

过硫酸盐-N,N,N',N'-四甲基乙二胺体系引发 乙烯基类单体聚合动力学的研究*

丘坤元 郭新秋 马 静** 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

研究了过硫酸盐-TMEDA 体系引发丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯水溶液聚合的规律,发现 $[TMEDA]/[\text{过硫酸盐}]$ 的比值起始增大时,聚合速度 R_p 与转化率都增大,但达到某一值后,如 > 5 , R_p 虽然增大而转化率反而下降。聚合物的分子量则总是下降。测定了三种单体聚合的表现活化能 E_a 和聚合速度方程。

关键词 氧化还原引发、聚合动力学、过硫酸盐、N-四甲基乙二胺

文献中曾报道过硫酸盐-N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA) 体系能用于室温引发丙烯酰胺 (AAM) 聚合合成水凝胶^[1],或用于 N-羟甲基丙烯酰胺聚合^[2]。Gupta 和 Bansil^[3] 认为过硫酸盐-TMEDA 为一氧化还原引发体系,当 AAM 水溶液聚合时,随着 TMEDA 浓度增大,生成的聚丙烯酰胺量下降而聚合物分子量增大。与此相反,郭新秋^[4] 用膨胀计法测定过硫酸盐-TMEDA 体系引发 AAM 水溶液聚合时,随着 TMEDA 浓度增大,聚合速度增大,聚合物分子量减小。为了详尽研究这类引发体系对乙烯类单体聚合的影响,本文进行了 AAM 水溶液聚合、丙烯腈 (AN) 的水溶液沉淀聚合和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的水溶液沉淀聚合以及在甲醇-水溶液中的均相聚合,测定了聚合速度 R_p 、转化率、聚合表现活化能 E_a 和聚合速度方程。并用“电荷转移复合物 CTC 吸收光谱法”^[4]测定了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的胺端基。

实 验 部 分

1. 聚合反应

AAM、AN、MMA 单体、TMEDA、过硫酸钾 (KPS)、过硫酸胺 (APS)、四氰乙烯 (TCNE)、二甲基甲酰胺 (DMF) 和其它溶剂均为化学试剂,经纯化后使用。聚合反应是置于恒温浴的聚合管或膨胀计中氮气氛下进行。AAM 水溶液聚合时用甲醇为沉淀剂,沉淀出的聚合物经甲醇洗涤、恒重计算转化率,或由膨胀计中溶液的体积收缩率计算转化率。

* 中国科学院科学基金资助课题,1985年8月13日收到。

** 北京大学化学系1985年毕业生。

2. 聚合物分子量与端基分析

聚合物分子量用粘度法测定聚合物溶液的粘度,分别按下式计算分子量

$$\text{PAAM} \quad [\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M^{0.66} \text{ (dl/g, 水, } 25^\circ\text{C)}^{[5]}$$

$$\text{PAN} \quad [\eta] = 0.392 \times 10^{-3} M^{0.75} \text{ (dl/g, DMF; } 25^\circ\text{C)}^{[6]}$$

$$\text{PMMA} \quad [\eta] = 8.68 \times 10^{-5} M^{0.76} \text{ (dl/g, 苯, } 30^\circ\text{C)}^{[7]}$$

PMMA 的胺端基分析是将经溶解与沉淀法纯化至无游离胺的聚合物试样,与 TCNE- CH_2Cl_2 作用形成 CTC (电荷转移复合物),用 UV-VIS 分光光度计测其吸收光谱^[4].

结 果 与 讨 论

1. TMEDA 对聚合的影响

用过硫酸盐引发 AAM、AN、MMA 单体聚合时,添加 TMEDA 都能促进聚合,缩短诱导期、增加 R_p . 通常用过硫酸盐-TMEDA 引发乙烯类单体聚合时,当 $[\text{TMEDA}]/[\text{KPS}]$ 为 0.5—2 左右,AN 水溶液(图 1)及 MMA 水-甲醇(2:1)溶液(图 2)的沉淀聚合时,最终转化率有所增加,分别达到 83% 和 92%. 当比值为 5 时,AN 聚合的转化率反而下降为 75%,而比值为 50 时,转化率显著下降至 32%. AAM 水溶液聚合(图 3)当 $[\text{TMEDA}]/[\text{KPS}]$ 比值为 1 时,最终转化率已达 99%,但比值 >5 时,转化率也下降,如比值为 25,最终转化率为 92%,而比值为 75 时,下降至 80%. 因此在 AAM 聚合时只有使用非常过量的 TMEDA 才会使最终转化率下降,这与 Gupta 等^[3]的结论不同.

