

受阻胺对甲基丙烯酸甲酯聚合的影响*

丘坤元 杨英飞 冯新德

(北京大学化学系,北京)

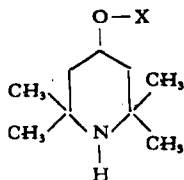
摘 要

本文研究了受阻胺 TMP、TMPM、TUV-770 对 MMA、St 本体聚合的影响。无论用 BPO 或 AIBN 引发 MMA 聚合时, TMPM 或 TUV-770 都能延长诱导期,但对 R_p 的影响较小,而 TMP 能使 R_p 略增。测定了聚合反应的表现活化能和动力学方程。

关键词 自由基聚合、甲基丙烯酸甲酯、受阻胺、聚合表现活化能、聚合速度方程

2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇 (TMP, 1)、4, 4'-癸二酸-二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯 (TUV-770, 2) 是一类受阻胺,常用做抗氧剂或防老剂。文献[1-4]报道了 4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶酯 (TMPM, 3) 可用偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发聚合和共聚合;但用过氧化苯甲酸 (BPO) 为引发剂, TMPM 与苯乙烯 (St) 不能共聚合,认为是

1. X=H



2. X=O-C(=O)-(CH₂)₈-C(=O)-O-

3. X=O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂

由于 TMPM 与 BPO 反应能将 TMPM 的受阻胺哌啶环上的亚胺基氧化成氮氧自由基而起阻聚作用^[3]。为了深入研究具有环仲胺结构的受阻胺对自由基聚合的影响,我们选用 TMP、TUV-770、TMPM 三种受阻胺与其母体哌啶 (PD),研究这些环仲胺对 BPO 和 AIBN 引发烯类单体,如甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、St 聚合的影响。

实 验 部 分

聚合

单体、各种胺、BPO、AIBN、四氰乙烯 (TCNE) 和溶剂等为化学试剂,经纯化后使用。聚合是置于恒温浴的膨胀计中进行的。由体积收缩率计算转化率。

* 1985年2月28日收到;中国科学院科学基金资助课题。

聚合物分子量与端基分析

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的分子量用粘度计法测定聚合物溶液粘度, 按下式^[5]计算分子量 $[\eta] = 8.68 \times 10^{-5} M^{0.76}$ (苯, 30°C, dl/g)

端基分析是根据微量脂肪胺与 TCNE 能生成电荷转移复合物 (CTC)。它在紫外可见光区有特征吸收^[6], 因而可用紫外光谱仪来检测。将经溶解与沉淀法纯化至无游离胺的聚合物试样, 溶于含有 TCNE 浓度为 1×10^{-2} mol/l 的二氯甲烷溶液中, 用 Specord UV-VIS 自动分光光度计检测 CTC 吸收光谱。在 400—430nm 处有吸收峰。同时做相应的小分子胺与 TCNE 所形成的 CTC 吸收光谱, 以验证聚合物中胺端基的存在。

结果与讨论

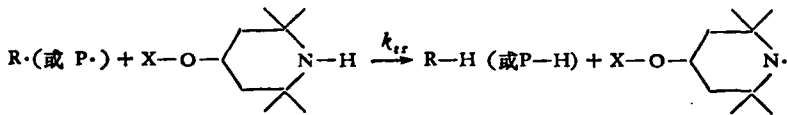
1. 受阻胺对自由基聚合的影响

(1) 受阻胺对 BPO 引发聚合的影响 以 BPO 为引发剂进行苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯在 50°C 下的本体聚合, 观察 PD、TMP、TUV-770 和 TMPM 存在下对聚合的影响, 结果如表 1 所示。从表 1 可见, PD 与受阻胺虽然都是环仲胺, 但对 MMA 自由基聚合的影响不同。添加 PD 不仅延长了诱导期和降低聚合速度 R_p , 而且聚合物分子量明显下降。由碘量法测定 BPO 在苯中, 70°C 的分解速度(消失速度) R_d 为 2.8×10^{-7}

