

# 甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯的 氧化及其厌氧胶吸氧的研究\*

曹维孝 仲金福\*\* 冯新德

(北京大学化学系)

厌氧粘合剂 (Anaerobic adhesive), 又称厌氧胶, 它是将丙烯酸酯、聚合引发剂、促进剂、稳定剂按一定比例配合在一起的多组份-液型粘合剂。

1953年, R. E. Burnett<sup>[1]</sup> 在研究甲基丙烯酸缩乙二醇双酯(简称缩乙二醇双酯), 发现氧化到一定程度(活性氧含量 0.1—1.5%)时, 一旦通氧停止, 在室温下很快聚合, 如继续通氧则可维持液态不聚合。1959年, V. K. Krieble 采用加入引发剂(单体量的2—10% 异丙苯过氧化氢)代替通气氧化, 首先制成可供实用的厌氧粘合剂<sup>[2,3]</sup>。

我们以甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯(简称双酯)为对象, 研究它的氧化性质及其厌氧胶与氧的关系。发现作为促进剂的二甲基对甲苯胺(简称 DMT)对双酯氧化有明显的加速作用, 而微量草酸则有效地抑制双酯氧化。此外, 我们也发现厌氧胶是一个不断吸氧的体系, DMT 加速其吸氧, 而草酸抑制其吸氧。

本文初步讨论了厌氧胶吸氧过程和它的稳定条件。

## 实 验 部 分

### 一、原 料

甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯, 浅黄色油状液体,  $n_D^{25} = 1.4550$ 。

甲基丙烯酸三羟甲基丙烷三酯(简称三羟三酯), 浅黄色油状液体,  $n_D^{25} = 1.4670$ 。

甲基丙烯酸羟丙酯(简称羟丙酯), 无色液体, b.p. 84.6°/5 毫米,  $n_D^{25} = 1.4451$ 。

N,N-二甲基对甲苯胺, 浅黄色液体, b.p. 89.9°/12 毫米,  $n_D^{25} = 1.5440$ 。

以上各试剂均为北京大学化学系工厂合成。

异丙苯过氧化氢(70%异丙苯溶液, 简称 CHPO), 浅黄色液体,  $n_D^{25} = 1.5185$ , 北京石油化工总厂苯酚丙酮车间提供。

其它原料为市售试剂。

### 二、双酯的氧化

在装有搅拌器、温度计、导气管三口瓶内, 加入40克双酯及有关组份, 在  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  一面搅拌, 一面从液面下鼓入空气, 进行氧化, 每隔 1—2 小时, 取样测活性氧含量。

\* 1978年3月31日收到。

\*\* 为 1977 年毕业生。

### 三、活性氧含量分析<sup>[4]</sup>

精确称约 1 克样品于 250 毫升磨口锥形瓶内, 加入异丙醇 25 毫升, 饱和 KI 溶液和冰醋酸各 1 毫升, 接上冷凝管, 加热煮沸 2 分钟, 趁热用硫代硫酸钠滴至黄色消失, 按下式计算:

$$\text{活性含氧量} \% = \frac{N \cdot V \cdot 8}{W \cdot 1000} \times 100 \%$$

$N$  硫代硫酸钠的当量浓度

$V$  硫代硫酸钠体积(毫升)

$W$  样品重量(克)

8 氧当量

### 四、厌氧胶的吸氧试验

将 30 克厌氧胶装入圆底烧瓶, 用带毛细玻璃弯管的橡皮塞塞紧, 蜡封, 浸入 25°C 恒温水中半小时后, 毛细管另一端插入水银中, 隔一定时间记录水银上升高度, 即为厌氧胶吸氧而减小的氧分压\*。