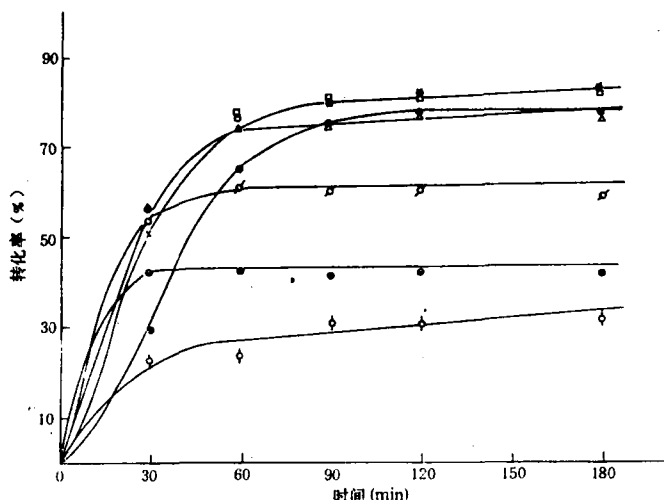


图 1 AN 聚合转化率与时间的关系.

$[\text{AN}] = 1.2 \text{ mol/l}$; $[\text{KPS}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 $[\text{TMEDA}]/[\text{KPS}]$ (mol 比): $\bullet$ 0.5, $\times$ 1, $\circ$ 1.5, $\square$ 2.5,
 $\triangle$ 5, $\diamond$ 15, $\ominus$ 30, $\varnothing$ 50; 40°C

松本恒隆等^[8]用过硫酸盐引发 MMA 与甲基丙烯酸-2-二甲胺基乙酯 (DMAEM) 的共聚合时,由于 DMAEM 为一功能性单体,它既可以聚合,也可以通过叔胺基与 KPS 作用而影响共聚合转化率. 当 $[\text{DMAEM}]/[\text{KPS}]$ 由 0—7 时,共聚合转化率增大,可达 90% 以上,但 >30 时转化率下降至 50%. 认为可能是过量的 DMAEM 能使 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 初级

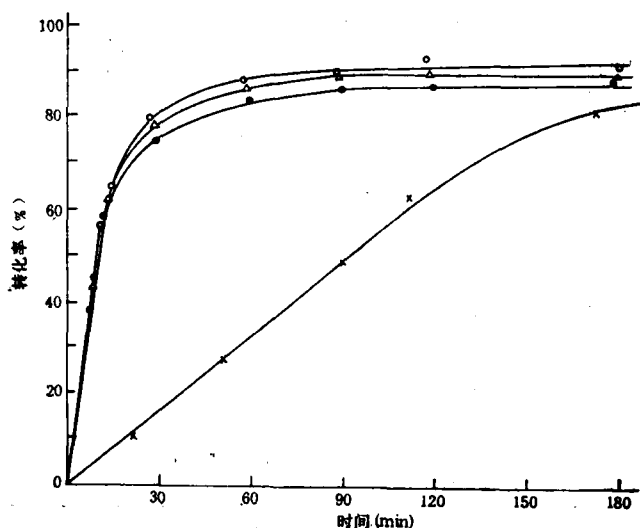


图2 MMA 聚合转化率与时间的关系
 $[MMA] = 0.19 \text{ mol/l}$; $[KPS] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[TMEDA]/[KPS]$ (mol 比):
 $\times 0, \bullet 0.5, \triangle 1, \circ 1.5$

