

含胺引发体系烯类聚合的研究*

丘坤元 张景义 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

研究了 BPO-胺引发体系中,不同胺对 MMA 聚合速度与所得聚合物色泽稳定性的影响,以及单独使用胺时对 MEMA 聚合的影响。实验结果表明:在前者情况下,胺对聚合反应的活性顺序为 $DMT \approx DHET > DMA$;而对聚合物的色泽稳定性也有类似的结果。从聚合速度与对色泽的要求来说,BPO-DMT 与 BPO-DHET 是较好的引发体系。在后者的情况下,胺的活性顺序为 $DMT \geq DHET > DMA > MBDMA$,从聚合动力学研究可得 $R_p = K[DMT]^{1/2}[MEMA]^{3/2}$,聚合表现活化能 $E_a = 34.3$ 千焦耳/克分子(8.2 千卡/克分子)。

含胺引发体系是烯类自由基聚合的一类重要引发体系。大致有三种类型:(1)过氧化物与有机胺组成的,又称为有机氧化还原引发体系^[1];(2)有机胺与非过氧化物组成的;(3)单独使用胺。其中以第一种体系研究较早,应用也较广,如 BPO (过氧化苯甲酰)-DMA(N, N-二甲基苯胺)^[2]、BPO-DMT (N, N-二甲基对甲苯胺)^[3]、CHP (异丙苯过氧化氢)-DMT^[4]、TBH (第三丁基过氧化氢)-TEA (三乙醇胺)^[5]等。第二种体系较少,已报道的有 DMA-Cu²⁺ 或 Ni²⁺^[6]、DMT-氯化苄^[7]、DMA-糖精^[8]等。第三种体系即胺存在下的聚合反应的研究只是近年来才开始的^[9,10]。本文将报道不同的胺 DMA、DMT、DHET (N,N-二-2-羟乙基对甲苯胺)与 BPO 组成的引发体系,以及单独使用这些胺时对烯类聚合的影响,并较详细的研究了 DMT 存在下,甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯 (MEMA) 的聚合动力学。

实 验 部 分

原料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)与甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯 (MEMA),前者经减压蒸馏纯化,后者由 MMA 与乙二醇单甲醚的酯交换反应合成,沸点 59—61℃/6 毫米汞柱, $n_D^{20} 1.4288$; 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 与 MMA-MA (丙烯酸甲酯) 共聚物为北京大学化学系工厂与上海制笔化工厂产品; BPO、DMA、DMT、DHET、MBDMA [双(对-二甲氨基苯基)甲烷]、甲苯等经纯化后使用; DMT 及 DHET 按文献^[11,12]合成。

* 曾在中国化学会 1980 年全国高分子学术会议上宣读,本刊于 1980 年 2 月 14 日收到。

聚合反应

聚合物-单体体系的聚合 将 BPO 与胺预先分别加入聚合物与单体中,然后取 1 克聚合物与 0.5 克单体混和,在一定温度下聚合,记录固化时间。

MEMA 聚合 聚合管中分别加入含有三级芳胺的单体 3 毫升,置于冰浴中,聚合管口用附有注射针头的翻口橡皮塞封死,将针头与一三通管联通,然后交替的抽真空与通 N_2 ,重复三次,最后取去针头而封死。将聚合管放入恒温水槽中进行聚合,定时取出试管,开封,将液体注入大量的无水乙醇中析出聚合物,抽滤,乙醇洗涤,真空恒温干燥,称重计算转化率。

结果与讨论

BPO-胺引发体系烯类聚合

以 BPO-胺为引发体系,进行 MMA 或聚合物 (PMMA 或共聚物)-单体 (MMA) 以及双甲基丙烯酸酯类的聚合研究。结果表明胺既可以影响聚合速度也可影响聚合物的色泽,分述如下:

聚合速度 胺能促进 BPO 的分解,所以胺也可称为促进剂,结果是缩短过氧化物的半衰期 $t_{1/2}$, 提高聚合反应速度。文献^[13]曾报道 BPO-胺引发体系进行 MMA 聚合时,胺的活性顺序为: DMT > DMA, DMA $\approx$ DHEA (N, N-二-2-羟乙基苯胺)。实验表明, MMA-MA 共聚物与 MMA 体系中,当 BPO 与胺的含量各 1%, 20°C 时聚合固化的

