

· 研究简报 ·

铈离子与 4, 4'-二乙酰氨基二苯基甲烷 体系引发烯类聚合*

丘坤元 鲁志华 冯新德

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 铈离子/4, 4'-二乙酰氨基二苯基甲烷引发体系、丙烯酰胺、丙烯腈自由基聚合、聚合动力学、IR 端基分析

四价铈离子可与多种有机还原剂组成氧化还原引发体系用于烯类聚合^[1,2]。Samal 等^[3]报道酰胺化合物如硫代乙酰胺、丁二酰胺、乙酰胺能与铈离子匹配进行丙烯腈 (AN) 水溶液聚合。我们研究室^[4,5]发现铈离子与乙酰苯胺及其衍生物组成的体系, 能顺利引发丙烯酰胺 AAM 聚合。本工作考察了二酰胺化合物, 4, 4'-二乙酰氨基二苯基甲烷 (DAADPM) 对铈离子引发 AAM 聚合的影响、聚合介质中 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 含量的效应, 测定了聚合表观活化能 E_a 和聚合动力学方程, 由聚合物的 IR 端基分析证实了含有 DAADPM 的碎片, 为引发机理提供了佐证。

原料

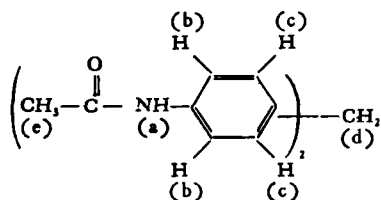
单体 AAM 为化学试剂, 经丙酮重结晶二次后使用, AN 按常规方法纯化, 经蒸馏精制后使用。硝酸铈铵 (CAN)、甲醇、乙酸酐、冰乙酸为化学试剂直接使用。DMF 经减压蒸馏纯化后使用。水为去离子水。

4, 4'-二乙酰氨基二苯基甲烷 (DAADPM) 的合成。

取 9.8g 4, 4'-二氨基二苯基甲烷 (DADPM) 溶于 200ml 乙酸中, 回流下滴加 10g 乙酸酐, 加毕继续回流 2h。待反应冷却后, 加水沉淀出产物。过滤、干燥。用邻-二氯苯 (DCB) 重结晶三次, 得白色针状固体 10g, 产率 70%。mp. 235—236℃。C₁₇H₁₈N₂O₂ 的元素分析, 计算值: C%72.27、H%6.29、N%9.88; 计算值: C%72.34、H%6.38、N%9.93。

DAADPM 的 ¹H-NMR 谱图

以美国 Varian FT-80 NMR 仪测得 DAADPM 的 ¹H-NMR 谱如图 1 所示。由此可看到如下式所示的化学位移 δ (ppm):



* 1991年5月17日收到;国家自然科学基金资助项目。

a (9.66, 2H, 单峰)、b (7.44—7.56, 4H 双峰)、c (7.00—7.10, 4H, 双峰)、d (3.82, 2H, 单峰)、e (2.06, 6H, 单峰)。

聚合

在膨胀计中进行 AAM 溶液聚合, 转化率由体积收缩计算^[6]。聚合液倾入甲醇中析出聚丙烯酰胺 (PAAM)。聚合物分子量按文献[7]方法用粘度法测定。

丙烯腈的聚合是在 H_2O -DMF (1:4 v/v) 混合溶液中进行的。AN 的浓度为 5%, CAN 和 DAADPM 的浓度分别为 $1.50 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 和 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 30℃ 反应 45 分, 随着聚合反应的进行 PAN 立即析出。聚合物经多次用 DMF 溶解和甲醇沉淀的方法进行纯化后进行端基分析。

