

研究简报

胺对有机过氧化物引发聚合的影响*

丘坤元 张景义** 冯新德

(北京大学化学系)

有机过氧化物引发烯类单体的聚合,可以加入芳叔胺促进过氧化物的分解,提高聚合速度. 其中最常用的芳叔胺有 N, N-二甲苯胺 (DMA)^[1,2]、N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT)^[3,4]. 本文采用过氧化二苯甲酰 (BPO)、过氧化二月桂酰 (LPO)、叔丁基过氧化氢 (TBH) 和过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB) 四种过氧化物为引发剂进行甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的单体聚合,测得其聚合速度 R_p 的顺序为 $LPO > BPO > TBH > TBPB$,但在添加芳叔胺 DMT 或脂环叔胺 N-乙基哌啶 (NEP) 时,则聚合速度的顺序变为 $BPO\text{-胺} > LPO\text{-胺} > TBH\text{-胺} > TBPB\text{-胺}$. 添加这两种叔胺虽然都能促进聚合,但只对 BPO 引发剂有显著的影响. 研究结果如下:

1. 有机过氧化物对聚合反应的影响

以 BPO、LPO、TBH、TBPB 为引发剂, MMA 在膨胀计中于 $55 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下进行本体聚合,得到聚合转化率与经诱导期后的反应时间的关系如图 1 所示. 由直线的斜率求得聚合反应速度 R_p ,其数值列入表 1. 由此表可见, R_p 的顺序为 $LPO > BPO > TBH > TBPB$.

固定引发剂 TBPB 的浓度,改变聚合温度则得图 2 的聚合曲线. 由此测出不同温度下的 R_p ,由 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图得到的直线(见图 3 的直线 3)斜率求得聚合反应的总活化能 E_a ,其数值列入表 2.

表 1 MMA 的聚合速度 ($55 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

引 发 剂	[引发剂] $\times 10^2$ (mol/l)	诱导期 (分)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)
LPO	0.75	1	19.5
BPO	1.0	1	14.3
TBH	2.0	9	3.05
TBPB	2.0	24	2.44

2. 胺对聚合反应的影响

在上述四种不同的过氧化物引发 MMA 的聚合中,分别添加芳叔胺 DMT, 脂环叔胺 NEP, 研究这两种胺对聚合的影响. 添加 DMT 时, MMA 的聚合曲线如图 4 所示,由此可见聚合速度的顺序变为 $BPO\text{-DMT} > LPO\text{-DMT} > TBH\text{-DMT} > TBPB\text{-DMT}$. 测定添加 DMT 时,在不同温度下有机过氧化物引发 MMA 的聚合速度,可求得聚合反

* 1983年6月20日收到.

** 北京大学第一分校进修教师.

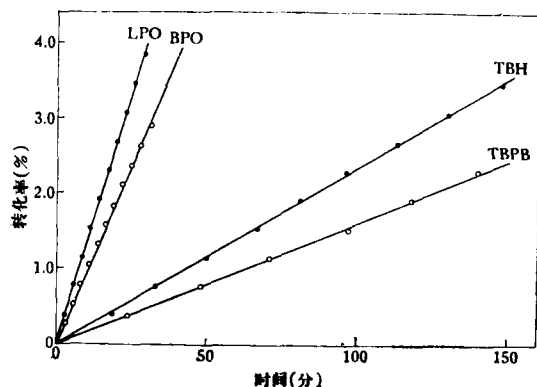


图1 MMA 聚合反应转化率与时间的关系

$[MMA] = 9.02 \text{ mol/l}$, $55 \pm 0.1^\circ\text{C}$
 $[LPO] = 0.75 \times 10^{-2}$, $[BPO] = 1.0 \times 10^{-2}$,
 $[TBH] = [TBPB] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