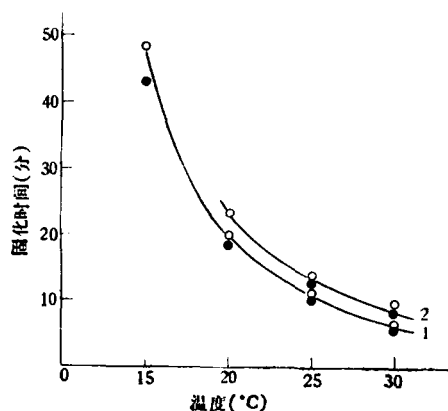


图1 MMA-MA 共聚物与 MMA 在不同温度下的固化 1. BPO 与胺各为 1%; 2. BPO 与胺各为 0.7%
○ BPO-DMT ● BPO-DHET

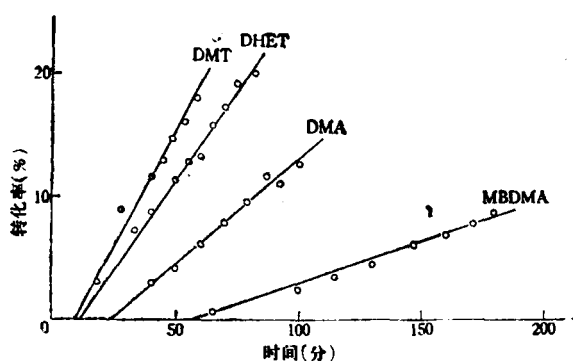


图2 胺类对 MEMA 聚合的影响单体 3 毫升, [胺] = 6.0×10^{-3} 克分子/升, 50°C

时间, DMT 或 DHET 为 18—20 分, 而 DMA 则为 45 分, 说明 DMT 与 DHET 的活性都比 DMA 大。图 1 曲线也可看出 DMT 与 DHET 的活性相近。

聚合物色泽 胺促进剂对 MMA 聚合或 PMMA-MMA 体系的聚合得到聚合物的色泽很有影响。DMA 效果很差, 制品经紫外光照射易变为红褐色, DMT 与 DHET 效果较好, 无论是对 PMMA-MMA 自凝树脂或双甲基丙烯酸酯为交联剂制得的复合充填树脂, 制品经紫外光照射颜色基本不变或稍有点变黄。若在单体中加入 0.4—1% 的紫外线吸收

剂,可进一步提高色泽稳定性。所以我们采用 DMT 与 DHET 作为医用高分子齿科材料的胺促进剂。有的认为只有用对二甲胺基苯甲醛还原得到的 DMT,才能得到色泽稳定性好的聚合物^[14],但我们的实验表明,使用对甲苯胺与硫酸二甲酯合成的 DMT^[12],具有同样的效果。

综上所述,从聚合速度和对色泽要求来说, BPO-DMT, BPO-DHET 都是较好的引发体系。但这两种胺促进剂对以双酚-S 型或双酚-A 型的交联剂配制的水剂,其贮存稳定性效果不同^[14]。

胺存在下烯类聚合

关于单独使用胺如 DMA 能否引发单体聚合的问题,早先报道认为是不行的^[8]。但近来 Ishida 报道单独使用 DMA 可引发 MMA 自由基聚合^[9],我们实验中^[10]也发现在三级胺如 DMA、DMT、DHET 存在下,烯类单体如丙烯酸酯类、苯乙烯、丙烯腈等可顺利聚合。下面讨论胺存在下 MEMA 的聚合反应。

(1) 胺类对 MEMA 聚合的影响 比较不同结构的三级芳胺, DMA、DMT、DHET、MBDMA 对 MEMA 聚合的影响,结果如图 2 所示。由此可看出胺的引发聚合的活性顺序为 $DMT \geq DHET > DMA > MBDMA$,这与前述的 BPO-胺引发体系中,胺的活性顺序 $DMT \approx DHET > DMA$ 相似。有的报道^[13] MBDMA 的活性,在 BPO-胺引发 MMA 聚合时与 DMT 相近,但在本实验中活性最差。