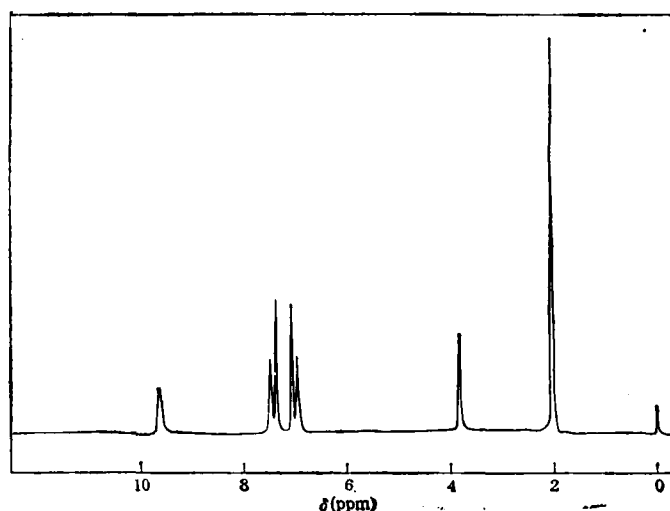


图1 DAADPM 的 ^1H -NMR 谱图 (CDCl_3 中)

聚合物端基分析

将提纯的 PAN 与 KBr 混合后压片成型, 用美国 Nicolet 7199B 型 FT-IR 仪测出 IR 光谱图。

1. DAADPM 对聚合的影响

以铈离子 (CAN) 引发 AAM 在 H_2O -DMF (3:1 v/v) 介质中聚合时, 添加

表1 AAM 的聚合^a (25.0℃)

添加化合物	$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)	R_p	MW (10^{-3})
—	0.456	1.00	5.18
DAADPM	1.07	2.35	7.42
AA	1.12	2.50	1.37
AA	1.28 ^b	2.81	—

a. $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[\text{CAN}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{DAADPM}] = [\text{AA}] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, H_2O -DMF(3:1v/v);

b. $[\text{AA}] = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 其余与 a 同

DAADPM 则可提高聚合速度 R_p , 其数据如表 1 所示。由此可见, DAADPM 与乙酰苯胺 (AA) 一样有促进作用。聚合的相对速度 R , 在 2 以上。

2. 反应介质中 DMF 含量对聚合的影响

当固定 $[\text{CAN}]$ 为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $[\text{DAADPM}]$ 为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $[\text{AAM}]$ 为 2.0 mol/l , 在 25.0°C 下聚合条件时, 改变反应介质中 DMF 体积百分数含量观察对聚合速度 R_p 的影响, 测得表 2 数值。

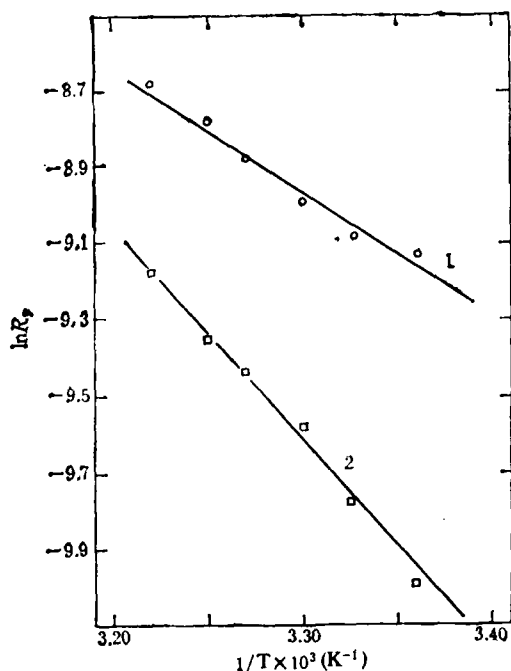


图 2 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系
1. CAN/DAADPM 体系; 2. CAN 体系

