

·研究简报·

二羟基二过碘酸合镍(IV)氧化还原引发丙烯酰胺 聚合反应动力学研究*

刘盈海 商亚娟 李卫平 王辰红 邓奎林

(河北大学化学系 保定 071002)

关键词 二羟基二过碘酸合镍(IV), 氧化反应引发, 丙烯酰胺

近年来,人们对过渡金属的超常价态有着浓厚的兴趣.对超常氧化态如 Cu(III)、Ni(IV)、Ag(III)等的研究无疑会给人们提供新的知识.我们曾报道过超常价态过渡金属 Cu(III), Ag(III)用于引发自由基聚合反应的研究^[1~3].对于超常价态 Ni(IV)用于引发自由基聚合反应的研究,国内外报道较少.一般文献认为, Ni(IV)与小分子间的氧化还原反应属双电子转移反应,没有中间自由基产生,故不能引发烯类单体聚合^[4,5].虽然 Murthy^[6]也曾提到在 Ni(IV)→Ni²⁺过程中有两步单电子转移过程,但他认为不能用来引发 AAM 单体聚合.作者近期的实验结果表明,在一定的条件下, Ni(IV)不仅可与不同小分子(如丙烯酰胺、甲酰胺、乙酰丙酮、尿素等)组成氧化还原体系,引发丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸酯等烯类单体聚合,而且可以很好的引发尼龙 66、酪素等接枝共聚反应,并可得到高接枝效率、高接枝百分比的接枝共聚物.本文以 Ni(IV)为氧化剂,丙烯酰胺(AAM)自身为还原剂组成氧化还原引发体系,在碱性介质中引发 AAM 聚合.测得了各种因素对聚合速率及分子量的影响,测得了本聚合反应的动力学方程和反应活化能.通过红外光谱、核磁共振等对聚合物进行了表征,并对引发机理进行了

探讨.

1 仪器及药品

超级恒温槽(精度±0.1℃)(辽阳市恒温仪器厂);FTS-40 红外光谱仪(美国 BIO-RAO 公司);JNH-FX100(JBOX)型核磁共振波谱仪(USA);数显酸度计(上海伟业仪器厂);丙烯酰胺及其它试剂均为 AR 级.

2 实验方法

2.1 Ni(IV)络离子的制备与标定 按照 Ray^[7]介绍的方法制备过碘酸合镍化合物(KNiIO₆· $\frac{1}{2}$ H₂O)晶体及标定其水溶液的浓度.

2.2 体积收缩因子 K 值的测定 膨胀计中装入单体和引发剂的水溶液([AAM]=1.00mol/L),放入恒温槽中,读出初始体积 V₀.在聚合到一定体积收缩值(ΔV)时停止反应,并用甲醇沉淀出聚合物.干燥后恒重求出转化率(conc%).然后根据下式作图求出 K 值.

$$\text{conc}\% = \frac{1}{K} \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (1)$$

用同样方法测出在 20℃~50℃ 每隔 5℃ 下的 K 值,然后作出 K-T 曲线,再从曲线上读出各个温度下的匀整 $\bar{K}$ 值,用来处理实验数据,见表 1.

Table 1 Data of $\bar{K}$ at different temperatures

T(℃)	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃	50℃
$\bar{K} \times 10^2$	1.172	1.239	1.308	1.361	1.419	1.472	1.529

2.3 聚合反应 取配好的定量的丙烯酰胺水溶液,在氮气保护下,加入定量的 Ni(IV)水溶液,装入膨胀计,在恒温槽中测定 ΔV_t-t(时间)关系.用

ΔV_t 值根据(1)式和 $\bar{K}$ 值求出相应的转化率(conc%).再以 conc%-t 作图,从所得直线斜率求

出聚合速率 R_p .

2.4 分子量的测定 用乌氏粘度计按一点法测聚合物溶液的特性粘度 $[\eta]$,按下面的经验公式求聚丙烯酰胺(PAAM)的分子量

$$[\eta] = 9.33 \times 10^{-3} M^{0.75}, (30^{\circ}\text{C}, \text{H}_2\text{O})^{[8]}.$$

2.5 端基分析 以 Ni(IV) 为氧化剂, AAM 自身为还原剂引发 AAM 聚合,用红外光谱仪检测之.同时,用 Ni(IV) 为氧化剂,甲酰胺为还原剂,引发甲基丙烯酸甲脂聚合,得到的聚合物也做了红外光谱分析及核磁共振分析.

3 各种因素对聚合速率(R_p)的影响

R_p 随 AAM 浓度增大而加快,这与自由基聚合一般规律相符,见图 1.

