

丙烯酸酯在胺存在下的氧化和聚合研究*

曹维孝 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

胺促进丙烯酸酯氧化和聚合与胺及丙烯酸酯结构有关。芳香胺氮原子或苯环上有正性取代基时,促进作用大。带醚键的丙烯酸酯氧化和聚合快。

胺引发丙烯酸酯聚合认为先是胺促进丙烯酸酯氧化,生成单体过氧化物,与胺再形成复合物,分解产生自由基,促进更多丙烯酸酯氧化,继而引起聚合。

丙烯酸酯在无催化剂或偶氮二异丁腈存在下的氧化已有若干研究^[1-3],但用胺作促进剂的氧化迄今未见报道。胺通常被看作烯类化合物的抗氧化剂和阻聚剂^[4],然而,我们在研究甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯(TEGMA)的氧化和聚合时发现, N' N'-二甲苯对甲苯胺(DMT)对 TEGMA 的氧化和聚合均起明显的促进作用^[5]。尽管胺-过氧化物体系引发烯类聚合已有不少研究^[6],但通常认为单独用胺是不引发烯类单体聚合的^[7]。

Ishida 用 N'N'-二甲苯胺(DMA)引发甲基丙烯酸甲酯(MMA), 甲基乙烯酮等具有 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-$ (α, β -不饱和酮) 结构单体聚合, 但不引发丙烯腈等单体聚合, 由此提

出了 DMA 与 α, β -不饱和酮单体形成复合物的引发机构^[8]。我们在充分排除氧的条件下, 发现 DMA 除引发 MMA 聚合外, 也引发丙烯腈等单体聚合。丙烯腈不具有 α, β -不饱和酮结构, 所以认为与具有 α, β -不饱和酮结构的单体形成复合物的引发机构是值得商榷的。

我们在研究 DMT 引发烯类单体聚合时,发现密封容器中的氧含量迅速下降,单体中过氧化物含量增加,表明单体在胺存在下被迅速氧化。对不同结构的胺和丙烯酸酯研究表明,胺-丙烯酸酯体系吸氧、氧化与聚合间有密切的关系:吸氧快,单体过氧化物含量增加快,聚合也快,从而表明胺引发烯类单体聚合是与胺促进烯类单体氧化分不开的。本文研究胺,丙烯酸酯结构等对丙烯酸酯吸氧,氧化和聚合的影响,并从氧化和聚合的关系初步讨论了引发机构。

实 验 部 分

原料

甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯(TEGMA), 甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯(MEMA), 丙

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,本刊于 1979 年 12 月 30 日收到。

烯酸 2-甲氧基乙酯 (MEA) 从相应的醇与甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯酯交换制备, 酯交换催化剂为硫酸, 阻聚剂为氯化亚铜。产率, 单体物理常数如下:

单 体	产率(%)	沸点	折射率
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\text{OC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \text{ (TEGMA)}$	72	—	1.4560 (25℃)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \text{ (MEMA)}$	82	82—3℃/25 毫米汞柱	1.4313 (20℃)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \text{ (MEA)}$	80	90—2℃/60 毫米汞柱	1.4270 (20℃)

甲基丙烯酸羟基丙酯 (HPMA) 按文献[9]制备, 产率 80%, 沸点: 82—3℃/3 毫米汞柱, $n_D^{20} = 1.4462$; N'N-二甲基对甲苯胺(DMT)按文献[10]制备。b. p. 89—90℃/12 毫米, $n_D^{20} = 1.5440$ 。N'N-二羟乙基对甲苯胺 (DHET), 实验室合成, m. p. 53℃, b. p. 179—183℃/0.5—1.1 毫米, $n_D^{20} = 1.5667$ 。其它原料均为试剂。

吸氧量测定

单体及胺盛于密封容器, 室温或恒温下用 CY-3 型测氧仪测定容器中的氧含量(体积百分), 再换算成每升单体的吸氧量(克分子)。本实验所用容器体积为 10 毫升, 单体为 3 毫升。