表 1 胺对 BPO 引发 St 和 MMA 本体聚合的影响 ($[BPO] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/l, 50°C)

单 体	引发体系	$[胺]/[BPO]$ (mol 比)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	M_w (10^{-4})
St	BPO	0	16	1.58	
	BPO-TMP	1	14	1.60	
	BPO-TUV-770	1	24	1.41	
	BPO-TMPM	1	25	1.48	
MMA	BPO	0	6	7.80	
		0	5	7.22	78.4
	BPO-PD	1	28	7.21	35.2
		2	29	6.20	30.0
	BPO-TMP	1	4	7.42	67.8
		2	4.5	8.39	58.8
		5	5	8.93	44.8
	BPO-TUV-770	0.5	4	7.30	
		1	7	7.50	71.6
		2	6	7.12	70
		5	8	7.14	51.3
		10	21	7.50	37.0
	BPO-TMPM	1	8	7.48	74.1
		2	10	7.00	65.6
		5	18.5	7.21	39.6
		10	28	7.40	37.6
20		42	7.04	24.1	

mol/l·s, 但 BPO-PD 体系时, BPO 的分解速度要快得多, 30°C 时 R_d 为 1.6×10^{-4} mol/l·s^[7], 为什么分解速度快而聚合速度反而变慢呢? 有的认为可能是由于 PD 是仲胺, 它与 BPO 能按非自由基历程的反应^[8]而消耗了 BPO. 另外也可能是经 PD 上的亚胺基上的氢原子易发生链转移反应, 而后进行自由基终止. 添加受阻胺时, St 和 MMA 的聚合中, 除 TMP 略有促进作用(缩短诱导期和提高 R_p) 外, TUV-770 和 TMPM 都能延长诱导期, 虽然 TUV-770 对 R_p 影响甚小, 但 TMPM 随其用量增大 R_p 有下降的趋势, 因而降低聚合转化率. 对聚合物的分子量则三者都起下降作用. 但其程度不如 PD 显著. 说明受阻胺哌啶环上仲胺的氢原子仍能起链转移反应



$R \cdot$ 为初级自由基, $P \cdot$ 为增长链自由基, k_{tr} 为链转移速度常数. 由于空阻的影响链转移反应速度要比 PD 的链转移反应速度慢. 这也可由 BPO-TMP 体系在 70°C 时, BPO 的 R_d 为 4.2×10^{-6} mol/l·s, 这要比 BPO-PD 体系时的 R_d (1.6×10^{-4} mol/l·s, 30°C) 小得多.

在我们聚合条件下, 由于体系经氮气置换, 因此, 即使是使用 BPO 为引发剂, 受阻胺的亚胺基没有被氧化成稳定氮氧自由基完全阻止聚合. 受阻胺仍有链转移反应, 因而起降低分子量的作用, 有的也能起一定的阻聚作用.

(2) 受阻胺对 AIBN 引发聚合的影响 表 2 列举了受阻胺存在下 AIBN 引发 MMA 聚合的数据. 从表 2 可见, 添加 PD 时诱导期明显变长, R_p 变化甚微, 而聚合物分子

表 2 胺对 AIBN 引发 MMA 本体聚合的影响

([AIBN] = 1.0×10^{-2} mol/l, 50°C)

引发体系	[胺] × 10 ² (mol/l)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	MW (10 ⁻⁴)
AIBN	0	1.7	1.08	60.9
	0	1.3	1.10	56.4
AIBN-PD	1.0	20	1.20	51.1
	2.0	33	1.24	52.2
AIBN-TMP	0.5	2	1.09	56.7
	1.0	2	1.12	58.5
	2.0	4.5	1.06	62.0
	5.0	7.5	1.11	54.4
AIBN-TUV-770	0.5	2.4	1.06	49.0
	2.0	2.9	1.05	63.0
	5.0	4.7	1.04	57.3
AIBN-TMPM	0.5	2.0	1.11	61.9
	2	5.5	1.11	64.0
	5	8.8	1.10	58.0
	10	21	1.13	56.0

