

## N-甲基-N-(2-羟乙基)-对-甲苯胺存在下甲基丙烯酸甲酯的自由基聚合\*

丘坤元 张璋华 冯新德

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

### 摘 要

测定了在 N-甲基-N-(2-羟乙基)-对-甲苯胺 (HMT) 存在下, MMA 以过氧化物引发的聚合速率和聚合表观活化能。发现 HMT 对 BPO、LPO 引发的 MMA 聚合有促进作用, 提高聚合速率。由聚合物端基分析证实了含有 HMT 的碎片, 表明由芳叔胺 HMT 与 BPO 反应产生的自由基能引发单体聚合, BPO-HMT 引发聚合为一氧化还原引发聚合。

**关键词** MMA 自由基聚合、有机过氧化物/N-甲基-N-(2-羟乙基)-对-甲苯胺体系、聚合动力学、端基分析

芳叔胺如 N,N-二甲基苯胺 (DMA), N,N-二甲基-对-甲苯胺 (DMT) 对过氧化二苯甲酰 (BPO) 引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合能起促进作用<sup>[1,2]</sup>。我们<sup>[3]</sup>曾报道 N-甲基-N-(2-羟乙基)苯胺 (HMA) 与 BPO 匹配时其活性要比 DMA 大。说明芳叔胺中与氮相连的 2-羟乙基替换甲基能有更高的活性, 本文考察具有 2-羟乙基的芳叔胺, N-甲基-N-(2-羟乙基)-对-甲苯胺 (HMT) 的存在下对 BPO、过氧化二月桂酰 (LPO) 引发 MMA 聚合的影响。实验结果表明 HMT 能促进聚合, 其活性比 DMT 大。由聚合表观活化能与聚合速率方程的测定, 证实 BPO/HMT 为一氧化还原引发体系。

### 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、LPO 为化学试剂, 纯度用碘量法测定  $\geq 98.5\%$ 。


芳叔胺 HMT 是参照文献<sup>[4,5]</sup>方法, 由 N,N-二甲基对甲苯胺与氯乙醇反应合成的。沸点 160—161°C/20mbar, 收率 65%。C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO 的元素分析, 计算值: C%72.69, H%9.15, N%8.48; 实验值: C%72.28, H%9.08, N%8.39。此化合物的红外光谱图显示出: 苯核吸收峰在 1618, 1521, 804cm<sup>-1</sup>, 芳叔胺吸收峰 ~1360cm<sup>-1</sup>, >N—CH<sub>3</sub> (芳胺) 吸收峰 2820cm<sup>-1</sup>, >N—CH<sub>2</sub>—亚甲基吸收峰 1450cm<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub> 吸收峰 ~2900cm<sup>-1</sup> 和 OH 吸收峰


\* 1991年5月17日收到; 国家自然科学基金资助项目


1047, 3378cm<sup>-1</sup>.

### HMT 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱

用美国 Varian FT-80 NMR 仪测得 HMT(CDCl<sub>3</sub> 中)的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图如图 1 所示。由此可得如下所示的化学位移  $\delta$  (ppm): 2.0(单峰, 1H, —O—H), 2.25

(单峰, 3H CH<sub>3</sub>—), 2.90 (单

峰, 3H, ) N—CH<sub>3</sub>), 3.39—3.46(三重

峰, 2H, ) N—CH<sub>2</sub>—), 3.69—3.77(三

重峰, 2H, —CH<sub>2</sub>—O—), 6.67—7.11

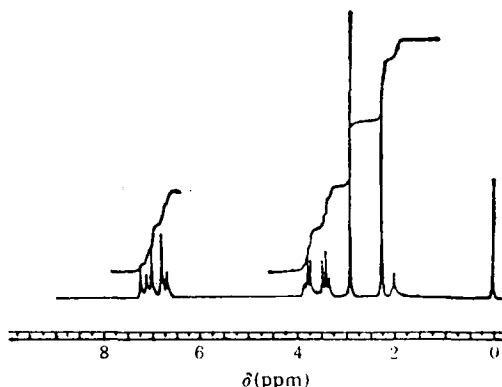
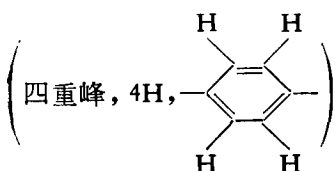


Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of HMT (CDCl<sub>3</sub>)

自旋捕捉剂 2-甲基-2-亚硝基丙烷 (MNP) 按文献[6]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、端基分析、ESR 波谱

聚合反应速率是用膨胀计法测定的。聚合物端基分析试样是在聚合管中进行的, 经甲醇沉淀后, 用氯仿溶解甲醇沉淀多次后直到甲醇中无 HMT 为止。经纯化的 PMMA 溶于氯仿中, 用岛津 UV-250 光度计测定紫外吸收光谱图。ESR 波谱是在 Bruker 公司 ER200D-SRC ESR 波谱仪上测得的。具体步骤见前文<sup>[3]</sup>。

## 结果与讨论

### 1. HMT 对 MMA 聚合的影响

在 HMT 存在下, 以过氧化物 BPO 或 LPO 引发 MMA 本体聚合。HMT 能缩短聚合的诱导期, 提高聚合速率  $R_p$ 。数据如表 1 所示。由此可见, 芳叔胺的活性顺序为 HMT > DMT > HMA > DMA, 说明具有 2-羟乙基的芳叔胺活性要比相应的甲基的芳叔胺活性大, HMT > DMT; HMA > DMA。而过氧化物的活性在二元组分引发体系中,

Tab. 1 Effects of HMT on MMA bulk polymerization

Initiation System	$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$	Initiation System	$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$
BPO	0.27	LPO	0.48
BPO/DMA	2.34	LPO/DMA	0.76
BPO/HMA	3.30	LPO/HMA	1.13
BPO/DMT	5.78	LPO/DMT	1.57
BPO/HMT	9.07	LPO/HMT	2.69

[Peroxide] =  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ , [Amine] =  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ ,  $T = 40.0^\circ\text{C}$

Tab. 2  $R_p$  of MMA polymerization at different temperatures

Initiation System	$T(^{\circ}\text{C})$	$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$				
		30	35	40	45	50
BPO/HMT	5.62	7.20	9.07	11.80	15.16	19.67
LPO/HMT	1.55	2.05	2.69	3.68	5.03	6.77

[Peroxide] =  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ , [Amine] =  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$

仍为 BPO > LPO。聚合物的分子量则相反，以 BPO/HMT 引发聚合的为  $9.18 \times 10^4$ ，而用 LPO/HMT 时则为  $25.8 \times 10^4$  (聚合条件见表 1)。

在不同温度下(30—55 $^{\circ}\text{C}$ )测出 BPO/HMT, LPO/HMT 体系引发 MMA 本体聚合的  $R_p$  数值列入表 2。以  $\ln R_p$  对  $1/T$  作图得图 2 直线关系，用 Arrhenius 公式测出这两组引发聚合时，MMA 聚合的表观活化能  $E_a$  分别为 41.3 和 50.1KJ/mol。表明在 HMT 存在下的  $E_a$  值要比单独用 BPO( $E_a = 85.8 \text{KJ/mol}$ ) 或 LPO ( $E_a = 77.6\text{KJ/mol}$ ) 的值为低。

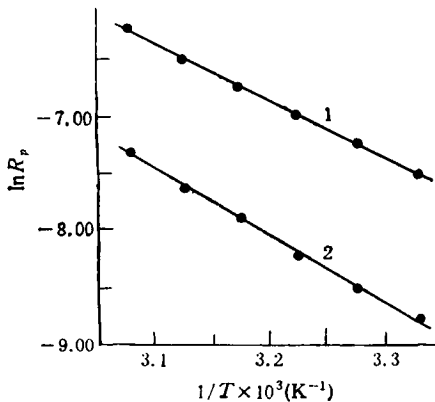


Fig. 2 Correlation between  $\ln R_p$  and  $1/T$   
1. BPO/HMT initiation system,  
2. LPO/HMT initiation system

