

有机过氧化物-芳叔胺体系引发 甲基丙烯酸甲酯聚合的研究*

丘坤元 水力 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

以过氧化二酰 (BPO、LPO) 或有机过氧化氢物 (TBH、CHP) 和芳叔胺如 DMA 或对位具有不同取代基的衍生物组成的引发体系进行 MMA 聚合, 研究过氧化物与胺的结构对聚合的影响。结果表明, 过氧化二酰的活性要比有机过氧化氢物大, 其顺序为 $BPO > LPO > CHP > TBH$ 。对于 BPO-芳叔胺或 LPO-芳叔胺体系, 芳叔胺中给电子取代基能提高聚合速度, 而吸电子取代基能降低聚合速度。测定了 MMA 聚合的总活化能 E_a , BPO-芳叔胺体系时 $E_a = 36-54 \text{ kJ/mole}$, LPO-芳叔胺体系时 $E_a = 56-71 \text{ kJ/mole}$; 还研究聚合动力学。

有机过氧化物和胺组成的引发体系是一类有机氧化还原引发体系^[1]。其代表是过氧化二酰和芳叔胺组成的引发体系, 如过氧化二苯甲酰 (BPO)-N, N-二甲苯胺 (DMA) 可用于烯类单体的聚合^[2-7], 不饱和聚酯的室温固化^[8]; BPO-N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 体系近年来用于医用的牙科自凝树脂和粘骨胶中^[9-11]。至于有机过氧化氢物和芳叔胺组成的引发体系, 较常见的是 CHP (异丙苯过氧化氢)-DMT 用作厌氧胶的引发体系^[12,13]。

关于 BPO-DMA 体系的分解反应和引发烯类聚合的研究报道较多。我们较系统地研究了 BPO-芳叔胺与 LPO (过氧化二月桂酰)-芳叔胺体系引发 MMA (甲基丙烯酸甲酯) 的聚合。观察了过氧化物 BPO、LPO、CHP、TBH (叔丁基过氧化氢) 和不同的芳叔胺 DMA 及其对位具有不同取代基的衍生物对聚合反应速度 R_p 的影响; 测定该聚合反应的总活化能 E_a ; 对 BPO-DMT 和 LPO-DMT 引发 MMA 聚合进行了动力学研究。

实 验 部 分

实验所用药品系各种化学试剂或实验室合成品经纯化后使用。聚合 聚合反应是在膨胀计中进行的, 由体积收缩计算出转化率。聚合液注入甲醇中沉淀出聚甲基丙烯酸甲

* 本文曾于1982年《庆祝中国化学会五十周年学术报告会》上宣读; 1982年9月18日收到; 北京大学第一分校张景义同志参加部分工作。

酯, 经甲醇多次洗涤后真空干燥, 以氯仿为溶剂测粘度, 按下式^[14]计算聚合物分子量。

$$[\eta] = 0.48 \times 10^{-4} M^{0.80} \quad (\text{CHCl}_3, 25^\circ\text{C})$$

结 果 与 讨 论

1. 有机过氧化物对聚合反应的影响

首先比较了二类不同的过氧化物, 即过氧化二酰如 BPO、LPO 与有机过氧化氢物如 TBH、CHP 对聚合的影响, 以 BPO-DMT、LPO-DMT、TBH-DMT、CHP-DMT 组成的引发体系分别进行 MMA 的聚合, 结果见表 1。由表 1 可见其聚合速度与过氧化物有关, 有如下顺序 $\text{BPO} > \text{LPO} > \text{CHP} > \text{TBH}$ 虽然有机过氧化二酰-DMT 体系中引

表 1 引发体系对 MMA 聚合的影响

引发体系	诱导期 (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/l · s)	引发体系	诱导期 (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/l · s)
BPO-DMT	0.5	71.0	BPO-DMA	2.0	29.2
LPO-DMT	9.5	21.5	LPO-DMA	11.5	11.7
CHP-DMT	14.0	7.85	CHP-DMA	11.0	5.86
TBH-DMT	8.0	4.36	TBH-DMA	6.0	3.74

$[\text{过氧化二酰}] = [\text{胺}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$; $[\text{MMA}] = 9.13 \text{ mole/l}$; $[\text{有机过氧化氢物}] = [\text{胺}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$; 45°C 。

