

· 研究简报 ·

苯甲醛及其衍生物对铈离子存在下丙烯酰胺聚合的影响

丘坤元 狄秀艳 杜世萱

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 苯甲醛、铈离子、丙烯酰胺聚合

虽然 Santappa 等^[1,2]早已报道 Ce^{4+} (高氯酸铈)/甲醛体系能引发丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合,但对醛的活性以及参与引发单体聚合的自由基都未有详细报道. 近来孙燕慧等^[3]发现脂肪醛能显著促进 Ce^{4+} (硝酸铈铵 CAN) 引发丙烯酰胺(AAM)的聚合,而且醛的活性远大于相应的醇. 至于芳香醛对于 Ce^{4+} 引发烯类单体的聚合的影响也未见详细报道. 本文扼要报道苯甲醛(BA)及其衍生物对-硝基苯甲醛(PNBA)、间-硝基苯甲醛(MNBA)、间-溴苯甲醛(MBBA)、对-氯苯甲醛(PCBA)对 Ce^{4+} (CAN)存在下丙烯酰胺聚合的影响,测定了其聚合速率,以 UV 吸收光谱、ESR 波谱测定芳香醛与 Ce^{4+} 的反应中间产物与氧化产物,提出了有关的反应机理.

聚合反应速率是用膨胀计由体积收缩率转换测定的^[4]. 单体按常规方法纯化, AAM 经丙酮重结晶二次, AN 经蒸馏收集中间馏分. BA、PNBA、MNBA 为化学纯试剂经纯化后使用. CAN 为分析纯试剂、MBBA、PCBA 均为瑞士 Fluka 产实验试剂、2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)为美国 Aldrich 产品,未经纯化直接使用. 乙腈经蒸馏纯化.

ESR 波谱是在德国 Bruker ER 200 D ESR 仪测定的^[5], UV 吸收光谱是用日本岛津 250 紫外分光光度计测试的, IR 光谱是用美国 Nicolet 7199B 型 FT-IR 仪测试的.

1. 芳香醛对 Ce^{4+} 存在下 AAM 聚合的影响

Ce^{4+} 引发 AAM 水溶液聚合时,添加脂肪醛丙醛、丁醛、戊二醛,能显著提高聚合速率 R_p , 3—8 倍,而添加正丙醇、正丁醇、乙二醇, R_p 只提高 1.2—1.8 倍,表明脂肪醛的活性远大于醇类^[3]. 我们以 Ce^{4+} 为引发剂,进行 AAM 在 H_2O-CH_3CN (3:1 v/v) 介质中的聚合,研究添加芳香醛 BA、PNBA、MNBA、MBBA、PCBA 对聚合反应的影响,结果如表 1 所示. 由此可见,添加的五种芳香醛都未能促进聚合提高 R_p . 表明苯甲醛类的作用与脂肪醛截然不同. 另外还测出苯甲醛的活性也要比相应的苯甲醇的活性低. 如添加 BA 时的 $R_p = 0.75$, 而苯甲醇(BAL)时 $R_p = 0.87$; MBBA 的 $R_p = 0.93$, 而间-溴苯甲醇(MBBAL)的 $R_p = 1.01$.

Tab. 1 Effects of benzaldehydes on AAM polymerization

Additive	$R_p \times 10^4$	Relative rate	MW of PAAM
	(mol/l · s)	R_r	(10^5)
—	3.22	1.00	Ins. *
PNBA	1.37	0.43	5.12
MNBA	2.12	0.66	7.23
MBBA	2.98	0.93	6.25
PCBA	2.33	0.72	Ins. *
BA	2.40	0.75	Ins. *

[AAM]=2.0(mol/l), [CAN]=[Additive]= 2.5×10^{-3} (mol/l), H_2O-CH_3CN (3:1 v/v) at 40.0 °C

* Insoluble in H_2O

在 30—45 °C 温度下测定 CAN/MBBA, CAN/BA 体系引发 AAM 聚合时的 R_p , 以 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图得图 1 曲线, 由其直线斜率按 Arrhenius 公式计算出聚合反应表现活化能 E_a , 其数值分别为 41.6 和 36.8 kJ/mol, 这与 CAN 单独引发时的 $E_a=41.3$ kJ/mol^[6] 接近. 表明 CAN/MBBA、CAN/BA 不具有氧化还原聚合 E_a 低的特点.

