中 国 科 学
1989 年 11 月　　B 辑　　第 11 期

过硫酸盐和脂肪二元叔胺体系引发烯类聚合的反应与机理的研究*

郭新秋　丘坤元　冯新德
（北京大学化学系）

摘　要

本文研究了过硫酸盐和脂肪二元叔胺体系引发丙烯酰胺水溶液聚合的反应和机理．发现脂肪二元叔胺具有很高的促进聚合活性．测定了聚合反应表观活化能和动力学方程．端基分析表明聚合物中含有胺端基．用自由基捕捉技术和 ESR 波谱方法研究了脂肪二元叔胺与过硫酸盐体系的初级自由基，证实脂肪二元叔胺参与了引发烯类聚合的反应．提出了引发反应机理．

关键词：过硫酸铵，脂肪二元叔胺，氧化还原引发体系，ESR，自由基聚合

近几年来，一些文献[1—4]报道脂肪二元叔胺 N,N,N′,N′-四甲基乙二胺（TMEDA）对过硫酸盐引发丙烯酰胺水溶液聚合体系具有高活性的促进聚合作用．但对过硫酸盐/TMEDA 体系的引发反应机理有不同的看法[2,3]，我们对这类体系的反应机理进行了深入的研究，证实了脂肪二元叔胺与过硫酸盐反应后产生了初级自由基并参与了引发反应．

一、实验部分

1. 试剂处理

丙烯酰胺（AAM）为临海化工厂生产，用苯/甲醇混合溶剂（10:IV/V）重结晶三次，熔点 84.5—85.0℃．甲基丙烯酸甲酯（MMA）是北京化工厂试剂，用常规方法减压蒸馏提纯，n_D^{20} = 1.4142；过硫酸铵（APS）是北京化工厂试剂，重结晶后使用，用碘量法测定其过氧化物含量为 98.05%．N, N, N′,N′-四甲基亚甲基二胺（TMMDA）是 Fluka 公司试剂，n_D^{20} = 1.4013；N,N,N′,N′-四甲基乙二胺（TMEDA）为上海前进农场试剂厂试剂，n_D^{20} = 1.4341；N, N, N′,N′-四乙基乙二胺（TEEDA）是英国 Koch-Light Laboratories LTD 试剂，n_D^{20} = 1.4341；N, N, N′, N′-四甲基丙二胺（TMPDA）是日本和光纯药工业株式会社试剂；N, N,N′,N′-四甲基丁二胺（TMBDA）是美国 Aldrich 化学公司试剂，n_D^{20} = 1.4276．上述二元胺在氮气保护下减压蒸馏提纯．捕捉剂 5, 5-二甲基-Δ^1-吡咯啉 N-氧化物（DMPO）是美国 Aldrich 化学公司试剂；2-甲基-2-亚硝基丙烷（MNP）按文献[5]方法合成．四氰基乙烯

1989 年 5 月 12 日收到修改稿．
* 国家自然科学基金资助项目．

(TCNE) 是日本和光纯药工业株式会社试剂.

2. 实验方法

聚合反应速度 (R_p)、聚合物分子量 (M_w) 的测定以及聚合物中胺端基的分析按文献[4]报道的方法进行.

ESR 测定方法　配含 APS 浓度约为 0.15mol/L 的水/乙醇(或甲醇)混合溶液 (A); 配含有 MNP 浓度为 $2—3\times10^{-2}$mol/L 的乙醇(或甲醇)溶液 (B). 取 A,B 溶液各约 0.5 ml 于小试管中,加入适量的脂肪二元叔胺. 反应体系通氮气 5min 除去氧气后,立即转移到样品池中, 用联邦德国 ER200D 型 ESR 仪测定 ESR 信号. 用 TM 腔, X 波段,微波功率 19.9 mW,调制频率 100kHz.

