

甲基丙烯酸- β -羟基- γ -二烷氨基丙酯 的合成及聚合*

李福绵 李燕燕 申继民 冯新德

(北京大学化学系)

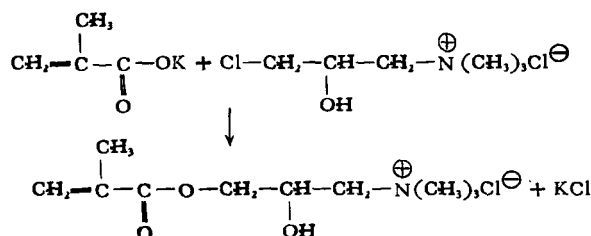
摘 要

由甲基丙烯酸失水甘油酯与二烷基胺合成了甲基丙烯酸-2-羟基-3-二甲氨基丙酯 (DMAHPMA) 及甲基丙烯酸-2-羟基-3-二乙氨基丙酯 (DEAHPMA), 并进行了在各种自由基引发剂下的本体聚合。发现 BPO 不能使之聚合, 其它过氧化物, 如 LPO, TBH, CHP, KPS 等能引发聚合。测定了 DEAHPMA 在 CHP, LPO, AIBN 引发下的初期聚合速度 R_p , 并计算出它们的聚合活化能。据此, 认为 CHP, LPO 以氧化还原机理引发 DEAHPMA 的聚合。

DMAHPMA 在 10% 的盐水溶液中, 不加悬浮稳定剂, 即能成功地进行悬浮聚合。

甲基丙烯酸-N, N'-二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 和甲基丙烯酸 β -羟乙酯是所熟知的功能性单体^[1]。本文的目的是合成在酯基中既有叔胺基, 又有羟基的不饱和酸酯, 即甲基丙烯酸-2-羟基-3-二甲氨基丙酯 (DMAHPMA), 甲基丙烯酸-2-羟基-3-二乙氨基丙酯 (DEAHPMA), 并研究它们的自由基聚合。

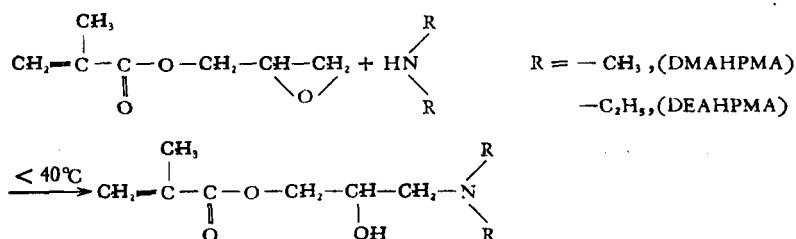
关于 DMAHPMA 的合成, 文献所见多是按下式的季胺盐形式得到^[2]。



Sata 研究了它的聚合, 以改进离子交换膜的性能^[2]。其聚合物可用在导电性高分子上^[3]。Cramm^[4], Bergmeister^[5] 等, 虽由甲基丙烯酸失水甘油酯 (GMA) 和二乙胺合成了 DEAHPMA, 并进行了与苯乙烯的共聚合。但是, 关于这类的含胺基单体, 无论合成及聚合的报道都不多。我们由 GMA 与二甲胺, 或二乙胺以较好的收率合成了 DMAHPMA, DEAHPMA, 报告了它们的性质, 探讨了在几种典型自由基引发剂下的本体聚合, 及其悬

* 部分内容在“第一次中日自由基聚合讨论会”(日本, 大阪, 1980年11月)上宣读过。1980年12月11日收到。

浮聚合。



结果及讨论

1. 关于 DMAHPMA, DEAHPMA 单体的性质

关于这两种单体的性质, 文献上的报道并不详尽^[4]。表 1、2 分别列举了它们的物理性质, 元素分析数据及红外特征吸收。图 1、2 分别是它们的质谱及核磁共振图。这两种单体均为淡黄色, 有异臭的油状液体, 易溶于苯, 冰醋酸, 醋酸乙酯, 甲醇, 乙醇, 氯仿, 二甲基亚砷, 二甲基甲酰胺等通常的有机溶剂中, 不溶于石油醚。DEAHPMA 不溶于水, DMAHPMA 微溶于水 ($\sim 6.8\%$, 25°C)。