量有所下降,大致在 51 万左右,要比用 BPO-PD 体系时分子量下降的幅度小些。添加三种受阻胺时,诱导期有所延长但不如 PD 那样显著,对 R_p 基本上没有影响,而聚合物分子量略有下降。说明受阻胺的亚胺基上的氢原子链转移反应速度要比 PD 的慢。

从表 1 及 2 的初步结果来看,带受阻胺的功能单体 TPM 的效果与其它的受阻胺仍有所不同。在 AIBN 引发 MMA 聚合中,添加 0.1mol/l 的 TPM 时, R_p 并没有变小,而在 BPO 引发聚合时,添加 0.2mol/l 的 TPM, R_p 有所下降。在封管聚合中,采用 BPO 或 AIBN 为引发剂,其浓度为 1.0×10^{-2} mol/l, 添加 TPM 浓度为 0.50mol/l, 在 50℃ 下聚合,用 BPO 引发剂聚合 7 小时,转化率为 5%;而用 AIBN 聚合 4 小时,转化率为 16%,说明选用 AIBN 引发剂其转化率要比用 BPO 好。

2. 聚合反应的表现活化能

固定 BPO 的浓度为 1.0×10^{-2} mol/l, 在不同温度下进行 MMA 的单体聚合,测出不同温度下的聚合速度 R_p , 按下式^[9]计出 $K_M R_p = K_M [I]^{1/2} [M]$ K_M 包括各速度常数的比值, I 为引发剂, M 为单体。

表 3 MMA 在不同温度下的 K_M 值

引发剂	温度(℃)	K_M (l/mol·s)	引发剂	温度(℃)	K_M (l/mol·s)
BPO	30	9.91×10^{-6} [9]	BPO	55	1.41×10^{-4}
	40	2.91×10^{-5}		60	2.14×10^{-4}
	45	4.71×10^{-5}		60	2.23×10^{-4} [9]
	50	7.94×10^{-5}		90	2.71×10^{-4} [9]

表 3 列举了 BPO 为引发剂, MMA 在不同温度下聚合时的 K_M 值。以 $\ln K_M$ 对 $1/T$ 作图得图 1 直线, 由其斜率求出聚合表现活化能 E_a 为 20.5kcal/mol。按同样方法得到图 2 直线, 计算出添加受阻胺时的 E_a , 其数值并入表 4。由表 4 可见, 添加受阻胺 TUV-770 和 TPM, E_a 变化较小, 而添加 TMP 则 E_a 有所下降, 因而能促进聚合, 其 E_a 为 17.9 kcal/mol^[7], 但这数值仍比 BPO-DMA (二甲苯胺) 引发 MMA 聚合时的

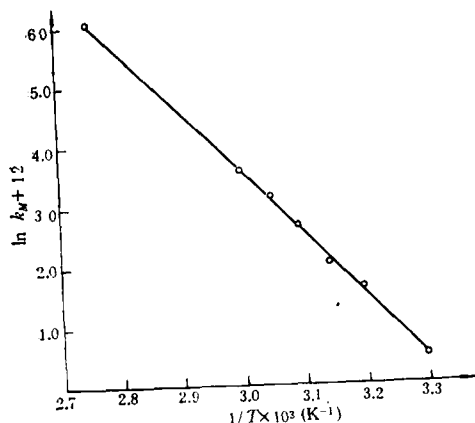


图 1 $\ln K_M$ 与 $1/T$ 的关系 BPO 引发剂

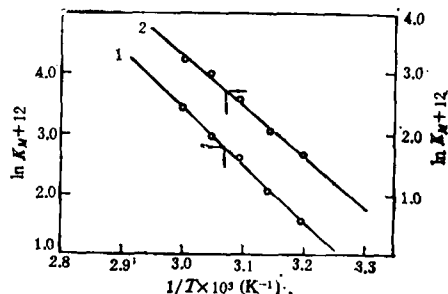


图 2 $\ln K_M$ 与 $1/T$ 的关系
1. BPO-TUV-770; 2. BPO-TMPM

表 4 MMA 聚合的表现活化能

引发体系	E_a (kcal/mol)	温 度 (°C)
BPO	20.5	30—90
BPO-TUV-770	19.4	40—60
BPO-TMPM	18.5	40—60
BPO-TMP	17.9	45—60

