

草酸对丙烯酸酯-胺体系稳定作用研究*

曹维孝 王心毅 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

研究了草酸对 TEGMA-DMT, TEGA-DMT, HPMA-DMT 体系的氧化和聚合的影响。表明微量草酸对丙烯酸酯-胺体系的稳定作用非常突出, 比苯二酚大得多, 是此体系有效的稳定剂。认为草酸的稳定作用首先是它抑制丙烯酸酯-胺体系氧化, 使体系中不能生成过氧化物, 从而使体系稳定不聚合。

前文曾报道胺促进丙烯酸酯氧化并使它聚合^[1]。本文报道因胺引起的丙烯酸酯的氧化和聚合能被微量草酸抑制。

草酸作为不饱和树脂、聚丙烯、厌氧粘合剂等稳定剂曾在专利中提到, 如不饱和树脂中加入 0.01% 草酸后, 贮存稳定性将比不加入的树脂高约 15 倍^[2]。粉状聚丙烯中加入 0.1% 草酸, 其 315℃ 的熔融指数 4.9 降到 1.9, 明显地改善了聚丙烯的热分解^[3]。微量草酸的稳定作用在厌氧粘合剂中尤其突出, 加入 0.1—0.01% 草酸, 贮存稳定性增加几十倍^[4,5]。但草酸起稳定作用的机制, 文献均未讨论。

本文研究厌氧粘合剂的主要成分: 丙烯酸酯、胺组成的体系草酸的作用, 并从氧化和聚合的关系对草酸的稳定作用进行了初步讨论。

实 验 部 分

1. 原料

甲基丙烯酸二缩三乙二醇双酯 (TEGMA)、丙烯酸二缩三乙二醇双酯 (TEGA), 分别由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯与二缩三乙二醇以硫酸为催化剂, 氯化亚铜为阻聚剂进行酯交换反应制备^[6], 折射率分别为 $n_D^{25} = 1.4570$ 及 1.4604 ; 甲基丙烯酸羟基丙酯 (HPMA) 由甲基丙烯酸与环氧丙烷在季胺盐催化下反应制备^[7], 沸点 82℃/2.5 毫米, $n_D^{25} = 1.4460$; N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 由对甲苯胺与硫酸二甲酯反应制备^[8], 沸点 90℃/12 毫米, $n_D^{25} = 1.5440$ 。其它原料均为试剂。

2. 实验方法

(1) 氧化及过氧化物分析

30 × 200 毫米试管中装入 50 毫升 TEGMA 或 TEGA 及计量的 DMT, 连气(或空气)进气管及排气管, 将试管置于 50 ± 0.1℃ 恒温水浴中通气(速度: 约 120 毫升/分)氧

* 1980 年 11 月 15 日收到。

化,定时取样,用碘量法分析过氧化物含量^[1].

(2) 氧含量测定

容积 10 毫升针剂玻璃瓶,移入 3 毫升试样用胶皮塞塞紧,塞与瓶口间再加白胶布密封.置于 40℃ 恒温箱中,定时取样,用经改装的 CY-2 型测氧仪(上海新华仪器厂)测定瓶中空气中的氧含量(体积 %).实验开始时氧含量为 21%.

结果与讨论

1. 草酸的抗氧作用

TEGMA、TEGA 在少量芳族叔胺存在下极易氧化,主要在醚键 α -位的碳氢键生成过氧化氢物^[2],但当微量草酸存在时,其氧化几乎完全被抑制.图 1 为 TEGMA 在 DMT 存在下加入或不加入草酸,50℃ 通氧气,体系中过氧化物与时间的关系.从图 1 可见,加入微量草酸,体系氧化慢得多,体系的颜色也明显不同,不加草酸时,随通氧时间逐渐变至深褐色.加入草酸则维持淡黄色不变.

