

有机过氧化物与 N,N-二(2-羟烷基)对甲苯胺 体系引发烯类聚合及其机理的研究*

傅 杰 郭新秋 丘坤元** 冯新德

(北京大学化学系,北京)

吴 秋 匆

(暨南大学化学系,广州)

摘 要

研究了有机过氧化物 BPO, LPO 分别与 N,N-二(2-羟烷基)对甲苯胺 DHET, DHPT 组成的体系引发 MMA 的聚合。测定其聚合速度 R_p , 聚合表观活化能, 聚合速度方程, 聚合放热过程的温度与时间的关系。用自旋捕捉和 ESR 波谱技术, 测定了上述体系反应产生的自由基中间体, 同时通过聚合物端基分析证实 DHET, DHPT 组份产生的自由基能引发单体聚合。依据实验结果提出了这类体系的引发机理。

关键词 有机过氧化物与 N, N-二(2-羟烷基)对甲苯胺体系、聚合动力学、ESR 波谱、MMA 聚合

有机过氧化物与芳叔胺组成的氧化还原引发体系常用于乙烯类聚合。有的已用于丙烯酸类树脂和复合树脂齿科材料的固化体系。有报道若用分子量较高的芳叔胺可以降低其挥发性和渗透速度, 能减少对牙髓的刺激, 降低毒性^[1]。近年来有文献^[2-4]报道具有熔点较高的芳叔胺, N, N-二(2-羟丙基)对甲苯胺 (DHPT), 与过氧化苯甲酰 (BPO) 组成的引发体系能作为乙烯类聚合的固化剂。但对其聚合动力学、聚合过程的热效应、引发体系产生的自由基和引发机理都未见有详细的研究。本文拟就上述各点进行较深入地研究。

本工作以 BPO、过氧化月桂酰 (LPO) 分别与不同的芳叔胺如 N, N-二甲苯胺 (DMA)、N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT)、N, N-二(2-羟乙基)对甲苯胺 (DHET)、DHPT 组成的引发体系, 进行甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的聚合, 测定其聚合速度 R_p , 聚合表观活化能 E_a 、聚合动力学方程、聚合过程的热效应。用自旋捕捉和 ESR 波谱技术, 测定了各种芳叔胺与 BPO 反应产生的自由基中间体, 同时通过端基分析证实芳叔胺组份产生的自由基, 参与了引发单体聚合。

* 国家自然科学基金资助项目;本刊1988年7月9日收到; ** 通讯联系人。

实 验 部 分

1. 原料

单体: MMA 按常规方法纯化,经减压蒸馏后使用, $n_D^{20} = 1.4140$.

过氧化物: BPO 为北京化工厂试剂,用甲醇-氯仿重结晶,碘量法测其纯度 $>99\%$; LPO 是瑞士 Fluka 公司产品,纯度 $>98\%$.

芳叔胺: DHET 是实验室合成^[5],用苯重结晶,熔点 $53-53.5^\circ\text{C}$ (文献值 53°C),元素分析如下: C% 67.66, H% 8.78, N% 7.17 (计算值为 C% 67.95, H% 9.08, N% 7.23); DHPT 是温州化工研究所产品,重结晶纯化,熔点 $114.5-115.5^\circ\text{C}$,元素分析如下: C% 70.68, H% 9.98, N% 6.28 (计算值为 C% 69.92, H% 9.48, N% 6.27); DMT 也是实验室合成,减压蒸馏纯化, $n_D^{20} = 1.5458$; DMA 为北京化工厂试剂,减压蒸馏纯化, $n_D^{20} = 1.5575$.

自旋捕捉剂: 2-甲基-2-亚硝基丙烷 (MNP),按文献[6]方法合成.

其他化学试剂苯、甲苯、甲醇、氯仿等未经纯化,直接使用.

2. 聚合方法

聚合反应是将单体、引发体系、溶剂按比例配制后,在冰浴下通氮,然后移入膨胀计中,置于恒温水浴进行聚合,由体积收缩率计算出转化率.

3. 聚合热效应

按文献[7]方法,测定出不同引发体系引发 MMA 本体聚合时,聚合体系的温度与时间曲线.

