

铈离子与乙酰苯胺及其衍生物引发丙烯酸胺聚合动力学的研究*

丘坤元 王 伟
(北京大学化学系, 北京)

摘 要

以铈离子和酰苯胺引发体系进行丙烯酸胺的聚合, 研究了不同结构酰苯胺对聚合的影响. 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}(3:1)$ 介质中聚合时, 乙酰对甲苯胺对聚合的促进作用最为明显, 聚合速度可提高一个数量级. 测定了聚合反应的表现活化能和聚合动力学方程、由聚合物的原子发射光谱, UV 光谱和端基测定, 提出了聚合反应机理.

关键词 铈离子/乙酰苯胺及其衍生物引发体系、丙烯酸胺、自由基聚合、聚合动力学.

铈离子能单独引发烯类单体聚合, 也可与其它促进剂组成氧化还原引发体系. 常见的促进剂有醇、醛、酮、 α -羟基酸, 胺等^[1,2]. 关于酰胺化合物能否用作促进剂, 研究报道较少. 近来 Samal 等^[3]报道铈离子与硫代乙酰胺、丁二酰胺、乙酰胺等组成的体系能引发丙烯腈水溶液聚合. 冯新德等^[4]发现乙酰苯胺(AA)及其衍生物是一类有效的促进剂, 铈离子-AA体系能顺利引发丙烯酸胺(AAM)聚合. 本文较深入地研究了不同结构的酰胺、反应介质对铈离子引发AAM聚合的影响, 测定了铈离子与AA及其衍生物引发AAM聚合的表现活化能 E_a , 聚合动力学方程, 结合聚合物的端基分析, 提出了这类引发体系的反应机理.

实 验 部 分

原料

单体 AAM 为化学试剂, 经丙酮重结晶二次后使用. N-乙酰苯胺(AA), N-乙酰对甲苯胺(APT), N-乙酰对氯苯胺(APCA), N-乙酰对硝基苯胺(APNA)分别由苯胺或相应的对位取代苯胺经乙酰化合成的; N,N-甲基乙酰苯胺(NMAA)由N-甲基苯胺的乙酰化反应合成的; N-苯甲酰苯胺(BA), N-苯甲酰对甲苯胺(BPT)由相应的苯胺和对甲苯胺分别与苯甲酰氯反应合成的. 上述酰胺化合物都经纯化, 元素分析与熔点符合要求后使用. 甲基丙烯酸甲酯(MMA)经减压蒸馏, 乙腈、甲酰胺为化学试剂经蒸馏提

* 1987年9月11日;国家自然科学基金资助课题.

纯后使用,其它化学试剂硝酸铈铵 (CAN)、四氰基乙烯 (TCNE)、甲醇、氯仿、二氯甲烷等直接使用。

聚合

在膨胀计中进行聚合,由体积收缩计算转化率^[2]。聚合液倾入甲醇中析出聚丙烯酰胺 (PAAM)。聚合物的分子量用粘度法测出特性粘数 $[\eta]$,按文献[6]公式计算出分子量。

甲基丙烯酸甲酯的聚合是在水-甲酰胺[(1:4)混合溶剂中进行的,单体浓度为 10%, CAN、AA 的浓度分别为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 35°C 反应 1 小时,反应液倾入甲醇得聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。按此方法也可进行 AAM 的聚合。所得的聚合物经多次溶解沉淀纯化后进行聚合物分析。

聚合物分析

经纯化的 PAAM、PMMA 进行聚合物的分析。用美国 Jarrell-Ash 3.4 米大型光谱仪定性分析铈原子含量。用日本岛津 UV-250 紫外光谱仪分别测定 PAAM 水溶液, PMMA 氯仿溶液的 UV-VIS 吸收光谱。聚合物胺端基可用“CTC”光谱法定性测定^[2],为了考察此法是否适用于酰胺端基分析做了一些尝试。

结 果 与 讨 论

1. 酰苯胺类化合物对聚合的影响

表 1 列举了各种结构的酰苯胺类化合物对铈离子即 CAN 引发 AAM 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$