发剂组分浓度要比有机过氧化氢-DMT 体系小一倍, 但其聚合速度仍比较快, 可差一个数量级。说明对同一个叔香叔胺如 DMT 说来, 过氧化二酰的活性要比有机过氧化氢物大, MMA 聚合速度快。这与两者的按不同反应机理分解有关^[15]。在以 DMA 为胺组分时, 也得到相似的过氧化物活性顺序。

2. 芳叔胺对聚合反应的影响

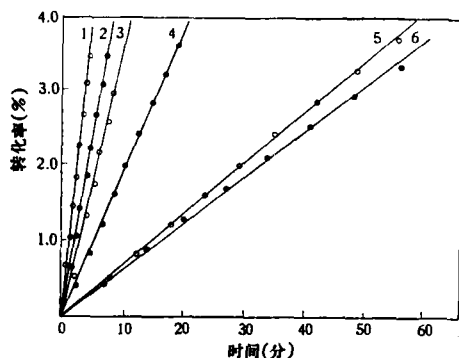


图 1 BPO-芳叔胺体系引发 MMA 本体聚合

$[\text{BPO}] = [\text{胺}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$;

$[\text{MMA}] = 9.13 \text{ mole/l}$; 45°C 。

胺: 1. DHET; 2. DMT; 3. HDMA;
4. DMA; 5. NDMA; 6. DMAB。

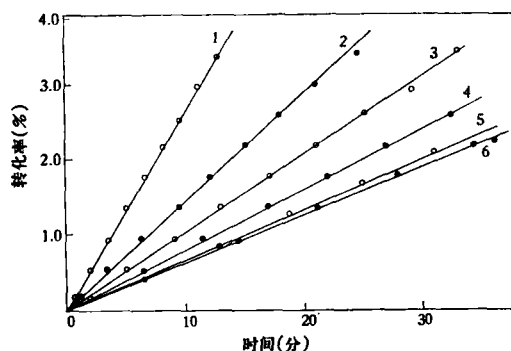


图 2 LPO-芳叔胺体系引发 MMA 本体聚合

$[\text{LPO}] = [\text{胺}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$;

$[\text{MMA}] = 9.13 \text{ mole/l}$; 45°C 。

胺: 1. DHET; 2. DMT; 3. HDMA;
4. DMA; 5. NDMA; 6. DMAB。

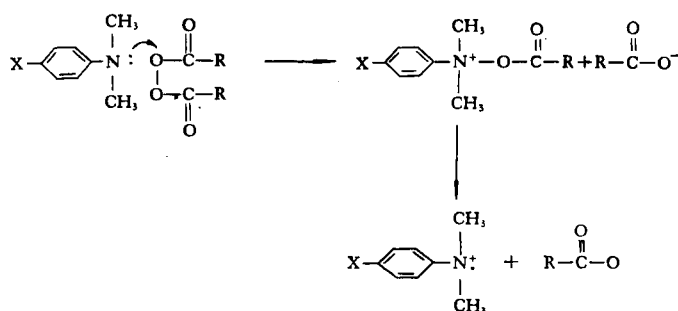
为了比较芳叔胺对 MMA 本体聚合的影响, 分别进行了由 BPO、LPO 和芳叔胺如 DHET、DMT、HDMA、DMA、NDMA、DMAB 组成的引发体系进行 MMA 本体聚合, 结果如图 1、2 所示. 由此求出聚合速度 R_p , 聚合相对速度 R_r , 将其数值列于表 2.

表 2 过氧化二酰-芳香叔胺体系引发 MMA 聚合

BPO-胺引发体系				LPO-胺引发体系			
胺	$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)	R_r	聚合物分子量 (万)	胺	$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)	R_r	聚合物分子量 (万)
DHET	13.0	4.45	9.8	DHET	4.44	3.77	28.8
DMT	7.10	2.43	15.8	DMT	2.15	1.84	46.5
HDMA	5.60	1.92	19.2	HDMA	1.58	1.35	67.8
DMA	2.90	1.00	32.8	DMA	1.17	1.00	95.5
NDMA	0.94	0.32	68.6	NDMA	0.98	0.84	98.0
DMAB	0.90	0.31	111.0	DMAB	0.92	0.79	112.0

[过氧化二酰]=[胺]= 1.0×10^{-2} mole/l; [MMA] = 9.13 mole/l; 45℃.

