

锰(III)离子与羧酸或 α -羟基羧酸体系 引发丙烯酰胺聚合*

丘坤元 杨英飞 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

摘 要

锰(III)离子可以引发烯类单体自由基聚合。羧酸、 α -羟基羧酸对丙烯酰胺聚合有促进作用, 其活性顺序为羟基多元羧酸(柠檬酸) > 羟基羧酸(乳酸) > 羧酸(正丁酸)。测定了在较高酸性 ($[H^+] = 3.0M$) 的硫酸水溶液中, 单独 Mn^{3+} , Mn^{3+} -乙醇酸, Mn^{3+} -乳酸引发丙烯酰胺聚合的活化能与动力学方程。

关键词 自由基聚合、丙烯酰胺、锰(III)离子、乙酸锰(III)、羧酸、乙醇酸、乳酸、聚合速度方程

锰(III)离子 (Mn^{3+}) 在硫酸或焦磷酸水溶液介质中可以引发烯类单体如丙烯腈(AN)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)及甲酯(MMA)的聚合^[1,2]。锰(III)离子与羧酸氧化还原引发体系能用于烯类自由基聚合, 如 Mn^{3+} -柠檬酸^[3]或丙二酸体系^[4], 以及 Mn^{3+} -酒石酸体系^[5]引发 AN 聚合, Mn^{3+} -二甘醇酸进行丙烯酰胺(AAM)的聚合^[6], Mn^{3+} -异丁酸体系引发 AA 聚合^[7]等。本文研究了锰(III)离子[乙酸锰(III)]和 Mn^{3+} 与各种羧酸组成的体系进行 AAM 在硫酸水溶液介质中的聚合, 发现不同羧酸对聚合的促进顺序为羟基多元酸(柠檬酸、酒石酸) > 羟基羧酸(乙醇酸、乳酸) > 羧酸(丁二酸、正丁酸)。测定了单独 Mn^{3+} , Mn^{3+} -乙醇酸(GA), Mn^{3+} -乳酸(LA)体系引发 AAM 聚合的活化能和动力学方程。

实 验 部 分

原料: 单体 AAM、各种羧酸、硫酸等为化学试剂, 大部分经纯化后使用。乙酸锰 $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ 参照文献^[8]方法合成, 经纯化后用碘量法测其含量为 95.3%。

聚合: 聚合反应是在膨胀计中进行的, 将 Mn^{3+} 引发剂, [促进剂, AAM 硫酸水溶液混合后通氮 10 分钟, 转移至膨胀计, 在恒温水浴中进行聚合, 由体积收缩率计算出转化率^[9]。