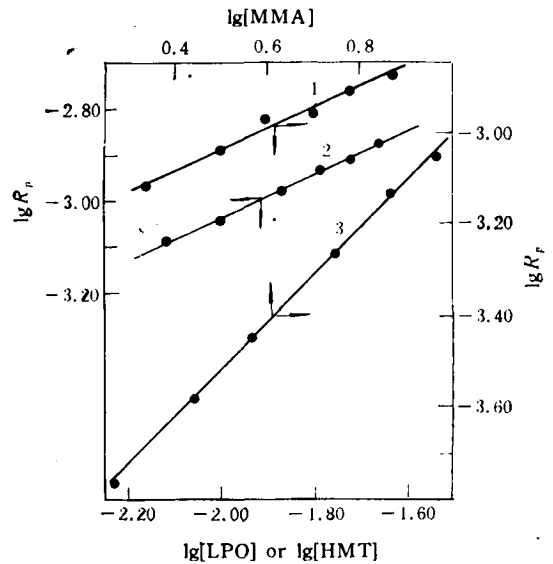


Fig. 3 Double logarithmic plots of  $R_p$  versus  
[BPO], [HMT], [MMA]  
1.  $\lg R_p$  vs.  $\lg[\text{BPO}], [\text{HMT}] = 0.010 \text{mol/l}$  (in bulk,  $40^{\circ}\text{C}$ );  
2.  $\lg R_p$  vs.  $\lg[\text{HMT}], [\text{BPO}] = 0.010 \text{mol/l}$  (in bulk,  $40^{\circ}\text{C}$ );  
3.  $\lg R_p$  vs.  $\lg[\text{MMA}], [\text{BPO}] = [\text{HMT}] = 0.010 \text{mol/l}$ , (in toluene,  $40^{\circ}\text{C}$ )

## 2. 聚合反应动力学

按常规方法，在  $40.0^{\circ}\text{C}$  温度下以 BPO/HMT 体系引发 MMA 本体聚合。固定 BPO 浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ ，改变 HMT 浓度，测出其相应的  $R_p$ ，以  $\lg R_p$  对  $\lg [\text{HMT}]$  作图得一直线(图 3 直线 2)，由斜率求出 HMT 浓度的指数为 0.48，然后固定 HMT 浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ ，改变 BPO 浓度，求出 BPO 浓度的指数为 0.48。最后固

定 BPO、HMT 浓度分别为  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ , MMA 在甲苯中聚合,测得 MMA 浓度的指数为 1.02,这样聚合速率方程如下:

$$\text{BPO/HMT 体系 } R_p = K[\text{BPO}]^{0.48}[\text{HMT}]^{0.48}[\text{MMA}]^{1.02}$$

从图 4 实验数据,求出 LPO/HMT 引发聚合时,聚合速率方程为

$$\text{LPO/HMT 体系 } R_p = K[\text{LPO}]^{0.47}[\text{HMT}]^{0.46}[\text{MMA}]^{0.98}$$

可见这两体系引发聚合的速率方程,都符合如下所示的氧化还原引发聚合的动力学方程<sup>[3]</sup>

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

### 3. 引发机理

聚合物端基分析: 经纯化的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶于氯仿,测得其 UV 吸收光谱图如图 5 所示。由此可见, BPO/HMT 或 LPO/HMT 体系引发聚合得到的 PMMA, 在 254nm 和 310nm 处出现了 HMT 自身的特征吸收峰, 而用 BPO 或 AIBN 引发的则无此吸收峰。说明前两种聚合物端基含有 HMT 的碎片, 它是由 HMT 与 BPO