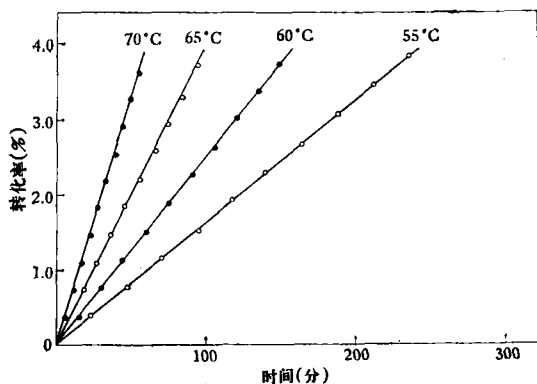
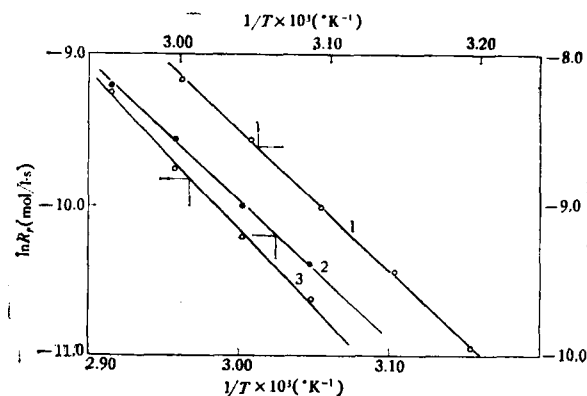


图2 温度对 MMA 聚合的影响

$[TBPB] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

图3 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系

1. LPO, 2. TBH, 3. TBPB

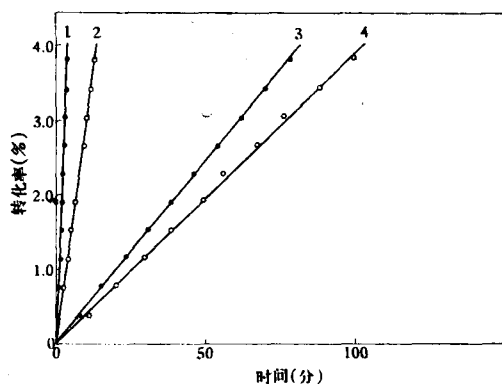


图4 DMT对 MMA 聚合的影响

$[MMA] = 9.02 \text{ mol/l}$, $55 \pm 0.1^\circ\text{C}$
 $[过氧化物] = [DMT] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 1. BPO-DMT 2. LPO-DMT
 3. TBH-DMT 4. TBPB-DMT

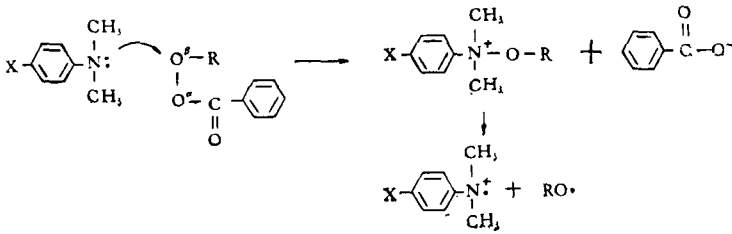
表2 MMA 聚合反应的总活化能

引 发 剂	$E_a(\text{KJ/mol})$	引 发 剂	$E_a(\text{KJ/mol})$
BPO	79.9*(50—70°C)	BPO-DMT	35.9**(35—55°C)
LPO	77.6(40—60°C)	LPO-DMT	56.1**(40—60°C)
TBH	77.5(55—70°C)	TBH-DMT	54.9(55—70°C)
TBPB	85.6(55—70°C)	TBPB-DMT	56.2(50—65°C)

* 文献[5]数据, ** 文献[6]数据.

应的总活化能 E_a , 其数值如表 2 所示。由表 2 可见, 添加 DMT 能降低 E_a 值, 其中对 BPO 的影响最为显著。

关于胺与过氧化二酰的反应可以认为是胺与过氧键上氧原子的置换反应。比较 BPO 与 TBPB 的结构可看出, 当 DMT 进行亲核置换反应时, 虽然离去基团都是苯甲酰氧负离子, 由于 TBPB 中的叔丁基 (即 $R = t-C_4H_9$) 是给电子基团, 因此 β -氧原子的电子云密度较大, 而不利于亲核置换反应, 故 DMT 对促进 TBPB 的分解反应较小。DMT 与 BPO 反应时, 因受苯甲酰基 (即 $R = C_6H_5CO$) 的影响, β -氧原子的电子云密度较小, 故



有利于亲核置换反应促进 BPO 的分解。

芳叔胺同样可以影响聚合, 具有不同取代基的 DMA 衍生物, 如 DMT、HMDMA (对羟甲基 N,N-二甲苯胺)、NDMA (对硝基 N,N-二甲苯胺) 和 DMAB (对二甲胺基苯甲醛) 对 TBPB 引发 MMA 的聚合也有影响。当 TBPB 与芳叔胺的浓度都是 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 在 55°C 聚合的曲线如图 5 所示。