结 果 和 讨 论

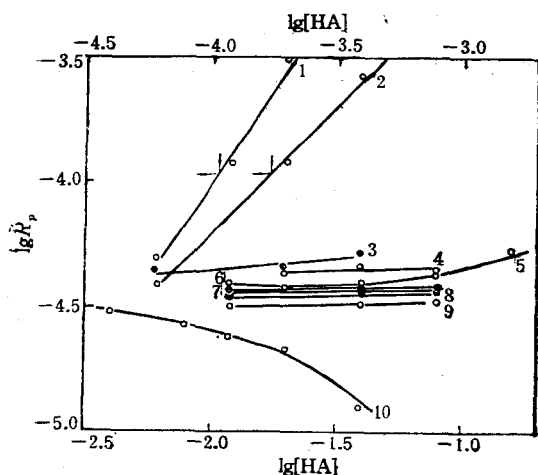
1. 各种羧酸对 Mn^{3+} 引发 AAM 聚合的影响

* 国家自然科学基金资助课题; 本刊 1988 年 1 月 6 日收到。

表 1 各种羧酸对 AAM 聚合的影响

羧 酸 HA	[HA] (mol/L)	$R_p \times 10^3$ (mol/L·S)	R_p
柠檬酸 CA (HOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOH	2.0×10^{-4}	31.4	9.18
酒石酸 TTA HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	4.0×10^{-4}	26.7	7.81
乳酸 LA CH ₃ CH(OH)COOH	2.0×10^{-3}	14.9	4.36
乙醇酸 GA HOCH ₂ COOH	2.0×10^{-3}	5.38	1.57
甘氨酸 GL H ₂ NCH ₂ COOH	4.0×10^{-2}	5.19	1.52
乙酸 HOAc CH ₃ COOH	4.0×10^{-2}	4.71	1.38
正丙酸 PA CH ₃ CH ₂ COOH	4.0×10^{-2}	3.28	0.96
异丁酸 IBA (CH ₃) ₂ CHCOOH	4.0×10^{-2}	3.99	1.17
正丁酸 BA CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4.0×10^{-2}	3.66	1.07
丁二酸 SA HOOC(CH ₂) ₂ COOH	4.0×10^{-2}	3.80	1.11
戊二酸 GLA HOOC(CH ₂) ₃ COOH	4.0×10^{-2}	3.65	1.07
甲基丙烯酸 MAA CH ₂ =C(CH ₃)COOH	2.0×10^{-2}	2.14	0.63
—	—	3.42	1.00

[AAM] = 1.0 mol/L, [Mn³⁺] = 2.0 × 10⁻³ mol/L, [H⁺] = 3.0 mol/L, 40.0°C

图 1 各种 Mn³⁺-羧酸 (HA) 体系

引发 AAM 聚合时 lg R_p 与 lg [HA] 的关系反
应条件见表 1

1. CA 2. TTA 3. GL 4. HOAc 5. IBA 6. SA
7. GLA 8. BA 9. PA 10. MAA

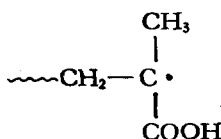
α-羟基多元酸 (CA, TTA) > α-氨基多元酸(谷氨酸) > 二元酸(己二酸)。虽然 Mn³⁺ 能引发 MAA 聚合^[1], 但图 1 的实验表明添加少量的 MAA 对 AAM 的聚合起缓聚作用, 使 R_p 下降, 且随着 MAA 量增加而急剧下降。这可能是由于发生了共聚合, 使链增长自由基末端由较活泼的自由基 $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}$ 转变为较稳定的自由基



单独 Mn³⁺ 能引发 AAM 在硫酸水溶液中的聚合, 添加各种羧酸考察其对聚合的影响, 得到如表 1 与图 1 所示的结果。由此可见, α-羟基多元羧酸如 CA, TTA 具有显著的促进聚合提高聚合速度 R_p 的作用, 其用量小而效果显著; 其次是 α-羟基羧酸如 GA, LA; 再其次是 α-氨基羧酸如 GL; 而二元羧酸与一元羧酸的活性较小, 且 R_p 随羧酸浓度的增大几乎没有变化; 不饱和羧酸 MAA 反使 R_p 下降。因此各种羧酸的活性顺序为:

α-羟基多元羧酸(CA, TTA) >> α-羟基羧酸(GA, LA) > 二元羧酸(GLA, SA) ≈ 一元羧酸(BA, IBA, PA) > 不饱和酸(MAA)

这与文献^[3]报道的 Mn³⁺-羧酸体系引发 AN 在硫酸水溶液聚合时羧酸的活性顺序相似, 即



所致。

2. 聚合反应的表现活化能

在 30—45℃ 范围内,测定不同温度下 Mn^{3+} , Mn^{3+} -GA, Mn^{3+} -LA 体系引发 AAM 的聚合速度 R_p ,随着温度上升 R_p 增大,其数值列入表 2。由 Arrhenius 作图法,即 $\lg R_p$ 对 $1/T$ 作图得到图 2 直线,由其斜率求出聚合表现活化能 E_a ,其数值如表 2 所示。可见