表 1 DMAHPMA, DEAHPMA 的物理性质及元素分析数据

单 体	沸 点	折光指数 n_D^{20}	比 重		元 素 分 析 值*		
			D_{4}^{20}	D_{25}^{25}	C%	H%	N%
DMAHPMA	100-102 $^\circ\text{C}$ (0.5mmHg)	1.4605	1.025	1.021	57.66 (57.73)	9.05 (9.15)	6.77 (7.48)
DEAHPMA	115-117 $^\circ\text{C}$ (0.5mmHg)	1.4598	0.991	0.998	60.89 (61.40)	9.58 (9.77)	6.83 (6.51)

* 括弧内系计算值。

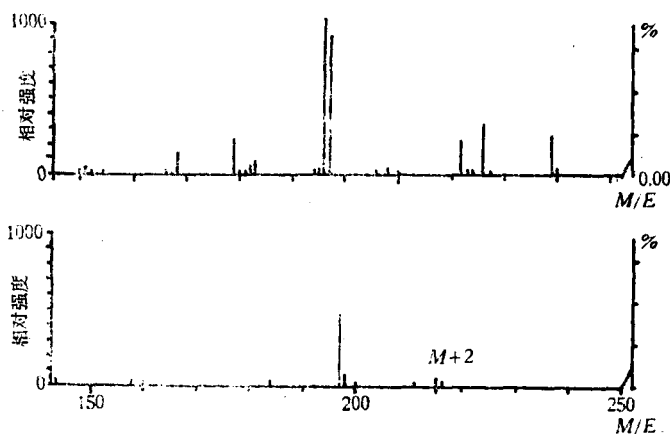
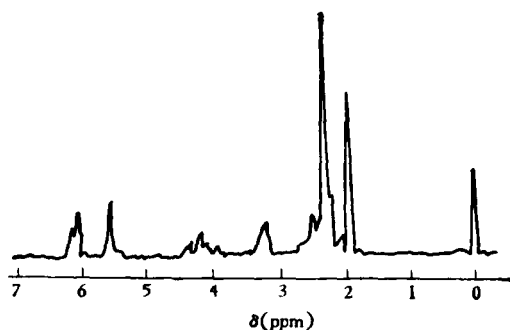


图 1 DEAHPMA 的质谱图 (离子源 15eV)

表 2 DMAHPMA, DEAHMPMA 的 IR 特征吸收 (cm^{-1} , 液膜)

单 体	C=C	α, β 不饱和酸酯	—OH	叔胺基
DMAHPMA	1640	1720, 1160	3320, 1100	1320
DEAHMPMA	1640	1720, 1160	3350	1320

图 2 DMAHPMA 的 ^1H -NMR (CDCl_3 , 250MHz)

DEAHMPMA 的核磁共振特征吸收 $\delta(\text{ppm})$: 2.01 (3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2.39 (6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.33 (1H, —OH); 6.04, 6.15 (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)

表 3 DMAHPMA, DEAHMPMA, HPMA 及 DMAEMA 在不同引发剂下的本体聚合 (60°C)

引 发 体 系		DMAHPMA	DEAHMPMA	HPMA	DMAEMA
种 类	用量(%)				
BPO	0.1—0.5	× ^{*1}	× ^{*2}	○	× ^{[1][3]}
	*1	○	○	—	○ ^{*3}
LPO	0.1—0.5	○	○	○	○
KPS ^{*4}	0.1	○	○	○	○ ^[2]
CHP	0.1—0.5	○	○	○	○
TBH	0.1—0.5	○	○	○	○
DMT/BPO	0.12/0.1	—	—	○	—
TEA/BPO	0.7/0.1	—	—	×	—
TEA/LPO	0.7/0.1	—	—	○	—
TEA/CHP	0.5/0.1	—	—	○	—
AIBN	0.1—0.5	○	○	○	○
none	○	×	×	×	×(?)