$E_a = 10.7$ kcal/mol 高。说明 BPO-TMP, BPO-TUV-770, BPO-TMPM 三组引发体系

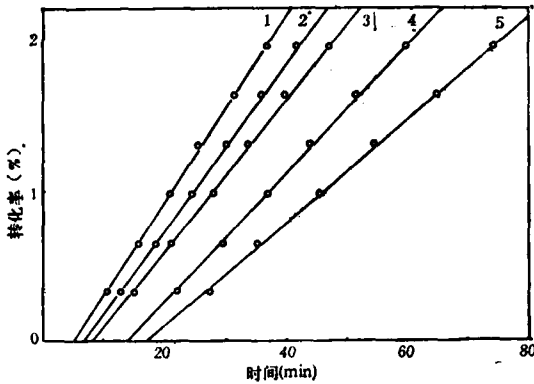


图 3 MMA 聚合转化率与时间的关系(55°C)

[TMPM] = 1.0×10^{-2} mol/l [BPO] $\times 10^2$ mol/l

1. 1.50; 2. 1.25; 3. 1.0; 4. 0.75; 5. 0.50

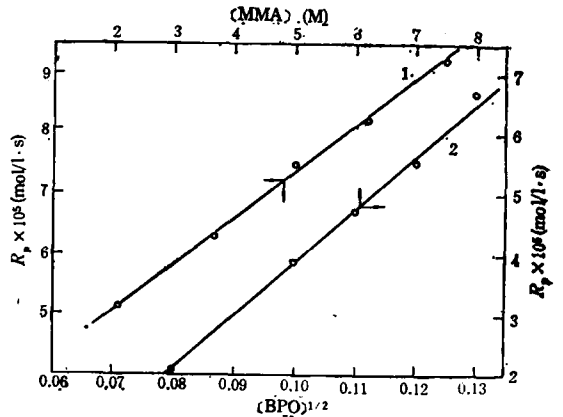


图 4 R_p 与 BPO 或单体浓度的关系

BPO-TMPM 引发体系

1. R_p 与 $[BPO]^{1/2}$ 的关系; 2. R_p 与 $[MMA]$ 的关系

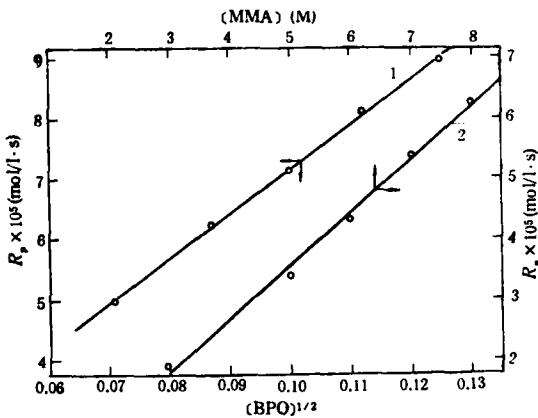


图 5 R_p 与 BPO 或 MMA 浓度的关系

BPO-TUV-770 引发体系

1. R_p 与 $[BPO]^{1/2}$ 的关系; 2. R_p 与 $[MMA]$ 的关系

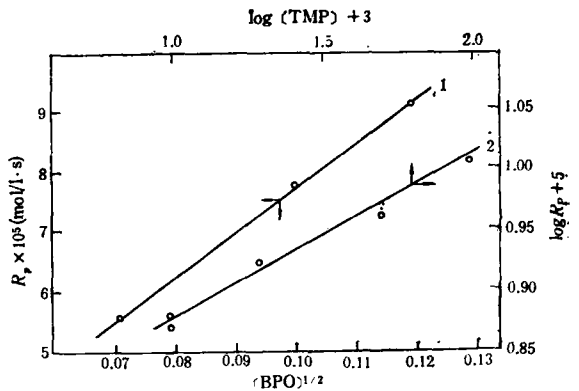


图 6 R_p 与 BPO 或 TMP 浓度的关系

BPO-TMP 引发体系;