二、结果和讨论

1. 脂肪二元叔胺对 AAM 聚合的影响

在过硫酸铵 (APS) 引发 AAM 水溶液聚合体系中加入脂肪二元叔胺, 引发反应的诱导期 (T_i) 缩短. 聚合反应速度 (R_p) 显著提高, 同时聚合物的分子量也降低. 在与 APS 等摩尔浓度的各种脂肪二元叔胺存在下, AAM 聚合反应速度大约是单独用 APS 引发时的 2—5 倍,结果见表 1.

表 1　脂肪二元叔胺对 AAM 聚合的影响 (45℃)

引发体系	脂肪二元叔胺	T_i (min)	$R_p\times10^4$ (mol/s·L)	Rr	M_w ($\times10^{-6}$)	Ea (kJ/mol)
APS		16	1.97	1.00	2.14	62.0
APS/TMMDA	$(CH_3)_2NCH_2N(CH_3)_2$	7	4.10	2.08	0.74	35.6
APS/TMEDA	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	3	9.74	4.94	1.64	22.0
APS/TEEDA	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	4	6.83	3.47	0.83	24.2
APS/TMPDA	$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	3	8.01	4.07	1.91	25.0
APS/TMBDA	$(CH_3)_2N—[CH_2]_4—N(CH_3)_2$	4	5.06	2.57	1.68	27.5

[AAM] = 1.00mol/L, [APS] = [二元胺]=5.00×10^{-4}mol/L.

上述结果说明脂肪二元叔胺是一类有效的聚合促进剂. 二元叔胺的促进聚合活性随着两个氨基间的距离不同而变化. 其中以 TMMDA 的活性最低,而 TMEDA 的促进聚合活性最高,当两个氨基间的距离再增大时, 脂肪二元叔胺的活性随之下降. 即脂肪二元叔胺的活性为 TMEDA > TMPDA > TMBDA > TMMDA. 这结果表明, 当两个氨基被 1, 2-亚乙基隔开时, 由于其距离适于与 APS 的过氧健形成环状 CCT, 两个氨基能协同促进 APS 分解以加快引发 AAM 聚合. 另一方面, 随着氨基上取代基增大, 胺的促进聚合活性随之降低, 即 TEEDA 的活性要比 TMEDA 的活性低,说明甲基是较好的取代基团. 这种脂肪胺结构对促进聚合活性的影响是较普遍的规律[4,6,7].

用常规方法测出在 40—55℃ 范围内的表观活化能,结果列于表 1 中. 很显然在脂肪二元叔胺的存在下, APS 引发 AAM 水溶液聚合的表观活化能显著降低, 从单独用 APS 引发 AAM 聚合时的 62.0kJ/mol 降到用 APS/TMEDA 体系引发时的 22kJ/mol, 降低了近 3 倍. 使得过硫酸盐和脂肪二元叔胺体系可以在室温下引发 AAM 水溶液聚合.

2. 聚合反应的表观动力学方程

按常规方法，在 45℃ 温度下，分别改变引发剂组份和单体的浓度，测出聚合反应转化率随引发剂浓度变化的规律如图 1 所示.