由表 2 可见, 以 BPO-芳叔胺引发体系为例, 芳叔胺的结构对聚合有显著的影响, 取 DMA 时 MMA 的聚合速度为 1, 则不同的胺聚合相对速度 R_r 有如下的顺序 DHET > DMT > HDMA > DMA > NDMA $\approx$ DMAB (R_r 为 $4.45 > 2.43 > 1.92 > 1.00 > 0.32 > 0.31$) 即 DMA 的衍生物, 当其对位具有给电子基团如甲基、羟甲基时, 聚合速度增加, 可增加 1—1.4 倍; 反之具有吸电子基团如硝基、甲醛基时, 则聚合速度变慢. LPO-芳叔胺体系时, 虽然聚合速度比相应的 BPO-芳叔胺体系为慢, 但胺对聚合的影响仍有类似的顺序 (参见表 2). 给电子取代基甲基或羟甲基时, 聚合速度增加不到一倍, 只有 0.84 或 0.35. 其引发分解产生自由基的反应如下:



虽然这反应机理比较复杂, 我们认为它是一亲核取代反应. 当芳叔胺的取代基 X 是一供电子基团时, 胺上的氮原子的电子云密度增加, 因此有利于亲核取代反应, 促进 BPO 的分解, 由此提高聚合速度. 相反, 吸电子基团则不利于分解反应, 聚合速度变慢. 作为离去基团来说, 由于苯甲酸的酸性要比月桂酸大, 因此苯甲酰氧负离子容易离去, 即容易分解. 这样 BPO-DMT 的分解速度要比 LPO-DMT 快, 结果导致前者引发 MMA 聚合反应时速度快.

3. 聚合反应的活化能

固定引发剂浓度,在 35—55°C 下,以 BPO-DMT 体系引发 MMA 聚合,得到图 3 所示的聚合转化率与时间的关系. 由图 3 的斜率求得不同速度下的 R_p 值,将 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图,按 Arrhenius 公式求出聚合反应的总活化能 E_a . 按同样方法测出 BPO-芳叔胺和 LPO-芳叔胺体系引发 MMA 聚合的总活化能 E_a ,其数值列入表 3. 由表 3 可见,

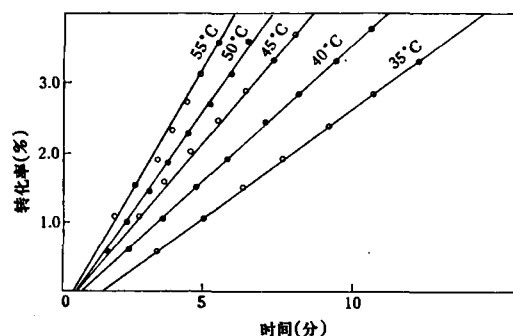


图 3 温度对 MMA 聚合的影响
[BPO] = [BMT] = 1.0×10^{-2} mol/l.

BPO-芳叔胺体系引发 MMA 聚合的总活化能 E_a 为 35.9—54.4 kJ/mole, 都要比单独用 BPO 引发 MMA 聚合时的 E_a 79.9 kJ/mole^[16] 为低. 取 MMA 聚合时的 E_p 和 E_t 分别为 26.4 和 11.9 kJ/mole^[1], 由 $E_a = E_i/2 + (E_p - E_t)/2$ 可分别计算出 BPO-芳叔胺体系时 MMA 的引发聚合活化能 E_i 为 30.9—67.9 kJ/mole, 这要比 Bawn 等^[17]报道的单独用 BPO 聚合时的 E_i 为 123.9 KJ/mole 为

低,说明 BPO-芳叔胺体系具有氧化还原体系的特点. 我们测得的 BPO-DMA 体系的 $E_i = 48.5$ kJ/mole, 这和 O'Driscoll 等^[5]测得的 $E_i = 53.6$ kJ/mole 相近. 与 BPO-芳叔

表 3 MMA 聚合反应活化能

引发体系	E_a (kJ/mol)	E_i (kJ/mol)	引发体系	E_a (kJ/mol)	E_i (kJ/mol)
BPO	79.9*	123.9**	LPO	77.6	114.3
BPO-DMT	35.9	30.9	LPO-DMT	56.1	71.3
BPO-HDMA	39.4	37.9	LPO-HDMA	56.6	72.1
BPO-DMA	44.7	48.5	LPO-DMA	67.0	93.1
BPO-DMAB	50.9	60.9	LPO-DMAB	71.6	102.3
BPO-NDMA	54.4	67.9	LPO-NDMA	71.6	102.3

* 文献[16]数据; ** 文献[17]数据.