4. ESR 波谱测试

分别配制 MNP、过氧化物及芳胺的苯溶液.取三者于小试管中,通氮 5 分钟,立即转移到石英样品池中进行 ESR 测试.所用是西德 Bruker 公司的 ER200D-SRC ESR 波谱仪.用 TM 腔, X 波段,微波功率 19.9mW,调制频率 100kHz,室温测定.超精细分裂常数 a 值直接从 ESR 谱图上读出.

5. 端基分析

取含有不同引发体系的 MMA 液(在甲苯中, 1:1)于聚合管中,在 40°C 下聚合 3.5 小时,用甲醇沉淀出聚合物,再用氯仿溶解和用甲醇沉淀,反复多次,直到甲醇洗出液中无胺特征吸收为止.将纯化聚合物配制成一定浓度的氯仿溶液,用日本岛津 UV-250 光度计测其在 200—400nm 处吸收.

结 果 与 讨 论

1. 芳胺结构对聚合的影响

首先比较了四种芳叔胺对 BPO 引发 MMA 甲苯中 (体积比 1:1) 溶液聚合的影响,结果如表 1 所示.由此可见,在 BPO 体系中添加 DHET, DHPT, DMT, DMA 都能缩短聚合反应的诱导期,提高 R_p ,芳胺的活性顺序为 $\text{DHET} > \text{DHPT} > \text{DMT} > \text{DMA}$.说明 N, N-二 (2-羟烷基) 对甲苯胺 DHET、DHPT 的促进效果比一般常用的芳叔胺 DMT、DMA 好.

2. 聚合反应温度效应与聚合反应表观活化能

在不同温度下,进行 BPO-DHET、BPO-DHPT、BPO-DMT、BPO-DMA 体系引发 MMA 的甲苯溶液聚合,求得不同温度下的 R_p , 其值列入表 2. 以 Arrhenius 作图法得到图 1 所示的四条曲线,由其斜率分别得到不同引发体系引发 MMA 聚合的表观活化能 E_a ,其值列入表 3. 并将不同体系引发 MMA 本体聚合时的 E_a 也列入表 3 作比较. 由此可见,添加 DHET、DHPT、DMT、DMA 都能降低 E_a , 并且溶液聚合与本体聚合的 E_a 相差很小. 由 E_a 数值可看出 BPO-DHET, BPO-DHPT 属于氧化还原引发体系.

表 1 芳叔胺对 MMA 的甲苯溶液聚合的影响

引发体系	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ (mol/L·S)
BPO-DHET	0.85	9.30
BPO-DHPT	0.92	8.31
BPO-DMT	1.3	5.45
BPO-DMA	3.1	2.19

MMA 与甲苯体积比为 1:1, $T = 45^\circ\text{C}$; $[\text{BPO}] = [\text{芳叔胺}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$

表 2 不同温度下 MMA 溶液聚合的 R_p 值

温度($^\circ\text{C}$) 引发体系	$R_p \times 10^4 (\text{mol/L} \cdot \text{S})$				
	30	35	40	45	50
BPO-DHET	2.20	3.10	3.98	5.07	6.38
BPO-DHPT	1.83	2.52	3.42	4.40	5.44
BPO-DMT	2.38	3.26	4.30	5.45	6.15
BPO-DMA	0.97	1.25	1.71	2.19	2.96

$[\text{BPO}] = [\text{DHET}]$ 或 $[\text{DHPT}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$; $[\text{BPO}] = [\text{DMT}]$ 或 $[\text{DMA}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$;
MMA 与甲苯体积比为 1:1