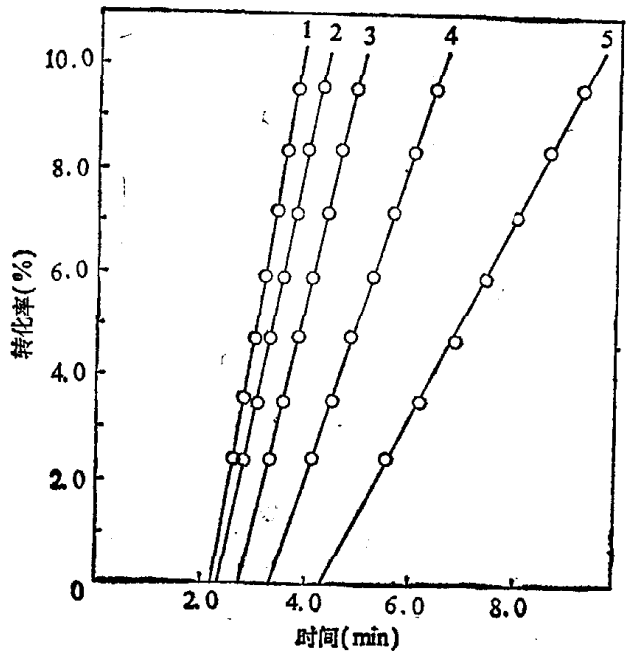


图 1 [TMPDA] 浓度对 AAM 聚合的影响(45℃)
([AAM] = 1.00mol/L, [APS] = 5.00 × 10^{-4}mol/L, [TMPDA] × 10^{4}mol/L;
1——10.0, 2——7.50, 3——5.00, 4——2.50, 5——1.00)

然后作双对数图求出 R_p 分别对 [APS]、[二元叔胺]和 [AAM] 的表观指数(如图 2 所示). 结果用动力学方程表示如下:

$R_p = K[\mathrm{APS}]^{0.24}[\mathrm{TMMDA}]^{0.53}[\mathrm{AAM}]^{1.08}$,

$R_p = K[\mathrm{APS}]^{0.48}[\mathrm{TMEDA}]^{0.29}[\mathrm{AAM}]^{1.08}$,

$R_p = K[\mathrm{APS}]^{0.36}[\mathrm{TEEDA}]^{0.25}[\mathrm{AAM}]^{1.1}$,

$R_p = K[\mathrm{APS}]^{0.28}[\mathrm{TMPDA}]^{0.53}[\mathrm{AAM}]^{1.04}$,

$R_p = K[\mathrm{APS}]^{0.15}[\mathrm{TMBDA}]^{0.55}[\mathrm{AAM}]^{1.05}$.

上面实验结果表明，R_p 对单体[AAM]的指数关系都近于 1 次方，说明单体不参与引发反应决速步或决速步之前的基元反应. 而 R_p 对 APS 和二元叔胺的指数关系有明显的区别. 对于 TMEDA 和 TEEDA 这两种具有乙二胺结构的二元叔胺，尽管它们的促进聚合活性很高，但 R_p 对 TMEDA 和 TEEDA 的指数关系却明显偏离 1/2 次方. 另一方面，R_p 对其它二元叔胺的指数符合 1/2 次方关系，但对 APS 的指数却远远偏离 1/2 次方. 从动力学方程上可以看到，R_p 对 APS 和二元叔胺的指数之和始终近于 0.7 左右. 指数偏离的可能原因之一是由于 AAM 水溶液聚合时，体系粘度很大，生长链自由基双基终止的机会减少，增加了初级自

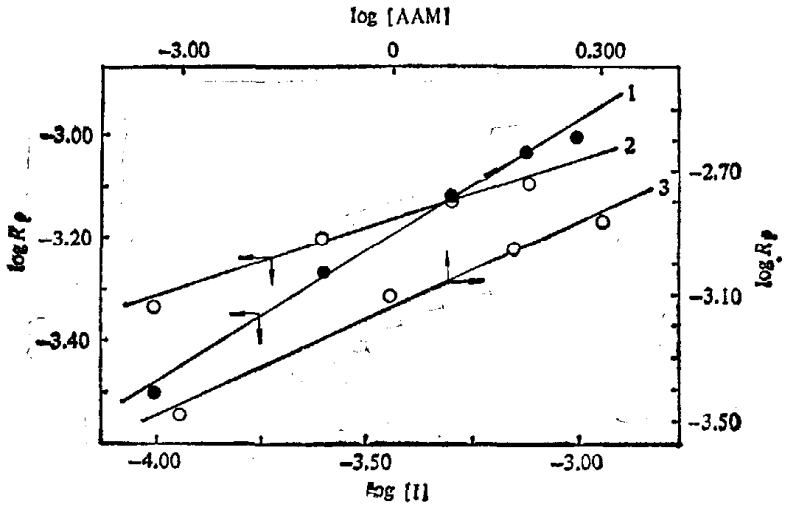


图 2 动力学方程的双对数曲线
(1——logR_p 对 log[TMPDA], 2——logR_p 对 log[APS], 3——logR_p 对 log[AAM])

由基终止的几率，所以指数关系偏离 1/2 次方.

