

• 研究简报 •

N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-对-甲苯胺 对甲基丙烯酸甲酯聚合的影响*

丘坤元 张璋华 冯新德

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-对-甲苯胺、氧化还原引发体系、聚合反应动力学、端基分析

我们曾报道可聚合的芳叔胺 N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)苯胺 (MEMA) 与有机过氧化物如过氧化二苯甲酰 (BPO)、过氧化二月桂酰 (LPO) 组成氧化还原引发体系用于甲基丙烯酸甲酯的聚合^[1,2]。虽然文献^[3]报道了 N-甲基-N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-对-甲苯胺 (MEMT) 的合成, 但没有研究它对甲基丙烯酸甲酯自由基聚合的影响。本文研究了 MEMT 对 BPO 或 LPO 引发 MMA 聚合的影响, 从聚合动力学研究表明 BPO/MEMT 组成氧化还原引发体系。其引发机理与 BPO/MEMA 很相似。

MEMT 的合成, 首先制备 N-甲基-N-(2-羟乙基)苯胺 (HMT)^[4,5], 然后参照文献^[3]方法将 HMT 与 2-甲基丙烯酰氯反应, 经减压蒸馏纯化, 沸点 146—148℃/2mbar。C₁₄H₁₅NO₂ 的元素分析, 计算值: C%72.07, H%8.21, N%6.00; 实验值: C%71.80, H%8.07, N%6.13。此产物经 IR 和 ¹H-NMR 表征确是 MEMT。MEMT 在 CDCl₃ 中的

¹H-NMR 谱图, 可得如下的化学位移 δ (ppm): 1.89(单峰, 3H, $\text{—C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \end{smallmatrix}$), 2.23(单峰, 3H, CH₃— $\langle$ —), 2.93(单峰; 3H, $\rangle$ N—CH₃), 3.51—3.65(三重峰, 2H, $\rangle$ N—CH₂—), 4.22—4.36(三重峰, 2H, —CH₂—O—), 5.51(单峰 1H, =C $\begin{smallmatrix} \text{H}_a \\ \diagup \end{smallmatrix}$), 6.04 (单峰, 1 H, =C $\begin{smallmatrix} \text{H}_b \\ \diagdown \end{smallmatrix}$), 6.59—7.08(四重峰, 4H, $\begin{smallmatrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{smallmatrix}$ —)。

聚合反应速率是用膨胀计测定的^[2]。

1. MEMT 对 MMA 聚合的影响

在以过氧化物 BPO 引发 MMA 本体聚合时, 添加 MEMT, 则能缩短聚合的诱导期, 提高其聚合速率, 说明 MEMT 中的芳叔胺基团能与 BPO 反应, 而促进聚合反应, 表

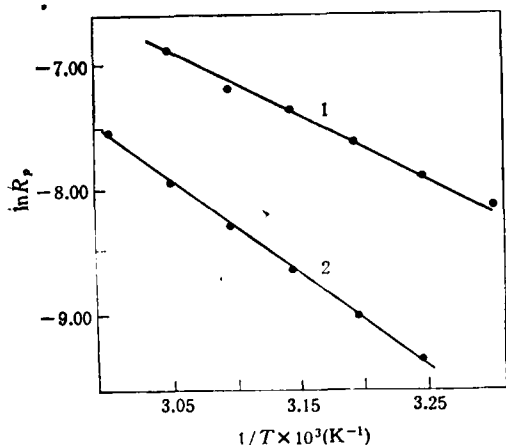
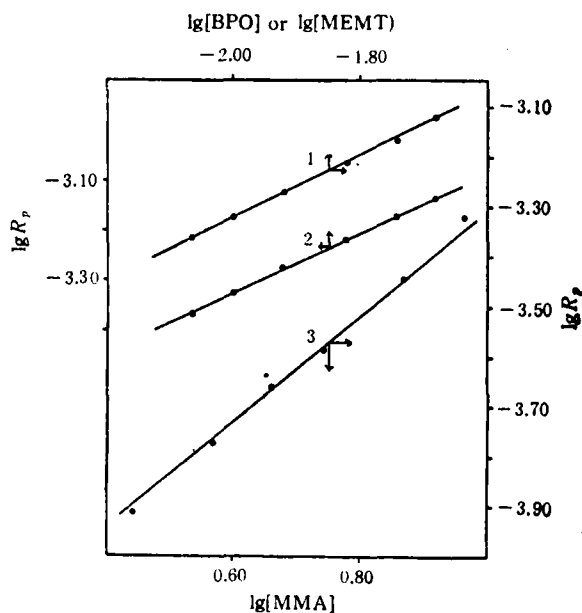
* 1991 年 12 月 30 日收到; 国家自然科学基金资助项目

Table 1 Effects of MEMT 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	1.06
BPO/HMT	9.07	LPO/HMT	5.03
BPO/MEMA	1.14	LPO/MEMA*	2.34
BPO/MEMT	4.72	LPO/MEMT	2.48

[BPO]=[Amine] = $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, $T = 40^\circ\text{C}$; [LPO]=[Amine] = $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, $T = 50^\circ\text{C}$;* [LPO]=[MEMA] = $2.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, $T = 50^\circ\text{C}$ Table 2 R_p of MMA polymerization at different temperatures