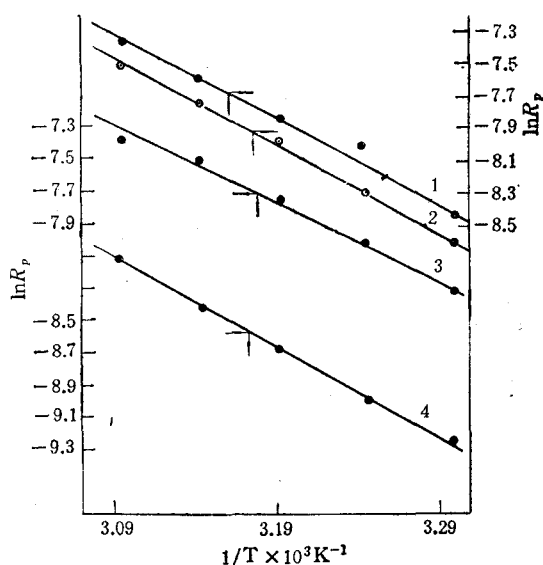
表 3 MMA 聚合表观活化能 E_a

引发体系	甲苯溶液聚合		本体聚合	
	$E_a (\text{kJ/mol})$	温度($^\circ\text{C}$)	$E_a (\text{kJ/mol})$	温度($^\circ\text{C}$)
BPO	79.9*	50—70	85.8	30—90
BPO-DHET	43.5	30—50	42.5	40—60
BPO-DHPT	44.6	30—50	45.7	40—60
BPO-DMT	39.4	30—50	35.9	35—55
BPO-DMA	45.5	30—50	44.1	35—55

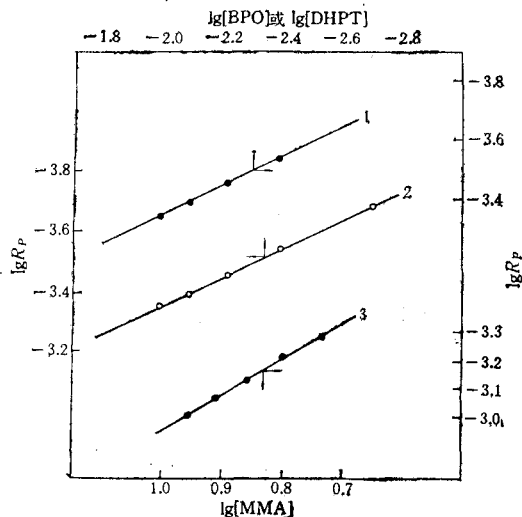
* 苯中聚合^[8]

3. 聚合反应动力学

按一般测定聚合动力学方法,以甲苯为溶剂, BPO-DHPT 引发 MMA 在 45°C 聚合. 固定 $[\text{MMA}] = 4.56 \text{mol/L}$, $[\text{DHPT}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, 改变 BPO 浓度, 得到不同引发剂浓度下的 R_p , 以 $\lg R_p$ 对 $\lg [\text{BPO}]$ 作图, 得图 2 中直线 2, 其斜率为 0.46, 即

图1 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 关系图

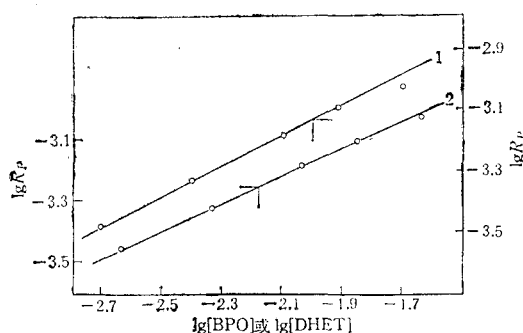
1. BPO-DHET 体系; 2. BPO-DHPT 体系; 3. BPO-DMT 体系; 4. BPO-DMA 体系

图2 R_p 对 $[BPO]$, $[DHPT]$, $[MMA]$ 的双对数图

1. $\lg R_p - \lg [DHPT]$, $R_p \propto [DHPT]^{0.46}$ 2. $\lg R_p - \lg [BPO]$, $R_p \propto [BPO]^{0.46}$
 3. $\lg R_p - \lg [MMA]$, $R_p \propto [MMA]^{1.1}$

BPO 浓度的指数。用类似的方法可得 $\lg R_p$ 对 $[DHPT]$ 及 $\lg R_p$ 对 $\lg [MMA]$ 的双对数图, 由图 2 中直线 1 及直线 3 分别求得其斜率为 0.46 与 1.1。从而得到在甲苯中聚合的速度方程为

$$R_p = K[BPO]^{0.46}[DHPT]^{0.46}[MMA]^{1.1}$$

图3 R_p 对 $[BPO]$, $[DHET]$ 的双对数图

1. $\lg R_p - \lg[BPO]$, $R_p \propto [BPO]^{0.5}$
2. $\lg R_p - \lg[DHET]$, $R_p \propto [DHET]^{0.46}$