我们[1]曾经在水/甲醇混合溶剂中，用 APS/TMEDA 体系做引发剂引发 MMA 聚合，在均相聚合条件下测定的动力学方程如下，符合典型的氧化还原体系引发烯类聚合的动力学方程. 说明聚合体系介质对表观动力学方程有明显的影响.

$$R_p = K[\mathrm{APS}]^{0.50}[\mathrm{TMEDA}]^{0.55}[\mathrm{AAM}]^{1.0}.$$

3. 脂肪二元叔胺和 APS 体系初级自由基的 ESR 研究

用自由基捕捉技术和 ESR 波谱方法，研究了过硫酸盐与脂肪二元叔胺体系反应产生的初级自由基. APS/TMEDA/MNP 体系在不同的反应条件下得到如图 3、图 4 和图 5 所示的三种 ESR 波谱.

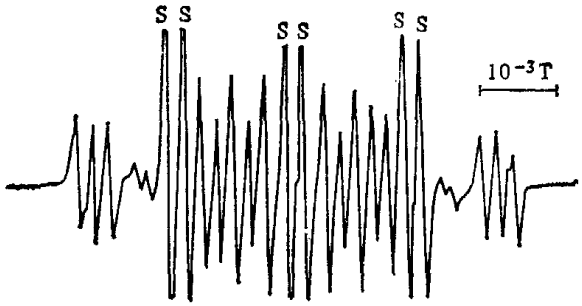


图 3　APS/TMEDA/MNP 体系的 ESR谱图
(0.2ml(A) + 0.8ml(B) + 12μl TMEDA)

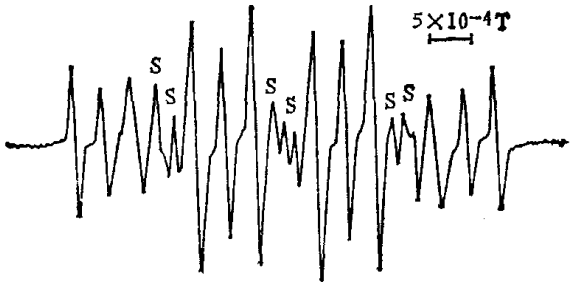


图 4　APS/TMEDA/MNP 体系的 ESR 谱图
(0.4ml(A) + 0.6ml(B) + ≥20μlTMEDA)

图 3 中用 S 标明的谱线是溶剂自由基 $CH_3\dot{C}HOH$ 与 MNP 加合物的 ESR 信号，它来源于初级自由基向溶剂的链转移反应. 图 3 表明在较低的 APS 浓度和较高的 MNP 存在下，捕捉到的是 TMEDA 甲基上的自由基 I. 而在 TMEDA 浓度较高些的条件下，初级自由基容易向 TMEDA 发生链转移而产生自由基 II，它被 MNP 捕捉得到图 4 的 ESR 谱. 在较

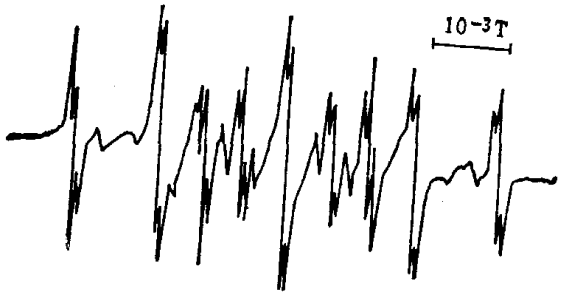


图 5　APS/TMEDA/MNP 体系反应 30min 后的 ESR 谱图
(0.5ml(A) + 0.5ml(B) + 10μl TMEDA)