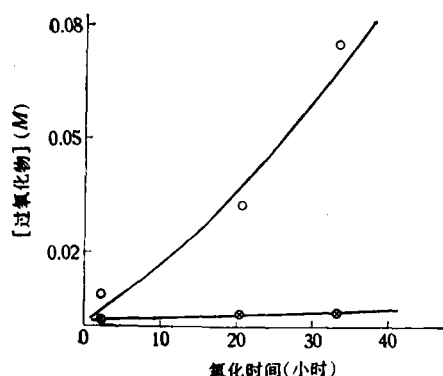


图 1 草酸对 TEGMA-DMT 体系的影响
 ○ TEGMA-DMT, $[DMT] = 5 \times 10^{-2} M$;
 ⊗ TEGMA-DMT-草酸, $[DMT] = 5 \times 10^{-2} M$, $[草酸] = 1.2 \times 10^{-3} M$

图 2, 3 分别表示 TEGMA-DMT 及 TEGA-DMT 在不同草酸浓度下密封容器中的吸氧.

从图 2、3 可见,不加草酸时,容器中含氧量迅速下降(图 2 曲线 1), TEGMA 很快聚合.加适量草酸时,吸氧基本停止(图 2 曲线 3, 图 3 曲线 5).对 TEGMA-DMT 体系,比较理想的草酸

浓度约 $7.0 \times 10^{-3} M$, 而 TEGA-DMT 体系,则约 $3.0 \times 10^{-2} M$.

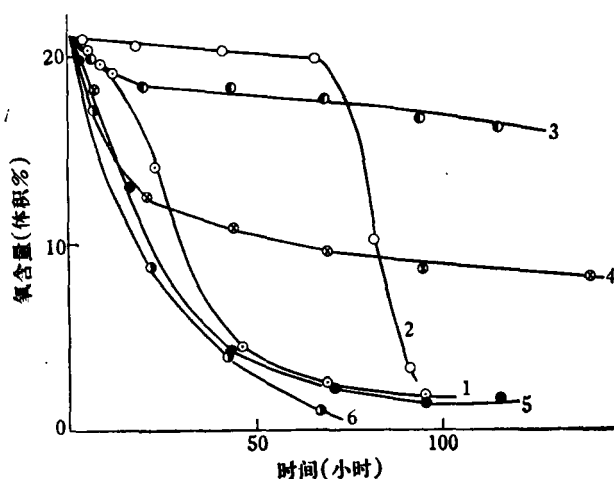


图 2 TEGMA-DMT 体系在不同草酸浓度下的吸氧

$[DMT] = 5 \times 10^{-2} M$, 40℃ 草酸浓度: 1, 0; 2, $7.0 \times 10^{-3} M$;
 3, $7.0 \times 10^{-3} M$; 4, $5.5 \times 10^{-2} M$; 5, 0.11M; 6, 对苯二酚, $1.0 \times 10^{-3} M$

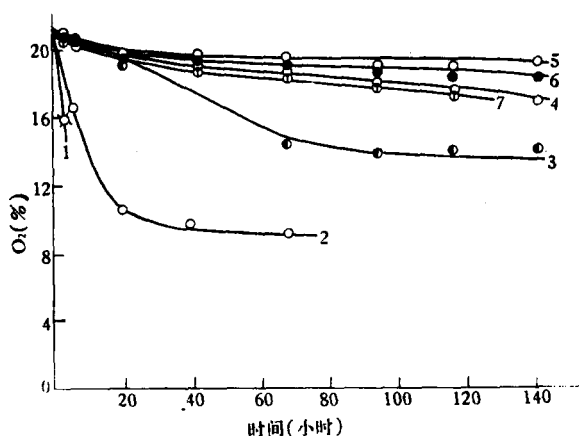
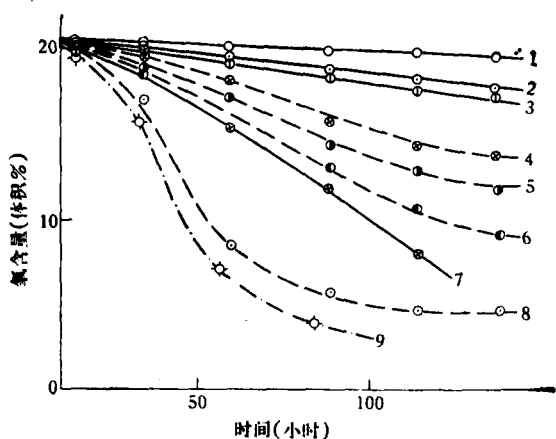


