

• 研究简报 •

铈离子与乙酰乙酸乙酯体系引发烯类聚合的研究*

丘坤元 王伟 郭新秋 张东 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 铈离子与乙酰乙酸乙酯引发体系、氧化还原引发体系、烯类自由基聚合、ESR 波谱、红外光谱端基分析

铈离子与醇、醛、酮、 α -羟基酸等^[1,2]组成的体系能引发烯类单体进行自由基聚合。关于铈离子与酯类化合物体系文献报道甚少。孙燕慧^[3]发现脂肪酸酯或芳香酸酯对铈离子引发丙烯酸胺(AAM)聚合能起促进作用,提高聚合速度 R_p ,但活性较小,相对聚合速度 R_r 为1.3左右。本文研究了二元酸酯、乙酰乙酸乙酯(EACAC)分别与铈离子组成的体系引发AAM聚合,实验结果表明EACAC有很高的活性,它与铈离子组成的体系为一氧化还原引发体系。应用自由基捕捉技术和ESR波谱研究,能检测到由EACAC组分反应产生的自由基,从聚合物端基的FT-IR光谱分析,证实了该自由基能引发单体聚合而成为聚合物的端基。从而讨论了引发机理。

单体: AAM、丙烯腈(AN),酯类:丙二酸二甲酯(DMM)、丁二酸二乙酯(DES)、EACAC,溶剂:乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)按常规方法提纯后使用。硝酸铈铵(CAN)为分析纯试剂,甲醇为化学纯试剂,未经纯化直接使用。自由基捕捉剂2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)由实验室合成^[4]。

AAM的聚合速度 R_p 和PAAM的分子量按前文^[5]报道的方法测定的。聚丙烯腈(PAN)是以CAN/EACAC体系引发AN聚合制备的。聚合是在聚合管中进行的,CAN浓度为 $4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$,EACAC浓度为 $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$,AN浓度为5% (体积比),在35°C反应1小时。PAN分子量由粘度法测定为3.9万^[6]。

ESR波谱的测定,预先配制EACAC浓度约为0.2mol/L的乙腈溶液,MNP浓度为0.2mol/L的乙腈溶液和CAN浓度为0.08mol/L的水溶液。分别取这三种溶液各0.5mL于小试管中,通氮5min除去氧气后,立即转移到样品池中,用联邦德国ER 200D型ESR仪测定ESR信号。用TM腔,X波段,微波功率10mW,调制频率100KHz。

聚合物的端基FR-IR光谱测定,将提纯的PAN与KBr混合后压片成型,用美国Nicolet7199B型FT-IR仪器测试。

1. EACAC对AAM聚合的影响

在 Ce^{4+} (即CAN)引发AAM聚合体系中添加EACAC,引发反应的诱导期缩短,聚合反应速度 R_p 显著提高,AAM的聚合速度大约是单独用 Ce^{4+} 引发时的6.8倍, $R_r = 6.8$,数据如表1所示。二元酸酯如DES、DMM的促进效果较小, R_r 只有1.1—

* 1990年1月3日收到,国家自然科学基金资助项目

1.3 左右。

表 1 AAM 的聚合

引发体系	诱导期 (min)	$R_p \times 10^4$ (mol/L · s)	R_p	聚合物分子量 (10^{-3})
CAN	26	1.74	1.00	6.77
CAN/DES	24	1.86	1.07	5.66
CAN/DMM	23	2.20	1.27	6.09
CAN/EACAC	3	11.8	6.80	2.45

[AAM] = 2.0 mol/L, [CAN] = 5×10^{-3} mol/L,
[DES 或 DMM] = 5×10^{-3} mol/L, [EACAC] = 5×10^{-4} mol/L,
 $H_2O:CH_3CN = 3:1$ (V/V), 35.0°C

按常规方法测出 AAM 以 CAN/EACAC 为引发体系时, 在 20—45°C 范围内的 R_p , 用 Arrhenius 作图法(见图 1)求出聚合反应表观活化能 E_a 为 19.8 KJ/mol, 这数值远比单独 CAN 引发聚合时的 E_a 41.3 KJ/mol^[7] 低, 同时也比 CAN/DES 体系聚合时($E_a = 33.3$ KJ/mol) 低, 因而用 CAN/EACAC 聚合时的 R_p 最快。这体系属于氧化还原引发体系。