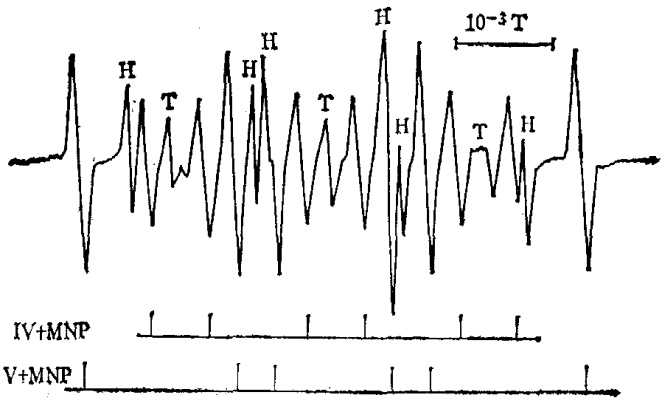


图 6　APS/TEEDA/MNP 体系的 ESR 谱图
(0.5ml(A) + 0.5ml(B) + 20μl TEEDA)

1) 马静，北京大学化学系高分子教研室毕业论文，1985 届.

低的 TMEDA 浓度下，反应进行较长的一段时间后测到图 5 的 ESR 谱图，很明显自旋中心受到 ^{14}N 核分裂后，又受到两个等同的 β-H 核的二次超精细分裂作用，随后再在两个等同的 γ-H 的超精细分裂作用下形成了图 5 所示的 ESR 谱. 这说明 MNP 捕捉到了由初级自由基 I 发生 β-裂解而产生的具有— $CH_2CH_2^{\cdot}$ 结构的自由基 III. 超精细分裂常数列于表 2 中.

表 2 ESR 谱图的超精细分裂常数

反应体系	MNP 捕捉到的自由基	序号	超精细分裂常数 (G)		
			a_α^N	a_β^H	$a_\beta^N(a_\gamma^H)$
APS/TMEDA	$(CH_3)_2NCH_2CH_2(CH_3)NCH_2^{\cdot}$	I	15.75	9.87(2H)	1.97(N)
	$(CH_3)_2NCH_2\dot{C}H-N(CH_3)_2$	II	15.20	7.60(H)	3.73(N)
	$(CH_3)_2NCH_2CH_2^{\cdot}$	III	15.87	10.35(2H)	0.80(2H)
APS/TEEDA	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2N(\dot{C}HCH_3)C_2H_5$	IV	15.57	5.63(H)	
	$(C_2H_5)_2NCH_2\dot{C}H-N(C_2H_5)_2$	V	15.73	19.5(H)	
	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2^{\cdot}$	VI	15.87	10.67(2H)	0.53(2H)
	$H^{\cdot}$	VII	13.89	12.80(H)	
APS/TMPDA	$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_2^{\cdot})CH_3$	VIII	15.0	8.0(2H)	3.63(N)
APS/TMBDA	$(CH_3)_2N-[CH_2]_4-N(CH_2^{\cdot})CH_3$	IX	15.0	8.0(2H)	3.63(N)

图 6 是在 APS/TEEDA/MNP 体系中测定的 ESR 谱图. 它是由几种自由基与 MNP 加合物的 ESR 信号叠加在一起. 图中标有“T”符号的谱线是 MNP 自身分解的自由基 $(CH_3)_3C^{\cdot}$ 与 MNP 加合物的信号，标志为“H”的谱线是氢原子自由基 ($H^{\cdot}$) 与 MNP 加合物的 ESR 信号，说明反应体系中有 $H^{\cdot}$ 自由基生成. TEEDA 被氧化生成的亚甲基自由基 IV, V 与 MNP 加合物的 ESR 信号如图中理论杆谱所示.