胺体系相比, LPO-芳叔胺体系引发 MMA 聚合的 E_a 或 E_i 值要大些, 因此用 LPO-芳叔胺体系时其聚合速度要慢些.

4. 过氧化二酰-DMT 体系引发 MMA 聚合动力学

井本等^[6]报道了 BPO-DMA 引发 MMA 聚合动力学研究. 我们现在报道 BPO-DMT、LPO-DMT 引发 MMA 的聚合动力学. 以 BPO-DMT 体系为例, 当固定 [MMA] = 9.13 mole/l, [BPO] = 1.0×10^{-2} mole/l, 改变 [DMT] 由 0.1×10^{-2} 到 4.1×10^{-2} mole/l, 得到图 4 的结果, 由此求出相应的 R_p , 再以 $\lg R_p$ 对 $\lg [\text{DMT}]$ 作图得一直线(图 5 直线 1), 其斜率为 $0.47 \approx 0.5$; 同样固定 [DMT], 改变 [BPO], 也可得 $\lg R_p$ 对 $\lg [\text{BPO}]$ 的直线图(图 5 直线 2), 其斜率也为 $0.47 \approx 0.5$, 因此对于 LPO-DMT 体系, 按同样的方法也得

$$R_p \propto [\text{BPO}]^{0.5} [\text{DMT}]^{0.5}$$

$$R_p \propto [\text{LPO}]^{0.5} [\text{DMT}]^{0.5}$$

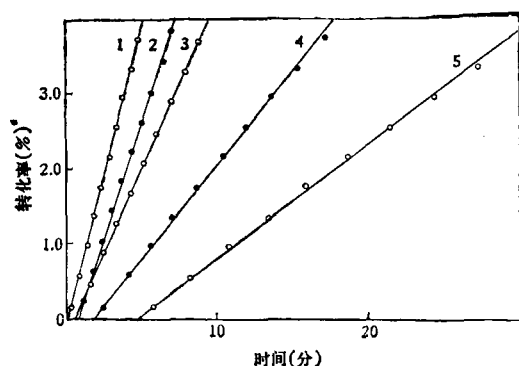


图4 DMT 浓度对聚合的影响45°C
 $[BPO] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$; $[MMA] = 9.13 \text{ mole/l}$; $[DMT]$: 1, 4.1×10^{-2} ; 2, 2.12×10^{-2} ; 3, 1.0×10^{-2} ; 4, 0.4×10^{-2} ; 5, 0.1×10^{-2} .

以甲苯为溶剂, BPO-DMT 为引发体系, 通过固定引发剂浓度而改变单体浓度, 由此也可得 $\lg R_p$ 与 $\lg [MMA]$ 的直线关系图, 见图 6, 其斜率为 $1.07 \approx 1.0$, 因此, MMA 聚合速度方程为

$$R_p = K[BPO]^{0.5}[DMT]^{0.5}[MMA]$$

同样以 LPO-DMT 为引发剂时, 可得类似聚合速度方程。

上述实验得到的聚合速度方程符合一般的氧化还原引发聚合的速度方程^[1]。以 BPO-DMT 引发体系为例, 按前面第二节所述的分解反应所产生的两种初级自由基, 认为都可以引发单体聚合, 其引发速度公式要乘以系数 2, 即

$$R_i = 2k_d[BPO][DMT]$$

按照终止是自由基双基终止, 用稳态处理可导出聚合速度方程

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{k_d[BPO][DMT]}{k_t} \right)^{1/2}$$

式中 k_d 、 k_p 和 k_t 分别表示引发剂的分解速度、聚合增长速度常数和终止速度常数。

致谢 本工作得到李福绵同志的热情帮助, 仅此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Odian, G., Principles of Polymerization, 2nd Ed., Wiley, 1981, Chapter 3.
- [2] Imoto, M., Otsu, T. and Ota, T., Makromol. Chem., 1955, 16, 10.
- [3] Lal, J. and Green, R., J. Polym. Sci., 1955, 17, 403.
- [4] Walling, C. and Indictor, N., J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 5814.