表 2 AAM 的聚合速度与聚合表现活化能

引发体系	温度 (℃)	诱导期 (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/L·S)	E_a (KJ/mol) (Kcal/mol)	
Mn^{3+}	30.0	1.0	1.21	79.55	19.0
	35.0	3.4	2.20		
	40.0	3.2	3.42		
	45.0	1.5	5.45		
Mn^{3+} -GA	30.0	3.1	4.13	66.15	15.8
	35.0	0.6	6.44		
	40.0	0.7	9.35		
	45.0	0.5	14.4		
Mn^{3+} -LA	30.0	1.9	6.57	66.99	16.0
	35.0	0.9	9.51		
	40.0	0.5	15.2		
	45.0	0.9	22.7		

$[\text{Mn}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{GA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{LA}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{AAM}] = 1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = 3.0 \text{ mol/L}$

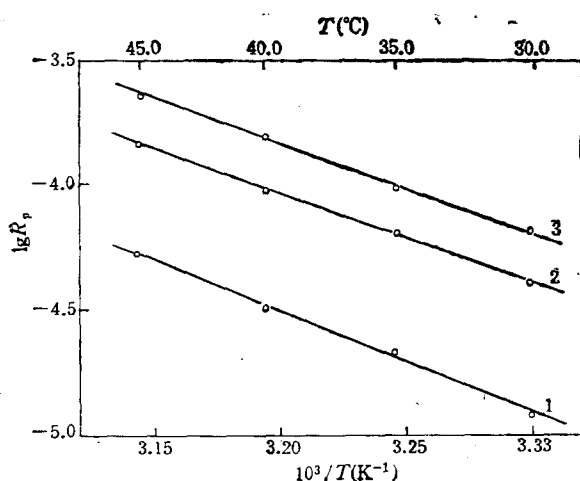


图 2 $\lg R_p$ 与 $1/T$ 的关系

1. Mn^{3+} 2. Mn^{3+} -GA 3. Mn^{3+} -LA

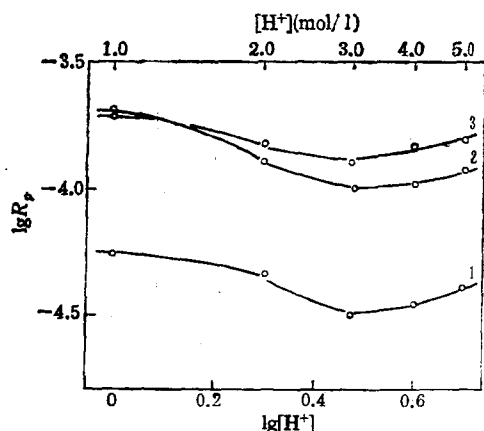


图 3 $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{H}^+]$ 的关系

$[\text{AAM}] = 1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{Mn}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
 $[\text{GA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{LA}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
 40.0℃ 1. Mn^{3+} 2. Mn^{3+} -GA 3. Mn^{3+} -LA

Mn^{3+} -GA, Mn^{3+} -LA 体系的 E_a 值要比单独 Mn^{3+} 引发时的 79.55 kJ/mol 低约 13 kJ/mol, 所以这两个引发体系的活性要比单独 Mn^{3+} 的活性高. 至于 LA 的活性比 GA 大, 可能是由于 α -碳上的甲基对 LA 与 Mn^{3+} 的络合或分解形成自由基的稳定性起有利的作用.

