

铈离子/4-甲氧基丁二酰-对-甲苯胺或4-甲氧基马来酰-对-甲苯胺体系引发烯类聚合*

王 伟 丘坤元 冯新德

(北京大学化学系,北京,邮政编码: 100871)

摘 要

研究了铈离子与四种不同结构的酰苯胺类化合物,如4-甲氧基丁二酰苯胺(MSA)-4-甲氧基丁二酰-对-甲苯胺(MST)、丁二酸单酰-对-甲苯胺(SAMT)和4-甲氧基马来酰-对-甲苯胺(MMT),组成的引发体系对丙烯酸聚合的影响,测定了聚合表现活化能和聚合反应动力学方程。由聚丙烯腈的红外光谱端基分析证实了 MST 组分与铈离子反应产生的自由基能引发烯类聚合。

关键词 铈离子/4-甲氧基丁二酰-对-甲苯胺、铈离子/4-甲氧基马来酰-对-甲苯胺氧化还原引发体系、丙烯酸氧化还原引发聚合红外光谱端基分析、动力学研究

关于铈离子(硝酸铈铵)与酰胺类化合物组成的体系能否用于烯类单体聚合的文献报道甚少。Samal 等^[2]虽报道过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,但没有讨论其引发机理。我们^[3,4]发现铈离子/乙酰苯胺类体系能顺利引发丙烯酸(AAM)聚合,并提出了这类引发体系的反应机理。为了扩大具有酰苯胺结构的化合物与铈离子组成的氧化还原引发体系,我们合成了四种具有酰苯胺结构的二元酸衍生物,如4-甲氧基丁二酰苯胺(MSA)、4-甲氧基丁二酰-对-甲苯胺(MST)、丁二酸单酰-对-甲苯胺(SAMT)和4-甲氧基马来酰-对-甲苯胺(MMT),它们分别与铈离子能组成有效的引发体系用于丙烯酸(AAM)和丙烯腈(AN)的聚合。测定了聚合表现活化能 E_a 和动力学方程,并用红外光谱法测定聚合物端基,证实了 MST 酰苯胺组分与铈离子反应产生的自由基能引发单体聚合。

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,熔点 84—85℃。AN 按常规方法纯化经蒸馏后使用。硝酸铈铵(CAN)为分析试剂。4-甲氧基丁二酰苯胺(MSA),4-甲氧基丁二酰-对-甲苯胺(MST),和4-甲氧基马来酰-对-甲苯胺(MMT)按文献[5]方

* 1990年1月5日收到;国家自然科学基金资助的课题;部分工作内容曾在高分子学术论文报告会(1989年)上宣读^[1]。

法,分别由丁二酸酐和马来酸酐为起始原料经醇解并与亚硫酰氯反应后再与苯胺或对-甲苯胺反应制得的。丁二酸单酐-对-甲苯胺 (SAMT) 则由丁二酸酐与对-甲苯胺反应合成。以上酰苯胺类化合物经重结晶纯化后使用,其元素分析如下表 1 所示。其它试剂,乙腈经蒸馏提纯后使用,甲醇, N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 等试剂未进一步纯化直接使用。

表 1 元素分析数值

化合物	mp(°C)	C(%)		H(%)		N(%)	
		计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
MSA	97.5—98.5	63.63	63.75	6.27	6.32	6.63	6.76
MST	106—107	65.03	65.14	6.66	6.83	6.22	6.33
SAMT	181—182	63.99	63.75	6.32	6.32	6.84	6.76
MMT	186—187	65.74	65.87	5.77	6.01	6.39	6.17

聚合

AAM 以 $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 3:1$ 为介质,在膨胀计中进行聚合,由体积收缩计算转化率^[6]。聚合液倾入甲醇中,析出聚丙烯酰胺 (PAAM)。其分子量由粘度法测出 $[\eta]$,按 Scholtan^[7]公式计算。

AN 的聚合是在 N_2 气氛的聚合管中进行的,以 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN} = 4:1$ 混合溶剂为介质,AN 浓度为 5%, $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{酰苯胺}] = 2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 30°C 下反应 60 分钟。PAN 经多次用 DMF 与甲醇溶解沉淀纯化后,在甲醇中浸泡至无 DMF 为止。PAN 的分子量为 1.85×10^4 。

端基分析

将模型化合物或纯化后的聚丙烯腈经 KBr 压片后,用 Nicolet 7199b FT-IR 光谱仪测定其 IR 谱图。

结果与讨论

1. 二元酸单酰苯胺类化合物对 AAM 聚合的影响

表 2 列举了四种结构的酰苯胺化合物对铈离子 (CAN) 引发 AAM 聚合的影响。从此表可以看出,四种添加物都起促进聚合作用,缩短诱导期,提高聚合速度 R_p , R_p 的顺序如下:



可见具有酰对甲苯胺基团的 MST, SAMT, MMT, 其活性都要比含酰苯胺基团的 MSA 大得多。这与前文^[3,4]报道的乙酰对-甲苯胺的活性远大于乙酰苯胺相似。这是由于苯环对位上的甲基的电子效应有利于酰苯胺的羰基与铈离子络合,而后进行氧化还原反应所致。由于 MMT 的马来酰基能增加反应形成的自由基

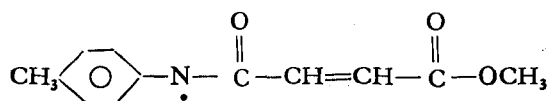


表2 二元酸单酰苯胺类化合物对聚合的影响*

添加化合物	结 构 式	诱导期 (min)	$R_p \times 10^5$ (mol/l·s)	R_p	MW($\times 10^{-3}$)
—	—	5.5	5.53	1.00	3.24
MSA	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$ 	4	8.62	1.56	2.66
MST	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$  CH_3	0.5	78.2	14.1	3.20
SAMT	$\text{HOCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$  CH_3	1	72.2	13.1	3.32
MMT	$\text{CH}_3\text{OCOCH}=\text{CHCONH}$  CH_3	0.5	89.9	16.3	—

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

的稳定性,所以有利于氧化还原反应,提高其促进活性。所以这四者中 MMT 的活性最大。

2. 聚合反应表现活化能

在固定引发体系和单体浓度的条件下,测定不同温度下 AAM 的 R_p ,其数值如表 3 所示。用 Arrhenius 作图法可测定出聚合表现活化能 E_a ,其数值列入表 3。由此表可见 CAN/MMT, CAN/MST, CAN/SAMT, CAN/MSA 的 E_a 值分别为 17.9、18.5、20.4 和 35.9 kJ/mol 都要比单独 CAN 时的 E_a (41.3 kJ/mol) 为低。其中 CAN/MMT 的 E_a 值最小,因而其 R_p 值也最大。

表3 AAM 的聚合表现活化能*

引发体系	$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$					E_a (kJ/mol)
	20	25	30	35	40($^\circ\text{C}$)	
CAN	0.414	0.596	0.812	1.06	1.19	41.3
CAN/MSA	0.710	0.862	1.17	1.48	1.76	35.9
CAN/MST	6.82	7.82	9.28	10.2	10.9	18.5
CAN/SAMT	6.20	7.22	8.16	9.69	10.4	20.4
CAN/MMT	7.72	8.97	10.4	11.4	12.3	17.9

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

3. 聚合动力学

在 CAN/MST 体系引发 AAM 聚合动力学研究中,改变 CAN 浓度对 R_p 的影响如图 1 的曲线 1 所示。当 CAN 浓度由 1.2×10^{-3} 增加到 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, R_p 也随着增大。 R_p 达一最高值后,当 CAN 浓度超过 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, R_p 反而下降。CAN/MMT 体系引发聚合时也得到类似的结果(见图 1 的曲线 2)。由双对数图可分别求出不同 CAN 浓度范围内的 CAN 浓度指数关系。按照一般动力学研究方法测得以 CAN/MSA, CAN/MST, CAN/MMT 引发体系进行 AAM 聚合时的 R_p 与 AAM、CAN、酰苯胺化合物浓度的双对数图(见图 2、3、4),由此分别测出 AAM 聚合速度方程如下:

引发体系	聚合速度方程	$[\text{CAN}] \times 10^3 (\text{mol/l})$
CAN/MSA	$R_p = K[\text{AAM}]^{1.87}[\text{CAN}]^{-0.65}[\text{MSA}]^{0.26}$	2.0—10
CAN/MST	$R_p = K[\text{AAM}]^{1.42}[\text{CAN}]^{0.32}[\text{MST}]^{0.46}$	1.2—5.0
CAN/MMT	$R_p = K[\text{AAM}]^{1.38}[\text{CAN}]^{0.65}[\text{MMT}]^{0.59}$	1.0—5.0

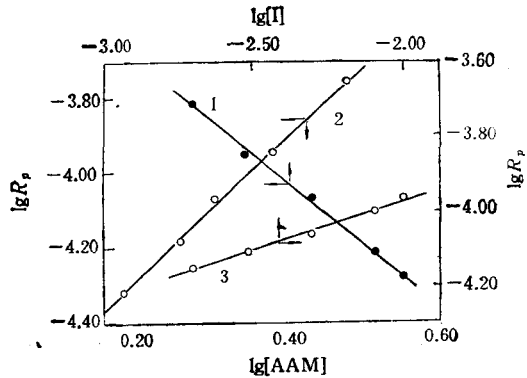
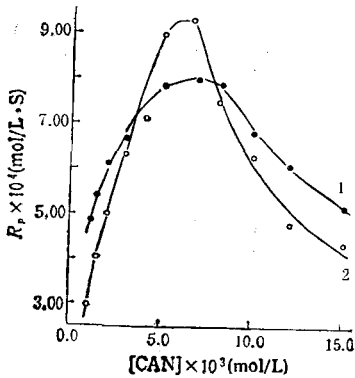