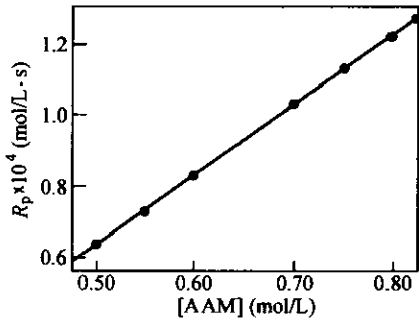


Fig. 1 Variation of R_p with different $[\text{AAM}]$
 $[\text{Ni(IV)}] = 1.867 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$,
 $\text{pH} = 13.0$

$[\text{Ni(IV)}]$ 对 R_p 的影响表现为先升后降的趋势,见图 2. 这是因为 $[\text{Ni(IV)}]$ 是一种强氧化剂,既可与 AAM 反应产生自由基引发聚合,又可与自由基反应使其失活,当 $[\text{Ni(IV)}]$ 增大时,使自由基失活的机会相应增加,从而表现为曲线后段的随着 $[\text{Ni(IV)}]$ 增大, R_p 呈下降趋势.

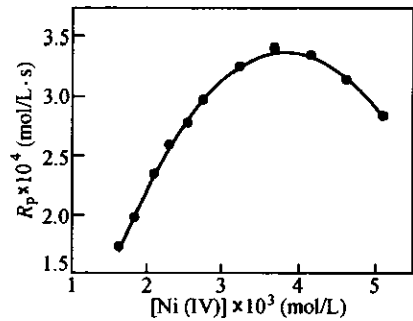


Fig. 2 Variation of R_p with different $[\text{Ni(IV)}]$
 $[\text{AAM}] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 13.0$

在一定温度范围内,聚合速率随温度的升高而增大,从图 3 可看出.这与自由基聚合一般规律相符.

pH 值对 R_p 的影响表现为先升后降趋势,见图 4. 这是因为在不同 pH 条件下, Ni(IV) 的络合方式不同^[9],从而其活性不同,故导致了 R_p 的变化.

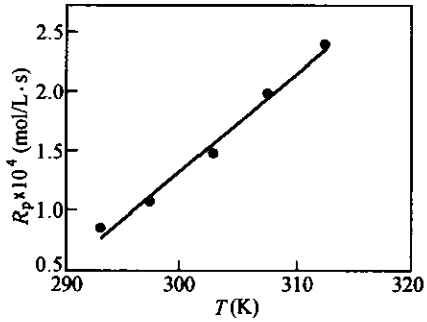


Fig. 3 Variation of R_p with different temperatures
 $[\text{Ni(IV)}] = 1.867 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{AAM}] = 1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 13.0$

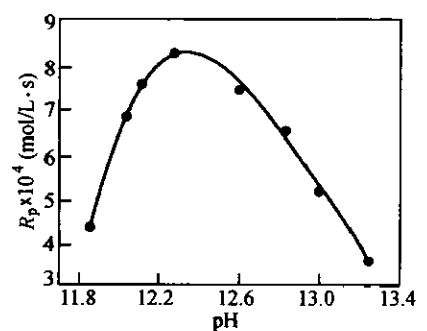


Fig. 4 Variation of R_p with different pH value
 $[\text{Ni(IV)}] = 1.867 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{AAM}] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$

4 单体浓度 $[\text{AAM}]$ 、引发剂浓度 $[\text{Ni(IV)}]$ 对聚合物分子量($\bar{M}$)的影响

单体浓度增大时聚合物分子量增大,见表 2; 引发剂浓度增大时聚合物分子量减小,见表 3. 这均与自由基聚合反应一般规律相符.

Table 2 Verification of molecular weight of PAAM					
$[\text{AAM}] (\text{mol/L})$	0.6	0.8	0.9	1.0	1.1
$\bar{M} (\times 10^{-6})$	1.96	2.062	2.883	4.447	4.94

$T = 30^{\circ}\text{C}$, solvent: *N,N*-dimethylformamide, ubbelodhe viscometer

Table 3 Verification of molecular weight of PAAM

$[\text{Ni(IV)}](\times 10^4 \text{ mol/L})$	5.883	7.06	7.648
$\bar{M}(\times 10^{-6})$	3.43	2.21	2.03

$T = 30^\circ\text{C}$, solvent: N, N -dimethylformamide, ubbelodhe viscometer

5 聚合反应的动力学方程和表观活化能

利用图 1 和图 2 的数据,在一定温度范围内,用 $1\text{g}R_p$ 分别对 $1\text{g}[\text{Ni(IV)}]$ 和 $1\text{g}[\text{AAM}]$ 作图,均得到一条直线,由直线斜率求出动力学方程中 R_p 分别对 Ni(IV) 和 $[\text{AAM}]$ 的表观指数,分别为 0.72 和 1.41. 结果用动力学方程表示如下:

$$R_p = k[\text{Ni(IV)}]^{0.72}[\text{AM}]^{1.41}$$

AAM 的浓度指数为 1.41,表明 AAM 不仅作为单体参与了反应,而且还作为还原剂参与了引发. Ni(IV) 的浓度指数为 0.72,表明除了双基终止外还存在一定的单基终止.

利用图 3 的数据,在一定范围内作 $\ln R_p - 1/T$ 图,得到一直线,由直线斜率可得聚合反应的表观活化能为 41.33kJ/mol .

6 引发机理的探讨

为验证该自由基聚合反应,在反应体系中加入约占单体量 1% 的自由基聚合阻聚剂 FeCl_3 及对苯二酚,均能阻止聚合反应进行.