表 1 酰苯胺类化合物对聚合的影响*

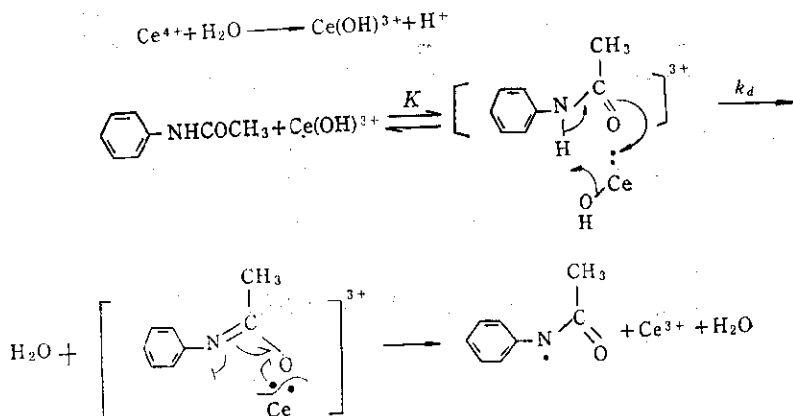
添加化合物	结 构 式	诱导期 (min)	$R_p \times 10^3$ (mol/l · s)	R_p	MW (10^{-3})
—	—	4.3	5.96	1	2.82
APT	$\text{CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	0.5	102.5	17.2	3.21
AA	$\text{CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$	1.0	11.8	1.98	3.83
APCA	$\text{CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	1.0	11.6	1.95	4.03
APNA	$\text{CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	5.0	5.77	0.97	3.21
NMAA	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	2.6	7.03	1.18	3.20
BA	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$	3.0	7.40	1.24	4.22

* $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{CAN}] = [\text{酰苯胺}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}(3:1)$, 25°C

(3:1 v/v) 介质中聚合的影响。从此表可看出, 添加的酰苯胺类化合物中, 除 APNA 外都起促进聚合作用, 缩短诱导期, 提高聚合速度 R_p 。 R_p 的顺序依次递减。

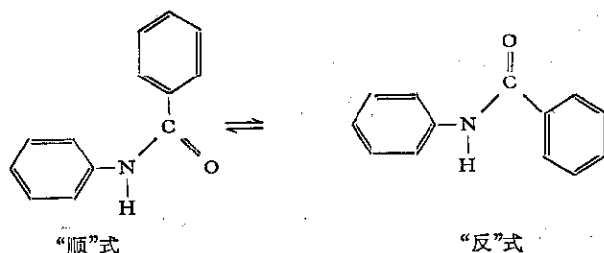


这一顺序与在 H_2O -甲酰胺 (1:4 v/v) 介质中聚合时的 R_p 顺序相似^[4]。这是与酰苯胺类化合物和铈离子的反应机理有关, 在前文^[4]中我们提出这类反应是经过酰苯胺中的羟基与铈离子络合, 然后酰苯胺的氮原子上的氢被摘除生成氮自由基, Ce^{4+} 与 AA 的反应如下:



由于氮上氢原子对反应有贡献, 因此 NMMA, 即 AA 化合物中氢原子被甲基取代, R_p 就下降 40%。APNA 化合物苯环对位上的硝基为一吸电子基团, 对于形成络合物一步是不利的, 但对摘氢(氢质子的形成)这一步是有利的, 实验结果表明 R_p 要比 AA 的下降一半, 说明形成络合物的一步是很重要的。这可由 APT 的作用看出。APT 化合物苯环对位上的甲基为一给电子基团, 有利于与铈离子形成络合物, 因此, R_p 升高。至于为何会有如此大的影响, 使 R_p 提高了一个数量级, 是否是反应介质的影响, 或还有其它的原因尚不清楚。

当 AA 的乙酰基改为苯甲酰基时如 BA, R_p 的顺序为 $\text{Ce}^{4+}-\text{AA} > \text{Ce}^{4+}-\text{BA}$ 说明酰基的结构同样也会影响聚合。这可能与苯环的空间阻碍有关。BA 可能存在下两种“顺”与“反”式构象



“顺”式构象符合与 Ce^{4+} 络合及摘氢的反应, 但由于两个苯环较近, 为不稳定的构象, 所以使 R_p 下降。当苯基为氢原子取代如甲酰苯胺 (FA), 则它的活性要比 BA 大, 活性近于 AA^[4]。

2. 反应介质对聚合的影响

在固定聚合条件下,改变反应介质中乙腈的用量,得到表 2 的结果.

表 2 反应介质对 AAM 聚合的影响*

$H_2O:CH_3CN(v/v)$	5:1	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2
诱导期 (min)	0.5	0.5	0.5	0.5	2.1	3.2
$R_p \times 10^3 (mol/l \cdot s)$	106	105	103	103	34.7	26.3

* $[AAM] = 2.0 mol/l$; $[CAN] = [APT] = 5.0 \times 10^{-3} mol/l$; $25.0^\circ C$.