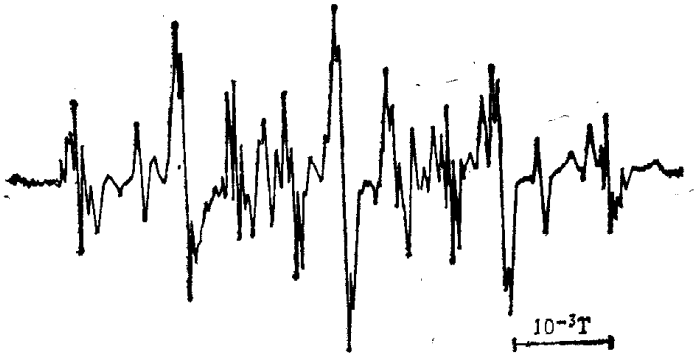


图 7 APS/TEEDA/MNP 体系反应 30min 后的ESR 谱图
(0.5ml(A) + 0.5ml(B) + 10μlTEEDA)

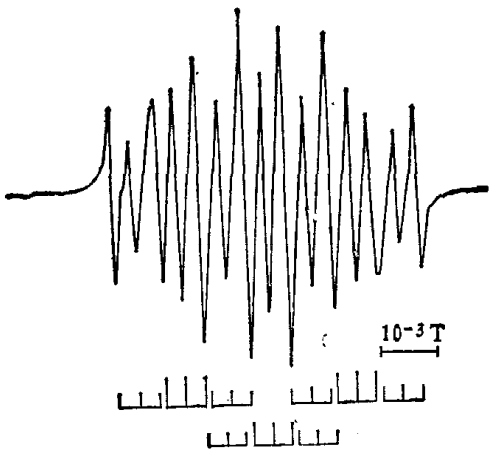


图 8 APS/TMPDA/MNP 体系的 ESR 谱图
(0.5ml(A) + 0.5ml(B) + 20μlTMPDA)

在较低的 TEEDA 存在下，反应较长一段时间后得到如图 7 的 ESR 谱图．图中一些弱信号峰与图 6 中的各种自由基的信号相对应，但新出现的一组 3 × 3 × 3 的谱图与图 5 很相似．说明 TEEDA 的初级自由基 IV 和 V 也能发生 β-裂解，分别产生自由基 VI 和 VII．

在 APS/TMPDA/MNP 体系中测定的 ESR 谱图如图 8，表明检测到的是 TMPDA 的甲基自由基 VIII 与 MNP 加合物的 ESR 信号．图下部分是理论杆谱分析．在 APS/TMBDA/MNP 体系中得到的 ESR 谱图与图 8 相似，也是生成相应的甲基自由基 IX 如表 2 所示．

从上面 ESR 研究结果可知，脂肪二元叔胺与过硫酸盐反应时，优先生成的是甲基碳上的自由基而并非亚甲基碳上的自由基．当没有甲基取代基时如 TEEDA，只能生成相应的亚甲基碳上的自由基 IV 和 V．具有乙二胺结构的 TMEDA 和 TEEDA 被氧化后生成的初级自由基都能发生 β-裂解反应，产生具有 $R_2NCH_2\dot{C}H_2$ 结构的自由基．而 TMPDA 和 TMBDA 与 APS 反应生成的甲基碳自由基则不发生这种裂解反应．这表明由 1，2-亚乙基隔开的两个氨基之间具有较强的相互作用，不仅能协同促进过硫酸盐分解，而且使得其初级自由基更活泼而易发生 β-裂解反应．在单体存在下，聚合体系中观察到的都是生长自由基而没有胺自由基的 ESR 信号．说明胺自由基参与了引发反应．

4. 聚合物中胺端基的分析

已有报道[8,9]用过硫酸盐引发烯类单体聚合的产物中，含有 $-OSO_3^-$ 和 $-OH$ 等端基．我们在过硫酸盐水溶液中，用 5,5-二甲基-Δ^1-吡咯啉 N-氧化物（DMPO）作捕捉剂，捕捉到了 HO·自由基如图 9 所示．其超精细分裂常数为 $a_\alpha^N = a_\beta^H = 14.93$G．直接证实了体系中有羟基自由基产生．