1. R_p 与 $[BPO]^{1/2}$ 的关系; 2. $\log R_p$ 与 $\log[TMP]$ 的关系

都不能构成氧化还原引发体系,这也可由下一节的聚合动力学结果进一步得到证实。

3. 聚合反应动力学

以 BPO-TMPM 为引发体系,固定 TMPM 浓度为 1.0×10^{-2} mol/l, 改变 BPO 浓

度 $0.5-1.50 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 在 50°C 进行 MMA 本体聚合, 得图 3 所示的聚合曲线, 由直线的斜率求出不同 BPO 浓度时的 R_p , 以 R_p 对 BPO 浓度的 0.5 次方作图, 得到直线 (图 4 直线 1)。再以甲苯为溶剂, 固定 BPO 浓度与 TPM 浓度分别为 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 改变 MMA 的浓度, 求出 R_p 值。以 R_p 对 MMA 浓度作图得图 4 直线 2。但固定 BPO 浓度, 改变 TPM 浓度测得的 R_p , 以 $\log R_p$ 对 $\log [\text{TPM}]$ 作图大致为一水平线, 说明 R_p 与 TPM 浓度无关, 因此聚合速度方程中不包括 TPM 一项, 即

$$R_p = K[\text{BPO}]^{0.5}[\text{MMA}]$$

图 5 表示以 BPO-TUV-770 为引发体系时, R_p 与 BPO 浓度的 0.5 次方成正比, 而与 MMA 浓度的 1 次方成正比。因为 R_p 与 TUV-770 浓度无关, 同样聚合速度方程中也不包括 TUV-770, 所以

$$R_p = K[\text{BPO}]^{0.5}[\text{MMA}]$$

以 BPO-TMP 为引发体系, 固定 TMP 浓度改变 BPO 浓度, 得到图 6 直线 1 所示的关系, 即 R_p 与 BPO 浓度的 0.5 次方成正比。而固定 BPO 浓度, 改变 TMP 浓度, 则得图 6 直线 2, 其斜率为 0.14, 因此

$$R_p \propto [\text{BPO}]^{0.5}[\text{TMP}]^{0.14}$$

由上节的聚合表现活化能 E_p 的数值以及测得聚合速度方程来看, 由 BPO 分别与三种受阻胺组成的引发体系都不能构成氧化还原引发体系。

4. 聚合物的端基分析

我们已报道, 作为电子给体的脂肪胺与电子受体四氰乙烯 (TCNE) 能形成电荷转移复合体 (CTC); 其二氯甲烷溶液在紫外可见光区有特征吸收峰, 可作为定性检测胺端基的方法^[6]。以 BPO-TMPM、AIBN-TMPM 为引发体系, BPO 与 AIBN 的浓度分别为 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, TPM 浓度为 $50 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 在 50°C MMA 聚合得到聚合物 PMMA, 它经氯仿溶解, 甲醇沉淀, 重复纯化, 至洗出液无胺存在为止。纯化后的 PMMA 溶于二氯甲烷, 加入 TCNE 二氯甲烷溶液, 混合

液的紫外可见光谱在 $400-430 \text{nm}$ 有吸收峰(双峰), 说明聚合物中有胺端基。以 BPO-TMP、AIBN-TMP 引发聚合的 PMPM, 也可观察到相似的吸收峰。由于受阻胺 TMP, TPM 虽为仲胺, 但它与 TCNE 形成的 CTC 其吸收峰也在 $400-430 \text{nm}$ (双峰), 因此, 不易与脂肪叔胺和 TCNE 所形成的 CTC 区分开来, 因后者的吸收峰也在 $400-430 \text{nm}$ (双峰)。所以, 尚不能排除 TPM 是否与 MMA 共聚合, 而由其侧基上的受阻仲胺与 TCNE 形成 CTC。从图 6 也可看出 TPM 存在下的自由基引发聚合物的紫外可见吸收峰要比 TMP 的强。