图3 TEGA-DMT 体系在不同草酸浓度下的吸氧

[DMT] = $5 \times 10^{-2} M$, 40°C 草酸浓度: 1, 0; 2, $6.9 \times 10^{-3} M$; 3, $6.9 \times 10^{-4} M$; 4, $6.9 \times 10^{-5} M$; 5, $2.75 \times 10^{-3} M$; 6, $2.75 \times 10^{-4} M$; 7, 0.11M

图4 草酸, HQ 对 HPMA-DMT⁺吸氧的影响

[DMT] = $7.2 \times 10^{-2} M$, 50°C

1. 草酸 $1.6 \times 10^{-3} M$; 2. 草酸, $1.6 \times 10^{-4} M$; 3. 草酸, $1.2 \times 10^{-5} M$;
4. HQ, $9.1 \times 10^{-3} M$; 5. HQ, $9.1 \times 10^{-4} M$; 6. HQ, $1.35 \times 10^{-3} M$;
7. 草酸, 0.11M; 8. HQ, $1.36 \times 10^{-4} M$; 9. 草酸, 0, HQ, 0

由于丙烯酸酯-胺体系的氧化与 pH 有关, 在碱性条件下缓慢, 在酸性条件下加快, 故草酸含量不宜过大, 否则吸氧速度反而增加。

草酸抑制氧化作用在低浓度时与相当浓度的对苯二酚 (HQ) 相比要大得多。图 4 为一组草酸(实线)或对苯二酚(虚线)存在时 HPMA-DMT 体系的吸氧曲线。加入草酸的体系, 其吸氧均比相应量 HQ 体系要慢。颜色变化也很明显, HQ 体系在几天内变为深褐色, 草酸体系 30 天仍然未变色。

2. 草酸的阻聚作用

草酸不仅抑制氧化, 而且具有突出的阻聚作用, 表 1 为草酸浓度不同时, TEGMA, TEGA, HPMA 的 DMT 体系在密封容器中的聚合时间。从表 1 可见, 加微量草酸的体

系。聚合时间都大大延长,表明草酸对丙烯酸酯-胺体系有突出的阻聚作用。表 2 列出草酸与 HQ 的阻聚作用比较。低浓度时,草酸的阻聚作用都比 HQ 大。

表 1 草酸对聚合的影响

单 体	[DMT] (M)	[草 酸] (M)	温 度 (°C)	聚合时间*
TEGMA	5×10^{-2}	0	40	3 天
	5×10^{-2}	7.0×10^{-4}	40	7 天
	5×10^{-2}	7.0×10^{-3}	40	34 天未聚
	5×10^{-2}	1.33×10^{-2}	40	34 天未聚
	5×10^{-2}	0.11	40	2 天
TEGA	5×10^{-2}	0	40	3 小时
	5×10^{-2}	6.9×10^{-3}	40	2 天
	5×10^{-2}	2.75×10^{-3}	40	14 天
	5×10^{-2}	1.38×10^{-2}	40	15 天
	5×10^{-2}	2.75×10^{-2}	40	35 天未聚
HPMA	7.2×10^{-2}	0	50	3 天
	7.2×10^{-2}	1.67×10^{-4}	50	30 天未聚
	7.2×10^{-2}	1.67×10^{-3}	50	30 天未聚
	7.2×10^{-2}	1.10×10^{-2}	50	30 天未聚
	7.2×10^{-2}	0.11	50	6 天