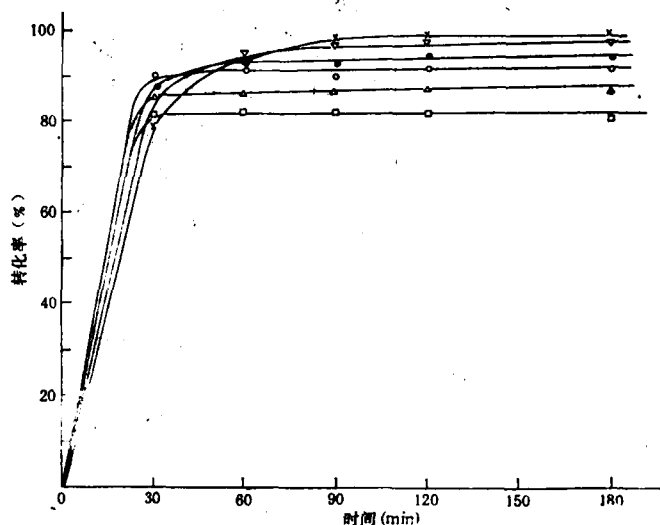


图3 AAM 聚合转化率与时间的关系
 $[AAM] = 0.4 \text{ mol/l}$; $[KPS] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 $[TMEDA]/[KPS]$: $\times 1, \nabla 5, \bullet 10, \circ 25, \triangle 50, \square 75$

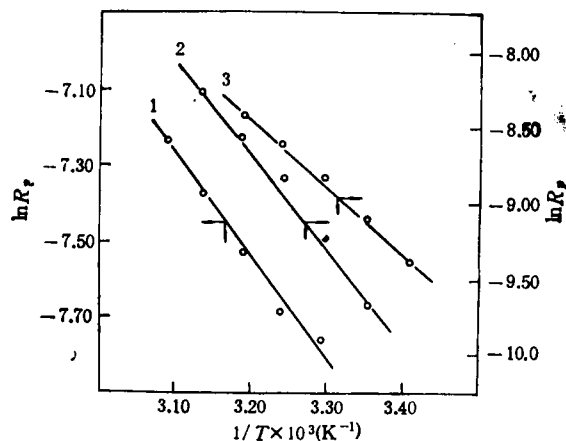
自由基转变为 SO_3^- 而失去活性。KPS-TMEDA 体系中是否有类似反应,尚待证实。

至于 $[TMEDA]/[KPS]$ 的比值对聚合物分子量的影响,本工作的实验结果也与 Gupta 和 Bansil 的结论不同。当 $[TMEDA]/[KPS]$ 浓度增大时, AAM、AN、MMA 三种单体聚合得到聚合物分子量都是下降的,符合一般的自由基聚合规律。结果如表 1 所示。

表 1 TMEDA 对聚合物分子量的影响*

单体	[KPS] (mol/l)	[TMEDA]/ [KPS] (mol 比)	聚合时间 (分)	MW (万)	转化率 (%)	单体	[KPS] (mol/l)	[TMEDA]/ [KPS] (mol 比)	聚合时间 (分)	MW (万)	转化率 (%)
AAM	5.0×10^{-4}	0.60	15	229	34.5	AN	2.0×10^{-3}	0	120	82.7	55.2
		1.2	15	197	41.4			0.5	120	34.0	27.3
		3.0	15	139	53.6			0.75	120	28.1	80.2
		6.0	15	102	58.7			1.0	90	26.9	79.9
		6.0	30	121	82.5			1.0	120	25.8	81.6
								1.0	180	24.6	83.1
MMA	1.0×10^{-3}	0	90	84.0	48.7			1.5	120	22.6	81.4
		0.5	60	5.65	88.4			2.5	120	20.2	79.3
		0.5	90	5.30	90.1			5.0	120	17.9	75.7
		0.5	120	5.86	93.0			15	120	13.0	59.8
		1.0	90	4.02	89.2			30	120	9.8	43.6
		1.5	90	3.32	86.2			50	120	7.5	31.8

* [AAM] = 1.0 mol/l; [AN] = 1.2 mol/l; [MMA] = 0.19 mol/l; 单独使用 KPS 时浓度为 5×10^{-3} mol/l; 反应温度: 40℃.

图 4 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系

[KPS] = [TMEDA] = 3.0×10^{-4} mol/l;
1. [AAM] = 1.0 mol/l; 2. [MMA] = 3.74 mol/l, 甲醇-水体系; 3. [AN] = 0.76 mol/l

2. 聚合反应的表现活化能

固定引发体系和单体浓度在不同温度下进行 AAM、AN、MMA 的聚合, 从 Arrhenius 作图法(图 4)求出聚合表现活化能 E_a , 其数值见表 2. 由此可见, 过硫酸盐-TMEDA 引发聚合时的 E_a 要比单独使用过硫酸盐时小得多, 测得 AAM、AN、MMA 聚合的 E_a 值分别为 5.3、9.05、13.2 kcal/mol, 因此过硫酸盐-TMEDA 能在低温引发聚合.