减小的氧分压  $h = \text{大气压} - \text{瓶内压}$

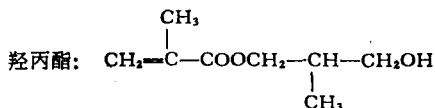
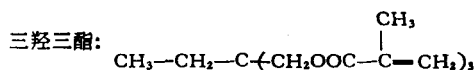
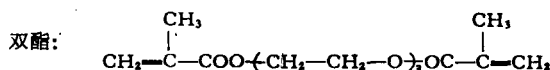
### 五、氧含量测定

医用针剂小瓶(容积 12 毫升), 装入 4 克厌氧胶或其它试验溶液, 塞紧瓶塞, 蜡封, 待一定时间, 用注射器抽取瓶内空气 0.2—0.5 毫升, 用 CY-3 极谱型氧含量测定仪测定氧含量。

## 结果与讨论

### 一、不同结构的甲基丙烯酸酯氧化性比较

我们选用三个结构不同的甲基丙烯酸酯:



在 70°C 下通空气氧化, 每隔一定时间测活性氧含量, 结果表示为图 1。

从图 1 可以看到, 双酯氧化速度比三羟三酯, 羟丙酯快得多, 大概因双酯存在醚键易于氧化; 羟丙酯起点比较高, 也许是合成过程中, 催化剂铜、铁离子对氧化起加速作用, 使一部分羟丙酯已被氧化。

### 二、对苯二酚、DMT、草酸、糖精、铜离子对双酯氧化的影响

按上述试验, 对不同组分双酯 70 ± 2°C 进行氧化, 每隔 1—2 小时取样分析活性氧含

\* 实验期间, 若大气压变化, 应将变化值计算在内。

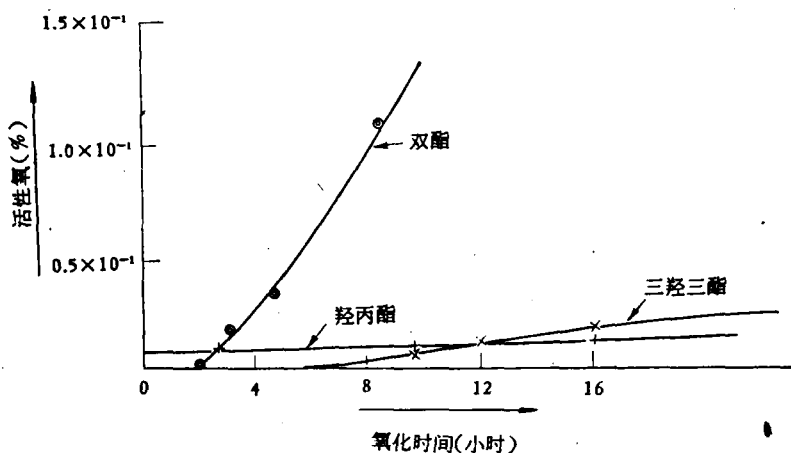


图1 不同单体的活性氧与氧化时间的关系

量。另外,室温(约  $20^{\circ}\text{C}$ )进行氧化(存放,不鼓空气),每隔 1—4 天取样分析活性氧含量,结果如图 2、3。

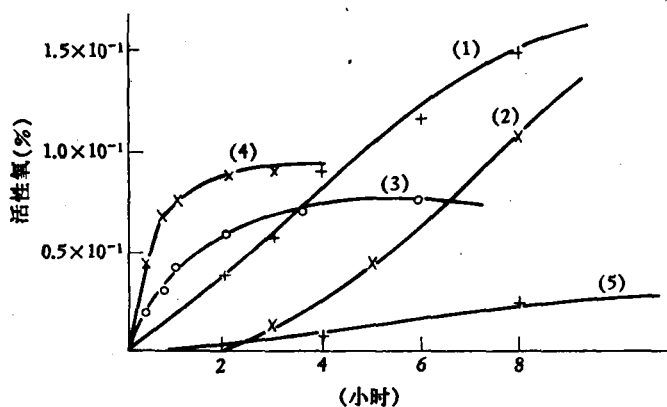


图2 不同组分双酯活性氧含量与氧化时间关系

- (1) 纯双酯
- (2) 双酯(纯双酯+100ppm 对苯二酚)
- (3) 双酯+1%DMT
- (4) 双酯+1%DMT + 1% 糖精
- (5) 双酯+0.5% 草酸