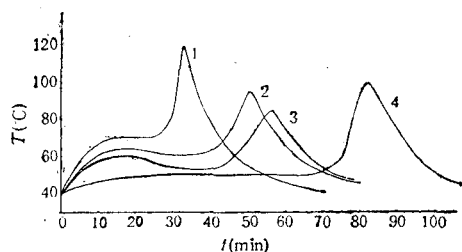


图4 MMA 聚合过程的温度与时间的关系

- $[BPO] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{胺}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
1. BPO-DHET, 2. BPO-DHPT 3. BPO-DMT 4. BPO-DMA

而在 MMA 的本体聚合时,得到如下的结果

$$R_p = K[BPO]^{0.51}[DHPT]^{0.48}[MMA]^{1.09}$$

可见 BPO-DHPT 引发 MMA 聚合,无论是在甲苯中溶液聚合或本体聚合,其聚合速度方程是很相同的,并符合一般氧化还原引发聚合速度方程

$$R_p = K[\text{氧化剂}]^{0.5}[\text{还原剂}]^{0.5}[\text{单体}]^{1.0}$$

图 3 是 BPO-DHET 引发 MMA 在甲苯中聚合时的双对数关系图。由此得到如下的关系

$$R_p \propto [BPO]^{0.50}[DHET]^{0.46}$$

由聚合速度方程及聚合表观活化能的数值可以看出, BPO-DHPT, BPO-DHET 为一氧化还原引发体系。

4. 过氧化酯与芳叔胺体系引发 MMA 聚合的热效应

分别用 BPO, LPO 及芳叔胺 DHPT, DHET, DMT, DMA 组成的引发体系,进行 MMA 在 40°C 的本体聚合。测定其聚合过程的温度-时间曲线,结果如图 4 所示。一般在温度-时间曲线上都有两个峰。第一个是聚合初期,平稳放热阶段,第二个是出现自动加速即凝胶效应阶段,反应迅速温度骤升到最高温度。对于活性较高的引发体系,如 BPO-DHET, BPO-DHPT, 则聚合温度出峰时间愈短,残留单体量也较低。可见 DHET 或 DHPT 与其他芳叔胺 DMT, DMA 相比,不仅能与 BPO, LPO 很好的匹配形成活性较高的引发体系,而且得到的聚合物的颜色也要好呈白色(参见表 4)。所以 BPO-DHPT 体系可用于牙科丙烯酸树脂的固化剂。

5. BPO 与 DHET, DHPT 反应产生的自由基的 ESR 波谱

为了弄清 BPO 与 DHET, DHPT 体系的引发机理需要测定反应产生的自由基。因此进行了用自旋捕捉技术和 ESR 波谱测定的方法,检测 BPO-DHET, BPO-DHPT 反应产生的自由基。当用 MNP 为捕捉剂时,得到如图 5 所示的 BPO-DHPT-MNP 体系的 ESR 波谱图。它由三组四重峰组成。每组峰中四条谱线相对强度为 1:2:2:1。这表明自旋中心首先受到一个 ^{14}N 核分裂成为三峰,然后各条线受到一个 $\beta\text{-H}$ 核和一个