* 容器容积 10 毫升,单体 3 毫升,聚合至不流动

表 2 草酸、HQ 阻聚作用比较

单 体	[DMT] (M)	[草 酸] (M)	[HQ] (M)	温 度 (°C)	聚合时间 (天)	色泽
TEGMA	5×10^{-2}	7×10^{-3}	—	40	>35	浅黄
	5×10^{-2}	—	1.0×10^{-3}	40	4	棕褐
HPMA	7.2×10^{-2}	1.67×10^{-4}	—	50	>30	浅黄
	7.2×10^{-2}	1.67×10^{-3}	—	50	>30	浅黄
	7.2×10^{-2}	—	1.36×10^{-4}	50	3	棕褐
	7.2×10^{-2}	—	1.36×10^{-3}	50	10	棕褐

3. 关于草酸的作用

草酸作为一个具有还原性及络合能力的二元羧酸,为什么能抑制 DMT 存在时丙烯酸酯的氧化及聚合,其它还原性酸,有络合能力的酸及草酸的同系物是否有同样的作用;图 5、6 分别表示 TEGMA-DMT 中加少量甲酸、丙二酸、EDTA、50°C 通空气氧化曲线以及 40°C 密封容器中的吸氧曲线,并与加草酸及 HQ 的进行比较。结果表明,加入草酸后氧化及吸氧均最慢,且长时间不聚合。而加入其它添加剂时,氧化和聚合均比草酸快。

Hoechi^[11] 曾报导用硝酸钴引发甲基丙烯酸甲酯聚合时草酸是阻聚剂,认为草酸络合了引发剂的钴,从我们实验看,草酸的作用不能仅以络合加以解释,因为 EDTA 的络合能力比草酸大,而稳定作用小于草酸。

T. Kawaguchi^[12] 在研究丙烯酸酯-胺-过氧化氢物组成的厌氧粘合剂中草酸的稳定作

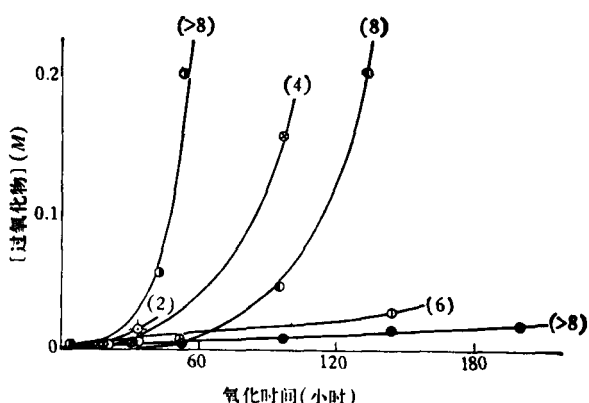


图5 不同添加剂存在下 EGMA-DMT 体系的吸氧及聚合

[DMT] = $5 \times 10^{-3} M$, 50°C, 括号数字为聚合时间(天)

○ 空白; ◇ 甲酸 $4.3 \times 10^{-3} M$; ⊗ 丙二酸 $2.0 \times 10^{-3} M$; ● HQ $2.2 \times 10^{-3} M$;
 ① EDTA $1.06 \times 10^{-3} M$; ● 草酸 $2.4 \times 10^{-3} M$