从表 2 可以看出,用 CAN-APT 引发体系时,当反应是在均相体系聚合,即 $H_2O:CH_3CN$ 在 5:1—3:1 时, R_p 几乎没有变化,但在非均相体系聚合,即 $H_2O:CH_3CN$ 在 2:1—1:2 时,除在 2:1 时 R_p 没有变化外,其余的 R_p 都显著下降. R_p 随乙腈用量增大到 1:1 时显著下降,这还可由 Ce^{4+} 、 Ce^{4+} -BA 引发体系进行聚合的实验观察到,其结果见表 3. 这说明除了相态由均相转变为沉淀聚合外,可能乙腈量大时它能与 Ce^{4+} 络合,阻碍了 Ce^{4+} 与 APT 的反应.

表 3 乙腈用量对 AAM 聚合的影响*

引发体系	均相聚合 ($H_2O:CH_3CN = 3:1$) $R_p \times 10^3 (mol/l \cdot s)$	沉淀聚合 ($H_2O:CH_3CN = 1:1$) $R_p \times 10^3 (mol/l \cdot s)$
CAN	11.92	2.80
CAN-APT	127.1	32.1
CAN-BA	12.0	2.88

* $[AAM] = 2.0 mol/l$; $[CAN] = [酰胺] = 5.0 \times 10^{-3} mol/l$, $40.0^\circ C$.

3. 聚合反应表观活化能

在固定引发体系和单体浓度条件下,测定不同温度 AAM 的 R_p ,用 Arrhenius 作图法 ($\ln R_p$ 对 $1/T$)可测定出聚合反应的表观活化能 E_a ,图 1 为 CAN、CAN-AA、CAN-APT 引发聚合时 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系图. 从表 4 的 E_a 数值,可见 CAN-APT 引发体系的 E_a 值最小,为 $9.46-11.1 KJ/mol$ ($2.26-2.65 Kcal/mol$),所以其 R_p 值也最大. 另外在不同的反应介质测出的 E_a 值也略有变化,在 $H_2O:CH_3CN$ (3:1) 介质中的 E_a 值要比 $H_2O:HCONH_2$ (1:4) 时为低.

4. 聚合速度方程

按照一般测定聚合速度方程的方法,固定聚合条件而改变某一引发剂或添加剂,单体浓度,求出 R_p . 再由聚合速度、引发剂或添加剂、单体浓度的对数作图法,得如图 2—4 所示的结果. 由其斜率分别求出其指数来,在 H_2O-CH_3CN (3:1) 介质中,不同引发体系的聚合速度方程如下:

表 4 AAM 聚合的表现活化能

引发体系	反应介质	v/v	E_a		温度 ($^{\circ}\text{C}$)	文献
			(KJ/mol)	(Kcal/mol)		
CAN	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$	3:1	41.28	9.86	20—40	本工作
CAN	$\text{H}_2\text{O}-\text{HCONH}_2$	1:4	59.45	14.2	18—35	[4]
CAN-AA	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$	3:1	18.88	4.51	20—40	本工作
CAN-AA	$\text{H}_2\text{O}-\text{HCONH}_2$	1:4	20.18	4.82	18—35	[4]
CAN-APT	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$	3:1	9.46—11.09	2.26—2.65	20—40	本工作
CAN-APCA	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$	3:1	20.72	4.95	20—40	本工作
CAN-APNA	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$	3:1	36.5	8.72	20—40	本工作
CAN-NMAA	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$	3:1	31.06	7.42	20—40	本工作
CAN-BA	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$	3:1	30.48	7.28	20—40	本工作

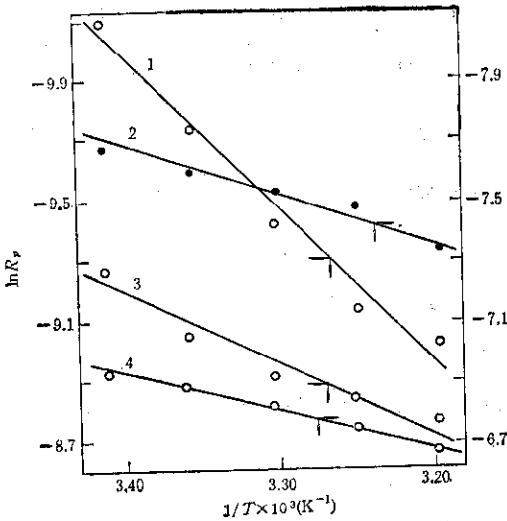


图 1 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系

(1) CAN; (2) CAN-APT; (3) CAN-AA;
(4) CAN-APT; 反应条件除 (2) $[\text{AAM}] = 1.0 \text{ mol/l}$ 外, 其余与表 1 同。