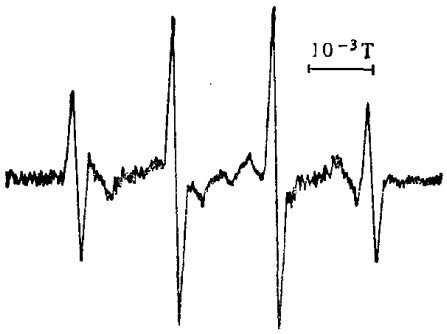


图 9　APS/DMPO 体系的 ESR 谱图(水溶液)

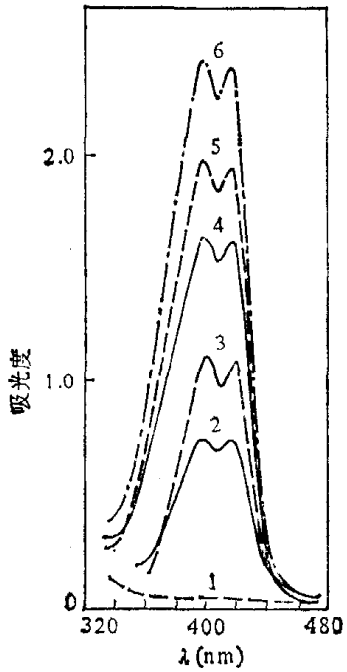


图 10　PMMA/TCNE 的紫外光谱（在二氯甲烷中测定）

(所用的引发体系：1——AIBN，2——APS/TMEDA，3——APS/TEEDA，4——APS/TMPDA，5——APS/TMBDA，6——小分子 TMEDA/TCNE 体系)

用过硫酸盐和脂肪二元叔胺体系在水和甲醇的混合溶剂中引发 MMA 沉淀聚合的产物 PMMA 经洗涤纯化后作为端基分析样品．用高氯酸/冰醋酸标准溶液，在冰醋酸介质中用非

水滴定法测定 PMMA 中的氨基当量浓度. 然后按两个氨基当量折算为一个二元叔胺端基. 结果列于表 3 中. 证实 PMMA 中含有胺端基.

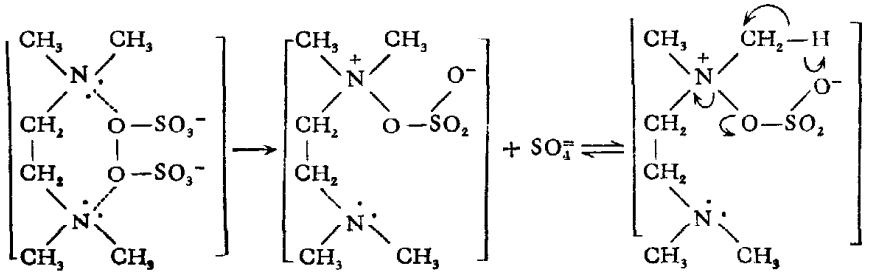
表 3 胺端基分析结果

引发体系	$[I]\times10^2$ (mol/L)	PMMA 的分子量(万)	胺端基数
APS	2	(未测)	0
APS/TMEDA[4]	3.06/2.58	4.99	0.28—0.36
APS/TEEDA[4]	1.72/2.51	5.70	0.28—0.30
APS/TMPDA	3.05/4.79	5.75	0.87—0.92
APS/TMBDA	3.28/3.13	3.91	0.64—0.75

此外,按文献[4]报道的"CTC 吸收光谱法"检测了 PMMA 样品中的胺端基. 测定的紫外吸收光谱如图 10 所示,在 400—420nm 处有明显的吸收峰, 从另一方面证实 PMMA 试样中存在胺端基. 上述端基分析结果说明脂肪二元叔胺与过硫酸盐反应后产生了相应的初级自由基并参与了引发聚合的反应. 但胺端基只是聚合物端基的一部分, 其它端基应该是 $-OSO_3^-$ 和—OH 等.