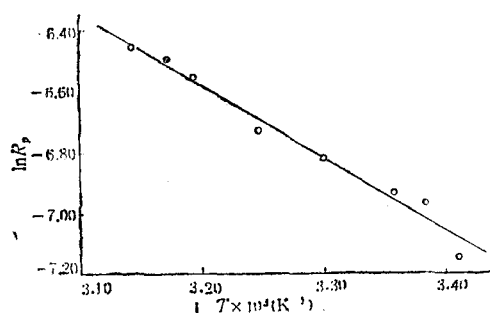


图 1 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系(实验条件见表 1)

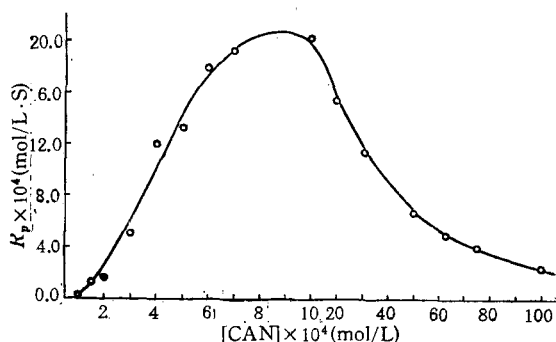


图 2 R_p 与 CAN 浓度的关系
[AAM] = 2.0 mol/L, [EACAC] = 5.0×10^{-4} mol/L,
 $H_2O:CH_3CN = 3:1$ (V/V), 25.0°C

2. CAN 浓度对聚合的影响

当固定单体和 EACAC 浓度时, 改变 CAN 浓度得到如图 2 所示的 R_p 与 CAN 浓度的关系曲线。在较低浓度时, CAN 浓度 1—10 $\times 10^{-4}$ mol/L 范围, 增加 CAN 浓度 R_p 也随着增大, 达到最高值后, 再增加 CAN 浓度如 20—100 $\times 10^{-4}$ mol/L 范围内, R_p 反而下降。这是由于 CAN 浓度大时, 引发体系产生的自由基被铈离子氧化而终止所致。

3. CAN/EACAC 体系的 ESR 研究

用自由基捕捉技术和 ESR 波谱方法, 检测了 CAN/EACAC 体系反应产生的初级自由基。CAN/EACAC/MNP 体系得到图 3 ESR 波谱。这说明自旋中心受到 $\alpha\text{-}^{14}\text{N}$ 核分裂后, 又受到一个 $\beta\text{-H}$ 核的二次超精细分裂作用, 而形成六条谱线。超精细分裂常

数 $a_a^N = 13.9 \times 10^{-4} T$, $a_\beta^H = 3.62 \times 10^{-4} T$. 这表明检测到的是自由基 I 与 MNP 的加合物 (II) 的信号。

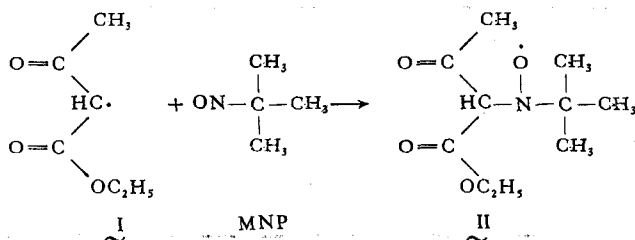


图 4 是将图 3 的信号放大后观察到的 ESR 谱图. 虽然有的谱线叠加在一起比较复杂, 仍可以看到除了六条很强的谱线外, 还有一组相对较弱的信号. 我们认为这是由于自由基 II 可以部分以烯醇式的异构体自由基 III 存在, 或是由自由基 I 的烯醇式自由基 IV 与 MNP 加合而形成的。