图1 AAM 聚合速度与 CAN 浓度的关系

$[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(3:1 \text{ v/v})$, 25°C

(1) $[\text{MST}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; (2) $[\text{MMT}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

图2 $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{AAM}]$ 或 $\lg [\text{I}]$ 的关系

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(3:1 \text{ v/v})$, 25°C , (1) $\lg R_p - \lg [\text{CAN}]$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{MSA}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; (2) $\lg R_p - \lg [\text{AAM}]$, $[\text{CAN}] = [\text{MSA}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; (3) $\lg R_p - \lg [\text{MSA}]$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{CAN}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

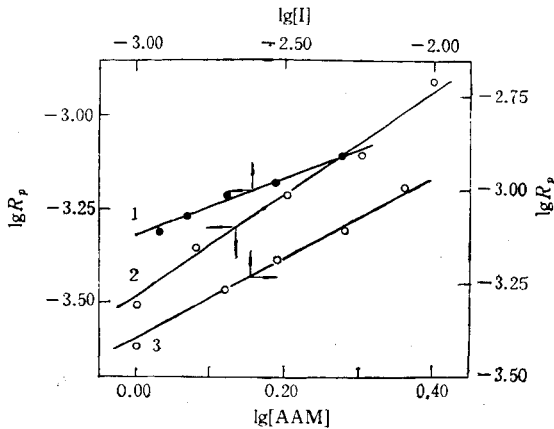


图3 $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{AAM}]$ 或 $\lg [\text{I}]$ 的关系

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(3:1 \text{ v/v})$, 25°C , (1) $\lg R_p - \lg [\text{CAN}]$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{MST}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; (2) $\lg R_p - \lg [\text{AAM}]$, $[\text{CAN}] = [\text{MST}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; (3) $\lg R_p - \lg [\text{MST}]$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{CAN}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

可见这类引发体系的聚合机理是较复杂的。这是由于铈离子不仅能与添加物 A 反应产生自由基引发单体聚合外，铈离子还能与反应产生的自由基进一步发生氧化还原反应而失活，其反应速度常数为 k_0 ，另外它也能将增长自由基氧化终止，其速度常数为 k_t ，后者将改变自由基双基终止机理。从理论上推导（详见文献 [4]）CAN/A 体系的聚合速度方程，如果是按自由基双基终止机理则得

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

如果是 Ce^{4+} 参与的氧化终止时

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

实验测出的结果介于上述两方程之间。

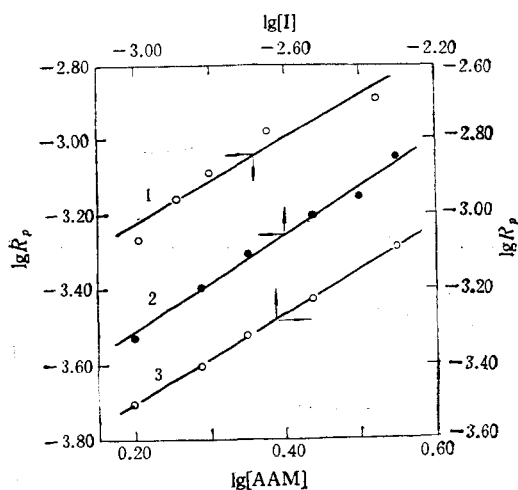


图4 $\lg R_p$ 与 $\lg[AAM]$ 或 $\lg[I]$ 的关系

$H_2O/CH_3CN(3:1, v/v)$, $25^\circ C$, (1) $\lg R_p - \lg[AAM]$, $[CAN] = [MMT] = 5.0 \times 10^{-3} mol/l$; (2) $\lg R_p - \lg[CAN]$, $[AAM] = 2.0 mol/l$, $[MMT] = 5.0 \times 10^{-3} mol/l$; (3) $\lg R_p - \lg[MMT]$, $[AAM] = 2.0 mol/l$, $[CAN] = 5.0 \times 10^{-3} mol/l$.

