

· 研究简报 ·

过硫酸盐和 N,N,N',N'-四甲基乙二胺体系引发烯类聚合机理的研究*

郭新秋 丘坤元 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 过硫酸盐和二元胺引发体系、氧化还原引发、ESR、引发机理、丙烯酸酯

过硫酸盐和 N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TMEDA) 体系用作烯类聚合的引发剂已有报道^[1-4]。本文报道该引发体系的反应机理。

1. 实验方法

丙烯酰胺 (AAM) 的聚合速度用膨胀计法测定^[4]; 单体转化率用沉淀称重法测定; 聚丙烯酰胺 (PAAM) 的分子量用粘度法按文献^[5]测定; TMEDA 与过硫酸胺 (APS) 反应产生的初级自由基, 用2-甲基-2-亚硝基丙烷 (MNP) 捕捉后, 用西德产 ER200D-SRC 顺磁共振波谱仪 (ESR) 测定; MNP 溶液浓度为 2×10^{-2} mol/l 乙醇溶液 (A), APS 浓度为 0.15mol/l 左右的水/乙醇(体积比为 1:5)溶液 (B), 测定时各取 A、B 溶液适量放入小试管中, 加入适量的 TMEDA 后, 混合液通氮 4—5 分钟, 立即转移到 ESR 仪中测定顺磁共振信号, 使用 TM 腔, X 波段, 微波功率 19.9mW, 调试频率 100KHz。用 APS/TMEDA 体系引发的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中的胺端基, 按文献^[4]方法测定。

2. 结果

(1) TMEDA 浓度对 AAM 聚合速度和分子量的影响 我们曾报道过^[4], 在过硫酸钾 (KPS) 引发 AAM 水溶液聚合时, 加入 TMEDA 使聚合速度显著加快, 聚合反应表观活化能降低, 同时聚合物的分子量比单用 KPS 引发时降低一倍左右。TMEDA 浓度对 AAM 聚合速度和产物分子量有影响(见表 1)。随着 TMEDA 浓度增加, 聚合速度加快, 同时 PAAM 的分子量降低。这一结果符合一般氧化还原体系引发烯类自由基聚合规律, 而与 Gupta 和 Bansil^[3] 的结果不同。

表 1 TMEDA 浓度对 R_p 和分子量 (MW) 的影响(40℃)*

[TMEDA] $\times 10^4$ (mol/l)	2.51	5.03	10.1	25.1	50.3
$R_p \times 10^4$ (mol/l·s)	6.56	7.56	8.54	10.3	11.6
MW $\times 10^{-4}$	2.31	2.17	1.74	1.36	1.01

* [AAM] = 1.00(mol/l); [KPS] = 5.00×10^{-4} (mol/l)。

* 国家自然科学基金资助项目; 1987年5月15日收到。

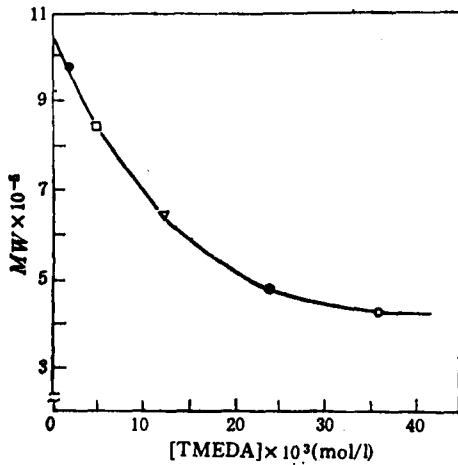


图1 分子量与 [TMEDA] 的关系

[AAM] = 1.00(mol/l); [APS] = 4.8×10^{-4} (mol/l); 40℃下反应 30min; [TMEDA]/[APS] 为: —●—5.0; —□—10.0; —△—25.0; —○—50.0; —○—75.