3. 酸性对聚合速度的影响

引发剂 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不溶于中性的水中, 但能较好地溶解在硫酸水溶液中, 并且随硫酸浓度增大其溶解度增大, 可以在均相中进行聚合. 图 3 表示了硫酸水溶液浓度对 Mn^{3+} , Mn^{3+} -GA, Mn^{3+} -LA 体系引发 AAM 聚合的影响. 由此可见当

$$[\text{H}^+] = 1-3\text{mol/L}$$

时, 聚合速度随硫酸浓度增大而下降,

$$[\text{H}^+] = 3.0\text{mol/L}$$

左右时 R_p 处在最低点. 当

$$[\text{H}^+] < 3.0\text{mol/L}$$

时引发剂 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不能很好地溶解, 而呈异相分散状态. 而

$$[\text{H}^+] = 3-5\text{mol/L}$$

时, 锰盐完全溶解, R_p 随硫酸浓度的增大而有所上升. 为了保持均相聚合, 采用

$$[\text{H}^+] = 3.0\text{mol/L}$$

的条件.

4. 聚合反应动力学

首先考察了单独 Mn^{3+} 引发 AAM 聚合时, 引发剂浓度和单体浓度对聚合的影响. 在 40.0°C, $[\text{H}^+] = 3.0\text{mol/L}$ 条件下, 固定单体浓度, 改变引发剂 Mn^{3+} 的浓度, 或反之, 得到图 4 所示的双对数曲线关系图. 由直线斜率分别求得 $[\text{Mn}^{3+}]$, $[\text{AAM}]$ 的动力学指数, 如下

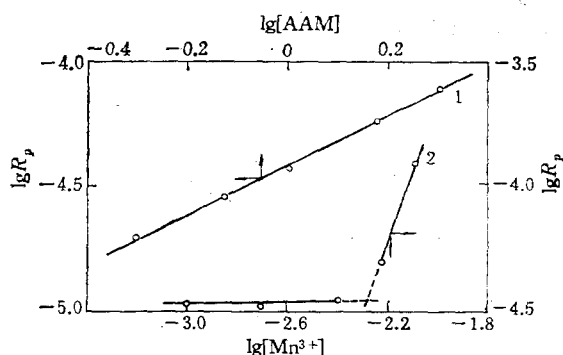


图 4 $\lg R_p$ 与 $\lg[\text{Mn}^{3+}]$ 或 $\lg[\text{AAM}]$ 的关系

1. $\lg R_p - \lg[\text{AAM}]$, $[\text{Mn}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, $[\text{H}^+] = 3.0\text{mol/L}$, 40.0°C
2. $\lg R_p - \lg[\text{Mn}^{3+}]$, $[\text{AAM}] = 1.0\text{mol/L}$, $[\text{H}^+] = 3.0\text{mol/L}$, 40.0°C

$$R_p \propto [\text{Mn}^{3+}]^0 \quad \text{当} \quad [\text{Mn}^{3+}] = 1.0-4.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$$

$$R_p \propto [\text{AAM}]^{0.99}$$

当 $[\text{Mn}^{3+}] \leq 4.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时, 溶液为均相, 这时 Mn^{3+} 浓度的指数为零。所以在均相聚合时, 单独 Mn^{3+} 引发 AAM 聚合的动力学方程为

$$R_p = K[\text{AAM}]^{0.99}$$

在改变 $[\text{Mn}^{3+}]$ 时, 当 $[\text{Mn}^{3+}] = 6.0-8.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 引发剂 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不能很好地溶解, 呈异相分散状态, Mn^{3+} 浓度的表观指数为 2.8。由于此时引发剂有溶解部分和不溶解部分, 在此不作进一步讨论。

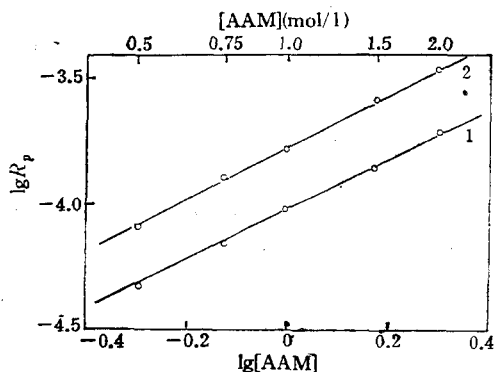


图5 $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{AAM}]$ 的关系

$[\text{Mn}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $[\text{H}^+] = 3.0 \text{mol/L}$,
 $[\text{GA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, $[\text{LA}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 40.0°C