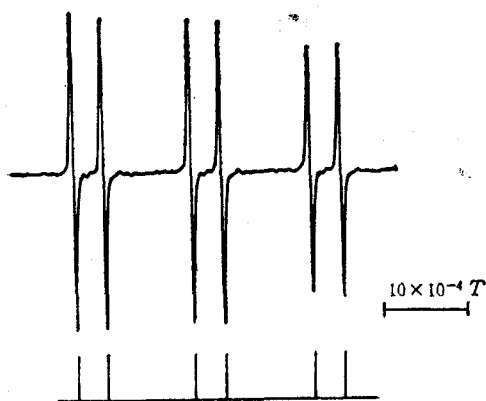
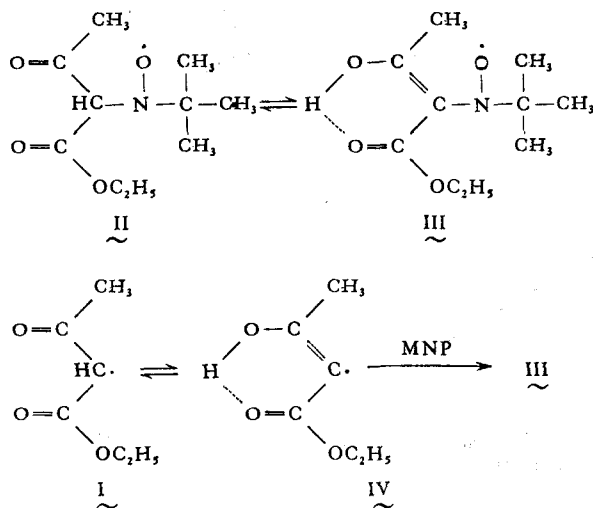


图 3 CAN/EACAC/MNP 的 ESR 波谱各组分
用量 0.5mL $1G = 10^{-4} T$

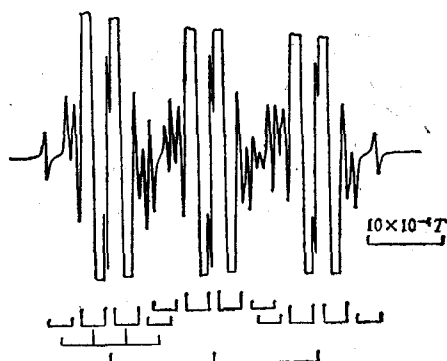


图 4 CAN/EACAC/MNP 的 ESR 波谱

自由基 III 自旋中心除受 $\alpha\text{-}^{14}\text{N}$ 核分裂外还受 CH_3 和 OH 中的 H 核分裂, 而形成了图 4 所示的 ESR 波谱, 图的下部为理论杆谱分析。超精细分裂常数 $a_{\alpha}^{\text{N}} = 13.92 \times 10^{-4} \text{T}$, $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 4.48 \times 10^{-4} \text{T}$, $a_{\text{OH}}^{\text{H}} = 3.15 \times 10^{-4} \text{T}$ 。

4. 聚合物端基 FT-IR 光谱分析

红外光谱法可用于分析聚合物的端基。图 5 是单独用 CAN 引发聚合时 PAN 的红外光谱图, 其中 2244cm^{-1} 吸收峰是 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征伸缩振动的吸收峰, 而由 CAN/EACAC 引发聚合的 PAN (见图 6), 除了 2244cm^{-1} 吸收峰外, 还在 $1700\text{--}1740\text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰, 其中 1713cm^{-1} 表征酮的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1737cm^{-1} 表征酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。这与文献^[8]报道的 EACAC 在 1742 和 1718cm^{-1} 的吸收峰相近。表明聚合物端基含有 EACAC β -酮酯结构的碎片。它是由自由基 I 引发单体而形成端基的。

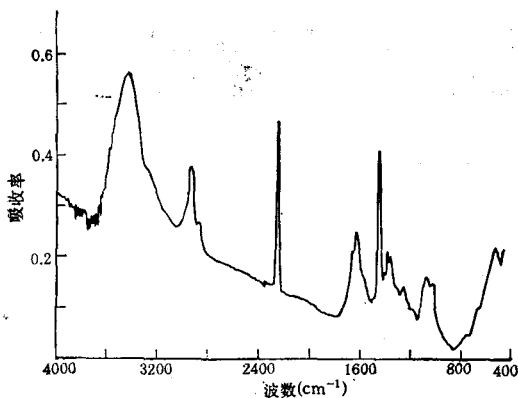


图 5 PAN 的 FT-IR 光谱 (CAN 引发)

