

研究简报

## 吗啉类对甲基丙烯酸甲酯自由基聚合的影响\*

丘坤元 沈一兵 冯新德

(北京大学化学系,北京)

文献曾简要报道叔丁基过氧化氢(TBH)与脂环仲胺哌啶(P)体系能引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合<sup>[1]</sup>,而TBH与脂环仲胺吗啉(MP)也可作为厌氧胶的引发体系<sup>[2]</sup>。为了研究吗啉类化合物对有机过氧化物引发聚合的影响,本文采用四种有机过氧化物:过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化月桂酰(LPO)、TBH、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB),研究添加MP及其衍生物N-甲基吗啉(NMMP)、N-乙基吗啉(NEMP)对过氧化物引发MMA聚合的影响。

### 1. 吗啉对聚合的影响

MMA的本体聚合是置于恒温浴的膨胀计中进行的。MP对MMA聚合的影响视所用的有机过氧化物而异。对于过氧化酰类的BPO、LPO引发MMA聚合,添加MP则起阻聚与缓聚作用,降低聚合速度 $R_p$ 与聚合物的分子量。参见图1与表1。MP对TBH引发MMA聚合,诱导期虽略有增长,但能提高聚合速度,说明TBH-MP可作为MMA聚合的引发体系。MP对TBPB引发聚合的影响为延长诱导期,提高 $R_p$ 。专利<sup>[3]</sup>曾报道MP与顺丁烯二酸过氧化单叔丁酯体系能用于烯类的聚合,但有关的反应机理尚不清楚。

表 1 MMA 的聚合速度\*

引发体系	[MP]/[过氧化物] (mol 比)	诱导期 (分)	$R_p \times 10^3$ (mol/l·s)	聚合物分子量 (万)
BPO	0	1	23.0	71.5
BPO-MP	1.2		3.47	10.6
LPO	0	1	33.0	51.7
LPO-MP	1.2		17.3	17.3
TBH	0	18	3.05	
TBH-MP	1.2	23	5.8	29.8
TBPB	0	21	3.1	311
TBPB-MP	1	64	10.4	108

\* [过氧化物]= $2.0 \times 10^{-2}$  mol/l, 55°C

\* 1985年2月27日收到。

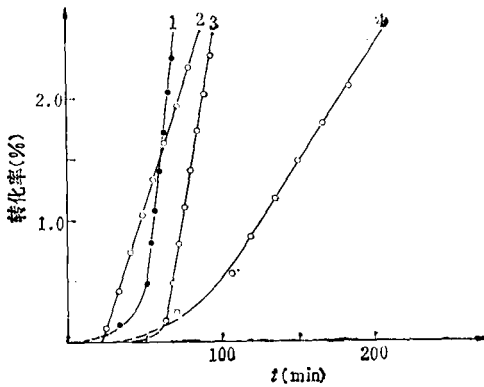


图1 MP 对 MMA 聚合的影响  
[过氧化物] $=2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $55^\circ\text{C}$   
1.LPO; 2.TBH; 3.TBPB; 4.BPO

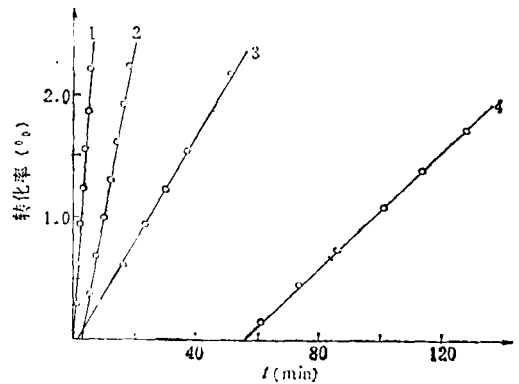


图2 NMMP 对 MMA 聚合的影响  
[过氧化物] $=2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$   $50^\circ\text{C}$   
1.BPO-NMMP; 2.LPO-NMMP;  
3.TBH-NMMP; 4.TBPB-NMMP