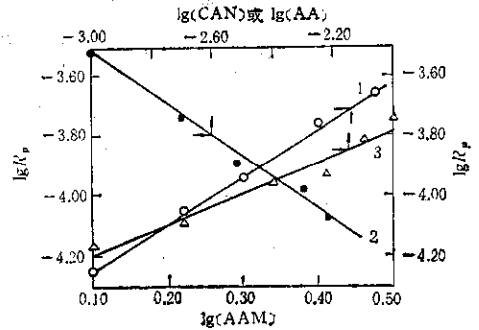


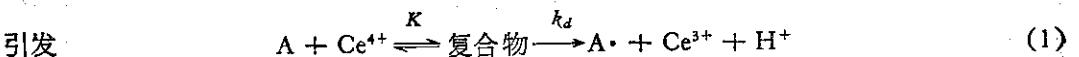
图 2 R_p 对 CAN, AA, AAM 浓度的双对数图
(1) $\lg R_p - \lg [\text{AAM}]$, $[\text{CAN}] = [\text{AA}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 25°C ; (2) $\lg R_p - \lg [\text{CAN}]$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{AA}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; (3) $\lg R_p - \lg [\text{AA}]$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{CAN}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 25°C 。

CAN-AA 体系: $R_p \propto [\text{AAM}]^{1.71} [\text{CAN}]^{-0.70} [\text{AA}]^{0.41}$

CAN-APT 体系: $R_p \propto [\text{AAM}]^{1.29} [\text{CAN}]^{-0.73} [\text{APT}]^{0.40}$

CAN-NMAA 体系: $R_p \propto [\text{AAM}]^{1.72} [\text{CAN}]^{-0.86} [\text{NMAA}]^{0.33}$

出现聚合速度与 Ce^{4+} 浓度呈反比即浓度指数 < -1 , 这是由于 Ce^{4+} 能与自由基进行氧化反应所致。当聚合是由如下的基元反应组成时,



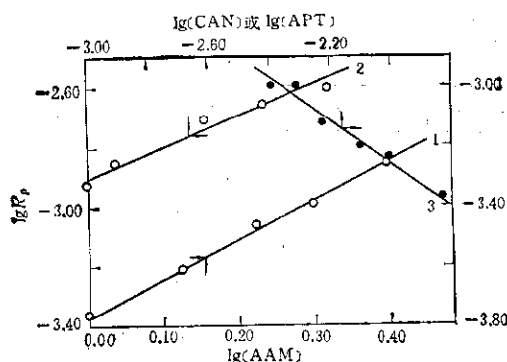


图3 R_p 对 CAN、APT、AAM 浓度的双对数图
(1) $\lg R_p - \lg [AAM]$, $[CAN] = [APT] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 25°C ; (2) $\lg R_p - \lg [CAN]$, $\lg R_p = \lg [CAN]$, $[AAM] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[APT] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 25°C ; (3) $\lg R_p - \lg [APT]$, $[AAM] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[CAN] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 25°C .

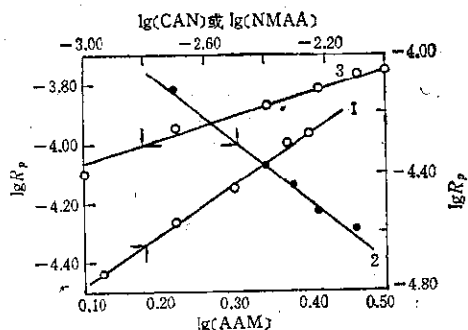
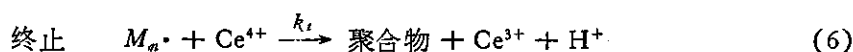
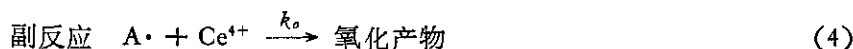


图4 R_p 对 CAN、NMAA、AAM 浓度的双对数图
(1) $\lg R_p - \lg [AAM]$, $[CAN] = [NMAA] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 25°C ; (2) $\lg R_p - \lg [CAN]$, $[AAM] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[NMAA] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 25°C ; (3) $\lg R_p - \lg [NMAA]$, $[AAM] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[CAN] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 20°C .



