

有机过氧化物与 N-甲基-N-2-羟乙基苯胺 引发体系的研究*

丘坤元 郭大捷 郭新秋 冯新德

(北京大学化学系, 北京 100871)

摘 要

测定了有机过氧化物与 N-甲基-N-2-羟乙基苯胺(HMA)体系引发 MMA 聚合的动力学方程和聚合表现活化能。由过氧化物/HMA/MNP 的 ESR 波谱证实芳叔胺 HMA 中, 与氮原子相连的亚甲基的氢被摘去形成相应的碳自由基, 它能引发单体聚合成为聚合物的端基。这也由聚合物的 UV 光谱所证实。由实验结果提出这类体系的引发机理。

关键词 有机过氧化物与 N-甲基-N-2-羟乙基苯胺体系, MMA 聚合动力学, ESR 波谱

有机过氧化物与芳叔胺组成的引发体系能用于烯类聚合。其典型代表有过氧化二苯甲酰(BPO)/N,N-二甲苯胺(DMA)体系^[1], BPO/N,N-二甲基对甲苯胺(DMT)体系^[2]。我们^[3,4]曾报道具有羟烷基的芳叔胺, 如 N,N-二(2-羟乙基)对甲苯胺(DHET)能与 BPO 组成氧化还原引发体系, 发现 DHET 的活性要比 DMT 大。Hynkova 和 Hrabak^[5]合成了 N-甲基-N-2-羟乙基苯胺(HMA), 测定了 BPO 与 HMA 反应的速率, 但未研究这类引发体系进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合的引发机理及聚合动力学。本文通过测定有机过氧化物 BPO、LPO(过氧化二月桂酰)分别与 HMA 组成的体系, 引发 MMA 聚合的表现活化能与聚合动力学方程, 通过 ESR 波谱的研究测定了这类体系反应产生的自由基结构, UV 光谱分析了聚合物端基, 依据实验结果讨论了这类体系的引发机理。

实 验 部 分

原料

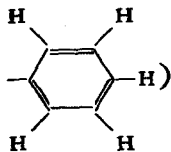
单体 MMA 按常规方法纯化, 经减压蒸馏后使用。过氧化物 BPO 为北京化工厂试剂, LPO 是瑞士 Fluka 公司产品, BPPD(过氧化二碳酸(2-苯氧乙基)酯)系湖南邵阳市二化工厂产品, 经纯化用碘量法分别测其纯度为 >99%, >98.5% 和 >99%。

芳叔胺 HMA 是参照文献^[5,6]方法, 由 N-甲苯胺与氯乙醇反应合成的。沸点 123—125°C/0.3 torr, $n_D^{20} = 1.5718$, 收率 72%。C₉H₁₃NO 的元素分析, 计算值: C%71.49, H%8.67, N%9.26; 实验值: C%71.50, H%8.89, N%9.34。从红外光谱图可看出, 苯核吸收

* 1989年9月14日收到;国家自然科学基金资助项目;本文部分内容曾在高分子学术论文报告会(1989年11月, 成都)上宣读。

峰 $1605, 1510, 750\text{cm}^{-1}$, 芳叔胺吸收峰 $1360-1380\text{cm}^{-1}$, $>\text{N}-\text{CH}_3$ (芳胺) 吸收峰 2820cm^{-1} , $>\text{N}-\text{CH}_2-$ 亚甲基吸收峰 1450cm^{-1} 和 OH 吸收峰 $1050, 3350\text{cm}^{-1}$.