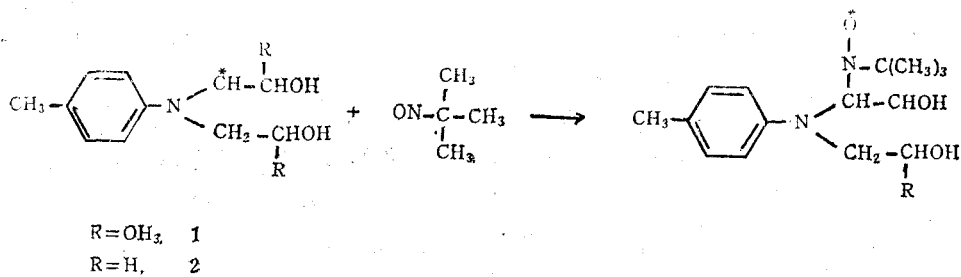
表 4 MMA 本体聚合时的热效应及聚合物的色泽

引发体系	[过氧化物] /[胺] ($\times 10^2 \text{ mol/L}$)	第一个峰		第二个峰		聚合物 色泽	残存单体 (wt%)*	
		t [(min)]	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)		水煮前	水煮后
BPO-DHPT	4/1	30	61.5	67.5	123	白 色	3.99	1.16
BPO-DHET	4/1	30	64	65	123	白 色	3.11	0.99
BPO-DMT	4/1	30	53.5	120	89	黄 色	11.9	2.13
BPO-DMA	4/1	30	51	180	82.5	红 色	13.2	2.64
LPO-DHPT	4/1	50	59	117	103	白 色	6.42	2.02
LPO-DHET	4/1	50	61	98	109	白 色	5.42	1.53
LPO-DMT	4/1	50	55	195	99	淡黄色	7.12	2.34
LPO-DMA	4/1	40	51	310	69	淡黄色	6.74	1.95
BPO-DHPT	4/4	15	64	50	94	白 色	7.47	1.67
BPO-DHET	4/4	15	70	33	118	白 色	8.10	1.98
BPO-DMT	4/4	15	60	57	84	白 色	11.3	3.85
BPO-DMA	4/4	30	50	83	98	淡黄色	5.23	1.68
LPO-DHPT	4/4	—	—	58	130	白 色	1.82	1.27
LPO-DHET	4/4	—	—	55	128	白 色	1.65	0.86
LPO-DMT	4/4	30	53	115	99	淡黄色	6.94	0.35
LPO-DMA	4/4	30	48	213	91.5	淡黄色	7.31	0.43

* 残存单体由气相色谱分析测出,水煮时间 2.5 小时

β -N 核的二次分裂,产生四重峰,超精细分裂常数为 $a_{\alpha}^N = 14.0\text{G}$, $a_{\beta}^H = a_{\beta}^N = 4.0\text{G}$. 说明它是由 DHPT 反应产生的自由基中间体 1 与 MNP 形成的加合物产生的 ESR 信号.

图 6 则是 BPO-DHET-MNP 体系的 ESR 波谱图. 它也是由三组四重峰组成. $a_{\alpha}^N = 14.0\text{G}$, $a_{\beta}^H = a_{\beta}^N = 4.0\text{G}$. 说明 DHET 反应产生了自由基中间体 2.



上述结果表明, BPO 与 DHPT 或与 DHET 反应产生的自由基,都是形成芳胺氮原子的 α -碳上的氢经摘除而生成的自由基. 这与 BPO-DMA, BPO-DMT 体系反应形成的自由基 3,4 的结果是一致的. 其数据列入表 5 中.

6. 聚合物的端基分析

将经纯化的 PMMA 溶于氯仿中,在紫外分光光度计上检测其紫外吸收光谱,得到如

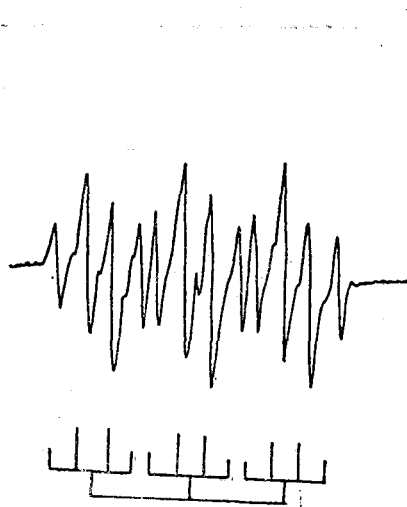


图5 MNP-BPO-DHPT 在苯中 ESR 谱图

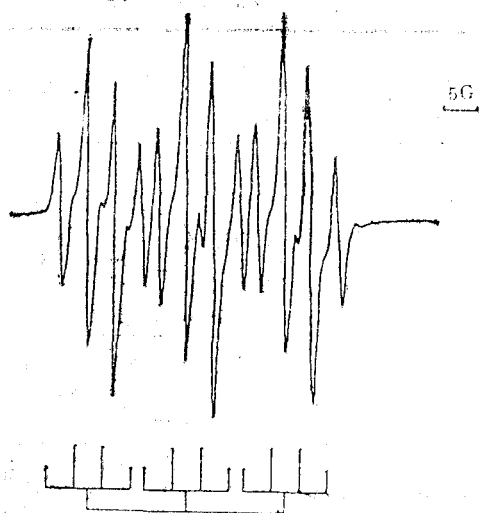


图6 MNP-BPO-DHET 体系在苯中 ESR 谱图

图7所示的结果。由此可见由 BPO-DHPT, BPO-DHET 体系引发聚合的 PMMA 氯仿溶液, 在 255nm 及 310nm 处出现了吸收峰, 并且与 DHET, DHPT 的特征吸收峰相同, 说明聚合物的端基含有 DHET, DHPT 的碎片, 从而证实芳叔胺组分产生的自由基 1,2 参与了引发反应。