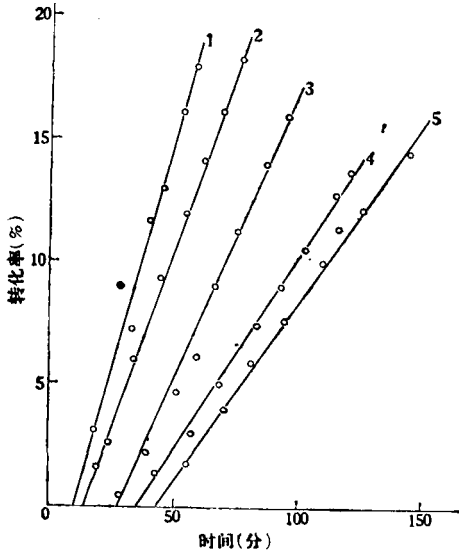


图3 DMT 浓度对 MEMA 聚合的影响单体 3 毫升, 50°C [DMT](克分子/升) 1. 1.6×10^{-2} ; 2. 4.0×10^{-2} ; 3. 2.0×10^{-2} ; 4. 1.0×10^{-2} ; 5. 0.8×10^{-2}

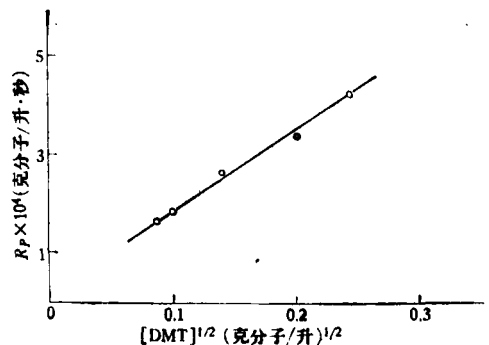


图4 R_p 与 $[DMT]^{1/2}$ 的关系

(2) DMT 存在下 MEMA 单体的聚合 我们较详尽地研究 DMT 存在下 MEMA 的聚合反应,改变 DMT 浓度、单体浓度、聚合温度等条件,从而得到聚合反应动力学方程。

DMT 浓度对聚合的影响: 当 DMT 用量增加时,聚合速度也增大,结果如图 3 所

示。由图 3 的斜率可求出不同 DMT 浓度下的聚合速度 R_p ，将 R_p 对 $[DMT]^{1/2}$ 作图，则得如图 4 所示的一直线，即 R_p 与 $[DMT]^{1/2}$ 呈线性关系， $R_p \propto [DMT]^{1/2}$ 。

单体浓度对聚合的影响：以甲苯为溶剂，固定 $[DMT]$ 为 8.0×10^{-2} 克分子/升，改变 MEMA 浓度 50°C 聚合，同样可得不同 MEMA 浓度时的聚合速度 R_p ，将 R_p 对 $[MEMA]^{1.5}$ 作图，可得图 5 直线，即 R_p 与 $[MEMA]^{1.5}$ 呈线性关系， $R_p \propto [MEMA]^{1.5}$ 。因此聚合速度方程

$$R_p = K[DMT]^{1/2}[MEMA]^{3/2}$$

聚合温度对聚合的影响：当固定 $[DMT]$ 为 6.0×10^{-2} 克分子/升，在不同温度下进行聚合，则得图 6 的聚合曲线。由此求出 R_p ，将 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图得图 7 直线，由其斜

