

研究简报

含胺基功能性单体的聚合研究

VII. N-(4-N', N'-二甲氨基苯基)代丙烯酸

胺作为氧化还原引发体系组分的研究*

李福绵 王林 冯新德

(北京大学化学系)

我们曾报道过甲基丙烯酸-4-N, N-二甲氨基苄酯 (DMABMA)^[1,2], 4-N, N-二甲氨基苯乙烯 (DMAS)^[3] 等含芳香叔胺基的烯类衍生物不仅可以作为氧化还原引发体系组分引发烯类单体如甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合,而且还进入 MMA 的聚合物链中. 在另文中报道了两个芳香叔胺取代的丙烯酰胺: N-(4-N', N'-二甲氨基苯基) 丙烯酰胺 (DMPAA) 和 N-(4-N', N'-二甲氨基苯基) 甲基丙烯酰胺 (DMPMA) 的合成及其聚合的研究^[4]. 本文研究了这两个丙烯酰胺衍生物与过氧化苯甲酰 (BPO) 组成的氧化还原引发体系引发 MMA 的聚合动力学. 由于其自身也进入了 MMA 聚合物链中,从而可望成为在室温下将 MMA “现场固化”的引发体系组分.

DMPAA、DMPMA 的合成如前文所述^[4], 由对-N, N-二甲氨基苯胺与相应的丙烯酸、甲基丙烯酸在二环己基碳二亚胺的作用下, 或与相应的酰氯在三乙胺的作用下制得. 熔点分别为 145—147°C (文献值 145—149°C) 及 128—130°C (文献值 131—132°C). 聚合动力学在 30—60°C ± 0.1°C 恒温槽中, 用体积约为 4 毫升的膨胀计测定.

1. 聚合速度 R_p 与 DMPAA、DMPMA 浓度的关系

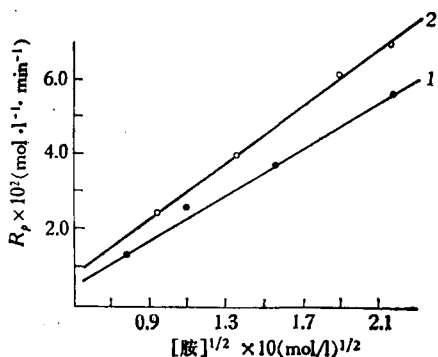


图1 R_p 与 DMPAA 及 DMPMA 浓度 0.5 次方的关系
[BPO] = 4.7×10^{-2} mol/l, 40°C
1. DMPAA 2. DMPMA

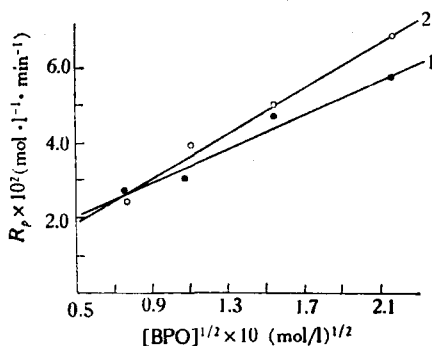


图2 R_p 与 BPO 浓度 0.5 次方的关系 [DMPAA], [DMPMA] 均为 4.7×10^{-2} mol/l; 40°C
1. DMPAA. 2. DMPMA

* 1983年7月17日收到.

DMAPAA、DMAPMA 由于分子中存在 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ 结构, 易被过氧化物所氧化, 难以被 BPO 引发聚合, 但在通常引发剂用量下, 可以引发 MMA 的聚合, 在 40°C , $4.7 \times 10^{-2} - 0.6 \times 10^{-2}$ 摩尔/升范围内, 改变 DMAPAA、DMAPMA 的浓度, 进行 MMA 本体聚合, 由时间-转化率求出 R_p , 以 R_p 对 DMAPAA、DMAPMA 浓度的 0.5 次方作图, 得到图 1 所示的线性关系, 表明 $R_p \propto [\text{DMAPAA}]^{0.5}$; $R_p \propto [\text{DMAPMA}]^{0.5}$.

