{0.76}$ (30°C, 苯) 计算分子量^[11]。

由实验得到的聚合速度方程,符合一般的有机氧化还原引发体系的聚合速度方程

$$R_p = \frac{k_p k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} [\text{有机过氧化物}]^{1/2} [\text{芳叔胺}]^{1/2} [\text{单体}]$$

聚合活化能、聚合速度方程都证实了 BPO-DHPT, LPO-DHPT 为氧化还原引发体系。

致谢 本研究所用的 DHPT 是由温州市工业科学研究所提供的,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Walling, C., "Free Radicals in Solution", Wiley, New York, 1957, 590.
- [2] Benoit, H. and Rempp, P. ed., "Macromolecules IUPAC 27th 1981", Pergamon Press, 1982, 326.
- [3] Lal, J. and Green, R., *J. Polym. Sci.*, 1955, 17, 403.
- [4] Brauer, G. M., Petrianyk, N. and Termini, D. J., *J. Dent. Res.*, 1979, 58, 1791.
- [5] 丘坤元、张景义、冯新德, 高分子通讯, 1981, (1), 31.
- [6] Japan Kokai, 78-81589; *Chem. Abstr.*, 89, 180862b.
- [7] Japan Kokai Tokyo Koho, 79-86588; *Chem. Abstr.*, 92, 23167y.
- [8] 丘坤元、水力、冯新德, 高分子通讯, 1984, (4), 247.
- [9] Qiu, K. Y., Yang, Y. F. and Feng, X. D., *Polymer Communications* (English Ed.), 1985, (4), 373.
- [10] 丘坤元、张景义、冯新德, 高分子通讯, 1984, (1), 77.
- [11] Fox, T. G., Kinsinger, J. B., Mason, H. F. and Schuele, E. M., *Polymer*, 1962, 3, 71.

STUDIES ON THE ORGANIC PEROXIDE AND N, N-DIHYDROXYALKYL-p-TOLUIDINE INITIATION SYSTEMS

QIU Kunyuan and ZHAO Ting

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide (LPO) coupled with N,N-di(2-hydroxyethyl)-p-toluidine (DHET), and N,N-di(2-hydroxypropyl)-p-toluidine (DHPT) binary systems was studied and discussed. The effects of organics peroxide and amine on the rate of polymerization, the activation energy of polymerization and the polymerization rate equation were determined respectively.

Key words MMA radical polymerization, Diacyl peroxide and N,N-dihydroxyalkyl-p-toluidine initiation systems