图 1 是用美国 Varian FT-80A NMR 仪上测得的 HMA (CDCl_3 中) 的 ^1H -NMR 谱图。由此可见到如下所示的化学位移 $\delta(\text{ppm})$: 2.90 (单峰, 3H, $>\text{N}-\text{CH}_3$), 3.45 (三重峰, 2H, $>\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.68 (三重峰, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 6.70—7.19 (多重峰, 5H,



自旋捕捉剂 2-甲基-2-亚硝基丙烷 (MNP) 按文献^[7]方法合成。甲苯、苯、甲醇、氯仿等化学试剂未经纯化直接使用。

聚合

聚合反应是将单体、引发体系、或甲苯(溶液聚合时的溶剂)按比例配制后, 在冰浴下通 N_2 , 转移到膨胀计中置于恒温水浴中进行聚合, 由反应体系的体积收缩率计算出转化率。聚合液倾入甲醇中得到聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 聚合物经甲醇洗涤后, 真空干燥、用粘度法测分子量。

ESR 波谱

分别配制过氧化物、HMA、MNP 的苯溶液, 其浓度均为 $2 \times 10^{-2}\text{mol/l}$, 取三者置于小试管中, 通 N_2 5 分钟后转移到石英样品池中, 放入西德 Bruker 公司的 ER 200D-SRC ESR 波谱仪测试 ESR 谱图。用 TM 腔, X 波段, 微波功率 10mW, 调制频率 10kHz, 室温下测定。超精细分裂常数 a 值直接从 ESR 谱图上读出。

端基分析

取含不同引发体系的 MMA 液体, 过氧化物与 HMA 的浓度分别为 $4 \times 10^{-2}\text{mol/l}$, 进行封管聚合, 40°C 聚合 3 小时。经甲醇沉淀出聚合物。再用氯仿溶解和甲醇沉淀, 重复多次直到甲醇中无 HMA 为止。经纯化的 PMMA 溶于氯仿中, 用日本岛津 UV-250 光度计测定紫外吸收光谱图。

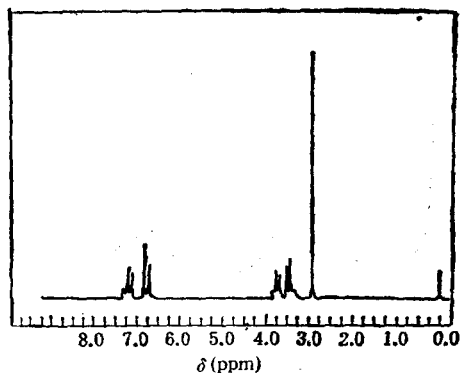
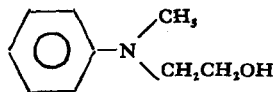


图 1 HMA 的 ^1H -NMR 谱图



结果与讨论

1. HMA 对聚合的影响

以过氧化物 BPO 或 LPO 引发 MMA 本体聚合时, 添加 HMA 都能缩短聚合的诱

导期,提高聚合速率 R_p 。与 DMA 相比 HMA 的促进活性还要高些,即 $HMA > DMA$ 。其数据如表 1 所示。而过氧化物的活性仍是 $BPO > LPO$ 。聚合物的分子量顺序则相反,聚合速率慢的所得聚合物分子量则高些。

表 1 MMA 本体聚合时的 R_p (40.0°C)

引发体系	$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)	引发体系	$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)
BPO	0.27	LPO	0.48
BPO/DMA	2.34	LPO/DMA	0.76
BPO/HMA	3.30	LPO/HMA	1.13
M_n^a	1.33×10^5	M_n^a	3.49×10^5

[过氧化物] = 1.0×10^{-2} mol/l, [芳叔胺] = 1.0×10^{-2} mol/l a . PMMA 的分子量。

表 2 不同温度下 MMA 本体聚合的 R_p

引发体系	温度 (°C)	$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)					
		30	35	40	45	50	55
BPO/HMA		2.02	2.77	3.30	4.23	5.30	8.22
LPO/HMA		0.58	0.88	1.13	1.61	2.24	3.17

[过氧化物] = 1.0×10^{-2} mol/l, [HMA] = 1.0×10^{-2} mol/l.

表 3 MMA 聚合反应活化能

引发体系	E_a (KJ/mol)	E_i (KJ/mol)	引发体系	E_a (KJ/mol)	E_i (KJ/mol)
BPO	85.8	130.7	LPO	77.6	114.3
BPO/DMA	44.7	48.5	LPO/DMA	67.0	93.1
BPO/HMA ^a	43.4	45.9	LPO/HMA ^a	55.2	69.5

a. 为本工作,其它体系见文献[8,9].