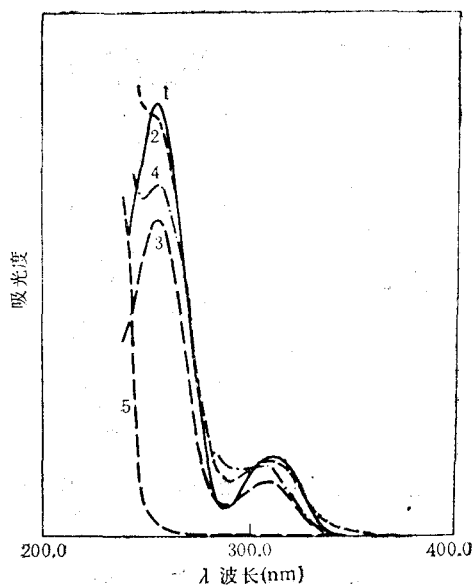
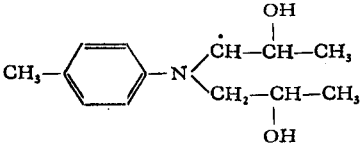
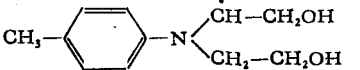
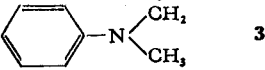
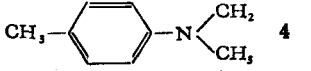


图7 端基分析 UV 谱图

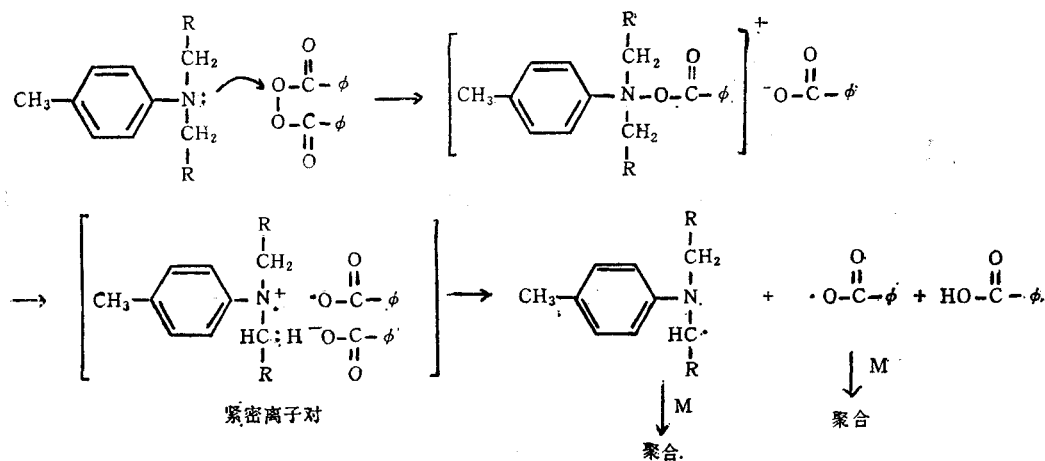
1. DHET (0.1mg/10ml) 2. PMMA(51mg/10ml, BPO-DHET 引发)
3. DHPT (0.1mg/10ml) 4. PMMA(49mg/10ml, BPO-DHPT 引发)
5. PMMA (133mg/10ml, AIBN 引发)

综上所述, 我们认为 BPO-DHPT, BPO-DHET 的引发机理与 BPO-DMT 的引发机理相类似^[4], 可表示如下:

