

铈离子与氨基甲酸酯类化合物引发丙烯酰胺聚合的研究*

王伟 孙燕慧 宋叶 丘坤元** 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

摘 要

本文对铈离子与苯基氨基甲酸酯类化合物在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (3:1, V/V) 及 $\text{H}_2\text{O}-\text{HCONH}_2$ (1:2, V/V) 两种介质中引发丙烯酰胺的聚合进行了研究。考察了不同结构的苯基氨基甲酸酯对聚合的影响。苯基氨基甲酸酯类化合物对铈离子引发聚合均有促进作用, 其中对-甲苯基氨基甲酸酯的促进作用最为显著。测定了聚合反应表观活化能及聚合动力学方程, 并提出了聚合反应机理。

关键词 丙烯酰胺、氧化还原引发体系、铈离子、氨基甲酸酯、聚合速度方程、聚合表观活化能

四价铈离子 (Ce^{4+}) 可与多种有机还原剂组成氧化还原引发体系引发烯类单体聚合^[1,2]。常用的还原剂为醇^[3]、醛^[4]、酮^[5]、 α -羟基酸^[6]、和胺^[7]等。但文献中尚未见到有关氨基甲酸酯类化合物作为铈离子引发聚合促进剂的报道。在聚醚氨酯 (PEU) 用铈离子引发剂进行丙烯酰胺 (AAM) 接枝点及反应机理的研究中^[8], 已发现具有甲酰苯胺及乙酰苯胺结构的模型化合物对铈离子引发 AAM 聚合有显著的促进作用。另外还发现酰苯胺类化合物中苯环对位上带有给电子的甲基能进一步促进聚合, 提高聚合速度 R_p ^[9]。由于氨基甲酸酯类化合物的官能团也是聚醚氨酯硬段链中的官能团, 因此选用氨基甲酸酯类化合物作为模型化合物, 研究其对铈离子引发 AAM 聚合的影响, 对了解 PEU 的接枝反应机理及接枝点将有重要意义。本工作考察了苯基氨基甲酸酯及对-甲苯基氨基甲酸酯对铈离子引发 AAM 聚合的影响, 测定了聚合反应表观活化能及聚合动力学方程, 并提出了引发反应机理。

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。苯基氨基甲酸甲酯 (MPC)、苯基氨基甲酸乙酯 (EPC)、苯基氨基甲酸正丁酯 (BPC)、对-甲苯基氨基甲酸甲酯 (MTC)、对-甲苯基氨基甲酸正丁酯 (BTC) 等由异腈酸苯酯 (PIC)、异腈酸对-甲苯酯 (TIC) 分别与甲醇、乙醇、正丁醇反应合成。由 PIC 与苯胺、对-甲苯胺反应合成 N, N'-二苯基脲 (DPU) 和 N-苯基 N'-对甲苯基脲 (PTU)。上述氨基甲酸酯类和脲类化合物都经纯化, 元素分析 (见表 1) 和熔点符合要求后使用。乙腈、甲酰胺 (FA) 为化学试剂经蒸

* 国家自然科学基金资助课题; 本刊于 1988 年 12 月 1 日收到。 ** 通讯联系人。

馏提纯后使用。硝酸铈铵 (CAN) 为分析纯试剂, 直接使用。

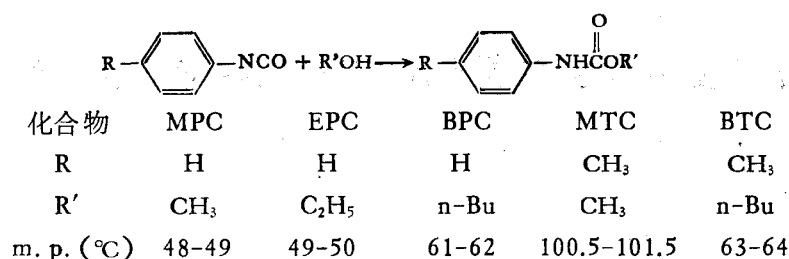


表 1 氨基甲酸酯类化合物的元素分析

化合物	C%		H%		N%	
	理论值	实测值	理论值	实测值	理论值	实测值
MPC	63.56	63.57	6.00	6.12	9.27	9.39
EPC	65.44	65.61	6.71	6.93	8.48	8.43
BPC	68.37	68.52	7.82	7.91	7.25	7.33
MTC	65.44	65.63	6.71	6.88	8.48	8.74
BTC	69.54	69.84	8.27	8.44	6.76	6.93