MEMA 的氧化与过氧化物分析

纯 MEMA 以及 MEMA-0.1% DMT 分别在 50℃ 通空气进行氧化, 每隔一定时间取样, 用碘量法分析过氧化物含量^[5]。

结 果 与 讨 论

MEMA 在胺存在下的氧化

MEMA 加 0.1% DMT, 50℃ 通空气氧化, 四昼夜后过氧化物浓度达 0.13 克分子/升, 比氧化前的 7.5×10^{-4} 克分子/升增加 170 多倍, 而不加胺时, 同样条件下 MEMA 的氧化则要慢得多^[4]。将氧化过的单体摄制红外光谱, 在 3400 厘米⁻¹ (—OOH 特征吸收峰) 增加一吸收峰, 表明氧化产生的是过氧化氢物。由于有醚键的单体容易氧化 (比较图 2, 3, 4), 所以我们假定单体过氧化物主要为醚键的 α -H 氧化产生:

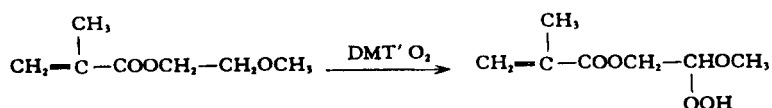


表 1 所列胺中, 二甲基对甲苯胺 (DMT) 促进 MEMA 氧化(吸氧)和聚合最快, 二羟乙基对甲苯胺 (DHET), 二甲苯胺 (DMA) 次之, 而二甲胺基苯甲醛 (DMB) 则慢得多。表明氮原子或苯环上有甲基(正性基团)取代时, 胺的促进作用增加, 有醛基(负性基团)时, 促进作用下降。吡啶的几种衍生物与吡啶相似。脂族叔胺的促进作用比伯胺, 仲胺大些。吸氧快, 聚合也快, 表明聚合与单体被氧化有关。

表 1 各种胺对 MEMA 氧化和聚合的影响 (胺浓度: 5×10^{-2} 克分子/升, 50°C)

胺 名 称	3 小时吸氧量 $\times 10^3$ (克分子/升)	聚合至不流动时间* (小时)
苯 胺	3.8	35
DMA	13.7	10
DMT	16.3	3
DHET	14.2	3.5
DMB	2.3	—
吡 啶	17 小时吸氧量** $\times 10^3$ (克分子/升) 3.7	90
2'-6-二甲基吡啶	18.7	15
2-氨基吡啶	19.8	15
2-溴吡啶	19.2	20
正 辛 胺	4.7	10 天不聚
二 丁 胺	3.5	10 天不聚
三 乙 胺	20	24
乙 二 胺	20	24
二乙撑三胺	16.5	30

* 不加胺, 纯甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯 50°C 热聚合时间为 50 小时, 3 小时的吸氧量为 2.1×10^{-3} 克分子/升。

** 3 小时吸氧量均小于 1×10^{-3} 克分子/升。

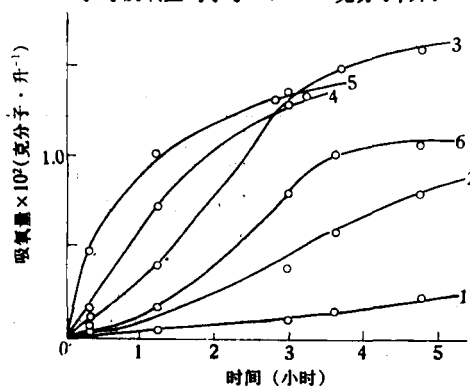


图 1 不同浓度 DMT 时 MEMA 的吸氧

不同结构丙烯酸酯的吸氧

图 1, 2, 3 表示 MEMA, MEA, HPMA 在不同 DMT 浓度, 40°C 时的吸氧曲线。表 2 列出相应的聚合时间。

从图 1, 2, 3 及表 2 可见, DMT 浓度大, 吸氧快, 聚合亦快。与单体结构的关系是, 有醚键的 MEMA 和 MEA, 几小时内吸氧量就超过 1×10^{-2} 克分子/升 (图 1, 2) 且曲线形状相似。聚合后, 吸氧减慢, 曲线趋向平缓。HPMA 不带醚键, 吸氧慢, 几天后才达 1×10^{-2} 克分子/升。