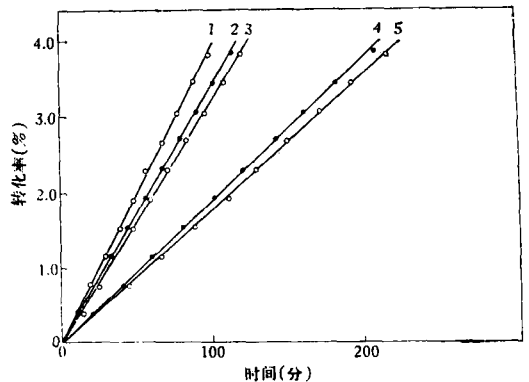


图 5 芳叔胺对聚合的影响

$[MMA] = 9.02 \text{ mol/l}$, $[TBPB] = [\text{胺}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $55 \pm 0.1^\circ\text{C}$

1. TBPB-DMT 2. TBPB-DMA 3. TBPB-HMDMA
4. TBPB-DMAB 5. TBPB-NDMA

由图 5 可得聚合速度 R_p , 设 TBPB-DMA 引发体系时相对聚合速度 R_r 为 1, 则不同芳叔胺对 R_p 与 R_r 的影响有如下的顺序



$R_p \times 10^5 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$ 5.90 5.10 4.82 2.84 2.66

R_r 1.16 1.00 0.95 0.56 0.52

说明芳叔胺中具有给电子取代基团如甲基时 R_p 增大, 反之具有吸电子取代基团如硝基、甲酰基则 R_p 变小。

由于 TBH 与 DMT 的反应机理首先是经过形成氢键复合物而后分解的^[7], 这和 BPO 与 DMT 的反应机理不同, 虽然 TBH-DMT 引发 MMA 聚合时总活化能 E_a 的数值不大, 但聚合速度仍较慢。

添加脂环叔胺 NEP 对 MMA 的聚合速度的顺序也是 $\text{BPO-NEP} > \text{LPO-NEP} > \text{TBH-NEP} > \text{TBPB-NEP}$, 其数值见表 3。

表 3 添加 NEP 对 MMA 聚合的影响

过氧化物	[NEP]/[过氧化物]* (mol 比)	$R_p \times 10^5$ (mol/l · s)	R_p
BPO	0	14.3	1
BPO	1.0	51.3	3.59
LPO	0	23.3	1
LPO	1.0	24.1	1.03
TBH	0	3.05	1
TBH	1.0	4.96	1.63
TBPB	0	2.44	1
TBPB	1.0	2.54	1.04

* [过氧化物] = 1.0×10^{-2} mol/l, $55 \pm 0.1^\circ\text{C}$

综上所述, DMT、NEP 对 BPO 引发 MMA 聚合时有显著的促进作用, 而对 TBPB 引发聚合时促进作用较小。

参 考 文 献

- [1] Walling, C., "Free Radical in Solution" Wiley, New York, 1957, 590—592.
 [2] Odian, G., "Principle of Polymerization", 2nd Ed., Wiley, New York, 1981, 202.
 [3] 丘坤元、张景义、冯新德, 高分子通讯, 1981, (1), 31.
 [4] 曹维孝、仲金福、冯新德, 高分子通讯, 1978, (2), 80.
 [5] 天津隆行、木下雅悦, 高分子合成の实验法, 化学同人, 1978, 158.
 [6] 丘坤元、水力、冯新德, 高分子通讯, 待发表。
 [7] Sun, Y. H., Qiu, K. Y., and Feng, X. D., "Preprints, The 2nd China-Japan Symposium on Radical Polymerization", Peking University Press, 1982, 110.

THE EFFECT OF AMINE ON THE RADICAL POLYMERIZATION INITIATED WITH ORGANIC PEROXIDES

Qiu Kunyuan, Zhang Jingyi, and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

In this paper, the radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated with benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide (LPO), t-butyl hydroperoxide (TBH), t-butyl peroxybenzoate (TBPB) and the effect of amine on the radical polymerization rate were studied, respectively. It was found that the order of polymerization rate R_p was as follows: LPO > BPO > TBH > TBPB. In the presence of tertiary amine such as N, N-dimethyl-p-toluidine (DMT), N-ethyl piperidine (NEP), the amine promoted the polymerization of MMA, and the order of R_p changed to BPO-amine > LPO-amine > TBH-amine > TBPB-amine.