聚合

在膨胀计中进行聚合, 由体积收缩计算转化率^[10]。聚合液倾入甲醇中析出聚丙烯酰胺。聚合物的分子量用粘度法测出特性粘度 $[\eta]$, 按文献[11]公式计算分子量。

结果与讨论

1. 氨基甲酸酯类化合物对聚合的影响

在 H₂O-CH₃CN (3:1, V/V) 介质中 25.0°C 下, AAM 聚合转化率随时间的变化如图 1 所示。由聚合曲线计算出 R_p 及诱导期, 其数值见表 2。由此可见添加苯基氨基甲

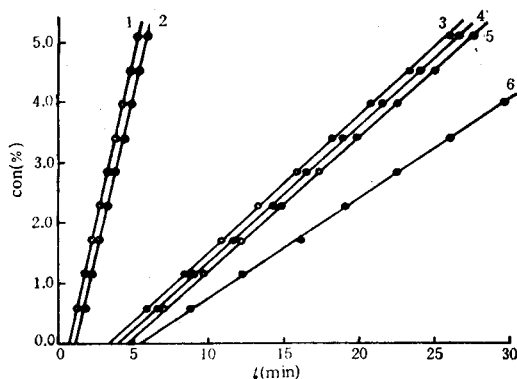


图 1 AAM 聚合转化率与时间的关系

$[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/L}$, $[\text{CAN}] = [\text{氨基甲酸酯}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
H₂O-CH₃CN (3:1, v/v), 25.0°C,

1. CAN-BTC 引发, 2. CAN-MTC 引发, 3. CAN-ETC 引发,
4. CAN-MPC 引发, 5. CAN-BPC 引发, 6. CAN 单独引发。

酸烷基酯和对-甲基氨基甲酸烷基酯都能提高铈离子引发 AAM 的聚合速度, 缩短诱导期。相对聚合速度 $R_p > 1$, 其中酯基(甲基、乙基、正丁基)的影响较小, 化合物 MPC、EPC、BPC 三者的 R_p 很接近, R_p 在 1.33—1.37 之间; 化合物 MTC 和 BTC 二者的 R_p

表 2 氨基甲酸酯类化合物对聚合的影响

反应介质	添加化合物	诱导期(分)	$R_p \times 10^3$ (mol/L · s)	R_p	MW $\times 10^{-3}$
H ₂ O-CH ₃ CN (3:1, V/V)	—	5.5	5.53	1.00	3.24
	MPC	4	7.51	1.36	3.58
	EPC	4	7.58	1.37	3.62
	BPC	4	7.36	1.33	3.46
	MTC	1	35.1	6.35	4.60
	BTC	1	36.0	6.51	4.73
H ₂ O-FA (1:2, V/V)	—	4	17.7	1.00	2.36
	MPC	3	19.5	1.10	2.55
	EPC	3	19.2	1.08	2.60
	BPC	3	19.0	1.07	2.63
	MTC	1	42.8	2.42	3.56
	BTC	1	43.7	2.47	3.69

[AAM] = 2.0 mol/L; [CAN] = [氨基甲酸酯] = 5.0×10^{-3} mol/L; $T = 25.0^\circ\text{C}$

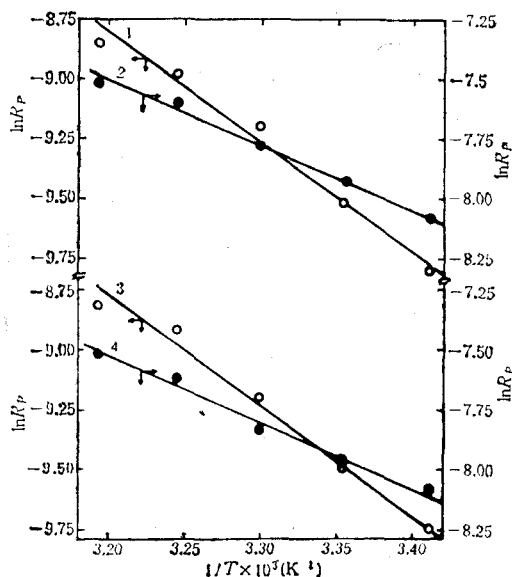
也很接近, R_p 在 6.35—6.51 之间。但苯环对位上的甲基对 R_p 有显著的影响, MTC 和 BTC 的 R_p 要比 MPC 和 BPC 大近 4 倍。