从图 2 可看到,纯双酯氧化速度比较快,当氧化进行到第 8 小时,活性氧含量约 0.15%。纯双酯中加 100ppm 对苯二酚(称双酯,下同),开始 2 小时,氧化很慢,之后的氧化速度与纯双酯差不多(曲线 1, 2),情况与烯类单体自由基聚合时对苯二酚的影响相似,可能因为氧化是一个自由基机制,对苯二酚抑制自由基的作用。

双酯加 1%DMT 和 1%DMT—1% 糖精时,开始活性氧增加很快(曲线 3, 4),但随后增加较慢。DMT 存在下,活性氧含量增加快,表明 DMT 对双酯氧化有促进作用,而形成的过氧化物与 DMT 组成氧化-还原体系,加速过氧化物分解,所以,之后增加较慢。

值得注意的是,微量草酸存在下,双酯的氧化要慢得多(曲线 5),8 小时的活性氧含量

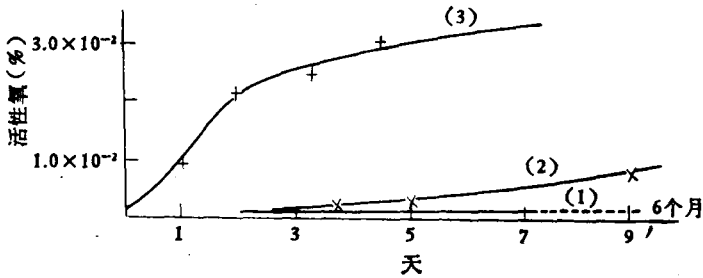


图3 不同组分双酯活性氧含量与室温存放时间关系

- (1) 双酯  
(2) 双酯+2.5ppmCuCl  
(3) 双酯+1%DMT

只有  $2.5 \times 10^{-2}\%$ 。

室温(约  $20^{\circ}\text{C}$ )下双酯氧化总的要慢得多,如室温下存放六个月的双酯,活性氧含量约  $0.001\%$ ,基本上不增加(图3,曲线1)。

加  $1\%$  DMT 时,活性氧增加要快得多,2天后从  $0.001\%$ 增加到约  $0.02\%$ ,之后则增加较慢(图三,曲线3),总的情况与  $70^{\circ}\text{C}$ 通空气差不多。

痕量铜离子对双酯氧化亦有促进作用,9天后活性氧含量约达  $0.008\%$ ,比开始时  $0.001\%$ 增加7倍。

### 三、双酯型厌氧胶与氧的吸收

双酯是配制厌氧胶的常用单体。双酯中加  $3\%$  引发剂 CHPO,  $1\%$  促进剂 DMT 及少量助促进剂,稳定剂等就成了双酯型厌氧胶。与其它厌氧胶一样,双酯型厌氧胶也是靠氧气存在而稳定。氧气在这里所起作用尚不清楚。我们初步证实,双酯型厌氧胶是一个不断吸氧的体系,密封存装的厌氧胶,容器空间的氧含量和氧分压均下降。表1列出不同配方厌氧胶不同条件下氧分压的下降值。

表1 不同配方厌氧胶不同条件下的吸氧

厌氧胶配方(重量)					试验条件	时 间 (天)	毛细管水银 上升高度 $h$ (毫米)	备 注
双 酯	CHPO	DMT	糖 精	草 酸				
97	3	1		0.01	$\text{N}_2$	18	0	18天大部分聚合
96.5	3	1	0.5		$\text{O}_2$	3	>420	3天水银吸入胶中,胶大部聚合
96.5	3	1	0.5		空 气	3	152	3天胶聚合
97	3	1		0.01	$\text{N}_2$	22	0	9天胶部分聚合
97	3	1		0.013	空 气	9	26	23天水银上升到71毫米,未聚