Initiation System	$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$							E_a (KJ/mol)
	$T(^{\circ}\text{C})$	30	35	40	45	50	55	60
BPO/MEMT	2.95	3.74	4.72	6.20	7.96	10.2	11.9	43.1
LPO/MEMT		0.87	1.23	1.77	2.48	3.59	5.17	60.9

[BPO] = [LPO] = [MEMT] = $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ Fig. 1 Correlation between $\ln R_p$ and $1/T$
1. BPO/MEMT initiation system, 2. LPO/MEMT initiation systemFig. 2 Double logarithmic plots of R_p versus

[BPO], [MEMT], [MMA]

1. $\lg R_p$ vs. $\lg[\text{BPO}]$, $[\text{MEMT}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ (in bulk, 40.0°C) 2. $\lg R_p$ vs. $\lg[\text{MEMT}]$, $[\text{BPO}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ (in bulk, 40.0°C) 3. $\lg R_p$ vs. $\lg[\text{MMA}]$, $[\text{BPO}] = [\text{MEMT}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ (in toluene, 40.0°C)

1 列举了各种芳叔胺对 BPO 或 LPO 引发 MMA 本体聚合速率 R_p 的影响。由表 1 可见,芳叔胺的活性顺序为 $\text{HMT} > \text{MEMT} > \text{MEMA}$ 。说明与 N-2-羟乙基相比,具有 N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)的芳叔胺,由于它的吸电子性强,降低了氮上孤对电子密度,因而降低了与 BPO 的反应,从而使 R_p 变小。而 MEMA 苯环对位上无给电子取代基,所以其活性最差。在 LPO 系列中也得到相似的顺序。

在不同温度下(30—60℃)测出 BPO/MEMT, LPO/MEMT 体系引发 MMA 本体聚合的 R_p , 数据列入表 2。以 Arrhenius 作图法(见图 1), 测得 BPO/MEMT 和 LPO/MEMT 引发 MMA 聚合的表观活化能 E_a 分别为 43.1 和 60.9 kJ/mol。比单独用 BPO ($E_a = 85.8 \text{ kJ/mol}$) 或 LPO ($E_a = 77.6 \text{ kJ/mol}$) 的 E_a 值为低。

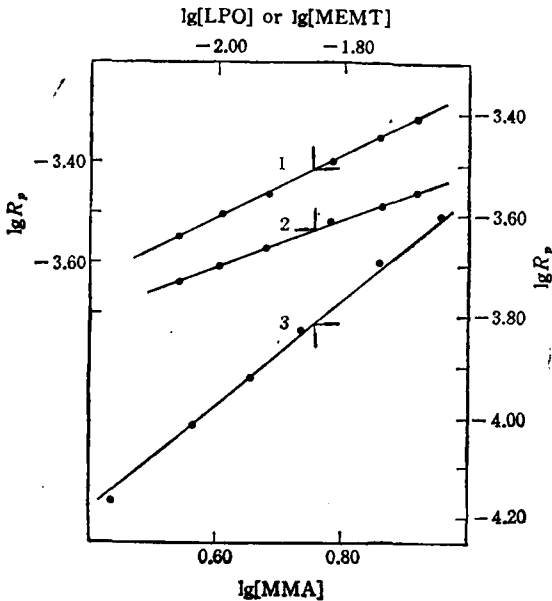


Fig. 3 Double logarithmic plots of R_p versus [LPO], [MEMT], [MMA]

1. $\lg R_p$ vs. $\lg[\text{LPO}]$, $[\text{MEMT}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (in bulk, 50℃. 2. $\lg R_p$ vs. $\lg[\text{MEMT}]$, $[\text{LPO}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (in bulk, 50℃. 3. $\lg R_p$ vs. $\lg[\text{MMA}]$, $[\text{LPO}] = [\text{MEMT}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (in toluene, 50℃)

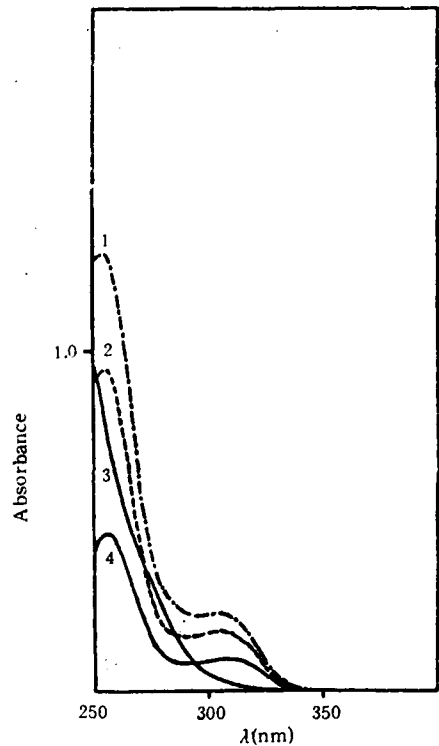


Fig. 4 UV spectra of PMMA
1. PMMA in CHCl_3 , (110 mg/10 cm³, BPO/MEMT as initiator) 2. PMMA in CHCl_3 , (110 mg/10 cm³, LPO/MEMT as initiator) 3. PMMA in CHCl_3 , (202 mg/10 cm³, BPO as initiator) 4. MEMT in CHCl_3 , (0.2 mg/10 cm³)