*1 $[\text{BPO}]/[\text{单体}] > 1$ (克分子比)

*2 观察至少 96 小时

*3 爆炸

*4 在水溶液中。

TEA: 三乙胺

DMT: N, N'-二甲基对甲苯胺

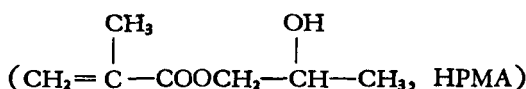
○: 聚合

×: 不聚合

2. DMAHPMA, DEAHPMA 在不同自由基引发剂下的本体聚合

以 BPO, LPO, CHP, TBH, KPS 等过氧化物引发剂及 AIBN 进行本体聚合所观察到的结果示于表 3。可以看到,在一般用量的过氧化物下,除 BPO 外,都能正常地引发聚合,而 BPO 在 $[BPO]/[单体]$ 的克分子比大于 1 的用量下,能发生剧烈的聚合。这很可能是单体中较强给电子性的脂肪叔胺基与 BPO 发生氧化还原反应所形成的自由基未能有效地进行引发^{[6][7]},只有当 BPO 过量时,充裕的 BPO 才有可能引发聚合。

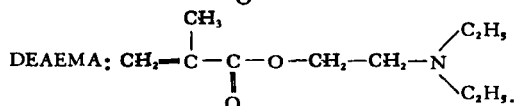
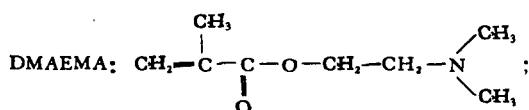
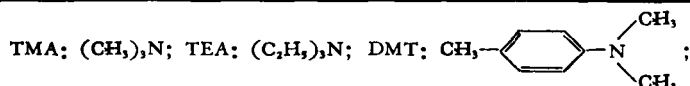
为了观察脂肪叔胺基对聚合的影响。我们以正常用量的 TEA/BPO, DMT/BPO, TEA/LPO, TEA/CHP 引发体系进行自身不带叔胺基的甲基丙烯酸羟丙酯



的聚合。如表 3 所示,后三个体系都能容易引发 HPMA 的聚合,唯 TEA/BPO 不能。其中,DMT/BPO 是所熟知的氧化还原引发体系。表 4 列举了它们的 pK_b 值,可以看到,TEA 的给电子性比 DMT 要强很多,与 BPO 的反应也强烈。

表 4 几种叔胺及含胺单体的 pK_b (25℃)

胺 类	TMA	TEA	DMT	DMAEMA	DEAEMA
pK_b (25℃)	4.20 ^[10]	3.36 ^[10]	9.60 ^[10]	5.6 ^[11]	5.34 ^[11]