2. 聚合速度 R_p 与 BPO 浓度的关系

在 40°C , 固定 DMAPAA 和 DMAPMA 的浓度, BPO 浓度在 $4.7 \times 10^{-2} - 0.6 \times 10^{-2}$ 摩尔/升范围内, 进行 MMA 的本体聚合, 求出 R_p 后, 以 R_p 对 BPO 浓度 0.5 次方作图, 皆得线性关系, 如图 2 所示.

3. 聚合速度 R_p 与 MMA 的关系

在 40°C , 固定 BPO、DMAPAA 和 DMAPMA 浓度, 以二甲基甲酰胺为溶剂, 改变 MMA 浓度, 如上述方法求出 R_p , 以 R_p 对 MMA 浓度一次方作图, 皆得图 3 所示线性关系. 因而可以得出, 以 DMAPAA-BPO 和 DMAPMA-BPO 体系引发 MMA 聚合的速度方程为

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

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

符合一般胺-过氧化物体系引发的聚合动力学方程^[9].

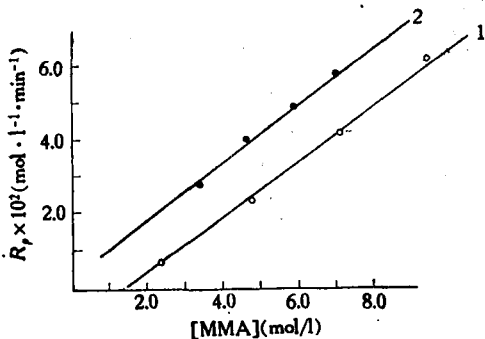


图 3 R_p 与单体 MMA 浓度的关系
BPO、DMAPAA、DMAPMA 浓度均为
 4.7×10^{-2} mol/l, 40°C

1. DMAPAA 2. DMAPMA

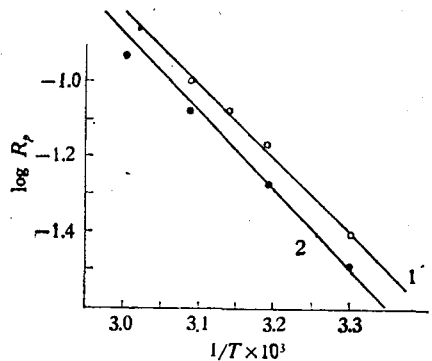


图 4 $\log R_p$ 与 $1/T$ 的关系
BPO、DMAPMA、DMAPAA 浓度均为
 4.7×10^{-2} mol/l

1. DMAPAA 2. DMAPMA

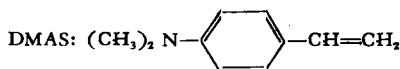
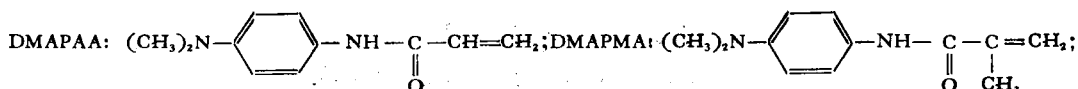
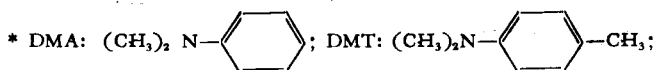
4. 聚合速度 R_p 与聚合温度的关系

固定 BPO、DMAPAA 和 DMAPMA 的浓度, 在 $30 - 60^\circ\text{C}$ 范围内测定 MMA 本体聚合的 R_p , 以 $\lg R_p$ 对 $1/T$ 作图 (图 4), 由所得直线的斜率计算出的表观聚合活化能分别为 7.2 和 8.4 千卡/摩尔.

表 1 列出了一些芳香叔胺-过氧化物引发体系引发 MMA 聚合的活化能 E_a . 若取 MMA 聚合的 E_p 和 E_i 分别为 26.4 和 11.9 千焦/摩尔^[6], 按下式可计算出引发活化能 E_i , 一并列表 1.