如果聚合反应在 H₂O-甲酰胺(1:2, V/V)介质中进行, 由于溶剂的影响使铈离子单独引发 AAM 聚合时的 R_p 值增大, 比在 H₂O-CH₃CN 中大了 2 倍左右。添加氨基甲酸酯类化合物仍能提高 R_p , 但 MPC、EPC 及 BPC 的作用相对较小, R_p 在 1.1 左右。而添加 MTC、BTC R_p 可达 2.4 左右, 说明苯环上对位甲基有较大贡献。这种现象在铈离子与其它模型化合物的引发体系中也可观察到(见表 3)。模型化合物活性顺序如下:

APT > AA, MTC > MPC,

NTBA > BA, PTU > DPU

由于氨基甲酸酯同聚醚酯酯硬段官能团的结构类似, 因此这类化合物可作为硬段官能团的模型化合物。对-甲苯

图 2 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系

[AAM] = 2.0 mol/L, [CAN] = [氨基甲酸酯] = 5.0×10^{-3} mol/L, H₂O-CH₃CN (3:1, V/V),
1. CAN-BPC 引发, 2. CAN-BTC 引发,
3. CAN-MPC 引发, 4. CAN-MTC 引发。

基氨基甲酸酯对铈离子引发 AAM 聚合的影响的实验结果进一步证实这类官能基是 PEU 用铈离子引发接枝反应的接枝点^[8],即在 PEU 硬段上接枝,可表示如下:

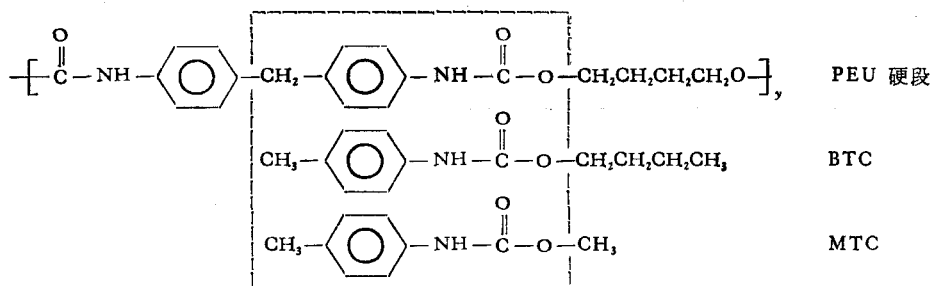


表 3 苯环对位甲基对引发活性的影响

添加化合物	结 构 式	$R_p \times 10^3$ (mol/L · S)	R_i	E_a (KJ/mol)
AA		11.8	1.00	18.9
APT		102.5	8.68	9.46—11.1
MPC		7.51	1.00	36.9
MTC		35.1	4.67	22.0
BA*		2.88	1.00	30.5
NTBA*		9.25	3.21	18.6
DPU**		5.90	1.00	—
PTU**		9.13	1.55	34.0

[AAM] = 2.0 mol/L, [CAN] = [A] = 5.0×10^{-3} mol/L, H₂O—CH₃CN(3:1, V/V), 25.0°C

* H₂O—CH₃CN(1:1, V/V), 25.0°C

** 未完全溶解

2. 聚合表现活化能

固定引发体系和单体浓度,测定不同温度下(20, 25, 30, 35, 40°C) AAM 聚合速度 R_p , 用 Arrhenius 作图法(图 2) 求出聚合反应的表现活化能 E_a . 结果列于表 4. 可以看出,添加氨基甲酸酯类化合物后铈离子引发 AAM 聚合的 E_a 值降低,其中 Ce⁴⁺/MTC

与 Ce^{4+}/BTC 体系的 E_a 值最低, 分别为 22.0 及 21.7 KJ/mol. 因此 MTC 与 BTC 是很有效的促进剂.