从表1可见,当厌氧胶上面空间的气体是空气或氧气时,毛细管水银上升,充氧时,上升值  $>420$  毫米,充空气时约  $150$  毫米,差不多相当全部氧分压 ( $760 \times 21\% \approx 160$  毫米)。而充氮气时,由于没有氧,水银不上升。

从厌氧胶是一个吸氧体系,我们大致可以推论厌氧胶的吸氧过程和贮存中发生聚合的原因如下:

厌氧胶所以稳定,是由于氧的阻聚,只要有足够的氧浓度,就不会聚合。胶中氧浓度受两个因素决定,一是厌氧胶对氧的化学吸收(消耗),其速度假定为  $v_1$ ,二是空气中氧向胶液的扩散,其速度假定为  $v_2$ 。如果  $v_2 > v_1$ ,胶中氧浓度始终维持饱和,此种厌氧胶是稳定的。如果  $v_2 < v_1$ ,胶中氧浓度不断下降,至一定程度引起胶液聚合。

氧的消耗速度由厌氧胶性质决定。扩散速度对一个给定的厌氧胶,在一定温度下,主要决定于氧分压。氧分压越大,  $v_2$  越大,反之亦然,可表示为:

$$v_2 = kp$$

式中  $p$  为氧分压,  $k$  为扩散常数(由胶性质与温度决定)如果厌氧胶贮存在密闭容器中,尽管它原来是稳定的,由于氧不断被吸收,氧分压不断下降,  $v_2$  减小,至一定氧分压,  $v_2 < v_1$ ,它就聚合了。要是一个厌氧胶非常不稳定,亦即  $v_1$  非常大,这样的胶即使充氧气也稳定不住。由于氧的扩散从液面往下进行,氧浓度有一个梯度分布,容器底最小,所以厌氧胶总是从容器底先聚合。

至于厌氧胶中氧如何消耗,机理如何?有待进一步研究。

#### 四、双酯型厌氧胶中各组分对双酯吸氧的影响

DMT、CHPO、糖精、草酸等都是双酯厌氧胶的组分,表 2 列出它们对双酯吸氧的影响。

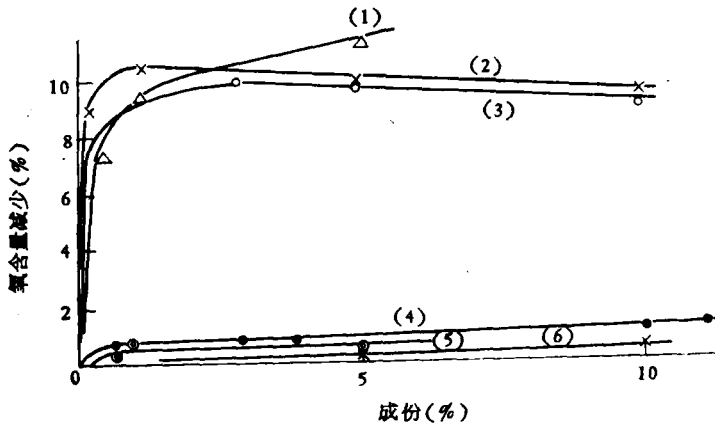


图 4 不同组分对双酯吸氧的影响

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| (1) DMT+0.5%糖精 | (2) DMT+3%CHPO  |
| (3) DMT        | (4) CHPO        |
| (5) 糖精         | (6) DMT+0.05%草酸 |