如果终止主要是由 Ce^{4+} 的参与而终止, 即 6 式, 用稳态法处理, 即满足 $d[A \cdot]/dt = 0$ $d[M \cdot]/dt = 0$, 则可以得到:

$$[M \cdot] = \frac{[M]}{k_i} \left\{ k_i' + \frac{K k_d [A]}{[M] + k_o/k_i [\text{Ce}^{4+}]} \right\} \quad (8)$$

$$R_p = \frac{k_p [M]^2}{k_i} \left\{ k_i' + \frac{K k_d [A]}{[M] + k_o/k_i [\text{Ce}^{4+}]} \right\} \quad (9)$$

可见 R_p 与单体浓度指数关系为 1—2 之间, 而与 Ce^{4+} 浓度的指数关系为 ≤ -1 , 而与添加剂 A 浓度为 1 次方关系。

如果是按 7 式进行双基终止, 而其它基元反应不变, 同样经稳态处理得到:

$$R_p = \frac{k_p [M]^{3/2} [\text{Ce}^{4+}]^{1/2}}{k_{tm}^{1/2}} \left\{ k_i' + \frac{K k_d [A]}{[M] + k_o/k_i [\text{Ce}^{4+}]} \right\}^{1/2} \quad (10)$$

这时 R_p 与单体浓度 1—1.5 次方成正比, 而与 Ce^{4+} 浓度无关或 1/2 次方成正比, 而与添加剂 A 浓度的指数关系为 1/2。

由此可见实验结果介于 9 式与 10 式之间, 说明终止反应可包括双基与 Ce^{4+} 参与终止, 因此, Ce^{4+} -AA 体系的聚合机理是比较复杂的。

5. 聚合物的分析

Narita 等^[7,8]曾报道由铈离子引发聚合的 PAAM 含有铈原子。我们将经过多次溶

解沉淀操作纯化的 PAAM 和 PMMA 进行原子发射光谱分析, 得到表 5 的结果。可见单独铈离子或铈离子与 AA 及其衍生物引发聚合得到的 PAAM 都含有铈原子, 但 PMMA 检测不出铈来。

表 5 原子发射光谱测定聚合物的铈原子

试样号	引发体系	反应介质	聚合物	Ce 原子含量
8613	CAN	H ₂ O	PAAM	++*
8641	CAN-AA	H ₂ O	PAAM	++
8621	CAN-NMAA	H ₂ O-HCONH ₂ (1:4)	PAAM	++
8639	CAN-APCA	H ₂ O-HCONH ₂ (1:4)	PAAM	++
8604	CAN-APNA	H ₂ O-HCONH ₂ (1:4)	PAAM	++
8625	CAN-APNA	H ₂ O-HCONH ₂ (1:4)	PMMA	—

* ++表示铈含量 $\leq 10^{-2}$, —表示 $< 10^{-5}$

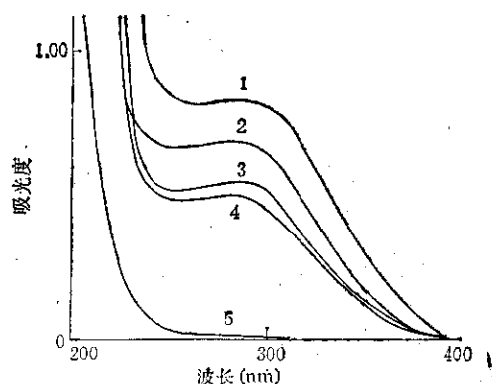


图 5 PAAM 水溶液的 UV 谱

(1) CAN (5×10^{-4} mol/l); (2) PAAM (0.47 g/l, Ce⁴⁺-AA 引发); (3) PAAM (0.95 g/l, Ce⁴⁺-APNA 引发); (4) PAAM (0.98 g/l, Ce⁴⁺单独引发); (5) PAAM (0.23 g/l, APS-MP 引发)。