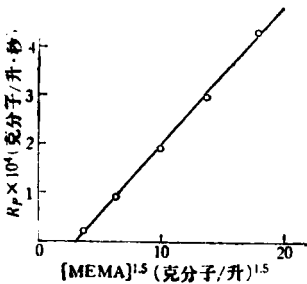


图 5 R_p 与 $[MEMA]^{1.5}$ 的关系

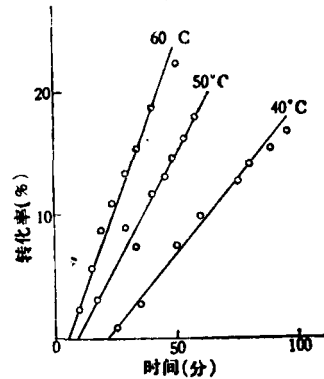


图 6 不同温度下 MEMA 的聚合
单体 3 毫升， $[DMT] = 6.0 \times 10^{-2}$ 克分子/升

率计算出聚合表观活化能 E_a 为 34.3 千焦耳/克分子 (8.2 千卡/克分子)。

聚合反应机构：从上述 DMT 存在下 MEMA 的聚合动力学方程，以及氧、对苯二酚的明显阻聚作用，说明聚合反应是属于自由基型的反应，但具体的反应机构目前尚不甚清楚。文献^[2]提出 DMA 直接与 MMA 单体形成复合物，然后分解而引发单体聚合。我们的结果与此不同，可能是由于 DMT 存在下，单体吸氧形成过氧化氢物，它与 DMT 形成复合物，然后分解产生自由基而引发单体聚合。

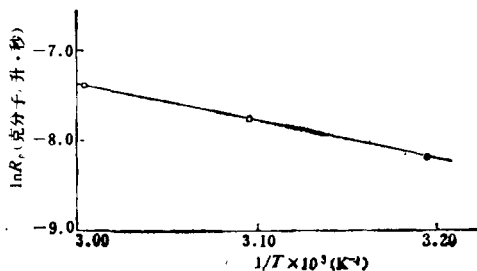
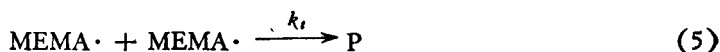
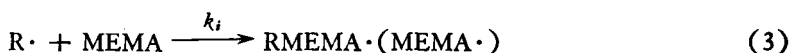
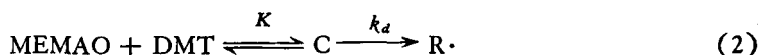
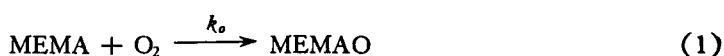


图 7 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系



其中 k_o 为生成单体过氧化物的速度常数, C 为单体过氧化物与 DMT 形成的复合物, 其平衡常数为 K , k_d 为复合物分解形成自由基的速度常数, k_i 、 k_p 、 k_t 分别为引发、生长与终止速度常数。上述反应中, $k_i \gg k_d$, 故

$$R_i = k_d[\text{C}] \quad (1)$$

$$K = \frac{[\text{C}]}{\{[\text{MEMAO}] - [\text{C}]\} - \{[\text{DMT}] - [\text{C}]\}} \quad (2)$$

由于 $[\text{MEMAO}] - [\text{C}] \approx [\text{MEMAO}]$, 而 $[\text{MEMAO}] = k_o[\text{O}_2][\text{MEMA}]$ 可改写为 $[\text{MEMAO}] = k'_o[\text{MEMA}]$, 故②式可简化为

$$[\text{C}] = \frac{Kk'_o[\text{MEMA}][\text{DMT}]}{1 + Kk'_o[\text{MEMA}]} \quad (3)$$

因为 $Kk'_o \ll 1$, 故③式变为

$$[\text{C}] = Kk'_o[\text{MEMA}][\text{DMT}] \quad (4)$$

再由动力学的稳态处理可得

$$[\text{MEMA}\cdot] = \left(\frac{k_d}{2k_t}\right)^{1/2} [\text{C}]^{1/2} \quad (5)$$