1. Mn^{3+} -GA 2. Mn^{3+} -LA

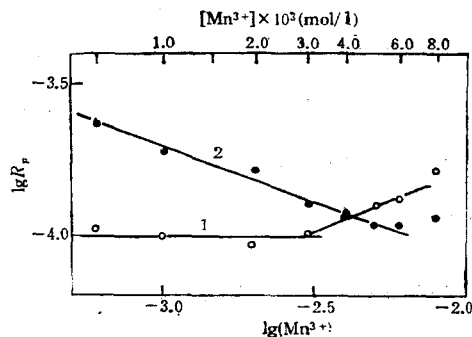


图6 $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{Mn}^{3+}]$ 的关系

$[\text{AAM}] = 1.0 \text{mol/L}$, $[\text{H}^+] = 3.0 \text{mol/L}$,
 $[\text{GA}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, $[\text{LA}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 40.0°C

1. Mn^{3+} -GA 2. Mn^{3+} -LA

采用 Mn^{3+} -GA, Mn^{3+} -LA 体系时, 分别改变组份的浓度, 测定 AAM 聚合速度 R_p , 可分别得到相应的双对数曲线关系图, 见图 5 至图 7。

由此可得下列聚合动力学方程

Mn^{3+} -GA 体系

$$R_p = K[\text{AAM}]^{1.0}[\text{Mn}^{3+}]^n[\text{GA}]^m$$

$$n = 0 \quad [\text{Mn}^{3+}] = 0.6-3.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$$

$$m = 0.31 \quad [\text{GA}] = 0.8-6.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$$

$$m = 0.65 \quad [\text{GA}] = 6.0-20 \times 10^{-3} \text{mol/L}$$

Mn^{3+} -LA 体系

$$R_p = K[\text{AAM}]^{1.1}[\text{Mn}^{3+}]^{-0.36}[\text{LA}]^{1.2}$$

可见, Mn^{3+} -GA 体系中, 当 $[\text{Mn}^{3+}]$ 较小时, R_p 不随 $[\text{Mn}^{3+}]$ 的变化而改变。至于

$[\text{GA}]$ 的指数, 其浓度较小时为 0.31, 浓度较大时为 0.65, 可能是由于 GA 与 Mn^{3+} 的络合有变化所致。对于 Mn^{3+} -LA 体系, $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{LA}]$ 的关系为一条直线。

从图 6 还可以看到, 在 Mn^{3+} -GA 体系中, 当 $[\text{Mn}^{3+}] = 4.0-8.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时, 其表观指数为 0.39, 此时为非均相聚合, 比较复杂。

假设聚合反应是按下列基元反应进行的

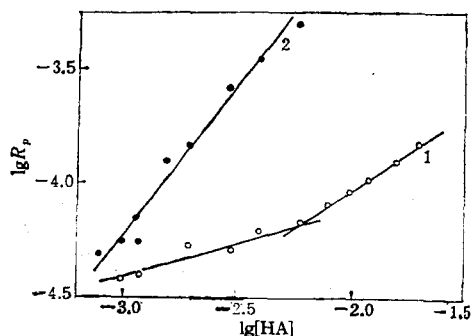
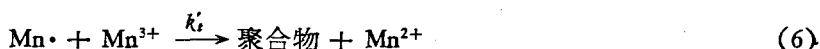
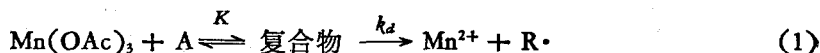


图7 $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{HA}]$ 的关系

$[\text{Mn}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $[\text{AAM}] = 1.0 \text{mol/L}$,
 $[\text{H}^+] = 3.0 \text{mol/L}$, 40.0°C