2. 聚合反应动力学

按常规方法,在 40.0 或 50.0℃ 温度下,固定条件下,只改变其中一种浓度,测出相应的 R_p , 然后由双 lg 图的线性关系,由其斜率求出其反应级数。从图 2 可得出, BPO/MEMT 引发 MMA 聚合时的聚合速率方程如下:

BPO/MEMT 体系:

$$R_p = K[\text{BPO}]^{0.50}[\text{MEMT}]^{0.48}[\text{MMA}]^{1.06} \quad (1)$$

这符合一般的氧化还原引发聚合速率方程,即

$$R_p = K[\text{氧化剂}]^{0.5}[\text{还原剂}]^{0.5}[\text{单位}] \quad (2)$$

由图 3 测得 LPO/MEMT 引发 MMA 聚合的速率方程为

$$R_p = K[\text{LPO}]^{0.49}[\text{MEMT}]^{0.38}[\text{MMA}]^{1.06} \quad (3)$$

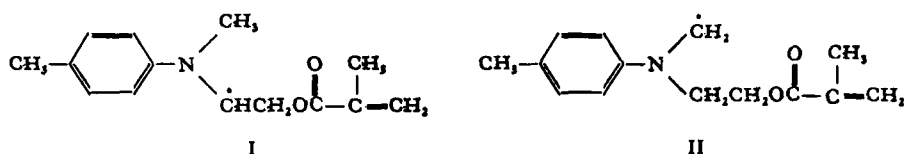
其中的 MEMT 浓度指数要比方程式(2)中的 0.50 为低,这是由于 MEMT 的活性较低,它除了与 LPO 反应促进 LPO 的分解外,在 50℃ 时 LPO 自身也可分解,这样由 LPO 单独引发的聚合速率方程为

$$R_p = K[\text{LPO}]^{0.50}[\text{MMA}]^{1.00} \quad (4)$$

所以 LPO/MEMT 体系的聚合速率方程 MEMT 浓度的指数小于 0.50.

3. 端基分析

经纯化的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶于三氯甲烷,测得其 UV 吸收光谱如图 4 所示。由此可见, BPO/MEMT, LPO/MEMT 体系引发聚合得到的 PMMA, 在 254 和 307nm 处出现了 MEMT 自身的特征吸收峰, 而用 BPO 引发时则无此吸收峰。说明前两种聚合物端基含有 MEMT 的碎片, 它是由 MEMT 与 BPO 反应产生的自由基 I 或 II, 引发单体聚合形成端基的。



由于 MEMT 含有不饱和双键, 它也可能通过共聚而引入链中。

关于 BPO/MEMT 的引发反应机理, 我们认为与前文 BPO/MEMA 体系相似, 可参见文献[2]。

致谢 本文中的元素分析、IR、UV、¹H-NMR 谱图是由北京中关村地区联合分析测试中心资助和测试的。

参 考 文 献

- [1] Qiu, K. Y.; Guo, D. J., Guo, X. Q.; Preprints, International Symposium on Fine and Functional Polymers, Aug. 16—20, 1990, Lanzho, China, p35
- [2] Qiu, K. Y.; Guo, D. J.; Guo, X. Q., Feng, X. D.; *Chin. J. Polym. Sci.*, 1990, 8(4), 363
- [3] Hynkova, V., Hrabak, F.; *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 1669
- [4] 野口顺藏, 由本进, 日本化学杂志, 1952, 73(5), 331
- [5] Qiu, K. Y.; Zhang, Z. H., Feng, X. D.; *Chin. J., Polym. Sci.*, 1992, 10(3) Submitted

THE EFFECTS OF N-(2-METHACRYLOYLOXYETHYL)-N-METHYL-PARA-TOLUIDINE ON POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

QIU Kunyuan, ZHANG Zhanghua, FENG Xinde

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

ABSTRACT

A polymerizable aromatic tertiary amine N-(2-methacryloyloxyethyl)-N-methyl-p-toluidine (MEMT) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra. MEMT in conjunction with organic peroxide such as benzoyl peroxide (BPO), lauroyl peroxide (LPO) formed a redox initiator. The overall activation energy of MMA polymerization using BPO/MEMT as initiator was evaluated to be 43.1 KJ/mol, which was much lower than that of BPO alone ($E_a=85.8$ KJ/mol). The rate equations of MMA polymerization were determined as follows:

$$R_p = K[\text{BPO}]^{0.50}[\text{MEMT}]^{0.48}[\text{MMA}]^{1.06}$$

$$R_p = K[\text{LPO}]^{0.43}[\text{MEMT}]^{0.38}[\text{MMA}]^{1.08}$$

Key words N-(2-methacryloyloxyethyl)-N-methyl-p-toluidine (MEMT), Organic peroxide/MEMT redox initiator, MMA polymerization, Rate equation of polymerization