表 2、图 4 列出不同组分对双酯吸氧的影响。表 2 最后一栏列出不同组分下双酯稳定性情况。从这些数据可以看出,DMT 加速双酯吸氧最显著,0.25%DMT 的双酯室温 9 天自聚,含氧量从 21 下降到 12.6。当与糖精共存时,DMT 对双酯吸氧和稳定性下降的作用进一步增加。3% CHPO、不同 DMT 的双酯吸氧量与稳定性主要由 DMT 用量决定,与 CHPO 关系不大。1%DMT、不同 CHPO 的双酯体系随 CHPO 增加,体系吸氧略有增加,稳定性略有下降。但 CHPO 含量比较大时(如 10%)时,体系反而稳定些,吸氧量也有所减少。单加糖精时,对双酯吸氧量和稳定性影响不大。草酸对 DMT-双酯体系的吸氧有极强的抑制作用,微量草酸(0.05%)使加有 DMT 的双酯稳定性大为增

表2 厌氧胶各组分对双酯吸氧和稳定性影响

双 酯	组 分 (重 量)				氧含量* (%)	室温(~20℃) 聚合情况
	CHPO	DMT	糖 精	草 酸		
100		0			20.8	9天未固化
100		0.01			20.8	9天未固化
100		0.05			20.7	9天未固化
100		0.10			20.0	9天未固化
100		0.25			12.6	9天2/3固化
100		0.50			12.0	9天全固化
100		1.0			12.6	9天固化
100		3.0			11.0	4天固化
100		5.0			11.3	2天固化
100		10.0			11.5	2天固化
100	3	0			20.6	9天未固化
100	3	0.01			20.6	9天未固化
100	3	0.05			19.2	9天未固化
100	3	0.10			17.2	9天未固化
100	3	0.25			11.5	4天部分固化
100	3	0.50			10.2	4天部分固化
100	3	3.0			11.8	4天部分固化
100	3	5.0			10.6	4天部分固化
100	3	10.0			11.0	4天部分固化
100		0	0.50		20.3	9天未固化
100		0.01	0.50		19.7	9天未固化
100		0.05	0.50		18.2	9天未固化
100		0.10	0.50		16.6	9天未固化
100		0.25	0.50		12.4	2天固化1/4
100		1.0	0.50		10.6	2天固化1/2
100		5.0	0.50		8.8	2天全固化
100	0				20.8	9天未固化
100	0.25				20.4	9天未固化
100	0.50				20.2	9天未固化
100	1.0				20.5	9天未固化
100	3.0				20.0	9天未固化
100	5.0				20.7	9天未固化
100	10.0				19.7	9天未固化
100			0		20.8	9天未固化
100			0.1		20.9	9天未固化
100			0.5		20.6	9天未固化
100			1.0		20.2	9天未固化
100			5.0		20.4	9天未固化
100		0		0.05	20.6	9天未固化
100		1		0.05	20.9	9天未固化
100		3		0.05	20.8	9天未固化
100		5		0.05	20.8	9天未固化
100		10		0.05	20.2	9天未固化
100		20		0.05	20.0	9天未固化
100		30		0.05	20.1	9天未固化
100		50		0.05	19.6	9天未固化
100		1		0.01	20.9	9天未固化
100		1		$2.5 \times 10^{-3}$	20.8	9天未固化
100		1		$5 \times 10^{-4}$	20.7	9天未固化
100		1		$2.5 \times 10^{-7}$	20.7	9天未固化

加,并且即使 DMT 含量很高(10—30%),也不失去其稳定性。草酸的稳定作用甚至在千万分之几的浓度也是很明显的。

铜离子影响:铜离子作为合成双酯的酯交换反应阻聚剂,在双酯中总是有痕量存在的,对双酯的吸氧和稳定性影响很大。铜离子或其它过渡金属离子存在,常使厌氧胶失去贮存性<sup>[5]</sup>。我们实验证实,铜离子对双酯吸氧及稳定性的影响与是否存在 DMT 及 DMT 量多少有关,当双酯中 DMT 含量为1%左右时,即使存在 2.5ppm 氯化亚铜,室温 2 天即自聚,并引起容器破裂。但不加 DMT 时,铜离子的影响要小得多,即使加到 1000ppm,9 天也没有自聚,显然,铜离子加速双酯吸氧和聚合的作用,是与 DMT 存在有密切的关系。