## 2. N-烷基吗啉对聚合的影响

具有环叔胺结构的 MMMP、NEMP 对 MMA 聚合的影响与 MP 不同, 以过氧化物类 BPO、LPO 引发 MMA 的聚合, 添加 NMMP 或 NEMP 都能促进聚合, 提高  $R_p$ , 其数据如表 2 所示。对于其它两种过氧化物 TBH、TBPB, MMMP 与 NEMP 也都起促进作用, 提高  $R_p$  结果如图 2 与表 3 所示。不同引发体系的  $R_p$  的顺序为

BPO-NMMP > LPO-NMMP > TBH-NMMP > TBPB-NMMP 这一顺序与添加 N-乙基哌啶对不同过氧化物引发 MMA 聚合的顺序<sup>[5]</sup>一致。聚合物的分子量则相反,  $R_p$  大者分子量小。

表 2 不同引发体系的 MMA 的聚合速度\*

引发体系	[胺]/[过氧化物] (mol 比)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^3$ (mol/l·s)
BPO	0	1	14.3
BPO-NMMP	1	0.5	42.3
BPO-NEMP	1	2	28.6
LPO	0	1	19.4
LPO-NMMP	1	2	24.5
LPO-NEMP	1	3	23.3

\* [过氧化物] $=1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $55^\circ\text{C}$ ; 单独使用 LPO 浓度为  $0.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。

由表 3 可见, N-烷基吗啉 (NMMP 或 NEMP) 对 BPO 体系的影响较大, 而 NMMP 的效果要比 NEMP 显著, 这是由于乙基比甲基的空阻较大, 使环叔胺氮原子上的孤对电子与 BPO 的反应困难, 这也可从下一节测定的聚合表观活化能  $E_a$  较高来说明。

上述实验结果表明, 环仲胺结构的 MP 对 BPO-MP、LPO-MP 体系都起阻聚或缓聚作用, 延长诱导期、降低聚合速度; 而环叔胺结构的 N-烷基吗啉对四种有机过氧化物均起促进作用, 能提高  $R_p$ , 其中以 BPO-NMMP 引发体系的  $R_p$  最快。

表 3 N-烷基吗啉对 MMA 聚合的影响\*

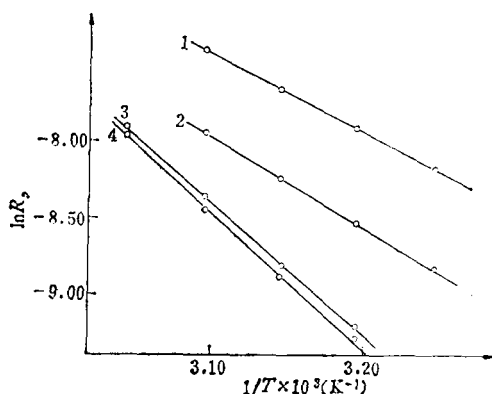
引发体系	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	MW* (万)	引发体系	$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	MW* (万)
BPO-NMMP	60.8	17.2	BPO-NEMP	35.3	29.1
LPO-NMMP	23.1	55.2	LPO-NEMP	21.9	50.4
TBH-NMMP	6.81	98.6	TBH-NEMP	5.29	43.4
TBPB-NMMP	3.57	259	TBPB-NEMP	3.35	257

\* [N-烷基吗啉] = [过氧化物] =  $2.0 \times 10^{-2}$  mol/l, 50°C; 聚合物分子量由  $[\eta] = 0.48 \times 10^{-4} M^{0.60}$  (dl/g, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C)<sup>[4]</sup> 计算。

### 3. MMA 聚合反应的表现活化能

在不同温度 35—50°C 下进行 MMA 聚合, 以 Arrhenius 作图法, 由图 3 曲线 1 计算出 BPO-NMMP 体系时的聚合表现活化能  $E_a$  为 10.2 kcal/mol. 测得其它体系的  $E_a$  一并列入表 4. 由表 4 可见 BPO-NMMP、BPO-NEMP 引发聚合时的  $E_a$  值都比单独 BPO 引发时低, 故  $R_p$  明显变快. 而 LPO-NMMP、LPO-NEMP 体系的  $E_a$  与单独 LPO 较接近, 因此  $R_p$  的增长幅度较小.