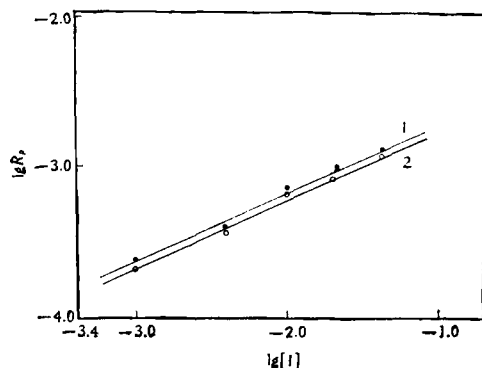


图5 $\lg R_p$ 与 $\lg [I]$ 的关系
 BPO-DMT 引发体系
 1, $\lg [I] = \lg [DMT]$;
 2, $\lg [I] = \lg [BPO]$.

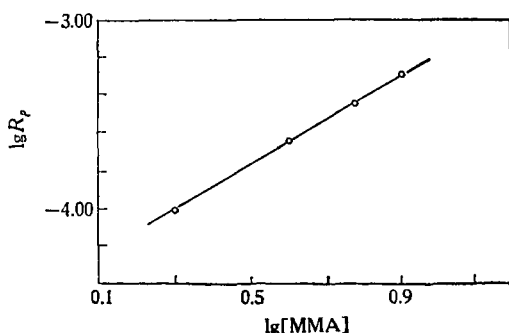


图6 $\lg R_p$ 与 $\lg [MMA]$ 的关系 BPO-DMT 引发体系

- [5] O'Driscoll, K. F. and Tobolsky, A. V., *J. Colloid Sci.*, **1956**, 11, 244.
- [6] 井本稔, 崔锡植, 高次博, 日本工業化學雜誌, **1956**, 59, 260.
- [7] Sato, T., Kita, S. and Otsu, T., *Makromol Chem.*, **1975**, 176, 561.
- [8] Weatherhead, R. G., *FRP Technology Fibre Reinforced resins Systems*, Applied Science, **1980**, Chopter 10.
- [9] Greener, E. H., Harcourt, J. R. and Lautenschlager, E. P., *Materials Science in Dentistry*, The Williams and Wilkins Co., **1972**, 336 pp.
- [10] Fr. Pat., **1974**, 2, 187, 278. *Chem. Abstr.*, **1974**, 81, 413685.
- [11] 丘坤元、张景义、冯新德, 高分子通讯, **1981**, (1), 31.
- [12] 曹维孝、仲金福、冯新德, 高分子通讯, **1978**, (2), 80.
- [13] U. S. Pat., **1973**, 3, 757, 828.
- [14] Bischoff, T. and Desreux, V., *J. Polym. Sci.*, **1953**, 10 437.
- [15] Qiu Kunyuan (丘坤元), *Preprints, The 2nd China-Japan Symposium on Radical Polymerization*, Peking University Press, **1982**, 104 pp.
- [16] 大津隆行, 木下雅悦, 高分子合成の実験法, 化学同人, **1978**, 158pp
- [17] Bawn, C. E. H. and Mellish, S. F., *Trans. Faraday Soc.*, **1951**, 47, 1216.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED WITH ORGANIC PEROXIDE-AMINE SYSTEMS

Qiu Kunyuan, Shui Li and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

Radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by various diacyl peroxide-amine systems were studied. Benzoyl peroxide (BPO) and lauroyl peroxide (LPO) were used as diacyl peroxide component, N, N-dimethyl aniline (DMA) and its para substituted derivatives, i.e., N, N-dimethyl-p-toluidine (DMT), p-hydroxymethyl-N, N-dimethyl aniline (HDMA), p-nitro-N, N-dimethyl aniline (NDMA) and p-dimethylamino benzaldehyde (DMAB) were used as amine component. It was found that the diacyl peroxide-DMT systems always give higher rates of bulk polymerization R_p of MMA than the organic hydroperoxide-DMT systems with the following descending order: BPO-DMT > LPO-DMT > CHP (cumene hydroperoxide)-DMT > TBH (tertbutyl hydroperoxide)-DMT. The aromatic tertiary amines posses obvious structural effect on the R_p values in the diacyl peroxide-amine system. Thus, the para-substituted electron-donating groups on the ring of the aromatic amine molecule increase R_p , while the electron-withdrawing groups decreased it with the following descending order as DMT > HDMA > DMA > NDMA $\approx$ DMAB. The overall activation energies E_a of MMA polymerization were determined, the kinetics of polymerization of MMA initiated with BPO-DMT system were studied and its rate equation was determined as $R_p = K[BPO]^{0.5}[DMT]^{0.5}[MMA]$.