综上所述,可以看到,凡加有 DMT 的双酯(除同时加草酸外)吸氧都比较快,并引起聚合。而凡聚合的体系,其密闭空间的氧含量尤其低,表明聚合过程中吸氧更多。但是,DMT 促进双酯吸氧和聚合的作用可以被微量草酸抑制,当有 0.05% 草酸时,这种作用差不多完全被抵消。

DMT 促进双酯吸氧和聚合,我们认为可能与 DMT 加速双酯氧化有关,而氧化的双酯过氧键与 DMT 构成氧化—还原体系,产生的自由基既与氧反应(吸氧),又与双酯反应(聚合)。微量草酸也许有效地阻碍双酯氧化,从而是双酯体系有效的稳定剂。关于这方面的工作正在进一步研究中。

## 摘 要

甲基丙烯酸缩乙二醇双酯,作为一种双官能基单体,是配制厌氧胶的主要组分。本文研究了室温和  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  下甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯(双酯)的氧化,以及 DMT、CHPO、糖精、对苯二酚、草酸、铜离子等对双酯氧化的影响。发现 DMT、铜离子明显加速双酯氧化,而对苯二酚、草酸抑制双酯氧化,与 DMT 共存时,糖精对氧化亦起加速作用。

此外,本文研究了厌氧胶与吸氧的关系,发现厌氧胶是一个不断吸氧的体系。厌氧胶中各组分对双酯吸氧与稳定性的影响与它们对双酯氧化的影响基本上是平行的,即 DMT 与铜离子促进双酯吸氧并降低稳定性,草酸抑制吸氧并增加稳定性。CHPO 和糖精对双酯吸氧和稳定性影响比较小,但有 DMT 存在时,糖精则明显起加速作用。

## 参 考 文 献

- [1] U. S. Pat., 2,628,179 (1953).
- [2] U. S. Pat., 2,895,950 (1959).
- [3] P. B. Кронман, А. А. Берлин, И. Г. Сумин, *Пласт. Масы*, 1974 (9) C21—30; W. A. Lees, *Adhesives Age*, 15 (1) 26—31, 1972; W. A. Lees, *Plastica*, 28 (4) 132—9, 1975; 近藤喜七郎、加藤岩, *接着*, 14 (5), 349—55, 1970; 滝山栄一郎, *日本接着协会誌*, 8 (1), 14—25, 1972.
- [4] V. R. Kokatnur & Murray Jelling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1432, 1941.
- [5] U. S. Pat., 3,435,012 (1969); *Fr. Pat.*, 1,549,092 (1968).

## STUDIES ON THE OXIDATION OF TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE AND ON THE OXYGEN ABSORPTION OF ITS ANAEROBIC ADHESIVES

Chao Ve-hsiao, Chung Jin-fu and Voong Sing-tuh

*(Department of Chemistry, Peking University)*

### ABSTRACT

As a bifunctional monomer polyethylene glycol dimethacrylate is the principle constituent of anaerobic adhesives. In the presence of dimethyl toluidine (DMT), saccharin, hydroquinone, cuprous-ion or oxalic acid the oxidation of triethylene glycol dimethacrylate (TEGD) at  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  and room temperature were studied respectively. It is shown that DMT or cuprous-ion will accelerate, while hydroquinone or oxalic acid will suppress the oxidation of TEGD. Saccharin will also accelerate the oxidation of TEGD in the presence of DMT.

Oxygen absorption of anaerobic adhesives were also studied. It is found that anaerobic adhesive is a system which will absorb oxygen gradually and continuously. The effect of various constituents in the anaerobic adhesives on the oxygen absorption of TEGD as well as on the stability of the system seems to be parallel with that on the oxidation of TEGD. So DMT or cuprous-ion will accelerate oxygen absorption and reduce the stability of TEGD, while oxalic acid will suppress oxygen absorption and increase the stability of TEGD; the corresponding effects of CHPO and saccharin are rather weak but distinct acceleration is observed with saccharin in the presence of DMT.