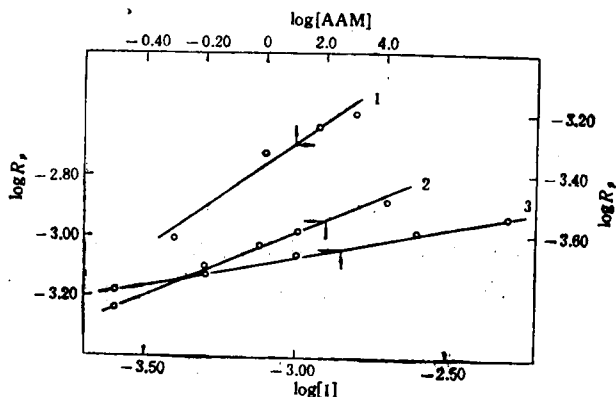
3. 聚合反应动力学

按常规方法, 测出聚合速度 R_p 随浓度变化的数据, 然后以 $\lg R_p$ 对 $\lg [I]$ 或 $\lg [M]$ 作图(图 5—7), 因此

表 2 AAM、AN、MMA 聚合的表现活化能

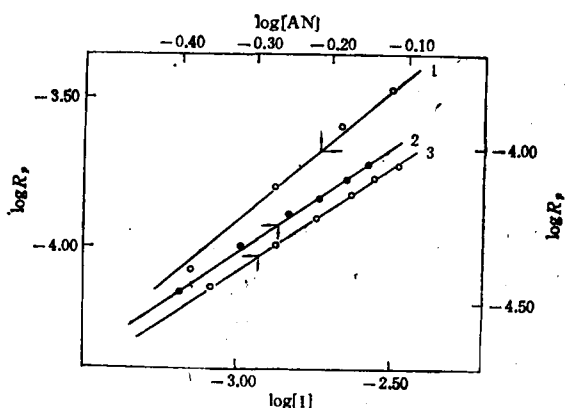
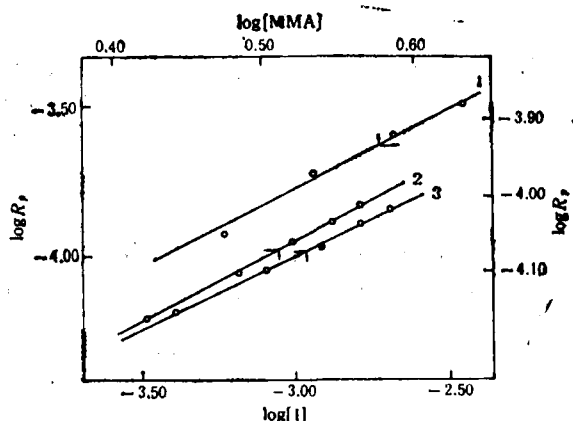
单体*	引发体系	E_a (kcal/mol)	温度 (℃)
AAM	KPS	15.0	45—55
	KPS-TMEDA	5.3	30—50
AN	KPS	24 ^[9] 17.5 ^[10]	20—40
	KPS-TMEDA	9.1	
MMA	APS	20.6	35—55
	APS-TMEDA	13.2	25—45

* MMA 在甲醇-水(体积比 2:1)混合溶剂中沉淀聚合; 其它均在水中聚合.

图5 $\lg R_p$ 与 $\lg [I]$ 或 $\lg [AAM]$ 的关系1. $\lg R_p - \lg [AAM]$; 2. $\lg R_p - \lg [KPS]$; 3. $\lg R_p - \lg [TMEDA]$