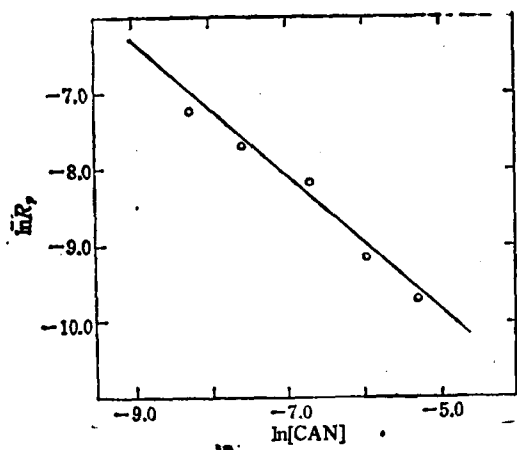


图 3 $\ln R_p$ 与 $\ln [\text{CAN}]$ 的关系

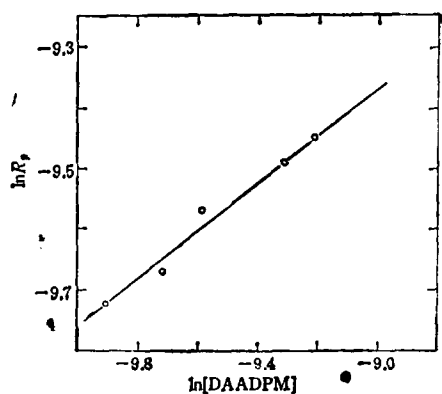


图 4 $\ln R_p$ 与 $\ln [\text{DAADPM}]$ 的关系

表 2 DMF 含量对聚合的影响

DMF 体积百分数(%)	15	20	25	30	35	40
$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)	1.27	1.14	1.07	0.903	0.79	0.67

随着反应介质中 DMF 含量的增加, R_p 依次降低。当 DMF 比例为 40% 时, 聚合物从反应介质中析出, R_p 随 DMF 含量增大而下降, 这可能是由于 DMF 与铈离子的络合, 而降低了铈离子和 DAADPM 的反应活性。

3. 聚合反应表现活化能

在固定 $[\text{CAN}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 和 $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$ 条件下, 测定 AAM 在不同温度下在 H_2O -DMF (3:1v/v) 介质中的 R_p , 用 Arrhenius 作图法, 即 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图, 得图 2 曲线 2, 由其斜率测得聚合表现活化能 E_a 为 45.7 kJ/mol ($25\text{--}37.5^\circ\text{C}$)。添加 DAADPM, 其浓度为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, 其它条件不变, 则得图 1 曲线 2, 计算出 E_a 为 26.0 kJ/mol ($25\text{--}37.5^\circ\text{C}$)。此说明 CAN/DAADPM 体系为一氧化还原引发体系。

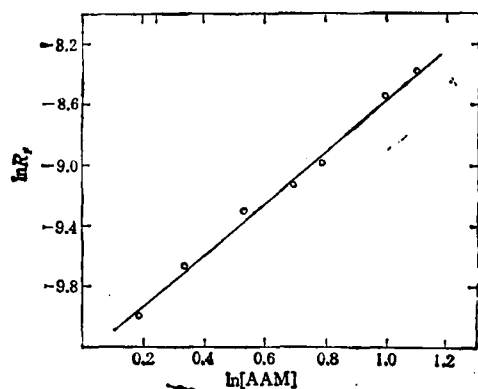
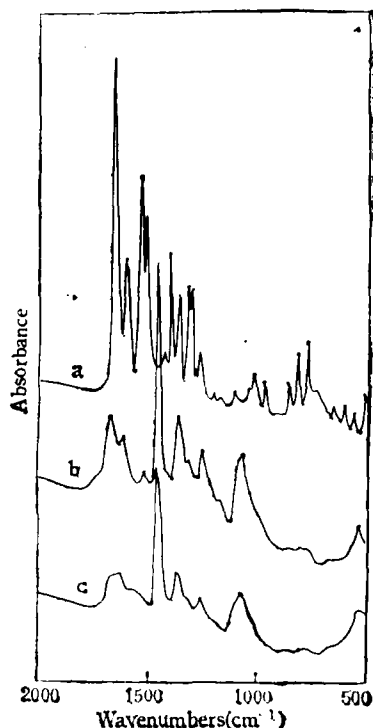
图 5 $\ln R_p$ 与 $\ln [\text{AAM}]$ 的关系

图 6 FT-IR 光谱图

a. DAADPM; b. PAN (CAN/DAADPM 引发);
c. PAN (CAN 引发)

4. 聚合速度方程

按照一般测定聚合速度方程的方法, 固定 $[\text{DAADPM}] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, 改变 CAN 浓度由 2.5×10^{-4} 至 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 在 25.0°C 下测得其相应的 R_p , 再由 $\ln R_p$ 对 $\ln [\text{CAN}]$ 作图, 得图 3 线性关系, 其斜率为 -0.87 , 即 $R_p \propto [\text{CAN}]^{-0.87}$ 。然后固定 $[\text{CAN}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AAM}] = 2.0 \text{ mol/l}$, 改变 $[\text{DAADPM}]$ 由 5.0×10^{-3} 至 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 则得图 4 所示的双对数关系图, 求出