表 2 列举了在不同温度下分别测出 BPO/HMA 和 LPO/HMA 体系引发 MMA 本体聚合时的 R_p 。由 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图,用 Arrhenius 公式测出这两种引发体系引发 MMA 聚合的表观活化能 E_a 分别为 43.4 和 55.2 KJ/mol,其数值与其他体系引发聚合时的 E_a 数值并入表 3 进行比较。由此可见,不论在 BPO/芳叔胺或 LPO/芳叔胺体系,总是添加 HMA 时 E_a 值要比 DMA 的低些。由于 MMA 自由基聚合时, $E_a = E_i/2 + (E_p - E_t/2)$, E_a 为表观活化能, E_i , E_p , E_t 分别为引发,增长,终止活化能。取 E_p 和 E_t 分别为 26.4 和 11.9 KJ/mol^[1],由实验测得的 E_a 值按上公式可计算出 E_i 值,其数值列

入表 3。由此可看到 BPO/HMA 体系的 E_i 值是 45.9KJ/mol, 这与文献^[5]测得的该引发体系的分解活化能 44.17KJ/mol 很接近。说明 BPO/HMA 是一氧化还原引发体系, 其活性要比 BPO/DMA 体系大。

2. 聚合反应动力学

按常规方法, 在 40.0℃ 温度下, 分别改变引发体系, 单体浓度, 测出不同浓度下的聚

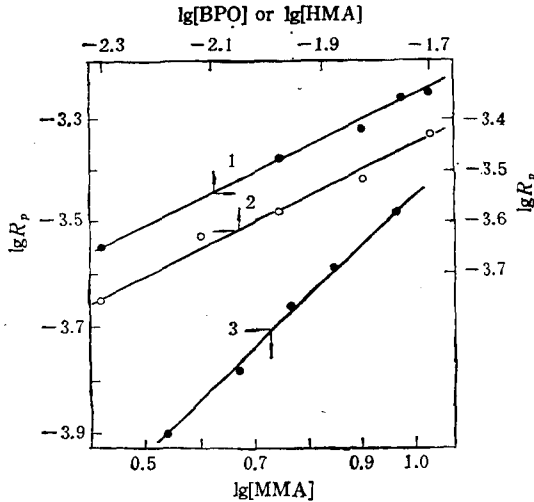


图 2 R_p 对 [BPO]、[HMA]、[MMA] 的双对数图

1. $\lg R_p - \lg [\text{HMA}]$, $[\text{BPO}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 本体聚合 40.0℃;
2. $\lg R_p - \lg [\text{BPO}]$, $[\text{HMA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 本体聚合 40.0℃;
3. $\lg R_p - \lg [\text{MMA}]$, $[\text{BPO}] = [\text{HMA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 甲苯中聚合, 40.0℃.

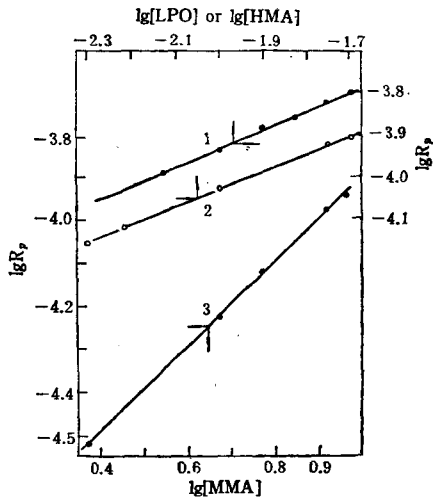


图 3 R_p 对 [LPO]、[HMA]、[MMA] 的双对数图

1. $\lg R_p - \lg [\text{LPO}]$, $[\text{HMA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 本体聚合, 40.0℃;
2. $\lg R_p - \lg [\text{HMA}]$, $[\text{LPO}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 本体聚合, 40.0℃;
3. $\lg R_p - \lg [\text{MMA}]$, $[\text{LPO}] = [\text{HMA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 甲苯中聚合, 40.0℃.