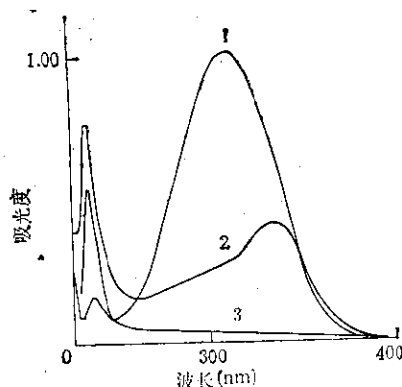


图 6 PMMA 氯仿溶液的 UV 谱

(1) APNA (5×10^{-4} mol/l); (2) PMMA (4 g/l, Ce⁴⁺-APNA 引发); (3) PMMA (4 g/l, Ce⁴⁺单独引发)。

测定 PAAM 水溶液的 UV 光谱时, 单独铈离子或二元组分体系引发得到的 PAAM 在 250—290 nm 处有一特征吸收峰, 而用过硫酸铵 (APS) 与吗啉 (MP) 引发体系聚合的 PAAM 在此区域无吸收, 结果如图 5 所示。由此图曲线 1 可见 CAN 水溶液在 250—290 nm 处也有吸收峰, 因此, 认为 PAAM 含有铈。

将 CAN-APNA 体系引发聚合得到的 PMMA 溶于氯仿中, 测定其 UV-VIS 光谱, 在 334 nm 处有一吸收峰, 它与 APNA 在氯仿中的吸收峰 313 nm 相边, 而单独铈离子引发聚合的 PMMA 在此区域都无吸收, 见图 6。所以认为 APNA 碎片(自由基)能引发单体聚合而形成端基。

“CTC”紫外光谱分析能用于 PMMA 的脂肪胺端基的定性分析^[9]。Bonner 和

Woolsey^[9]虽报道了 AA 及其衍生物能与 TCNE 形成 CTC, 并测定了 UV-VIS 光谱。我们重复实验时发现由于 AA 及其衍生物的给电子能力要远比胺类为低, 因而在较低浓度时, 如 $[\text{TCNE}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, $[\text{APT}] \leq 1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 时, 不能形成 CTC, 只有 $[\text{APT}] \geq 5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 时, 才能形成 CTC, 在 540nm 处有一吸收峰, 而聚合得到的 PMMA, 端基浓度是达不到 10^{-2}mol/l 数量级, 因此, 不能用此法检测酰胺端基。

致谢 我系刘跃同志协助测定原子发射光谱。

参 考 文 献

- [1] Nayak, P. L. and Lenka, S., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 1980, C19(1), 83.
- [2] Misra, G. S. and Bajpai, U. D. N., *Prog. Polym. Sci.*, 1982, 8(1), 61.
- [3] Samal, R. K., Nayak, M. C., Panda, G., Syryinarayana, G. V. and Das, D. P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 53.
- [4] Feng, X. D., Sun, Y. H. and Qiu, K. Y., *Macromolecules*, 1985, 18, 2105.
- [5] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 中国科学, 1986, B(11), 1121.
- [6] Collinson, E., Dainton, F. S. and McNaughton, G. S., *Trans. Faraday Soc.*, 1953, 53, 489.
- [7] Narita, H. and Machida, S., *Makromol. Chem.*, 1966, 97, 209.
- [8] Narita, H., Okamoto, S. and Machida, S., *Makromol. Chem.*, 1968, 111, 14.
- [9] Bonner, O. D. and Woolsey, G. B., *Tetrahedron*, 1968, 24(9), 3625.

STUDIES ON THE KINETICS OF POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED WITH CERIC ION-ACET- ANILIDE AND ITS DERIVATIVES SYSTEMS

QIU Kunyuan and WANG Wei

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Polymerization of acrylamide (AAM) initiated with ceric ion-acetanilide (AA) and its derivatives binary systems has been studied. It was found that ceric ion alone and ceric ion coupled with AA, acetyl p-toluidine (APT), acetyl p-chloroaniline (APCA), acetyl p-nitroaniline (APNA), N-methyl acetanilide (NMAA), benzanilide (BA), N-methyl benzanilide (NMBA) and N-p-tolylbenzamide (NTBA) could initiate AAM to polymerize. The activity of amide on polymerization rate was investigated. The descending order of R_p was $\text{PAT} \gg \text{AA} > \text{APCA} > \text{BA} > \text{NMAA} > \text{APNA}$. The overall energy of polymerization E_a , the kinetic equation of polymerization and the end group of polymer obtained were determined respectively.

Key words Ceric ion/acetanilide and its derivatives initiation systems, Acrylamide, Free radical polymerization, Kinetics of polymerization