2. CAN/BA、CAN/MBBA 的 UV 吸收光谱

Richardson 曾撰文^[7]综述脂肪醛或芳香醛与 Ce^{4+} 的反应、反应动力学及机理. Wiberg 和 Ford^[8]研究了 Ce^{4+} 氧化苯甲醛的动力学, 认为第一步是二者形成 1:1 络合物, 而后进行酸催化反应将络合物变为苯甲酰自由基, 最后它氧化为苯甲酸. 再由动力学同位素效应认为反应经过形成苯甲酰自由基中间物, 它的氧化而成最终产物苯甲酸(BZA).

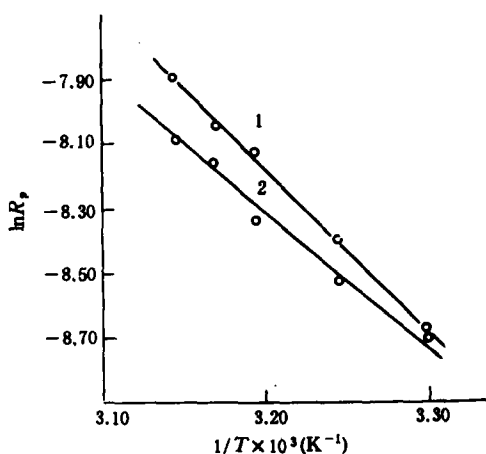


Fig. 1 Relationship between $\ln R_p$ and $1/T$ 1. CAN/MBBA system; 2. CAN/BA system

Tab. 2 UV absorption position for BA, BZA, MBBA and CAN systems

System	λ_{max} (nm)	System	λ_{max} (nm)
BA	248 285	MBBA	218 248 295
BZA	225	CAN/	224 248 292
CAN	285	MBBA	
CAN/BA	222 248 285		

我们采用 H_2O-CH_3CN (3:1 v/v) 混合液为溶剂, 配制 $[CAN]=1.0 \times 10^{-3}$ mol/l, $[BA]=1 \times 10^{-4}$ mol/l, 分别测定 CAN、BA、CAN/BA 的 UV 吸收光谱, 观察在 190—400 nm 处的吸收峰, 其结果如图 2、3 所示. 各种体系的 UV 吸收光谱图的吸收峰位置数据列入表 2. BA 溶液在 248、285 nm 二处出现吸收峰, Ce^{4+} (CAN) 溶液的 λ_{max} 也在 285 nm 处. 当 CAN 与 BA 混合在一起时, 观察到 λ_{max} 除 248、285 nm 外, 还出现新的 222 nm 吸收峰,