合速率,然后由图 2 和图 3 双对数图分别求出聚合速率 R_p 分别对过氧化物、HMA 和单体浓度的指数关系,其关系如(1)–(2)式所示:

$$\text{BPO/HMA 体系} \quad R_p = K[\text{BPO}]^{0.47}[\text{HMA}]^{0.48}[\text{MMA}]^{0.99} \quad (1)$$

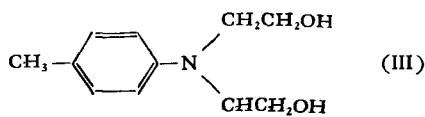
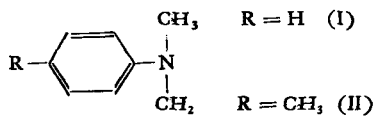
$$\text{LPO/HMA 体系} \quad R_p = K[\text{LPO}]^{0.45}[\text{HMA}]^{0.41}[\text{MMA}]^{0.98} \quad (2)$$

上述式子能较好的符合氧化还原引发聚合的动力学方程^[1]

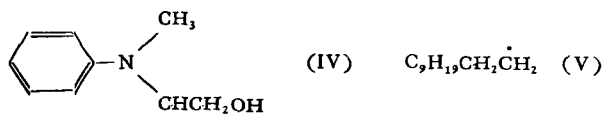
$$R_p = K[\text{氧化剂}]^{0.5}[\text{还原剂}]^{0.5}[\text{单体}] \quad (3)$$

3. 引发机理

Otsu 等^[10]对 BPO/DMA, Feng 等^[11]对 BPO/DMT 的引发机理进行了研究. 该体系反应产生的自由基能用 MNP 捕捉,由 ESR 波谱研究和聚合物端基分析证实由 DMA 或 DMT 组分产生的自由基 I、II 都能引发单体聚合. 最近我们^[4]发现 BPO/DHET 反应时, DHET 产生自由基 III,它也能引发单体聚合.



在本研究中我们测定了 BPO/HMA/MNP 体系的 ESR 波谱,见图 4. 该 ESR 谱图由三组四重峰组成. 每组峰中四条谱线的相对强度为 1:2:2:1. 这表明自旋中心首先受到一个 $\alpha\text{-}^{14}\text{N}$ 核分裂为三峰,然后各线受到一个 $\beta\text{-H}$ 核和一个 $\beta\text{-}^{14}\text{N}$ 核的二次分裂,产生四重峰. 超精细分裂常数为 $a_\alpha^N = 14.0 \times 10^{-4}\text{T}$, $a_\beta^H = a_\beta^N = 5.33 \times 10^{-4}\text{T}$ ($10^{-4}\text{T} = 1\text{G}$). 说明 HMA 生成自由基 IV. BPPD/HMA/MNP 体系也得到类似的 ESR 谱图(图 5). 而 LPO/HMA/MNP 体系的 ESR 谱图,既能测到 HMA 产生的自由基 IV,



其 $a_\alpha^N = 14.10 \times 10^{-4}\text{T}$, $a_\beta^H = a_\beta^N = 5.20\text{G}$, 也能测到由 LPO 产生的十二酰氧自由基

脱 CO_2 而形成十一烷基自由基 V, 其 $a_\alpha^N = 15.33 \times 10^{-4}\text{T}$, $a_\beta^H = 10.13 \times 10^{-4}\text{T}$, $a_\gamma^H = 0.66 \times 10^{-4}\text{T}$. 这些实验表明 HMA 芳叔胺中与氮相连的亚甲基上的氢,易与过氧化物反应经失去氢而形成结构 IV 的碳自由基. 至于与氮相连的甲基上的氢,也可能与过氧化物反应失去氢而成为相应的碳自由基,但未能从 ESR 波谱检测到.