### 4. 聚合反应动力学

图 3  $\ln R_p$  与  $1/T$  的关系

1. BPO-NMMP; 2. BPO-NEMP 3. LPO-NMMP; 4. LPO-NEMP

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 <sup>[4]</sup>
BPO-NMMP	10.2	35—50
BPO-NEMP	11.6	35—50
LPO	18.4	40—60 <sup>[4]</sup>
LPO-NMMP	17.1	40—55
LPO-NEMP	17.1	40—55

以 BPO-NMMP 为引发体系,固定 NMMP 浓度,改变 BPO 浓度,在 45°C MMA 本体聚合,得到表 5 数据。从图 4 的直线 1 和 2 可分别求出  $R_p$  与 BPO 浓度的关系为 0.47 级,与 NMMP 浓度的关系为 0.40 级。故

$$R_p \propto [BPO]^{0.47}[NMMP]^{0.40}$$

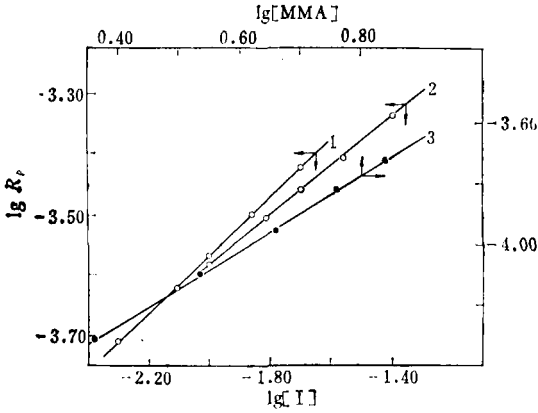


图 4  $\lg R_p$  与  $\lg [I]$  或  $\lg [MMA]$  的关系  
1.  $\lg R_p - \lg [BPO]$ ; 2.  $\lg R_p - \lg [NMMP]$ ; 3.  $\lg R_p - \lg [MMA]$

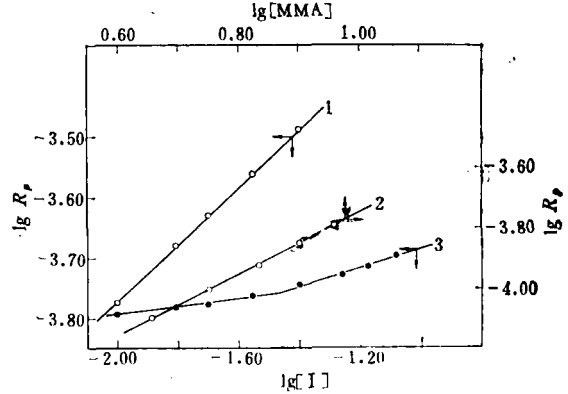


图 5  $\lg R_p$  与  $\lg [I]$  或  $\lg [MMA]$  的关系  
1.  $\lg R_p - \lg [LPO]$ ; 2.  $\lg R_p - \lg [MMA]$  3.  $\lg R_p - \lg [NMMP]$