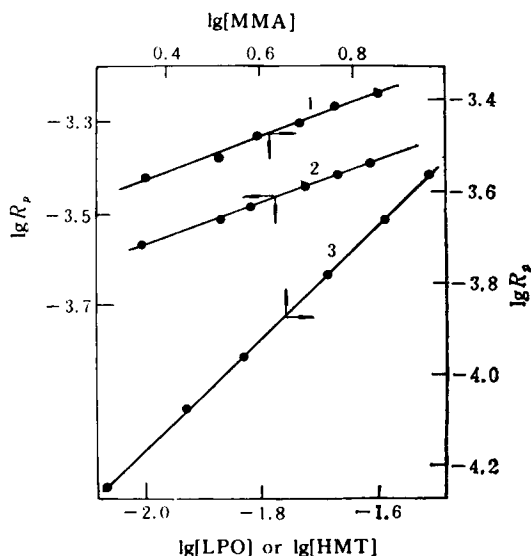


Fig. 4 Double logarithmic plots of  $R_p$  versus [LPO],[HMT],[MMA]

1.  $\lg R_p$  vs.  $\lg[\text{LPO}], [\text{HMT}] = 0.010 \text{mol/l}$  (in bulk,  $40^\circ\text{C}$ );
2.  $\lg R_p$  vs.  $\lg[\text{HMT}], [\text{LPO}] = 0.010 \text{mol/l}$  (in bulk,  $40^\circ\text{C}$ );
3.  $\lg R_p$  vs.  $\lg[\text{MMA}], [\text{LPO}] = [\text{HMT}] = 0.010 \text{mol/l}$  (in toluene,  $40^\circ\text{C}$ )

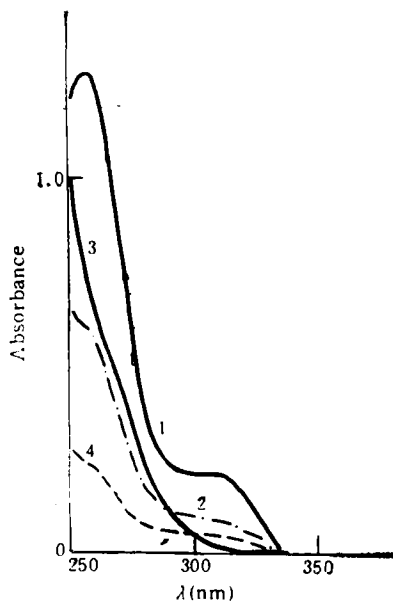
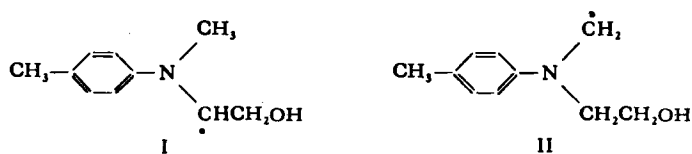


Fig. 5 UV spectra of PMMA

1. HMT in  $\text{CHCl}_3$  ( $0.3 \text{mg}/10 \text{cm}^3$ );
2. PMMA in  $\text{CHCl}_3$  ( $190 \text{mg}/10 \text{cm}^3$ , BPO/HMT as initiator);
3. PMMA in  $\text{CHCl}_3$  ( $200 \text{mg}/10 \text{cm}^3$ , BPO as initiator);
4. PMMA in  $\text{CHCl}_3$  ( $190 \text{mg}/10 \text{cm}^3$ , LPO/HMT as initiator)

反应产生的自由基,它引发单体聚合而成为端基的。聚合物端基分析方法,证实聚合物含有 HMT 碎片端基,但未能证实 HMT 与过氧化物反应产生的自由基的结构究竟是 I 或 II。



应用自由基捕捉技术和 ESR 波谱测得 BPO/HMT/MNP 体系的 ESR 波谱图如图 6 所示。这谱图比较复杂,但仍然可观察到由三组四重峰组成的谱图,每组峰中四条谱线的相对强度为 1:2:2:1。这与 BPO/HMA/MNP 体系的谱图很相似<sup>[3]</sup>。表明 HMT 与 BPO 反应产生的是自由基 I。是否有自由基 II 尚需要深入研究。