而

$$R_p = k_p[\text{MEMA}][\text{MEMA}\cdot] \quad (6)$$

将④式代入⑤式, 最后代入⑥式可得

$$R_p = \left(\frac{k_d K k'_o}{2k_t}\right)^{1/2} k_p [\text{DMT}]^{1/2} [\text{MEMA}]^{3/2} \quad (7)$$

$$\therefore R_p = K [\text{DMT}]^{1/2} [\text{MEMA}]^{3/2} \quad (8)$$

由上述反应机构推道得到的动力学方程与实验测得的相符。因而 DMT 存在下 MEMA 的聚合反应机构, 可能是经吸氧形成单体的过氧化氢物, 它按照有机过氧化氢物与三级胺组成的氧化还原方式分解产生自由基^[12]引发单体聚合。

参 考 文 献

- [1] Odian, G., "Principles of polymerization", McGraw-Hill, New York, 1970, p. 190;
冯新德、丘坤元、毛善庆、王德信, 高分子通讯, 1965(2), 96. Chem. Abstr., 64, 5217c (1966).
- [2] 岩井信次, 高分子材料—制造と实验法一, 朝倉书店, 1969, 232 页。

- [3] Greener, E. H., Harcourt, J. K., Lautenschlager, E. P., "Materials Science in Density", The Williams & Wilkins Co., Batimore, 1972, p. 336;
Fr. Pat., 2,187,278(1974); *Chem. Abstr.*, 81, 41368s(1974).
- [4] 曹维孝、仲金福、冯新德, 高分子通讯, 1978(2), 80.
- [5] 丘坤元、安又桢、冯新德, 高分子通讯, 1964(6), 415.
- [6] Sato, T., Takada, M., Otsu, T., *Makromol. Chem.*, 148, 239(1971); Barton, J., Lebec, I., *ibid.*, 179, 2747(1978).
- [7] Fueno, T., Tsuruta, T., Furu kawa, J., *J. Polymer, Sci.*, 15, 594(1955); Otsu, T., Sato, T., Ko, M., *J. Polymer Sci.*, A-1, 7, 3329(1969).
- [8] Lal, J., Green, R., Ellis, S., *J. Polymer Sci.*, 24, 75(1957).
- [9] Ishida, T., Kondo, S., Tsuda, K., *Makromol. Chem.*, 178, 3221(1977).
- [10] 曹维孝、冯新德, 科学通报, 25(7), 310(1980); 丘坤元、张景义、冯新德, 科学通报, 25(22), 1027(1980).
- [11] 丘坤元、曹维孝、陆承勋、冯新德, 高分子通讯, 1979(6), 335.
- [12] 花文廷, 化学通报, 1979(2), 122.
- [13] Lal, J., Green, R., *J. polymer Sci.*, 17, 403(1955).
- [14] Ger. (East) P., 26,239(1963), *Chem. Abstr.*, 61, 2018d(1964).
- [15] 冯新德、丘坤元, 科学通报, 17(4), 166(1966); *Chem. Abstr.*, 66, 37161s(1967).

STUDIES ON VINYL POLYMERIZATION WITH INITIATION SYSTEM CONTAINING AMINE DERIVATIVES

Qiu Kunyuan, Zhang Jingyi, and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

Initiation systems containing amine component are important and well-known in the free radical polymerization of vinyl monomers. Two main types of amine-containing initiation systems were studied in this work. In the case of MMA polymerization initiated by BPO-amine (DMT, DHET, DMA) redox systems, it was found that the polymerization rate and colour stability of polymer for different amine systems were in the following order: $DMT \approx DHET > DMA$. Thus, BPO-DMT and BPO-DHET are effective intitators. In the case of MEMA polymerization by amine (DMT, DHET, DMA, MBDMA) alone, it was found that the polymerzation rate and percentage of conversion for these different amine systems were in the following order: $DMT \geq DHET > DMA > MBDMA$. The polymerization rate and percentage of conversion also increased with the increase of DMT concentration. From the kinetic investigation the rate equation of $R_p = K[DMT]^{1/2} [MEMA]^{3/2}$ was obtained, and the overall activation energy of polymerization was calculated to be 34.3 KJ mol^{-1} ($8.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Moreover, the polymerization of MEMA was strongly inhibited by hydroquinone. All these evidences indicated that the polymerization of MEMA by DMT alone also follows the typical radical polymerization scheme, and the mechanism of the polymerization was thus proposed.