经纯化的 PMMA 溶于氯仿中,其 UV 吸收光谱图如图 6 所示. 由此可见, BPO/HMA, LPO/HMA 体系引发聚合得到的 PMMA, 在 254nm 和 300nm 处出现了 HMA 自身的特征吸收峰, 而用 AIBN 引发的则

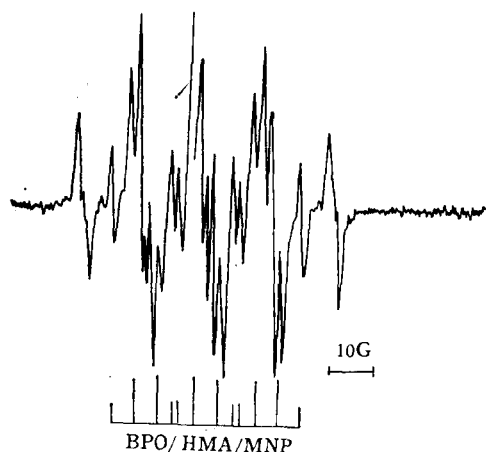


图 4 BPO/HMA/MNP ESR 谱图 BPO/HMA/MNP 的用量为 0.1ml/0.2ml/0.5ml ($1\text{G} = 10^{-4}\text{T}$)

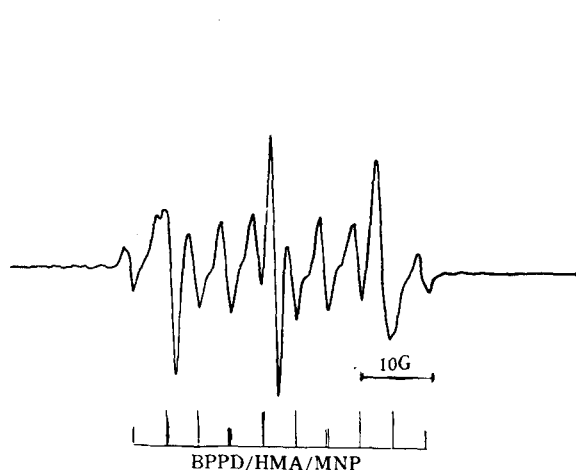


图5 BPPD/HMA/MNP ESR 谱图
BPPD/HMA/MNP 用量为
0.5ml/0.5ml/0.5ml ($1G = 10^{-4}T$)

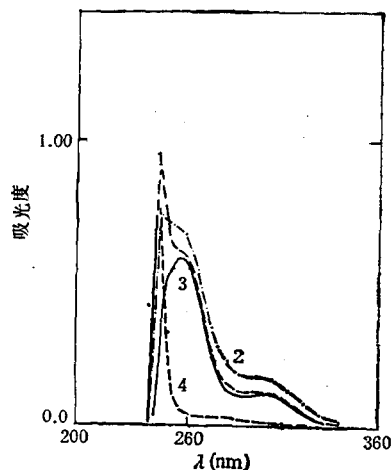
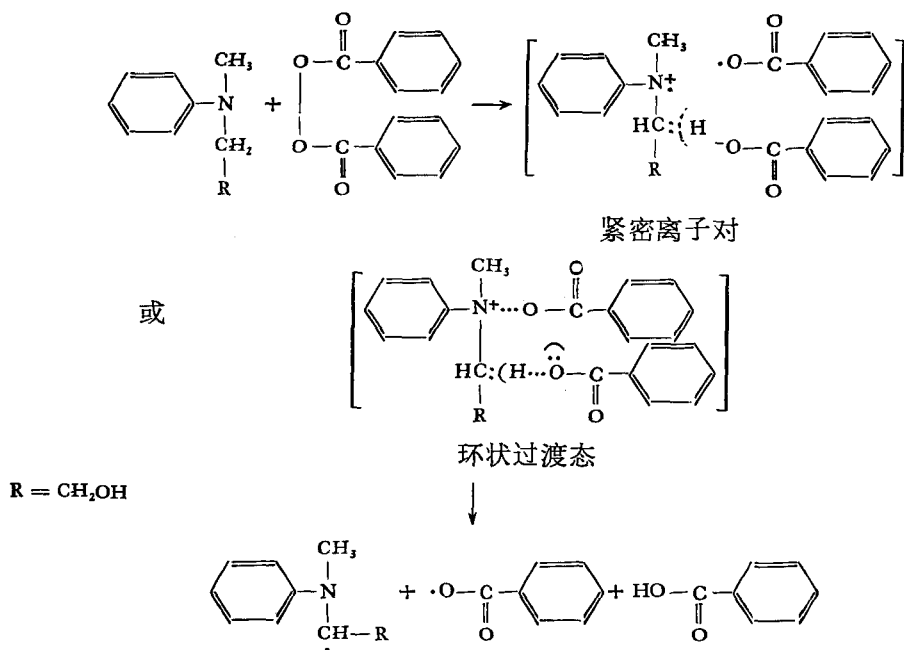