$R_p \propto [\text{DAADPM}]^{0.39}$ 。最后固定 $[\text{CAN}]$ 和 $[\text{DAADPM}]$ 分别为 2.5×10^{-3} 和 1.25×10^{-3} mol/l, 改变 $[\text{AAM}]$ 由 1.20 至 3.00 mol/l, 则得如图 5 所示的关系, 并求出 $R_p \propto [\text{AAM}]^{1.68}$ 。这样聚合反应速度方程为:

$$\text{CAN/DAADPM 体系 } R_p \propto [\text{CAN}]^{-0.87} [\text{DAADPM}]^{0.39} [\text{AAM}]^{1.68}$$

这与前文^[5]测出在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (3:1v/v), 以 CAN/AA 引发 AAM 聚合的速度方程很相似, 即

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

5. 聚合物端基分析

图 6 列出了 DAADPM 和 PAN 在 500—2000 cm^{-1} 的 FT-IR 光谱图。此外, DAADPM 在 3294 cm^{-1} 有 N—H 伸缩振动吸收峰; PAN 在 2243 cm^{-1} 有 $\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩振动吸收峰。从图 6a 可看见 1658 cm^{-1} 为酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1535 cm^{-1} 为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。b 是以 CAN/DAADPM 引发得到的 PAN 谱图, 它与 C 单独 CAN 引发的 PAN 谱图, 在 1682 cm^{-1} 、1626 cm^{-1} 和 1535 cm^{-1} 处有明显不同, 认为这是由于含有酰苯胺键所致, 表明 PAN 带有 DAA DPM 碎片的端基。这是由 DAADPM 与铈离子反应, 酰胺基上的氢被摘去形成氮自由基, 它引发单体聚合而成为叔酰胺结构的端基。所以 CAN 与 DAADPM 的引发机理与前文已报道的铈离子和乙酰苯胺体系的引发机理^[6]相似。

致谢 本文中的元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR 谱图是由北京中关村地区联合分析测试中心资助和测试的。

参 考 文 献

- [1] Nayak, P. L., Lenka, S., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **1980**, C19(1), 83;
Misra, G. S., Bajpai, U. D. N., *Prog. Polym. Sci.*, **1982**, 8(1), 61.
- [2] 丘坤元, 高等学校化学学报, **1991**, 12(1), 133.
- [3] Samal, R. K., Nayak, M. C., Panda, G., Syrinarayana, G. V., Das, D. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1982**, 20, 53.
- [4] Feng, X. D., Sun, Y. H., Qiu, K. Y., *Macromolecules*, **1985**, 18, 2105.
- [5] 丘坤元、王伟, 高分子学报, **1989**, (3), 335;
王伟、丘坤元、冯新德, 高分子学报, **1991**, (2), 219.
- [6] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 中国科学, **1986**, B(11), 121.
- [7] Scholtan, W., *Makromol. Chem.*, **1954**, 14, 169.

VINYL POLYMERIZATION INITIATED WITH CERIC ION AND 4,4'-DIACETAMINODIPHENYLMETHANE SYSTEM

QIU Kunyuan, LU Zhihua, FENG Xinde

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

ABSTRACT

The polymerization of acrylamide was carried out in H_2O -DMF (3:1 v/v) solution using ceric ion (ceric ammonium nitrate, CAN) as initiator. It was found that the presence of 4,4'-diacetaminodiphenylmethane (DAADPM) could promote the polymerization and increase the rate of polymerization. The overall activation energy and rate equation of acrylamide polymerization initiated with ceric ion/DAADPM system were determined respectively. From IR spectrum end-group analysis of polyacrylonitrile (PAN) prepared by solution polymerization of AN using CAN/DAADPM system as initiator, it revealed the presence of DAADPM end-group in the polymer. Accordingly, the initiation step includes the addition of DAADPM radical to monomer and forms the end-group of polymers.

Key words Ceric ion/4,4'-diacetaminodiphenylmethane redox system, Acrylamide polymerization, Acrylonitrile polymerization, IR spectrum end-group analysis