1. Mn^{3+} -GA 2. Mn^{3+} -LA



经稳态处理,如果终止是按(5)式的双基终止,则

$$R_p = \frac{k_p(Kk_i k_d)^{1/2} [\text{A}]^{1/2} [\text{Mn}^{3+}]^{1/2} [\text{M}]^{3/2}}{k'_i (k_0 [\text{Mn}^{3+}] + k_i [\text{M}])^{1/2}} \quad (7)$$

从实验得到的 Mn^{3+} -GA, Mn^{3+} -LA 体系的 Mn^{3+} 浓度指数 ≤ 0 , 单体 AAM 浓度指数在 1 左右,不符合双基终止时的(7)式,即使 $k_0 [\text{Mn}^{3+}]/k_i \ll 1$ 时将(7)式简化为:

$$R_p = K' [\text{A}]^{1/2} [\text{Mn}^{3+}]^{1/2} [\text{M}] \quad (8)$$

上述实验结果也与(8)式不符。

若是按(6)式 Mn^{3+} 参与终止,则

$$R_p = \frac{k_p K k_d}{k'_i} \cdot \frac{[\text{M}]^2 [\text{A}]}{[\text{M}] + (k_0/k_i) [\text{Mn}^{3+}]} \quad (9)$$

(i) 当 $[\text{Mn}^{3+}]k_0/k_i \ll 1$ 时,(9)式可简化为:

$$R_p = K' [\text{M}] [\text{A}] \quad (10)$$

Mn^{3+} -GA 体系在均相条件下的动力学方程式与(10)式相近,仅 $[\text{GA}]$ 的指数小于(10)

式中 $[\text{A}]$ 的指数。(ii) 当 $[\text{Mn}^{3+}]k_0$ 与 k_i 值比较接近时,若 $[\text{A}]$ 不变,可将(9)式整理得到:

$$\frac{[\text{M}]^2}{R_p} = K'' \left([\text{M}] + \frac{k_0}{k_i} [\text{Mn}^{3+}] \right) \quad (11)$$

把 Mn^{3+} -LA 体系的数据进行相应的处理,结果 $\frac{[\text{M}]^2}{R_p}$ 与 $[\text{M}]$, $\frac{1}{R_p}$ 与 $[\text{Mn}^{3+}]$ 有较好的线性关系 ($[\text{Mn}^{3+}] = 0.6-4.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$),见图 8。所以 Mn^{3+} -LA 体系在均相条件下的动力学关系符合(11)式,但 $[\text{LA}]$ 的指数略大于 1。由于(9)式中 $[\text{Mn}^{3+}]$ 项在分母上,而且分母是一个多项式,所以 $[\text{Mn}^{3+}]$ 的表观指数为所测得的负值。上述两个体系

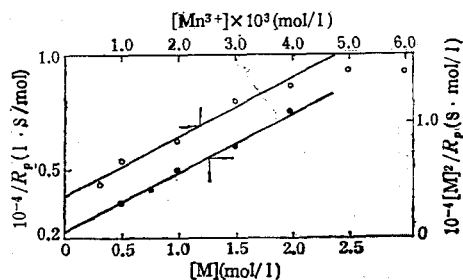


图 8 Mn^{3+} -LA 体系 $[\text{M}]^2/R_p$ 与 $[\text{M}]$, $1/R_p$ 与 $[\text{Mn}^{3+}]$ 的关系

● $[\text{M}]^2/R_p$ - $[\text{M}]$, $[\text{Mn}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $[\text{LA}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $[\text{H}^+] = 3.0 \text{mol/L}$, 40.0°C
○ $1/R_p$ - $[\text{Mn}^{3+}]$, $[\text{AAM}] = 1.0 \text{mol/L}$, $[\text{LA}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $[\text{H}^+] = 3.0 \text{mol/L}$, 40.0°C