用 Ni(IV) -甲酰胺体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合所得到的聚合物(PMMA),经纯化后作其红外谱图,如图 5,从图 5 中看出在 $1551\text{cm}^{-1} \sim 1650\text{cm}^{-1}$ 区间出现了最具鉴定作用的酰胺 I 带 ($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)及酰胺 II 带($\text{N}-\text{H}$ 键的弯曲振动),而由 AIBN 引发聚合的 PMMA 的 IR 谱图在此区间没有明显的吸收;另外在 3450cm^{-1} 处出现了较为尖锐的 $\text{N}-\text{H}$ 单重吸收峰,说明了仲酰胺的存在.

同时比较上述两样的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,用 Ni(IV) -甲酰胺体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合所得

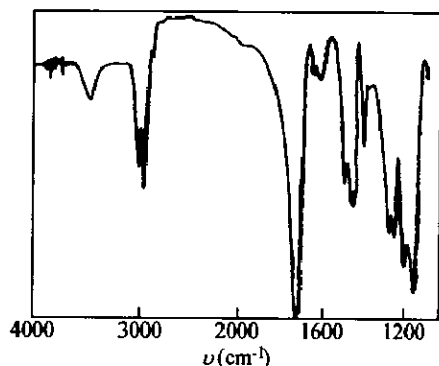


Fig. 5 Infrared spectrum of PMMA

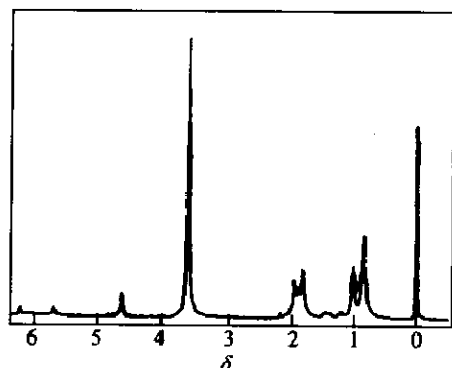
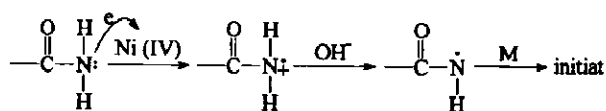


Fig. 6 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PMMA in CDCl_3

到的聚合物(PMMA)在 $\delta = 4.6$ 处出现一峰,归

属于 $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 上的 $-\text{NH}$ 上的氢,如图 6,而由 AIBN 引发聚合得到的 PMMA 则没有. 以上证明, Ni(IV) 确实是自由基引发剂参与了引发,其



引发反应可见上述反应式.

REFERENCES

- 1 Liu Yinghai(刘盈海), Song Xingru(宋杏茹), Shi Hongmei(石红梅), Xu Lili(许丽丽). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1990, 11(3): 328~330
- 2 Liu Yinghai(刘盈海), Song Mingfang(宋明芳), Hou Risheng(侯日升). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1992, 13(8): 1151~1152
- 3 Liu Yinghai(刘盈海), Liu Weihong(刘卫宏), Zhao Min(赵敏), Meng Jingong(孟劲功). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (5): 597~600

- 4 Yang Liting(杨利庭), Chang Qing(常青), Wang Fengli(王逢利), Wang Anzhou(王安周). *Physical Chem(物理化学学报)*, 1994, (4): 297 ~ 302
- 5 Hugar G H, Nandibewoor S T. *Indian Journal of Chemistry*, 1993, 32A: 1056 ~ 1059
- 6 Murthy C P, Sethuram B, T Navaneeth Rao. *Z Phys Chem (Leipzig)*, 267(6): 1212 ~ 1218
- 7 Ray P. *Inorganic Synthesis*. New York: McGraw-Hill Book Co. 1957. v201 ~ 204
- 8 Francois J, Sarazin D, Schwartz T, Weill G. *Polymer*, 1979, 20(8): 969 ~ 975
- 9 Chandraiah U, Jaffar Ali Khan, Murthy C P, Sushama Kandlikar. *Indian J Chem*, 1987, 26A: 481 ~ 484

STUDY ON THE KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION INITIATED BY DIPERIODATONICKELATE (IV) PERIODATE COMPLEX

LIU Yinghai, SHANG Yajuan, LI Weiping, WANG Chenhong, DENG Kuilin

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract The kinetics of acrylamide (AAM) polymerization initiated by diperiodatonickelate (IV) periodate complex was studied in aqueous alkaline medium. The results indicate that the equation of the polymerization rate is as follows: $R_p = k [\text{Ni(IV)}]^{0.72} [\text{AM}]^{1.41}$ and the overall activation energy of AAM polymerization is 41.33 kJ/mol. The polymer molecular weight decreases with increasing $[\text{Ni(IV)}]$ and increases with increasing $[\text{AAM}]$. The effects of various reaction conditions on the polymerization rate were also studied. The initiation mechanism was proposed.

Key words Diperiodatonickelate(IV), Acrylamide, Redox initiation