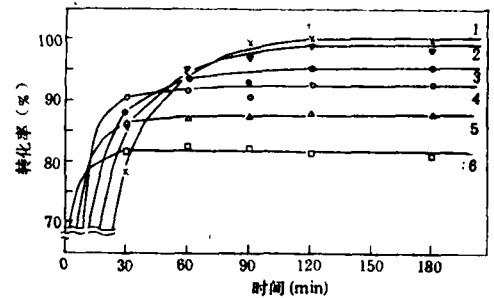


图2 不同胺浓度下的转化率(%)—

时间曲线(反应条件同表 2)

[TMEDA] $\times 10^3$ (mol/l); 1) 1.06; 2) 5.00; 3) 10.0; 4) 25.0; 5) 53.2; 6) 75.0.

在更高浓度的 TMEDA 存在下, 聚合物的分子量仍然是随着胺浓度的增加而下降(图 1)。

用沉淀法测定了不同 TMEDA 浓度下, KPS 引发 AAM 聚合的转化率-时间曲线(图 2)。结果表明, 在 40℃ 下聚合反应经过 120 分钟左右, 达到了最终转化率的极限值。很明显, 随着 TMEDA 浓度的增加, AAM 的最终转化率有规律地下降。但在反应前期(30 分钟内), 由于 R_p 随 TMEDA 浓度增加而加快, 所以一定时间下聚合转化率是依 TMEDA 浓度升高而增加的。只是在 [TMEDA]/[KPS] > 25 以上, 反应 30 分钟时转化率有所下降, 这是因为在高的胺浓度下, 聚合体系中的 KPS 很快分解完了, 出现封端聚合现象, 接近转化率的极限值(表 2)。

从以上实验可以看出, 随着 TMEDA 浓度的增加, AAM 聚合速度加快, 聚合物分子量下降; 而最终转化率, 在 [TMEDA]/[KPS] < 5 范围内, 变化不大, 在比值大于 5 时, 随 TMEDA 浓度升高有规律地下降。

(2) TMEDA 初级自由基的 ESR 研究 为了研究 TMEDA 与过硫酸盐反应后是否产生初级自由基引发单体聚合, 采用 MNP 为捕捉剂, 在水/乙醇混合介质中捕捉 APS/TMEDA 体系反应产生的初级自由基, 并用 ESR 仪检测捕捉产物的 ESR 信号。

图 3 是在较低的 APS 浓度和较高的 MNP 浓度下得到的 ESR 谱。表明是 N-甲

表 2 TMEDA 浓度对 AAM 聚合转化率的影响(40℃)*

[TMEDA] $\times 10^3$ (mol/l)	1.06	5.00	10.0	25.0	53.2	75.0
转化率(%) 30 分钟	78.5	85.6	87.6	90.3	86.4	81.6
最终转化率(%) 120 分钟	99.7	99.1	97.3	92.5	88.2	81.2

* [AAM] = 0.40(mol/l); [KPS] = 1.00×10^{-3} (mol/l)。



I



II

基自由基 I 被 MNP 捕捉到 ($a_a^N = 15.73\text{G}$ 、 $a_\beta^H = 9.84\text{G}(2\text{H})$ 、 $a_\beta^N = 2.08\text{G}$ 、 $g = 2.0063$)。图中标有“S”的谱线为溶剂自由基 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 与 MNP 加成物的信号, 它由链转移反应产生。