5. 引发反应机理

依据上面的实验结果,认为具有乙二胺结构的 TMEDA 促进聚合活性高于其它二元叔胺的原因,是由于其两个氨基间的距离适宜,起协同促进过硫酸盐分解的作用, 从而加速了初级自由基的产生,提高了聚合速度. 提出如下的反应机理, 即经过接触电荷转移复合物 (CCT) 生成季铵盐 (QAS) 然后通过环状过渡态 (CTS) 分子内提氢而裂解产生自由基:



(CCT) (QAS) (CTS)

$$\longrightarrow (CH_3)_2NCH_2CH_2(CH_3)N-\dot{C}H_2\ (I) + {}^{\cdot}OSO_3H + SO_4^{=}$$

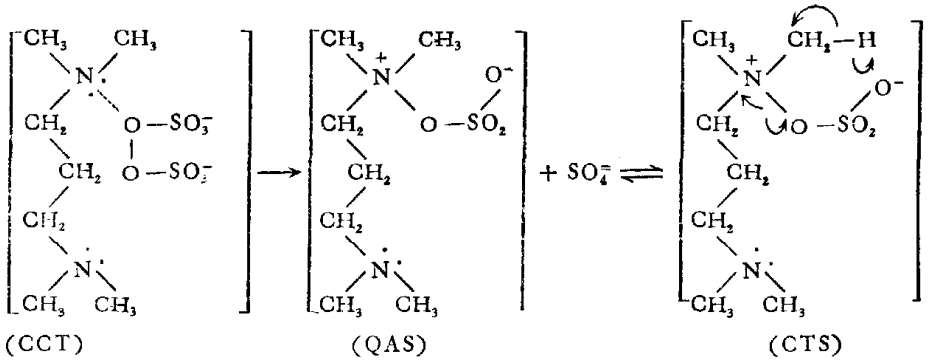
$$HO_3SO^{\cdot} + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HO^{\cdot}$$

在单体存在下, 胺自由基 I 和 $HO_3SO^{\cdot}$, $HO^{\cdot}$ 自由基引发聚合. 在没有单体时上述自由基将进一步反应,产生其它自由基:

$$(CH_3)_2NCH_2CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}-\dot{C}H_2 \longrightarrow (CH_3)_2NCH_2\dot{C}H_2 + CH_3-N=CH_2$$

$$R^{\cdot} + (CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2NCH_2\dot{C}H-N(CH_3)_2 + RH$$

对于 TMPDA 和 TMBDA 与过硫酸盐反应,由于两个氨基相距较远,不易起协同促进作用, 所以它们的促进活性随氨基间的距离增大而下降. 但由于它们与 APS 反应也是通过季铵盐 (QAS) 中间体,所以也是在甲基上生成自由基:



$$\longrightarrow (CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}-\dot{C}H_2 + \cdot OSO_3H + SO_4^{\cdot-}$$

北京大学物理系半导体教研室 ESR 实验室的各位老师在 ESR 测试中提供帮助和方便；日本大阪市立大学山田文一郎博士和联邦德国 Bruker 公司的 Philip J. Barker 博士提供了部分试剂，在此表示感谢。

参　考　文　献

[1] U. S. Pat., 4, 189, 370, Feb. 19, 1980.
[2] Tanaka, T., *Scientific American*, **244**(1981), 1:110.
[3] Gupta, M.K. & Bansil, R., *Poiymer Preprints* (*Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.*), **22**(1981), 2:375.
[4] 郭新秋、丘坤元、冯新德，中国科学 **B** 辑，1986，11：1121.
[5] Calder, A., Forreuster, A.R. & Hepburn, S.P., *Org. Synth.*, **52**(1972), 77.
[6] 郭新秋等，高分子合成——聚合反应与机理学术论文报告会预印集，南京，1988，A-1，1.
[7] Guo, X. Q., Qiu, K.Y. & Feng, X. D., *Preprints of the 5th Japan-China Symposium on Radical Polymerization*, Osaka, Japan, 1988, 33.
[8] Van Del Hul, H. J. & Vanderhoff, J. W., *Brit. Polym. J.*, **2**(1970), 121.
[9] Burfield, D. R. & Ng, S. C., *Eur. Polym. J.*, **12**(1976), 12:873.