求出引发剂 $[I]$ 或单体浓度的反应级数。因此得到如下的聚合速度方程。

AAM 水溶液均相聚合时,

图6 $\lg R_p$ 与 $\lg [I]$ 或 $\lg [AN]$ 的关系1. $\lg R_p - \lg [AN]$; 2. $\lg R_p - \lg [TMEDA]$
3. $\lg R_p - \lg [APS]$ 图7 $\lg R_p$ 与 $\lg [I]$ 或 $\lg [MMA]$ 的关系1. $\lg R_p - \lg [MMA]$; 2. $\lg R_p - \lg [TMEDA]$
3. $\lg R_p - \lg [APS]$

$$R_p = K[KPS]^{0.40}[TMEDA]^{0.19}[AAM]^{1.0}$$

其中 TMEDA 浓度的反应级数小于 0.5, 而 KPS 浓度的反应级数接近 0.5, AAM 浓度符合一般的一级关系, 说明 TMEDA 组份的反应较复杂。AN 水溶液沉淀聚合时,

$$R_p = K[APS]^{0.70}[TMEDA]^{0.70}[AN]^2$$

这一聚合速度方程偏离一般氧化还原引发聚合速度方程, 可能是由于 AN 浓度很小, 引发反应包括单体与初级自由基的反应, 而且由于发生沉淀聚合, 增长自由基被包埋而发生单基终止所致。文献^[11]也报道了用 KPS-多元胺体系引发 AN 聚合时, 其 $R_p \propto [\text{多元胺}]^{0.77} [AN]^2$ 。

MMA 在甲醇-水(体积比 5:1)混合溶剂中聚合为一均相聚合, 这时得到的聚合速度方程为

$$R_p = K[\text{APS}]^{0.5} [\text{TMEDA}]^{0.55} [\text{MMA}]^{1.0}$$

符合一般的氧化还原引发聚合的速度方程, 如果用体积比为 2:1 的甲醇-水混合溶剂, 因发生沉淀聚合, 则单体浓度的指数变为 2.3, 而 APS 与 TMEDA 浓度的指数为 0.53 和 0.52, 说明反应比较复杂。

4. 聚合物的端基分析

由 KPS-TMEDA 引发 MMA 聚合得到的 PMMA, 经纯化后, 溶于 TCNE-CH₂Cl₂ 溶液, 由于胺端基能与 TCNE 形成 CTC, 用 UV-VIS 分光光度计测定其紫外可见光谱, 在 400—430nm 处有吸收峰, 表明 PMMA 带有 TMEDA 的碎片^[4]。

参 考 文 献

- [1] Tanaka, T., *Scient. Amer.*, 1981, 244(1), 110.
- [2] Boschetti, E., *U. S. Pat.*, 1980, 4, 189, 370 19Feb.
- [3] Gupta, M. K. and Bansil, R., *Polym. Preprints*, 1981, 22(2), 375.
- [4] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 中国科学, B 辑, 1986, (11), 1121.
- [5] Collinson, E., Dainton, F. S. and McNanghton, G. S., *Trans. Faraday Soc.*, 1957, 53, 489.
- [6] Onyon, P. F., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 13.
- [7] Fox, T. G., Kinsinger, J. B., Manson, H. F. and Schuele, E. M., *Polymer*, 1962, 3, 71.
- [8] 松本恒隆、大久保政芳、尾上勤, 高分子论文集, 1975, 32(3), 162.
- [9] 山崎男, 高分子化学, 1957, 14, 196.
- [10] 内田盛也、长尾英夫, 工业化学杂志, 1957, 60, 517.
- [11] Ryasnoi, V. D., Arkhipsev, V. M. and Salamatov, I. I., *Vestsi Akad. Navuk. Belarus. SSR, Ser Khim. Navuk.*, 1971, 6, 50; *Chem. Abstr.*, 1972, 76, 113667k.

STUDIES ON THE KINETICS OF VINYL POLYMERIZATION INITIATED WITH PEROXYDISULFATE AND N, N, N', N'- TETRAMETHYLETHYLENEDIAMINE SYSTEM

QIU Kunyuan, GUO Xinqiu, MA Jing and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Aqueous solution polymerizations of vinyl monomers, such as acrylamide (AAM), acrylonitrile (AN) and methyl methacrylate (MMA), initiated with peroxydisulfate and N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) system have been investigated in this paper. It was found that when the ratio of [TMEDA]/[peroxydisulfate] was in the range of 0.5—2, the polymerization rate R_p and the ultimate conversion were enhanced while the ultimate conversion decreased when the ratio was 5—50, and the molecular weight of polymer always decreased. The activation energy of polymerization and polymerization rate equation were determined.

Key words Redox initiation, Kinetic study, Acrylic monomer, Persulfate, N-tetramethylethylenediamine