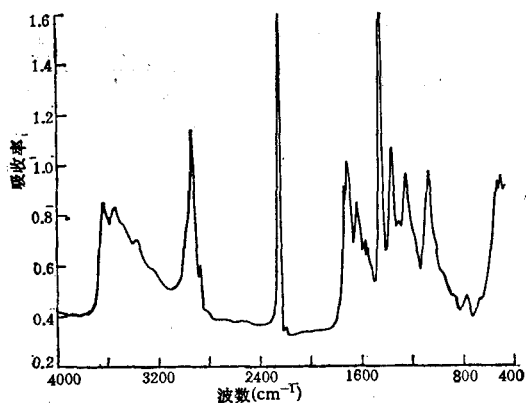
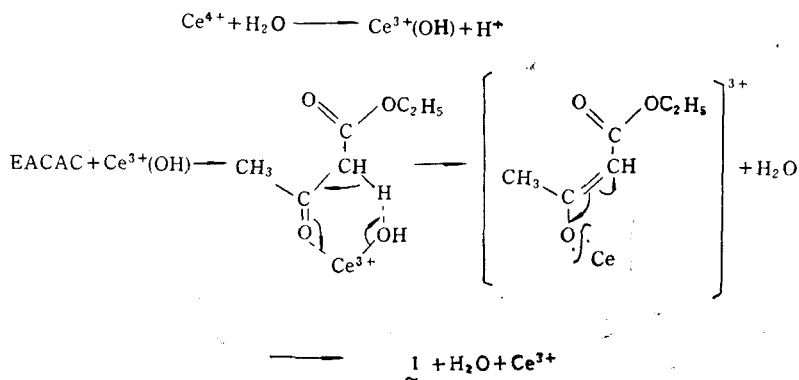


图 6 PAN 的 FT-IR 光谱 (CAN/EACAC 引发)

综上所述, CAN/EACAC 的引发反应可按我们早先提出的 Ce^{4+} 与酮的反应机理进行反应的^[8]。首先 Ce^{4+} 与羰基络合, 而后通过环状过渡态发生提氢和 Ce^{4+} 的还原为 Ce^{3+} , 形成碳自由基 I 。其反应可表示如下:



致谢 本工作得到我校 ESR 实验室和我系翁诗甫等老师协助进行 ESR、FT-IR 光谱的测试,在此表示感谢。

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] 孙燕慧,北京大学博士论文,1984.
- [4] Calder, A.; Forreuster, A. R. and Hepburn, S. P., *Org. Synth.*, 1972, 52, 77.
- [5] 郭新秋、丘坤元、冯新德,中国科学,1986, B11, 1121
- [6] Onyon, P. F., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 13.
- [7] 丘坤元、王伟,高分子学报,1989,(3),355.
- [8] Keller, R. J., "The Sigma Library of FT-IR Spectra", 1986, 2, 232 D.
- [9] 冯新德、丘坤元,科学通报,1966,17,407.

STUDIES ON VINYL POLYMERIZATION INITIATED WITH CERIC ION AND ETHYL ACETYLACETATE SYSTEM

QIU Kunyuan, WANG Wei, GUO Xinqiu, ZHANG Dong and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Ceric ion (Ceric ammonium nitrate)/ethyl acetylacacetate (EACAC) system can be used as an initiator for acrylamide (AAM), acrylonitrile (AN) radical polymerization. The presence of EACAC will promote the polymerization of AAM and pronouncedly enhance the rate of polymerization. The low value of overall activation enrgy of AAM polymerization ($E_a=19.8$ KJ/mol) shows that it belongs to redox polymerization. The primary radicals formed from the reaction of ceric ion and EACAC were detected by sping trapping technique and ESR spectrum. The FR-IR spectrum is used for the end group analysis method.

Key words Ceric ammonium nitrate/ethyl acetylacacetate initiation system, Vinyl redox polymerization, ESR spectra, End group analysis