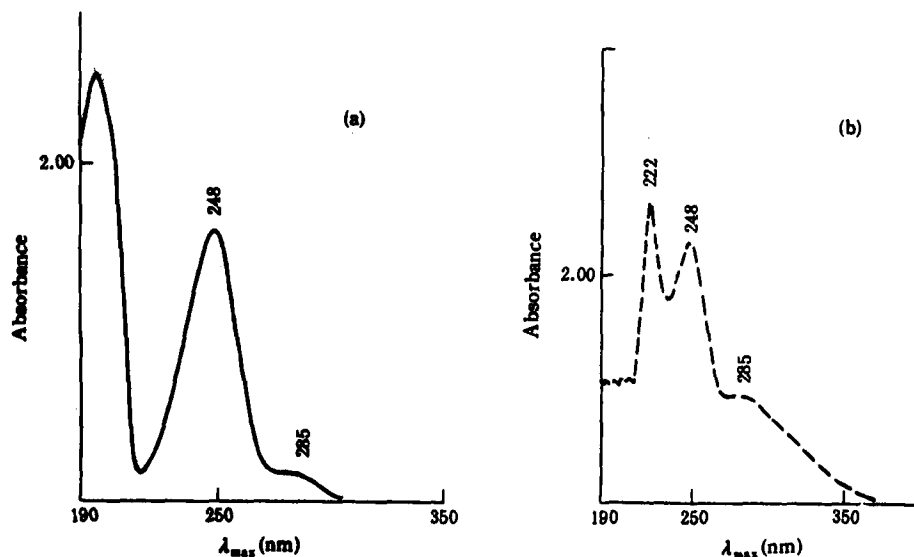


Fig. 2 UV spectra of BA and CAN/BA systems (a) BA, (b) CAN/BA

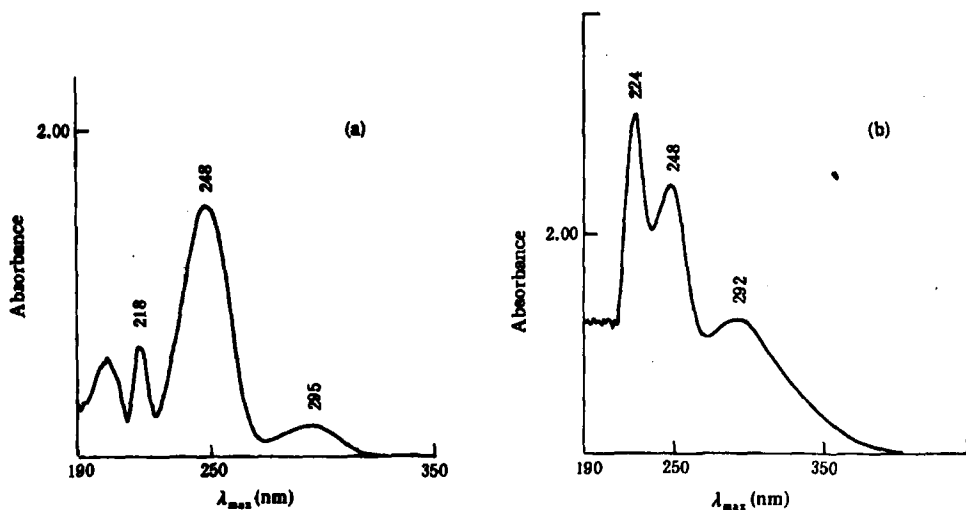


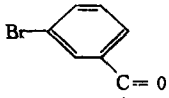
Fig. 3 UV spectra of MBBA and CAN/MBBA systems (a) MBBA, (b) CAN/MBBA

这与 BZA 的 $\lambda_{\max} = 225\text{nm}$ 很接近,文献[9]数值为 224 nm,表明有 BA 氧化成 BZA. 而经放置长时间后则 UV 吸收光谱图中在 248nm 处的吸收峰完全消失,只有 222、285 nm 吸收峰,说明 BA 已全部氧化为 BZA. MBBA 的 UV 光谱图(图 3(a))有三个吸收峰,其中 218 nm 是溴代苯的吸收峰,文献[9]值为 210 nm,当 CAN 与 MBBA 混合时,在 224nm 处有一强吸收峰,这是羧基取代苯的吸收峰,原来的 218nm 吸收峰与新的吸收峰有重叠,表明 MBBA 与 Ce^{4+} 反应氧化成间-溴苯甲酸.

3. ESR 波谱与 FT-IR 端基分析

应用自由基捕捉和 ESR 波谱技术可以检测芳香醛与 Ce^{4+} 反应产生的自由基中间体结构.图 4 是 CAN/MBBA/MNP 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}(3:1 \text{ v/v})$ 体系的 ESR 谱图,它是由三

条谱线组成,说明自旋中心被一个 α -N 核分裂形成三重峰,其超精细分裂常数 $a_N^N = 0.8 \text{ mT}$ ($1 \text{ mT} = 10 \text{ G}$). 这表明检测到间-溴苯甲酰自由基与 MNP 加合物的信号. 因此 MBBA 与 Ce^{4+} 反应产生相应的芳香酰自由基