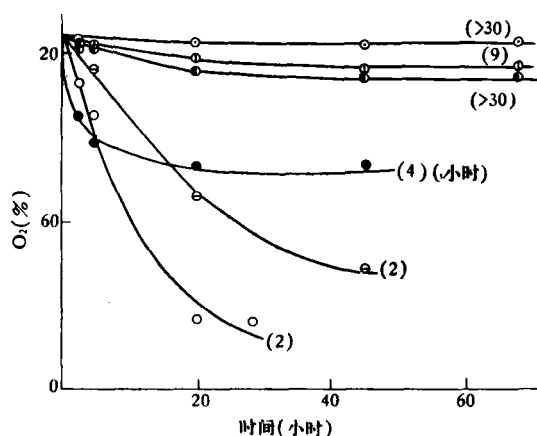


图6 不同添加剂存在下 TEGMA-DMT 密封体系的吸氧及聚合

[DMT] = $5 \times 10^{-3} M$, 括号中数字除注明外, 均为天数

○ 空白; ● 甲酸 $2.2 \times 10^{-3} M$; ⊙ 草酸 $2.0 \times 10^{-3} M$; ① 丙二酸
 $1.63 \times 10^{-3} M$; ⊖ EDTA $1.0 \times 10^{-3} M$; ● HQ $1.8 \times 10^{-3} M$

用时,对草酸作用未作解释。我们在研究丙烯酸酯-胺体系氧化和聚合时发现,氧化与聚合间有密切的关系,氧化快,聚合也快^[1]。丙烯酸酯-胺体系中加微量草酸,丙烯酸酯的氧化基本停止,体系中过氧化物不能积累,从而使体系稳定不聚合。草酸能用作聚丙烯^[3]、聚酰胺^[2]等的稳定剂,作者虽未分析其原因,我们认为也可能与草酸抑制氧化,减慢体系中过氧化物积累有关。至于草酸为何能抑制丙烯酸酯-胺体系氧化,有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 曹维孝, 冯新德, 高分子通讯, 1980(6), 357.
- [2] Japan Kokai, 75, 19891(1975); Chem. Abstr., 83, 60730m.
- [3] U. S. Pat., 3413262(1969); Chem. Abstr., 70, 29765j(1969).
- [4] U. S. Pat., 3631154(1971); Ger. Offen., 2006630(1970); Chem. Abstr., 74, 32165b(1971).

- [5] 北京大学化学系, 厌氧粘合剂研究, 未发表工作。
[6] 曹维孝, 周丽华, 化学通报, 1980(7), 16.
[7] U. S. Pat., 3373188(1968); Chem. Abstr., 68, 95337f(1968).
[8] 花文廷, 化学通报, 1979(2), 26.
[9] Mair, R. D. and Graupner, A. L., Anal. Chem. 36, 194(1964); Kokatnur, V. R. and Murray Jelling, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1432(1941).
[10] 丙烯酸酯在含氮化合物存在下的氧化和聚合, 北京大学化学系, 1980 年王心毅毕业论文。
[11] Lee, Jang, Oo; et al., Taehan Hwahak Hoeschi 19(6), 463(1975); Chem. Abstr., 84, 136115h (1976).
[12] Ger. Pat., 1694095(1975); Chem. Abstr., 83, 207108a(1975).

THE EFFECT OF OXALIC ACID ON THE STABILIZATION OF ACRYLIC ESTER-AMINE SYSTEM

Cao Weixiao, Wang Xingyi and Feng Xinde (Voong Sing-tuh)

(Department of Chemistry, Peking University,

ABSTRACT

The oxidation and polymerization for the system of triethylenedimethacrylate (TEGMA)-dimethyltoluidine (DMT), triethylenediacrylate (TEGA)-DMT, 2-hydroxypropylmethacrylate (HPMA)-DMT in the presence or absence of oxalic acid have been studied. The results show that oxalic acid possesses much high antioxidizing and inhibiting power than hydroquinone, therefore, it is an effective antioxidant and inhibitor for the system of acrylic ester-amine.

The chief function of oxalic acid would be antioxidation, since the oxidation of the system of acrylic ester-amine in the presence of small amount of oxalic acid will nearly stop, therefore the accumulation of the peroxide becomes very difficult. This may be the reason for the stability of this system as well as the others such as polypropylene and polyamides etc. in the presence of small amount of oxalic acid.