为了对照,我们还进行了单体中不含羟基,而只含叔胺基的 DMAEMA 的聚合,也示于表 3。

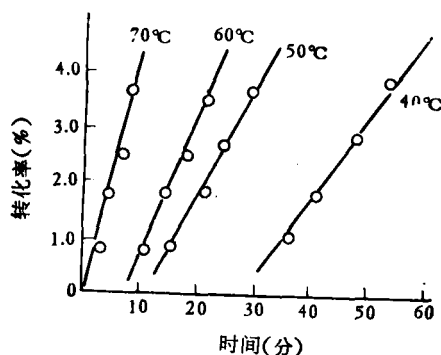


图 3 CHP 在不同温度下引发 DEAHPMA 聚合的转化率-时间关系

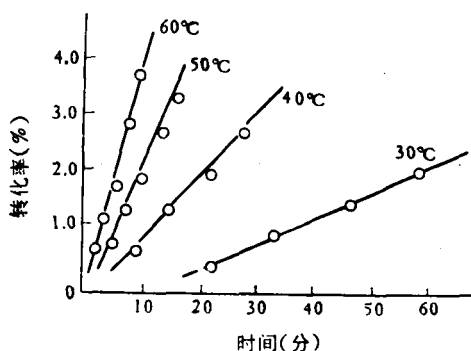


图 4 LPO 在不同温度下引发 DEAHPMA 聚合的转化率-时间关系

3. 关于以 CHP, LPO 引发的 DEAHPMA 本体聚合

为了进一步了解酯中既有羟基,又有叔胺基的 DEAHPMA 在 CHP, LPO 引发下的聚合,分别测定了在不同温度下,以 CHP, LPO 和 AIBN 引发的初期聚合速度 R_p , 并以 $\log R_p$ 对 $1/T$ 作图,由所得斜率计算出它们的聚合活化能 ΔE , 分别示于表 5, 6 及图 3, 4, 5.

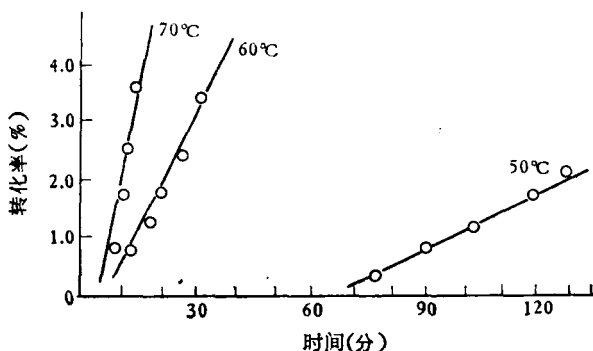


图 5 AIBN 在不同温度下引发 DEAHPMA 聚合的转化率-时间关系

表 5 DEAHPMA 在 CHP, LPO 及 AIBN 引发下的初期聚合速率 R_p (克分子·升⁻¹·秒⁻¹)

聚合温度 (°C)	$\frac{1}{T} \times 10^3$ (K ⁻¹)	AIBN(0.2%)		LPO(0.5%)		CHP(0.3%)	
		$R_p \cdot 10^3$	$\log R_p$	$R_p \cdot 10^3$	$\log R_p$	$R_p \cdot 10^4$	$\log R_p$
30	3.30	—	—	3.67	-4.44	—	—
40	3.195	—	—	8.04	-4.10	1.38	-3.86
50	3.09	2.85	-4.55	18.8	-3.73	1.41	-3.85
60	3.00	9.90	-4.00	23.1	-3.64	1.86	-3.78
70	2.92	47.95	-3.32	—	—	2.51	-3.60

表 6 以 CHP, LPO 及 AIBN 引发 DEAHPMA 本体聚合的聚合活化能 ΔE (千卡/克分子)

引发剂	AIBN	LPO	CHP
$\Delta E(\text{KCal/mol})$	30.6	12.3	7.23

由表 6 可以看到,以 CHP, LPO 引发的聚合活化能比 AIBN 要低很多。说明 CHP, LPO 与 BPO 不同,单体上的叔胺基不仅没有起阻聚的作用,而与之构成氧化还原体系引发聚合,特别是 CHP 更为明显。

4. DMAHPMA 的悬浮聚合

由于 DMAHPMA 在水中有一定溶解性,其本身又具有亲水性端基,以不同浓度的盐水溶液作分散介质,调节单体的溶解度,不需另加悬浮稳定剂就可以进行悬浮聚合而得到

大小均匀的球状聚合物(见图6)。表7为不同盐水浓度下的聚合情况。可以看到,以10% NaCl溶液作分散介质的效果较好。该聚合物溶于自身单体,吡啶,二甲基亚砷,丙酮中。