其它烯类聚合

表 3, 4 列出丙烯腈 (AN) 和苯乙烯 (St)

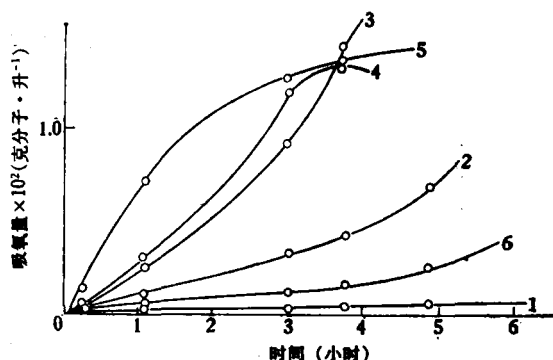


图 2 不同浓度 DMT 时 MEA 的吸氧

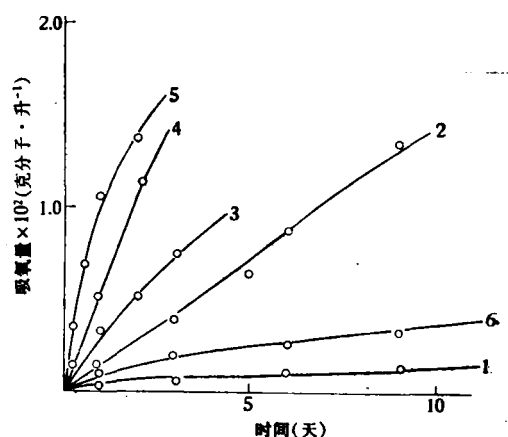


图 3 不同 DMT 浓度 HPMA 的吸氧

1, 2, 3 各曲线所对应的 DMT 浓度 (克分子/升):
1. 0; 2. 7.4×10^{-3} ; 3. 3.7×10^{-2} ; 4. 7.4×10^{-2} ;
5. 3.7×10^{-1} ; 6. DMA, 8.2×10^{-1} 。

表 2 MEMA, MEA, HPMA 不同 DMT 浓度 40℃ 聚合时间*

聚合时间 (小时)	[DMT] (克分子/ 升)						[DMA] 8.2×10^{-2}
		0	7.4×10^{-3}	3.7×10^{-2}	7.4×10^{-2}	3.7×10^{-1}	
单 体							
MEMA		>48	18	3.5	3	2	24
MEA		>48	12	3	2.5	2	18
HPMA		>10 天	>10 天	96	48	24	>10 天

* 至凝固不流动的时间。

在 DMA 或 DMT 存在下的聚合。表明在充分排除氧的体系(如编号 3), 60℃ 下 AN 于 2 小时后开始聚合, 而氧气不排除(编号 5)时, 48 小时仍不聚合。Ishida 用 DMA 未能引发 AN 聚合^[8], 很可能是由于实验中只抽真空而不通氮, 致使聚合管中氧含量较大, 诱导期太长, 从而在指定时间未能观察到聚合。

表 3 DMA, DMT 引发 AN, St 聚合*

单 体	引发剂	聚合温度(℃)	聚 合 情 况
AN	DMA	60	15 小时聚合物析出
AN	DMT	60	12 小时聚合物析出
AN	—	60	168 小时不聚合
St	DMA	60	35 小时不流动
St	DMT	60	32 小时不流动
St	—	60	42 小时仍流动