表 5 BPO/芳叔胺/MNP 产生自由基及其超精细分裂常数

反应体系	芳叔胺产生的自由基	超精细分裂常数 (G)		
		a_N^N	a_H^H	a_B^N
BPO/DHPT/MNP		14.0	4.0	4.0
BPO/DHET/MNP		14.0	4.0	4.0
BPO/DMA/MNP ^[9]		14.4	7.6	3.1
BPO/DMT/MNP ^[10]		14.4	7.6	3.1

苯作溶剂, $[BPO] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 0.5 mL; $[DHPT]$ 或 $[DHET] = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 0.5 mL; $[MNP] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 0.25 mL



$R = H, DMT$; $R = CH_2OH, DHET$; $R = CHOHCH_3, DHPT$; $\phi = \text{苯基}$, $M = \text{单体}$

参 考 文 献

- [1] Brauer, G. M. and Argentar, H., in Bailey, F. E. Jr. ed., "Initiation of Polymerization", *Am. Chem. Soc.*, 1983, p. 359.
- [2] Kato, T. and Nakai, T., Japan Kokai, 78, 81589; *Chem. Abstr.*, 1978, 89, 180862b.
- [3] Kanazawa, H., Jpn Kokai Tokkyo Koho, 79, 86588, *Chem. Abstr.*, 1980, 92, 23167y.
- [4] 丘坤元、赵听, 高分子学报, 1988, (1), 72.
- [5] Ross, W. C. J., *J. Chem. Soc.*, 1949, 183; Freifelder, M. and Stone, G. R., *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 1477.

- [6] Calder, A., Forreuter, A. R. and Hepburn, S. P., *Org. Synth.*, 1972, 52, 77.
- [7] Wu, Q. R., Preprints, The 4th China-Japan Symposium on Radical Polymerization, Chengdu, China, 1986, 156.
- [8] 天津隆行, 木下雅悦, 高分子合成の实验法, 化学同人, 1978, 158.
- [9] Sato, T., Kita, S. and Otsu, T., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 561.
- [10] Sun, Y. H., Qiu, K. Y. and Feng, X. D., *Scientia Sinica* (Ser. B), 1984, 27(4), 349.
- [11] Feng, X. D., Preprints, The 4th China-Japan Symposium on Radical Polymerization, Chengdu, China, 1986, 5.

STUDIES ON THE VINYL POLYMERIZATION AND ITS MECHANISM INITIATED WITH ORGANIC PEROXIDE AND N, N-DI(2-HYDROXYALKYL)-p-TOLUIDINE SYSTEMS

FU Jie, GUO Xinqiu, QIU Kunyuan, FENG Xinde

(Chemistry Department, Peking University, Beijing)

WU Qiuren

(Chemistry Department, Jinan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated with organic peroxide, such as benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide (LPO), and N, N-di(2-hydroxyalkyl)-p-toluidine, such as N, N-di(2-hydroxyethyl)-p-toluidine (DHET), N, N-di(2-hydroxypropyl)-p-toluidine (DHPT), or tertiary aromatic amine such as N, N-dimethyl-p-toluidine (DMT), N, N-dimethyl aniline (DMA) systems has been studied. The polymerization rate R_p , overall activation energy of polymerization E_a , and the rate equation of MMA polymerization in toluene were determined respectively. It was found that the order of R_p as follows: BPO-DHET > BPO-DHPT > BPO-DMT > BPO-DMA > BPO, and the values of E_a for BPO-Amine systems were always smaller than that of BPO alone. In the MMA curing reaction using the BPO-Amine initiation systems can decrease the curing time and shorten the time required to reach the peak temperature.

From the ESR studies on the free radical intermediates produced from the BPO-Amine-MNP (2-methyl-2-nitrosopropane) systems, it reveals the formation of radicals 1—4 (see Table 5). The UV spectra of PMMA solutions reveal that the DHET and DHPT moieties are present as the end groups of polymer obtained by using BPO-DHET and BPO-DHPT initiation systems.

Based on these results, the initiation mechanism for BPO-DHET and BPO-DHPT initiation systems were proposed.

Key words Redox initiation systems, Organic peroxide-N,N-di(2-hydroxyalkyl)-p-toluidine systems, Kinetics of polymerization and reaction mechanism, ESR spectra, MMA polymerization