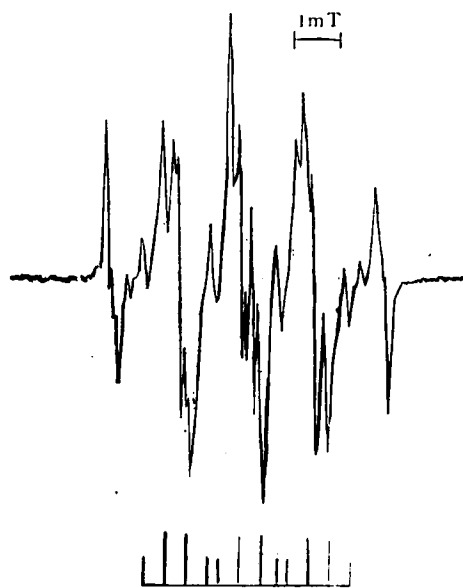


Fig. 6 ESR spectrum of BPO/HMT/MNP system  $[BPO] = [HMT] = [MNP] = 0.02$  mol/l, BPO/HMT/MNP = 0.1/0.2/0.5cm<sup>3</sup>

综上所述,我们认为 BPO/HMT 的引发机理与前文<sup>[5,7]</sup>报道过的 BPO/DMT, BPO/DHET, BPO/HMA 体系的反应机理相似,由过氧化物组分和芳叔胺组分反应产生的两种自由基,它们都能引发单体聚合,在此不再赘述。

致谢 本文中的元素分析、IR、UV、<sup>1</sup>H-NMR 和 ESR 波谱图,是由北京中关村地区联合分析测试中心与北京大学 ESR 实验室资助和测试的。

### 参 考 文 献

- [1] Odian, G., "Principles of Polymerization", 2nd ed., Wiley, New York, 1981, Chapter 3
- [2] 丘坤元、水力、冯新德,高分子通讯,1984,(4),247
- [3] 丘坤元、郭大捷、郭新秋、冯新德,高分子学报,1991,(1),84
- [4] 野口顺藏、由本进,日本化学雜誌,1952,73(5),331
- [5] Hynkova, V. and Hrabak, F., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 1669

[6] Calder, A., Forreuter, A.R. and Hepburn, S.P., *Org. Synth.*, 1972, 52,77

[7] 傅杰、郭新秋、丘坤元、冯新德、吴秋纫, 高分子学报, 1990(1), 67

## RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF N-HYDROXYETHYL-N-METHYL- PARA-TOLUIDINE

QIU Kunyuan, ZHANG Zhanghua, FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871)

### ABSTRACT

The polymerization of methyl methacrylate(MMA) in the presence of N-hydroxyethyl-N-methyl-para-toluidine(HMT) initiated with organic peroxide, such as benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide(LPO), has been studied. It was found that HMT can increase the rate of polymerization  $R_p$  and decrease the overall activation energy of polymerization  $E_a$ . The values of  $E_a$  reduced from 85.8 KJ/mol using BPO alone to 41.3 KJ/mol using BPO/HMT as initiator. The rate equations of MMA polymerization were determined as follows:

$$R_p = K[\text{BPO}]^{0.48}[\text{HMT}]^{0.48}[\text{MMA}]^{1.02}$$

$$R_p = K[\text{LPO}]^{0.47}[\text{HMT}]^{0.46}[\text{MMA}]^{0.98}$$

It fits well to the equation of polymerization with redox initiation system. UV spectrum end group analysis of polymer obtained revealed the presence of HMT moiety in the end group. Accordingly, the radicals derived from aromatic amine will initiate monomer to polymerize.

**Key words** MMA radical polymerization, Organic peroxide/N-hydroxyethyl-N-methyl-p-toluidine system, Kinetics of polymerization, End-group analysis