[胶]: 5×10^{-2} 克分子/升。 聚合管除氧条件: 真空通氮交替三次。

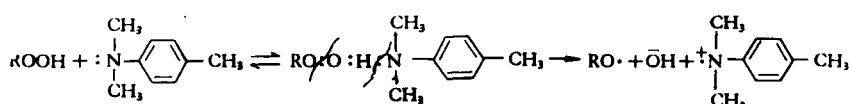
表 4 AN 在不同条件下的聚合*

编 号	封 管 条 件	聚合温度(℃)	析出聚合物时间(小时)
1	真空通氮三次	室温 (~15)	20
2	大气封管	室温 (~15—18)	45 天
3	单体通氮除氧再真空通氮三次	60	2
4		60	15
5	大气封管	60	48 小时无沉淀

[DMA]: 5×10^{-2} 克分子/升 * 聚合反应在恒温水浴室内散射光下进行。

由于氮气中含有少量氧及 MMA 中含少量过氧化物, 要充分排除氧是很困难的^[21]。但如果将 MMA 用 FeSO_4 溶液处理, N_2 下蒸馏, 聚合管再通氮, 抽真空交替三次, 单体通氮除去可能溶存的氧, 这时, MMA (DMT 加量同表 3) 80℃ 加热 168 小时仍无聚合。表明无氧或过氧化物存在时, DMT 不引发 MMA 聚合。

根据 DMA, DMT 促进丙烯酸酯氧化和聚合而无氧(或过氧化物)时则不引发聚合这一事实, 认为聚合机构可能与我们以前^[23]讨论的机构类似, 即:



ROOH 代表单体过氧化氢物

另一方面, 氧是自由基聚合有效的阻聚剂 (如 MMA· 与氧反应比与 MMA 反应快 $\sim 10^4$ 倍), 假如其量超过一定程度, 则使聚合产生诱导期。说明胺存在下的烯类聚合中氧起双重的作用。关于胺存在下单体氧化和聚合的机理将另作报道。

参 考 文 献

- [1] Mayo, F. R. and Miller, A. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2493(1958); **80**, 2500(1958).
- [2] 松本恒隆、宗伊佐雄、重政好弘, 高分子化学, **26**, 180—6(1969).
- [3] Берлин, А. А. и др., *Пласт. масс.*, **1974**(14), с14.
Сузов, В. Д., Берлин, А. А. *Ж. П. Х.*, **50**, 351(1977).
- [4] Yates, W. R. and Ihrig, J. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 711(1965).
- [5] 曹维孝、仲金福、冯新德, 高分子通讯, **1978**(2), 80—7.
- [6] Победимский, Д. Г. *Успех химии* **XL**, **40**, 254—75(1971).
- [7] Hussain, S., Barauh, S. D., Dass, N. N., *J. Polym. Sci., Letter Ed.*, **16**, 167—71 (1978).
- [8] Ishida, T., Sondo, S. and Tsuda, K., *Makromol. Chem.*, **178**, 3221(1977).
- [9] 李秀峰, HPMA-苯肝型厌氧粘合剂研究, 北京大学化学系 1978 年毕业论文.
- [10] 花文廷, 化学通报, **1979**(2), 26.
- [11] 曹维孝、冯新德, 科学通报 **25**, 310—4(1980).
- [12] Bonaquet, J. A., *Polymer Bulletin*, **1**, 233(1978).
- [13] 丘坤元、安又楨、冯新德, 高分子通讯, **6**, 415—20(1964).

OXIDATION AND POLYMERIZATION OF ACRYLIC ESTERS IN THE PRESENCE OF AMINE

Cao Weixiao and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

We have found that the oxidation and polymerization of acrylic esters in the presence of amine are influenced both by the structures of amine and acrylic ester. Enhancing the activity of the amine with electro-positive group on the nitrogen atom or on the benzene nuclei is quite obvious. Both the oxidation and polymerization of acrylic ester containing ether bond are much easier than without.

Besides MMA, 2-methoxyethyl methacrylate (MEMA) and 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA) we have also successfully polymerized acrylonitrile (AN) with dimethyl-aniline (DMA) or dimethyl-toluidine (DMT) under sufficient out-gassing systems. The overall polymerization mechanism have been proposed in which DMT will promote the oxidation of MEMA first and the formed hydroperoxide will immediately form redox with DMT, and then the free radical produced through redox will initiate the polymerization as usual.