表 1 芳香叔胺-BPO 引发体系引发 MMA 聚合的 E_a 和 E_i

芳香叔胺*	过氧化物	E_a		E_i		备注
		kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	
DMA	BPO	10.7	44.7	11.6	48.5	文献 [7]
DMT	BPO	8.6	36.0	7.8	30.9	文献 [7]
DMA PAA	BPO	8.4	35.1	7.0	29.3	实验值
DMA PMA	BPO	7.2	30.1	4.6	19.3	实验值
DMAS	BPO	7.4	30.9	5.0	20.9	文献 [3]
	BPO	19.1	79.9	28.4	119.0	文献 [8]



$$E_a = (E_i/2) + [E_p + (E_i/2)]$$

可以看到, 以这种芳香叔胺基取代的丙烯酰胺和 BPO 组成的体系引发 MMA 聚合的活化能都很低。

鉴于较低的聚合活化能; 符合一般胺-过氧化物引发的动力学方程式; 以及此聚合体系能被对苯二酚阻聚, 说明 DMA PAA-BPO、DMA PMA-BPO 体系引发 MMA 的聚合属于自由基氧化还原引发历程。

5. MMA 聚合物的紫外分析

将所得 MMA 聚合物用氯仿溶解, 以石油醚沉淀数次, 每次留样, 于氯仿中测定其在 280 nm 处的吸收强度, 如图 5 所示。其吸收强度几乎不变, 表明 DMA PMA、DMA PAA

没有被洗脱下来, 即它们不仅参与引发反应, 其本身也进入 MMA 的聚合物链中。这种引发体系可望用于 MMA 等硬组织医用材料的现场固化。有可能免除小分子胺与人体长期接触中逸入体内。

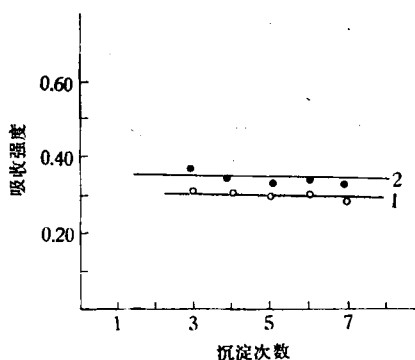


图 5 不同沉淀次数的 MMA 聚合物的紫外吸收曲线
1 DMA PAA 引发体系; 2 DMA PMA 引发体系

参 考 文 献

- [1] 李福绵、叶卫平、冯新德、科学通报, 1983, (9), 533.
- [2] 李福绵、叶卫平、冯新德、高分子通讯, 1982, (5), 334.
- [3] 李福绵、崔强、冯新德、高分子通讯, 1983, (5), 304.
- [4] 李福绵、王林、冯新德, 未发表工作。
- [5] Odian, G., "Principle of Polymerization", 2nd Ed., McGraw-Hill, 1981;
冯新德, "高分子合成化学(上)", 科学出版社, 1981.
- [6] Metheson, M. S., Auer, E. E., Bevilacqua, E. B., Hart, E. J., J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 497.

- [7] Qiu Kunyuan, "Preprint of the 2nd China-Japan Symposium on Radical Polymerization", 1982. Beijing, China, p. 104.
- [8] 天津隆行、木下雅悦, "高分子合成の実験法", 化学同仁, 1973, 158页.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUPS

VII. STUDY ON THE USE OF N-(4-N', N'-DIMETHYLAMINOPHENYL)-SUBSTITUTED ACRYLAMIDES AS COMPONENT OF REDOX INITIATOR SYSTEM

Li Fumian, Wang Lin and Feng Xinde
(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The kinetics of the polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated with initiator system of benzoyl peroxide (BPO) combined with N-(4-N', N'-dimethylaminophenyl) acrylamide (DMPAA) or N-(4-N', N'-dimethylaminophenyl) methacrylamide (DMPMA) have been investigated. The rate equations are given as

$$R_p = K_p[\text{DMPAA}]^{1/2}[\text{BPO}]^{1/2}[\text{MMA}]$$

$$\text{and } R_p = K_p[\text{DMPMA}]^{1/2}[\text{BPO}]^{1/2}[\text{MMA}],$$

respectively. The overall activation energies of these polymerization were determined as low as 8.4 and 7.2 kcal/mol, respectively. The monomers containing tertiary amino groups not only initiate the polymerization by redox nature, but also incorporate into the polymer chains.