图6 UV 吸收光谱图
1. PMMA 在 $CHCl_3$ 中 (12mg/ml, LPO/HMA 引发体系); 2. PMMA 在 $CHCl_3$ 中 (10mg/ml, BPO/HMA 引发体系); 3. HMA 在 $CHCl_3$ 中 (0.1mg/ml); 4. PMMA 在 $CHCl_3$ 中 (11mg/ml, AIBN 引发剂).

无吸收峰。说明聚合物端基含有 HMA 的碎片, 因而证实 HMA 产生的自由基 IV 能引发单体聚合而形成端基。

综上所述, 我们认为 BPO/HMA 的引发机理与 BPO/DHET 的反应机理相似, 可表示如下:



产生的两类自由基都能引发单体聚合。

参 考 文 献

- [1] Odian, G., "Principles of Polymerization", 2nd ed., Wiley, New York, 1981, Chapter 3.
- [2] Brauer, G. M. and Argentar, H., in "Initiation of Polymerization" ed. by Bailey, F. E. Jr., Am. Chem. Soc., 1983, p. 359.
- [3] 丘坤元、赵听, 高分子学报, 1988, (1), 72.
- [4] 傅杰、郭新秋、丘坤元、冯新德, "高分子合成——聚合反应与机理学术论文报告会预印集", 1988 年 11 月 7—11 日, (南京), p. 7.
- [5] Hynkova, V. and Hrabak, F., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 1669.
- [6] Ross, W. C. J., *J. Chem. Soc.*, 1949, 183.
- [7] Calder, A.; Forreuster, A. R. and Hepburn, S. P., *Org. Synth.*, 1972, 52, 77.
- [8] 丘坤元、水力、冯新德, 高分子通讯, 1984, (4), 247.
- [9] 丘坤元、杨英飞、冯新德, 高分子学报, 1987, (4), 258.
- [10] Sato, T.; Kita, S. and Otsu, T., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 561.
- [11] Sun, Y. H.; Qiu, K. Y. and Feng, X. D., *Sci. Sin.*, 1984, B27(4), 349.

STUDIES ON THE ORGANIC PEROXIDE AND N-2-HYDROXY-ETHYL-N-METHYL ANILINE INITIATION SYSTEMS

QIU Kunyuan, GUO Dajie, GUO Xinqiu and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT

The polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by organic peroxide, such as benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide (LPO), and N-2-hydroxyethyl-N-methyl aniline (HMA) binary systems has been studied. It was found that the presence of HMA can enhance the rate of polymerization and reduce the overall activation energy of polymerization either by using BPO or LPO as an initiator. The order of amine promoting activity is HMA > DMA(N, N-dimethyl aniline). The rate equations of MMA polymerization were found fitting well the equation of polymerization with redox initiation system. Based on the ESR studies and the end-group analysis the initiation mechanism of BPO/HMA binary system is then proposed in this paper.

Key words Organic peroxide, N-2-hydroxyethyl-N-methyl aniline, Redox initiation system, MMA polymerization, ESR, End-group analysis