以苯为溶剂,固定 BPO、NMMP 浓度分别为  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l, 改变 MMA 浓度在 45°C 下聚合。由图 4 曲线 3 的  $\lg R_p$  对  $\lg [MMA]$  的关系, 求出 MMA 浓度的反应级数为 1.17。因此 MMA 聚合速度方程为

$$R_p = K[BPO]^{0.47}[NMMP]^{0.40}[MMA]^{1.17}$$

这个聚合速度方程基本上符合氧化还原引发聚合的速度方程。

自由基聚合反应速度与平均聚合度 ( $\overline{DP}$ ) 的关系为

$$1/\overline{DP} = (k_{tc} + 2k_{td})R_p/k_p^2[M]^2 \tag{1}$$

表 5 MMA 聚合速度与聚合物的分子量

$[BPO] \times 10^2$ (mol/l)	$[NMMP] \times 10^2$ (mol/l)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^3$ (mol/l·s)	MW ( $10^{-4}$ )	$1/\overline{DP} \times 10^4$
0.50	1.0	6	19.5	48.6	2.06
0.78	1.0	5	23.9	37.8	2.65
1.00	1.0	3.5	27.0	34.7	2.88
1.39	1.0	2	31.5	27.8	3.60
2.00	1.0	1	37.6	23.4	4.27
1.0	1.56	3.5	31.2	28.9	3.46
1.0	2.00	3.5	34.8	26.9	3.72
1.0	2.79	2.5	39.0	23.5	4.26
1.0	4.02	2.5	45.8	21.7	4.61

将测得的聚合速度方程代入上式,则

$$1/\overline{DP} = K'[\text{BPO}]^{0.47}[\text{NMMP}]^{0.40} \quad (2)$$

从表 5 的数据,以  $1/\overline{DP}$  对  $[\text{BPO}]^{0.5}$  或  $1/\overline{DP}$  对  $[\text{NMMP}]^{0.40}$  做图,可分别得到直线,说明能用(2)式表示  $1/\overline{DP}$  与引发剂浓度的关系。

从 LPO-NMMP 体系引发 MMA 聚合动力学的实验得到图 5 的结果。由此可得二组聚合速度方程,当 NMMP 浓度小于  $2.8 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  时,聚合速度方程为

$$R_p = K[\text{LPO}]^{0.48}[\text{NMMP}]^{0.47}[\text{MMA}]^{1.01}$$

说明正常的胺与过氧化物浓度配比,即  $[\text{NMMP}]/[\text{LPO}] = 1-2.8$  时, LPO-NMMP 不是氧化还原引发体系。但在较高浓度如  $4.0-8.3 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  时,则得另一聚合速度方程

$$R_p = K[\text{LPO}]^{0.48}[\text{NMMP}]^{0.30}[\text{MMA}]^{1.01}$$

这时 NMMP 对  $R_p$  有较大的影响。

**致谢** 本研究得到中国科学院科学基金的资助,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Pavlinec, J. and Lazar, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1977, 42, 3023.
- [ 2 ] *Japan Kokai*, 60592, 1975; *Chem. Abst.*, 1975, 83, 180325.
- [ 3 ] *Ger. Patent*, 1068467, 1959; *Chem. Abst.*, 1961, 55, 9962d.
- [ 4 ] Bischoff, T. and Desreux, V., *J. Polym. Sci.*, 1953, 10, 80.
- [ 5 ] 丘坤元、张景义、冯新德, *高分子通讯*, 1984, (1), 77.
- [ 6 ] Bamford, C. H., Barb. W. G., Jenkins, A. D., and Onyon, P. F., "The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms", Butterworths, London, 1958, 75.

## THE EFFECTS OF MORPHOLINES ON METHYL METHACRYLATE RADICAL POLYMERIZATION

QIU Kunyuan, SHEN Yibing, and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

### ABSTRACT

The effects of morpholine (MP), N-methyl morpholine (NMMP), and N-ethyl morpholine (NEMP) on methyl methacrylate polymerization initiated by benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide (LPO), t-butyl hydroperoxide (TBH), and t-butyl peroxybenzoate (TBPB) respectively have been studied. It was found that in the polymerization using BPO initiator, the presence of MP decreased the polymerization rate  $R_p$ , however, the NMMP NEMP promoted the polymerization, and the order of  $R_p$  was BPO-NMMP > LPO-NMMP > TBH-NMMP > TBPB-NMMP. The activation energy of polymerization and the polymerization rate equation are determined.