中 GA 或 LA 浓度指数的偏差和基元反应(1)中它们与引发剂的络合有关。

单独 Mn^{3+} 体系的聚合速度方程可用上述由 Mn^{3+} 参与终止且 $[\text{Mn}^{3+}]k_0/k_i \ll 1$ 所推导出的(10)式来描述,虽然体系中没有添加促进剂,但反应介质中的溶剂 H_2O 与 Mn^{3+} 能形成复合物而产生自由基,由于 H_2O 是溶剂,所以 $[\text{A}]$ 为常数,故(10)式可简化为

$$R_p = K'''[M] \quad (12)$$

实验在均相条件下测得单体浓度的指数为 0.99, 而与 Mn^{3+} 浓度无关, 因此符合 (12) 式。

Mn^{3+} , Mn^{3+} -GA (乙醇酸), Mn^{3+} -LA (乳酸) 这三种锰(III)离子引发体系基本上遵循反应机理(1)–(4), (6)式, Mn^{3+} 既是引发剂又参与终止, $[Mn^{3+}]$ 的指数为零或为负值。它们之间在反应机理上的差异主要表现为 $[Mn^{3+}]k_0/k_t$ 值的大小, 就是基元反应(2)与(3)的竞争程度, 其中 Mn^{3+} , Mn^{3+} -GA 体系可以忽略(2)式, 而 Mn^{3+} -LA 体系(2)与(3)的反应程度相当。对于(1)式产生的初级自由基 $R\cdot$, 文献^[4,5]没有指出它们的结构, 只是假定初级自由基 $R\cdot$ 的形式与自由基的活性无关; 文献^[6,7]虽然认为是羧酸脱羧后生成相应的自由基, 但尚没有充分的证据。所以对初级自由基的结构仍需作深入的探讨。

参 考 文 献

- [1] Kaliyapurthy, K., Elayaperumal, P., Balakrishnan, T. and Santappa M., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1982, A18(2), 219.
- [2] Reddy, A. V. and Rao, A. K., *Makromol. Chem.*, 1984, 185(6), 1139.
- [3] Nayak, P. L., Samal, R. K. and Nayak, M. C., *Europ. Polym. J.*, 1978, 14(4), 287.
- [4] Devi, N. G., Mahadevan, V., *Makromol. Chem.*, 1972, 152, 177.
- [5] Samal, R. K., Suryanarayana, G. V., Dash, P. C., Das, D. P. and Nayak, M. C., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1981, A16(3), 615.
- [6] Elayaperumal, P., Balakrishnan, T., Santappa, M. and Lenz, R. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 4099.
- [7] Elayaperumal, P., Balakrishnan, T. and Santappa, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18(8), 2471.
- [8] Andrulis, P. J. Jr., Dewar, M. J. S., Dietz, R. and Hunt, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 5473.
- [9] Guo, X. Q., Qiu, K. Y. and Feng, X. D., *Scientia Sinica*(Science in China), 1987, B30(9), 897.

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED WITH $Mn(III)$ ION AND CARBOXYLIC ACIDS OR α -HYDROXY CARBOXYLIC ACIDS SYSTEMS

QIU Kunyuan, YANG Yingfei and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Manganese (III) acetate can be used as an initiator for vinyl radical polymerization. The presence of carboxylic acid will promote the polymerization of acrylamide and enhance the rate of polymerization. The order of promoting reactivity of acid is α -hydroxy polycarboxylic acid (citric acid) > α -hydroxy carboxylic acid (lactic acid) > α -amino acid (glycine) > carboxylic acid (n-butyric acid). The effect of concentration of sulfuric acid on the rate of acrylamide polymerization in the aqueous solution has been studied. The overall activation energy of polymerization and the kinetics of polymerization of acrylamide initiated with Mn^{3+} , Mn^{3+} -glycolic acid, Mn^{3+} -lactic acid systems were determined respectively.

Key words Acrylamide radical polymerization; Manganese (III) acetate; Mn^{3+} -carboxylic or α -hydroxy carboxylic acid initiation systems