表 4 AAM 聚合的 E_a 值

引发体系	CAN	CAN-MPC	CAN-EPC	CAN-BPC	CAN-MTC	CAN-BTC
E_a (KJ/mol)	41.3	36.9	37.1	37.1	22.0	21.7

[AAM] = 2.0 mol/L, [CAN] = [氨基甲酸酯] = 5.0×10^{-3} mol/L, H_2O-CH_3CN (3:1, V/V).

3. 聚合速度方程

固定 AAM 和还原剂的浓度, 对 CAN/MTC 及 CAN/BTC 引发体系, 测定铈离子浓度 [CAN] 对 R_p 的影响, 如图 3 所示. 由此可见, 当 $[CAN] < 8 \times 10^{-3}$ mol/L, R_p 随 [CAN] 的增大而提高; 由于铈离子可与增长链自由基反应, 起终止作用^[2], 随着铈离子浓度的增大, 当 $[CAN] > 10 \times 10^{-3}$ mol/L, R_p 随 [CAN] 的增大而降低. 在 $[CAN] = 2 \times 10^{-3}$ mol/L 至 8×10^{-3} mol/L 范围内, 按一般测定动力学的方法(图 4), 求得如下表观动力学方程:

$$R_p = K[AAM]^{1.50}[CAN]^{0.39}[MTC]^{0.29} \quad (1)$$

$$R_p = K[AAM]^{1.50}[CAN]^{0.41}[BTC]^{0.31} \quad (2)$$

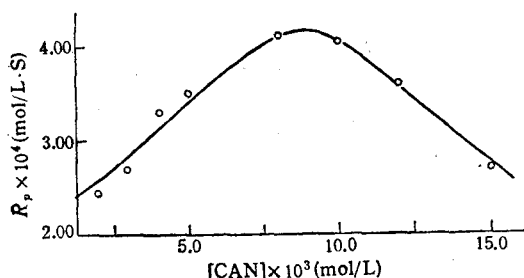
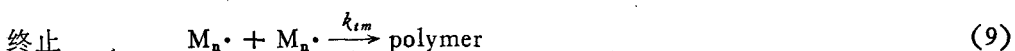
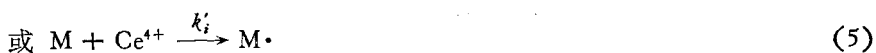
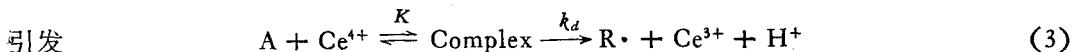
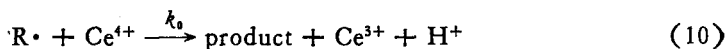


图 3 AAM 聚合速度与 [CAN] 的关系

[AAM] = 2.0 mol/L, [MTC] = 5.0×10^{-3} mol/L
 H_2O-CH_3CN (3:1, V/V), 25.0°C.

假设聚合基元反应如下, 终止反应是双基终止





对基元反应作稳态处理,即满足 $d[R\cdot]/dt = 0$, $d[M\cdot]/dt = 0$, 可得

$$[M\cdot] = \left(\frac{[M][Ce^{4+}]}{k_{tm}} \right)^{1/2} \left\{ k_i' + \frac{K \cdot k_d \cdot [A]}{[M] + (k_0/k_i)[Ce^{4+}]} \right\}^{1/2} \quad (11)$$

$$R_p = \frac{k_p[M]^{3/2}[Ce^{4+}]^{1/2}}{k_{tm}^{1/2}} \left\{ k_i' + \frac{K \cdot k_d \cdot [A]}{[M] + (k_0/k_i) \cdot [Ce^{4+}]} \right\}^{1/2} \quad (12)$$

将实测的表观动力学方程(1)、(2)式与(12)式对比,可以看出对于 CAN/MTC 与 CAN/BTC 引发体系在 $[CAN] = 2.0 \times 10^{-3}$ 至 8.0×10^{-3} mol/L 范围内终止反应是以双基终止为主的。可以认为由于苯环对位上的甲基的给电子效应增强了 MTC 和 BTC 与 Ce^{4+} 的络合能力,不利于 Ce^{4+} 参与终止反应。