由引发体系反应产生的自由基,引发单体聚合而成为聚合物的端基,端基分析可用 FT-IR 法^[10]. 由 CAN/BA 引发 AN 聚合得到的 PAN,测定它的 FT-IR 光谱,在 1700 cm^{-1} 处(表征 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰)未见有吸收峰,谱图与单独用 CAN 引发的一样. 说明苯甲酰自由基没有引发单体聚合. 这与前述 CAN/BA 体系并不能促进聚合提高 R_p (见第 1 节)的结果相对应. 表明苯甲酰自由基或因极易为 Ce^{4+} 进一步氧化成苯甲酸或因自由基不易与单体反应,所以不起促进聚合作用. 但由 CAN 与脂肪醛组成的体系时,不仅脂肪醛能促进聚合提高 R_p ,而且聚合物的 FT-IR 谱图中能观察到羰基的吸收峰,如 CAN/乙醛体系引发聚合的 PAN,在 1716 cm^{-1} 处有一个新的羰基特征吸收峰,表明乙酰自由基能引发单体聚合.

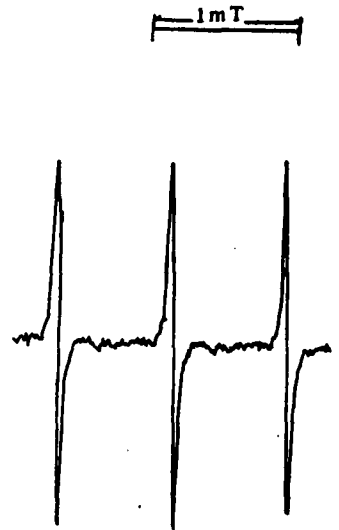


Fig. 4 ESR spectrum of CAN/MBBA/MNP ($\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ 3 : 1 v/v) mixed solvent

参 考 文 献

- [1] Santappa, M., Anathanarayanan, V. S., *Proc. Indian Acad. Sci.*, **1965**, A62 (3), 159
- [2] Subramanian, S. V., Santappa, M., *Makromol. Chem.*, **1968**, 112, 1
- [3] Sun, Y. H., Chen, X. N., Feng, X. D., *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 2093
- [4] 郭新秋、丘坤元、冯新德, *中国科学*, **1986**, B11, 1121
- [5] 丘坤元、王伟、郭新秋、张东、冯新德, *高分子学报*, **1990**, (4), 496
- [6] 丘坤元、王伟, *高分子学报*, **1989**, (3), 355
- [7] Richardson, W. H., in Wiberg, K. B. ed., "Oxidation in Organic Chemistry" Part A, Chapter IV, Academic Press, New York, **1965**
- [8] Wiberg, K. B., Ford, P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 124
- [9] 唐恢同, *有机化合物的光谱鉴定*, 北京大学出版社, 北京, **1992**, 214
- [10] Qiu, K. Y., Guo, X. Q., Zhang, D., Feng, X. D., *Chinese J. Polym. Sci.*, **1991**, 9(2), 145

THE EFFECTS OF BENZALDEHYDES ON THE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN THE PRESENCE OF CERIC ION

QIU Kunyuan, DI Xiuyan, DU Shixuan

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

ABSTRACT

The effects of benzaldehyde (BA), p-nitrobenzaldehyde (PNBA), m-nitrobenzaldehyde (MNBA), m-bromobenzaldehyde (MBBA), and p-chlorobenzaldehyde (PCBA) on the polymerization of acrylamide (AAM) in the presence of ceric ion (Ce^{4+}) have been studied: Vinyl monomers such as AAM, acrylonitrile (AN) could polymerize using ceric ion (ceric ammonium nitrate) as an initiator. In the presence of ceric ion the rate of polymerization R_p of AAM could be enhanced by adding an aliphatic aldehyde to the polymerization system. Adding benzaldehyde, however, could not increase the R_p of AAM initiated by ceric ion. The R_p of AAM initiated by ceric ion/BA system is always lower than that of ceric ion alone. The values of overall activation energy of polymerization E_a were determined and the E_a values for ceric ion/MBBA and ceric ion/BA were evaluated to be 41.6 KJ/mol and 36.8 KJ/mol respectively. The reaction of BA and ceric ion was investigated by UV spectra and the free radical intermediate was detected by ESR spectrum. The end group of polymer formed was detected by IR spectrum analysis method and it revealed the presence of aliphatic aldehyde moiety in the polymer obtained with ceric ion/aldehyde system.

Key words Acrylamide radical polymerization, ceric ion initiator, effects of benzaldehyde on polymerization