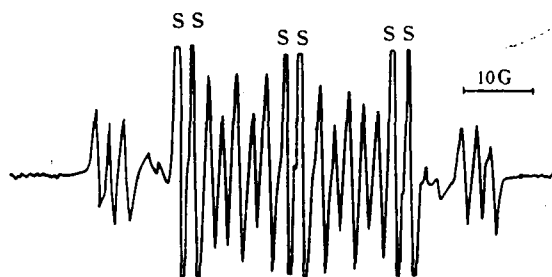


图3 TMEDA/APS/MNP 体系的 ESR 谱

条件: 0.2ml(B) + 0.8ml(A) + 10 μ l TMEDA (室温)。

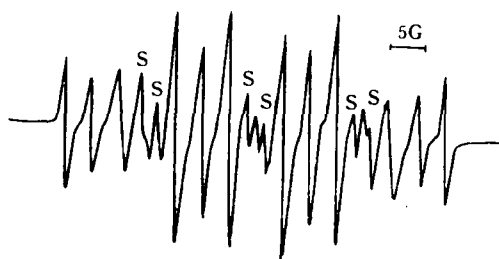
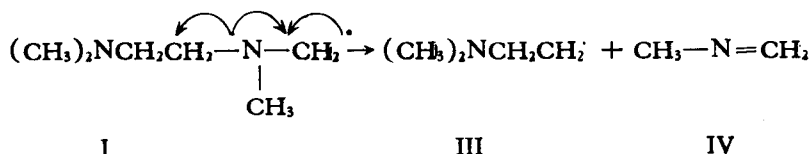


图4 TMEDA/APS/MNP 体系的 ESR 谱

条件 0.4ml(B) + 0.6ml(A) + $\geq 20\mu$ l TMEDA (室温)。

图4是在 TMEDA 浓度较高的反应条件下得到的 ESR 谱。结果表明, 是自由基 II 被 MNP 捕捉 ($a_a^N = 15.20\text{G}$ 、 $a_\beta^H = 7.60\text{G}$ 、 $a_\beta^N = 6.27\text{G}$ 、 $g = 2.0061$)。由于要在高浓度 TMEDA 存在下易得到图4, 所以自由基 II 有可能来自初级自由基向 TMEDA 链转移而产生。

图5是体系反应较长一段时间后 (30min) 得到的 ESR 信号。表明自由基 I 发生 β -裂解, 产生自由基 III, 而后被 MNP 捕捉到了。其超精细分裂常数为 $a_a^N = 16.00\text{G}$ 、 $a_\beta^H = 10.37\text{G}(2\text{H})$ 、 $a_\beta^H = 0.83\text{G}(2\text{H})$ 、 $g = 2.0058$ 。谱图中还存在自由基 I 与 MNP 加成物的信号。



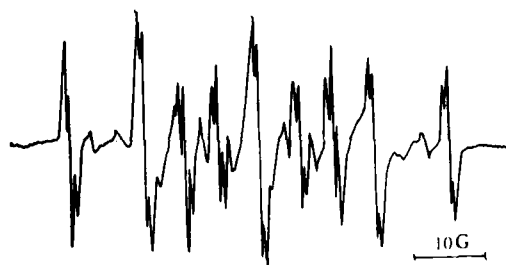


图5 TMEDA/APS/MNP 体系的 ESR 谱
条件: 0.5 ml(A) + 0.5ml(B) + 10 μ l TMEDA,
室温, 反应 30min 后测定。

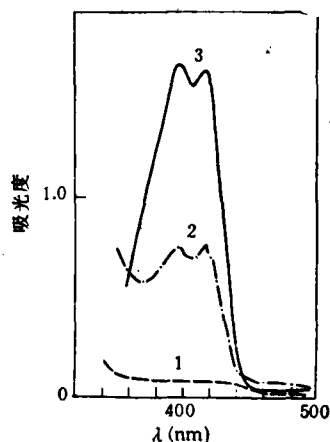
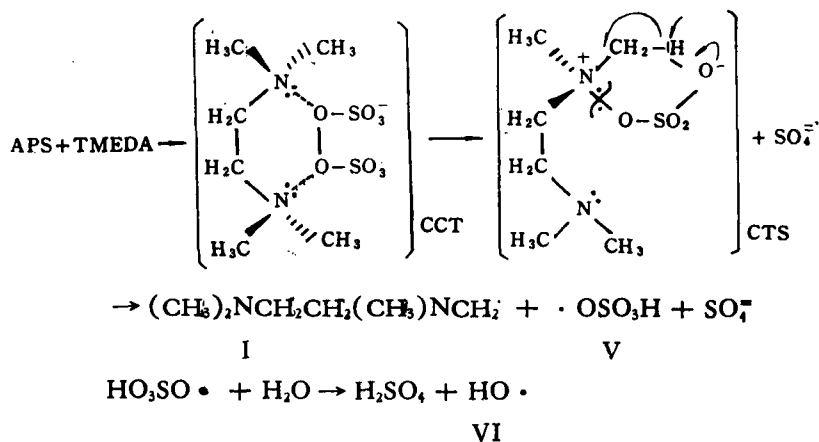