这两种单体很易与 MMA, 丙烯酸丁酯共聚合。

表7 DMAHPMA 的悬浮聚合

单体(克)	水(克)	引发剂 (0.1% 单体)	温度(°C)	NaCl (克)	聚合情况
5	40	KPS	80	0	呈乳液
5	40	AIBN	60	0	分散不好, 单体沉在水下
5	25	AIBN	60	3 (10% 溶液)	均匀颗粒
5	25	AIBN	60	饱和	通过 100 目筛网分散不好, 成块

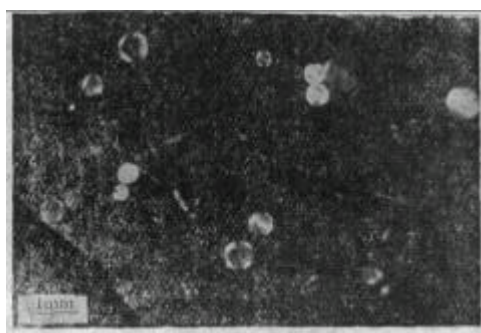


图6 DMAHPMA 的球状聚合物

实 验 部 分

DEAHPMA 的合成^[4]: 在 500 毫升三口瓶中装入 1.3 克分子新蒸馏过的二乙胺和 2 克硫黄粉,在搅拌及 40°C 下慢慢滴加 1 克分子的 GMA, 约需 3 小时,然后在室温下继续搅拌 48 小时,减压蒸掉二乙胺,收集 115-117°C/0.5 mmHg 部分,产率 70%。

DMAHPMA 的合成: 将过量的二甲胺通入 GMA 中,其他同上,收集 100-102°C/0.5mmHg 部分,产率 50%。

聚合: 按常规方法在安瓶中进行,反复抽空充氮三次。动力学系用膨胀计测定的。

悬浮聚合: 按常规方法。

致谢 元素分析,红外光谱,核磁共振,质谱分析分别承北京大学化学系王显崙,吕桂珍,潘景歧,张新敬,中国科学院化学研究所杨小震同志的大力协助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Yocum, R. H., Nyquist, E. B., "Functional Monomers", Marcel Dekker Inc, New York (1974).
- [2] Sata, T., *J. Polymer Sci.*, **16**(5), 1063(1978).
- [3] 土田英俊等“機能性高分子” p. 405. 共立出版(1974).
- [4] Cramm, R. H., McFadden, R. T., U. S. Pat., 3440232(1969); *Chem. Abstr.*, **71**, 4082a (1969).
- [5] Bergmeister, E., Heckmaier, J., U. S. Pat., 3245939(1966); *Chem. Abstr.*, **65**, 883f(1966).
- [6] 天津隆行、木下雅悦“高分子合成の实验法” p.131, 化学同人(1971).
- [7] Bartlett, P. D., Nazaki, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2299(1947).
- [8] Graves, G. D., U. S. Pat., 2138763.

- [9] Ger. 1153174(1963); *Chem. Abstr.*, **59**, 14129j(1963).
[10] Fieser, L. F., "Organic Chemistry" 3rd Ed., p. 226, 597(1956).
[11] Luskin, L. S., in Ref. 1. p. 687, 688.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 2-HYDROXY-3-DIALKYLAMINOPROPYL METHACRYLATES

Li Fumian, Li Yanyan, Shen Jimin and Feng Xinde (Voong Sing-tuh)

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

2-Hydroxy-3-dialkylaminopropyl methacrylate has been synthesized from glycidyl methacrylate with dialkylamine, and then polymerized in bulk with various radical initiators. It was found that they did not polymerize with BPO, but could polymerize normally with other peroxides or hydroperoxides, such as CHP, LPO, TBH and KPS. The polymerization of DEAHPMA with CHP, LPO and AIBN have been carried out respectively. From the overall activation energies of polymerization, we would suggest the redox nature of the initiation mechanism of the polymerization of DEAHPMA initiated with CHP or LPO.

The suspension polymerization of DMAHPMA has been carried out easily and successfully in 10% NaCl aqueous solution without any addition of suspension stabilizers.