对于 CAN/MPC 与 CAN/BPC 引发体系,在 $[CAN] = 2.0 \times 10^{-3}$ 至 8.0×10^{-3} mol/L 范围内, R_p 随 $[CAN]$ 的增大而降低,测得的表观动力学方程为

$$R_p = K[AAM]^{1.88}[CAN]^{-0.89}[MPC]^{0.27} \quad (13)$$

$$R_p = K[AAM]^{1.87}[CAN]^{-0.90}[BPC]^{0.26} \quad (14)$$

假设终止是 Ce^{4+} 参与终止反应, (9)式变为如下



同样作稳态处理可以得到

$$[M\cdot] = \frac{[M]}{k_t} \left\{ k_i' + \frac{K \cdot k_d \cdot [A]}{[M] + (k_0/k_i) \cdot [Ce^{4+}]} \right\} \quad (16)$$

$$R_p = \frac{k_p[M]^2}{k_t} \left\{ k_i' + \frac{K \cdot k_d \cdot [A]}{[M] + (k_0/k_i) \cdot [Ce^{4+}]} \right\} \quad (17)$$

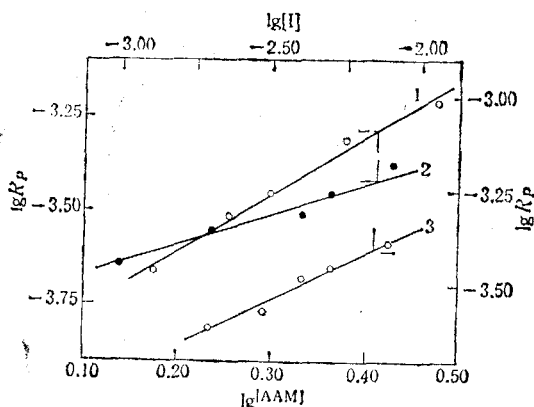


图4 $\lg R_p$ 与 $\lg [I]$ 或 $\lg [AAM]$ 的关系
1. $\lg R_p - \lg [AAM]$, 2. $\lg R_p - \lg [MTC]$, 3. $\lg R_p - \lg [CAN]$.

实测的表观动力学方程(13)、(14)式与理论推导的结果(17)式相比, MPC 和 BPC 浓度指数较小外,其余比较接近。因此 CAN/MPC 与 CAN/BPC 体系在 $[CAN] = 2.0 \times 10^{-3}$ 至 8.0×10^{-3} mol/L 范围内,是以铈离子参与的终止反应为主。由此可见,

- [8] Feng, X. D., Sun, Y. H. and Qiu, K. Y., *Macromolecules*, **1985**, 18(11), 2105.
[9] 丘坤元、王伟, 全国高分子学术论文报告会预印集, 武汉, **1987**, 20.
[10] 郭新秋、丘坤元、冯新德, *中国科学*, **1986**, B(11), 1121.
[11] Collinson, E., Dainton, F. S. and McNaughton G. S., *Trans. Faraday Soc.*, **1953**, 53, 489.
[12] Narita, H., Okamoto, S. and Machida, S., *Makromol. Chem.*, **1969**, 125, 15.

STUDIES ON THE KINETICS OF THE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED BY CERIC ION/ALKYL PHENYL- CARBAMATE AND ALKYL 4-METHYLPHENYL- CARBAMATE SYSTEMS

WANG Wei, SUN Yanhui, SONG Ye, QIU Kunyuan and FENG Xinde

(Chemistry Department, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The Kinetics of polymerization of acrylamide (AAM) initiated by ceric ion-alkyl phenylcarbamate and ceric ion-alkyl 4-methylphenylcarbamate redox systems in the temperature range of 20—40°C has been investigated. It was found that ceric ion coupled with alkyl 4-methylphenylcarbamate was a very effective initiating system for the polymerization of AAM. The overall activation energy of polymerization and the rate equations of polymerization were determined. A initiation mechanism involving the formation of a complex between Ce^{4+} and alkyl phenylcarbamate whose decomposition yields the initiating free radical has been suggested.

Key words Acrylamide, Redox initiation system, Ceric ion, Alkyl phenylcarbamate, Rate equation of polymerization, Overall activation energy of polymerization