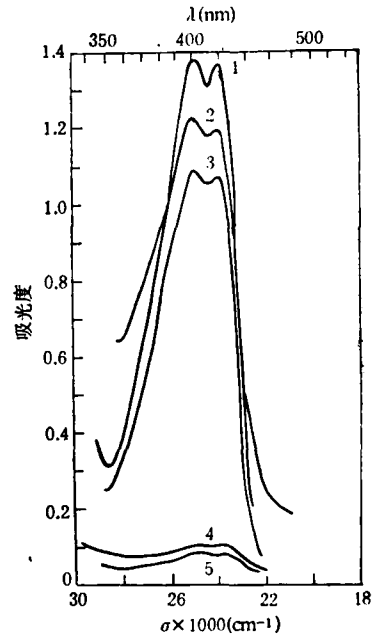


图 7 聚合物的紫外光谱图 (经 TCNE 处理, CH_2Cl_2 中)

1. 受阻胺 TMPM
2. PMMA(BPO-TMPM 体系)
3. PMMA(AIBN-TMPM 体系)
4. PMMA(BPO-TMP 体系)
5. PMMA(AIBN-TMP 体系)

致谢 北京助剂厂,中国科学院化学研究所赵瑞年、梁文忠同志的帮助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Kurosaki, T., Lee, K. W., and Okawara, M., *J. Polym. Sci.*, *A1*, 1972, 10, 3295.
 [2] Karrer, F. E., *Makromol. Chem.*, 1980, 181(3), 595.
 [3] 冯汉保、周祥凤、梁文忠、吕起镐、赵瑞年, 高分子通讯, 1981, (1), 37.
 [4] 周祥凤、赵瑞年, 高分子通讯, 1982, (6), 456.
 [5] Fox, T. G., Kinsinger, J. B., Manson, H. F., and Schuele, E. M., *Polymer*, 1962, 3, 71.
 [6] Qiu, K. Y., Guo, X. Q., and Feng, X. D., "Preprints, China-Japan Bilateral Symposium on The Synthesis and Materials Science of Polymers", Beijing, 1984 01—15, p. 29.
 [7] 张景义、丘坤元、冯新德, 高分子学术论文报告会预印集, 杭州, 1983, 238.
 [8] Davies, A. G., "Organic Peroxides", Butterworth, London, 1961, p. 136. ,
 [9] Bamford, C. H., Barb, W. G., Jenkins, A. D., and Onyon, P. F., "The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms", Butterworth, London, 1958, p. 75.

THE EFFECTS OF HINDERED AMINES ON METHYL METHACRYLATE POLYMERIZATION

QIU Kunyuan, YANG Yingfei and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The effects of hindered amines, such as 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidine (TMP), 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate (TMPM), TUV-770, on methyl methacrylate (MMA) and styrene (St) homopolymerization have been studied. It was found that in the MMA polymerization initiated by benzoyl peroxide (BPO) or 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), the presence of TMPM or TUV-770 delayed the induction period and a little change on R_p was observed. However, in the presence of TMP R_p increased slightly. The activation energy of polymerization was determined, and the polymerization rate equation for BPO-TMPM system is obtained as follows: $R_p = K[BPO]^{1/2} [MMA]$.

Key words Free Radical Polymerization, Methyl Methacrylate (MMA), Effects of Hindered Amines, Activation Energy of Polymerization, Rate Equation of Polymerization

更正

《高分子通讯》1986年第1期71页第2、4行的MMMP均应改为NMMP;第74页第6行 $R_p = K[LPO]^{0.48}[NMMP]^{0.47}[MMA]^{1.01}$ 应改为 $R_p = K[LPO]^{0.48}[NMMP]^{0.47}[MMA]^{1.01}$ 特此更正。