图6 PMMA 中胺端基与 TCNE 生成的 CTC 光谱
溶剂: CH_2Cl_2 ; 1) PMMA/TCNE (AIBN 引发); 2) PMMA/TCNE (APS/TMEDA 引发); 3) TMEDA/TCNE.

上述结果表明, TMEDA/APS 体系氧化还原反应, 首先产生自由基 I; 在 TMEDA 浓度较高时, 易得到自由基 II, 它主要以初级自由基向 TMEDA 链转移产生; 自由基 III 是自由基 I 的 β -裂解产物。

(3) 测定聚甲基丙烯酸甲酯中的胺端基 用 APS/TMEDA 体系引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (体积比 1:1) 混合溶剂中沉淀聚合, 引发剂浓度为 $2-3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; 产物 PMMA 纯化除去小分子胺后, 按文献 [4] 报道的方法, 用四氰乙烯 (TCNE) 检测 PMMA 中的胺端基。结果见图 6。表明 PMMA 中含有胺端基。从而证实 TMEDA 与 APS 反应后产生初级自由基 I, 并参与引发反应。

(4) 引发机理 根据上面实验结果, 提出反应机理如下:



在单体存在下, 自由基 I、V、VI 引发聚合。当无单体存在时, 初级自由基 I 将进一步发生 β -裂解产生自由基 III 和产物 IV, IV 在水中不稳定^[6]分解为 CH_3NH_2 和 CH_2O 。在

较高浓度的 TMEDA 存在下, 初级自由基 I 和 V 向 TMEDA 发生链转移而产生自由基 II.

参 考 文 献

- [1] *U. S. Pat.*, 4,189,370, Feb. 19, 1980.
- [2] Tanaka, T., *Scientific American*, 1981, 244(1), 110.
- [3] Gupta, M. K. and Bansil, R., *Polymer Preprints*, 1981, 22(2), 375.
- [4] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 中国科学, 1986, B(11), 1121.
- [5] Collinson, E., Dainton, F. S. and McNaughton, G. S., *Trans. Faraday Soc.*, 1957, 53, 489.
- [6] March, J., "Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanism and Structure", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York., 1977, p. 806.

STUDIES ON THE INITIATION MECHANISM OF PEROXYDISULFATE/N, N,N',N'-TETRAMETHYL- ETHYLENEDIAMINE SYSTEM IN VINYL POLYMERIZATION

GUO Xinqiu, QIU Kunyuan and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The initiation mechanism of the title redox system was studied by spin trapping technique and ESR spectrum. The free radical $(\text{CH}_3)_2\text{NCNCH}_2(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\cdot$ (I) is one of the initial free radicals responsible for the initiation of vinyl polymerization in addition to sulfate free radical $(\text{HO}_2\text{SO}\cdot)$. The result of amino end group analysis confirmed the fact that the free radical I did initiate vinyl polymerization. The effects of the diamine concentrations on the final percentage conversion of acrylamide polymerization and on the molecular weights of PAAM were also studied. The initiation mechanism was proposed finally.

Key words Redox system, ESR, Initiation mechanism, Peroxydisulfate and diamine system, Acrylamide