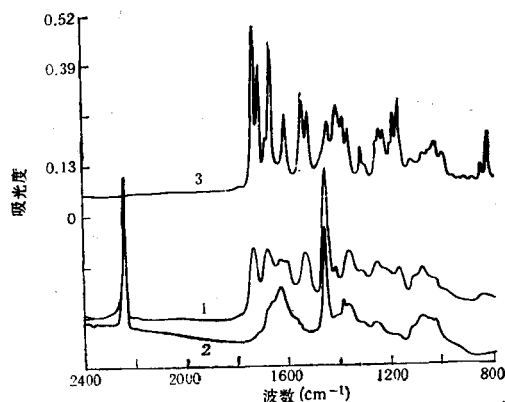
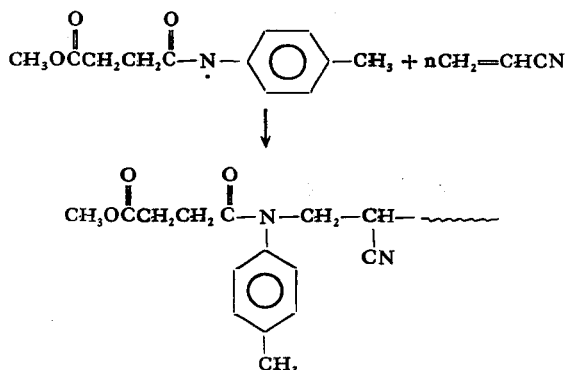


图5 PAN 和 MST 的 IR 光谱图

(1) PAN (CAN/MST 引发); (2) PAN (CAN 引发); (3) MST.

4. 端基分析

前文^[4]已报道 CAN/APNA (N-乙酰对-硝基苯胺)体系引发 MMA 聚合得到的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA),用紫外光谱法证实端基为 APNA 碎片。本文应用红外光谱证实了 CAN/MST 引发 AN 聚合得到的 PAN 中含有 MST 碎片。图5是 PAN、MST 的 IR 光谱图。从此图可见 MST 的酯基与酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动吸收分别在 $1729 cm^{-1}$ 和 $1665 cm^{-1}$ 。由 CAN/MST 引发得到的 PAN, 它的 IR 谱在 $1732 cm^{-1}$ 和 $1680 cm^{-1}$ 分别显示出酯基与酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动吸收, $2244 cm^{-1}$ 则为腈基 ($C \equiv N$) 的吸收峰。而用 CAN 单独引发时只有 CN 的吸收峰而无羰基的吸收峰。此外, 还可从 IR 谱中观察到由 CAN/MST 引发得到的 PAN 在 $1604 cm^{-1}$ 和 $1530 cm^{-1}$ 出现苯环的伸缩振动吸收而用 CAN 单独引发得到的 PAN 则没有这两个吸收峰。因此可以肯定 CAN/MST 引发得到的聚合物含有 MST 碎片, 它是由 MST 与 Ce^{4+} 反应产生的氮自由基引发单体聚合而成为聚合物的端基。



致谢 我系翁诗甫同志协助测定红外光谱。

参 考 文 献

- [1] 王伟, 丘坤元, 冯新德, 高分子学术论文报告会预印集第一册, 成都, 1989, 44.
- [2] Samal, R. K., Nayak, M. C., Panda, G., Syryinarayana, G. V. and Das, D. P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 53.
- [3] Feng, X. D., Sun, Y. H. and Qiu, K. Y., *Macromolecules*, 1985, 18, 2105.
- [4] 丘坤元, 王伟, 高分子学报, 1989, (3), 355.
- [5] Cason, J., *Org. Syn., Coll.*, 1955, 3, p. 170.
- [6] 郭新秋, 丘坤元, 冯新德, 中国科学, 1986, B (11), 1121.
- [7] Scholtan, W., *Makromol. Chem.*, 1954, 14, 169.

VINYL POLYMERIZATION INITIATED WITH CERIC ION/4-METHOXYSUCCINYL-P-TOLUIDINE OR 4-METHOXY-MALEOYL-P-TOLUIDINE SYSTEMS

WANG Wei, QIU Kunyuan and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing. Post code 100871)

ABSTRACT

The effects of four anilides with different structures, e. g. 4-methoxysuccinyl aniline (MSA), 4-methoxysuccinyl-p-toluidine (MST), succinic acid mono-p-toluidide (SAMT) and 4-methoxymaleoyl-p-toluidine (MMT), on the polymerization of AAM initiated with ceric ion have been studied. The overall activation energy of polymerization and the kinetic equation of polymerization were determined. The end group analysis of polyacrylonitrile by IR spectrum confirmed that the free radical produced by the reaction of MST and ceric ion could initiate the polymerization of vinyl monomer.

Key words Ceric ion/4-methoxysuccinyl-p-toluidine, Ceric ion/4-methoxymaleoyl-p-toluidine redox initiation systems, Acrylamide redox polymerization, End group analysis by IR spectrum, Kinetic study