

芳氧基钇在 DMF 中引发丙烯腈聚合的动力学研究^{*}

郑 豪¹ 张一烽² 沈之荃^{2**}

(浙江大学¹化学系²高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 用单组分三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)钇配合物[Y(OAr)₃]引发丙烯腈聚合,发现介质对聚合反应的影响很大,在介电常数较大的极性溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,AN 聚合反应的活性较高,在 50℃ 下聚合 3 h,丙烯腈聚合反应转化率达到 94%,所得聚丙烯腈(PAN)含 52% 间规结构.在 DMF 中聚合反应速率与单体、引发剂的浓度分别呈一级关系,丙烯腈聚合反应的表现活化能为 22.1 kJ·mol⁻¹.

关键词 丙烯腈, 芳氧基钇, 聚合反应动力学

丙烯腈(AN)是一个重要的极性单体,丙烯腈聚合一般采用自由基引发剂和阴离子引发剂,配位引发剂用于丙烯腈聚合的报道较少.20 世纪 80 年代中期,单组分稀土配合物用于引发乙烯聚合获得成功,随后也报道了单组分稀土配合物用于极性单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯、内酯类的聚合^[1-3],然而应用于丙烯腈的聚合很少^[4].采用易于制备和纯化的三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)稀土(Ln(OAr)₃)引发 2,2-二甲基三亚甲基碳酸酯(DTC)和 ϵ -己内酯(CL)开环聚合^[5,6],也报道了丙烯腈在正己烷和 THF 混合溶剂中的聚合特征^[7].本文报道丙烯腈用芳氧基钇单组分配合物 Y(OAr)₃ 在 DMF 中的聚合特征和聚合反应动力学.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯腈系进口分装,经分子筛浸泡,在氯化钙存在下蒸馏得到;四氢呋喃(THF)、正己烷、甲苯均为分析纯试剂,经金属钠回流重蒸;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)经五氧化二磷干燥,减压蒸馏;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚经乙醇、丙酮重结晶后使用;三氧化二钇系上海跃龙化工厂产品,纯度为 99.9%;氩气系工业级.

1.2 芳氧基钇[Y(OAr)₃]的制备

按照文献方法^[8]制备无水氯化钇(YCl₃)·2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚钇[Y(OAr)₃]的制备按照

Hitchcock 的方法获得^[9].

1.3 丙烯腈的聚合

聚合反应在多次经真空抽烤并充氩气的单口瓶中进行,在氩气氛中按顺序加入溶剂、引发剂、丙烯腈,混合均匀后置于恒温水浴中聚合,一定时间后加入含 5% 盐酸的乙醇终止,得到黄色粉末状聚丙烯腈(PAN)产物,经乙醇反复洗涤,过滤,真空干燥至恒重.

1.4 聚合物的表征

聚合物的特性粘数用乌氏粘度计测定,采用一点法并按下式计算聚合物分子量 $[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} M_w^{0.72}$ 计算^[10](DMF, 30℃).

用 Bruker AR-500 型 NMR 谱仪测定聚合物的 ¹³C-NMR 谱,以 TMS 为内标,氘代二甲亚砜作溶剂.根据 ¹³C-NMR 的三簇亚甲基碳峰强度比获得聚丙烯腈立构规整度^[11],mm 26.9;mr 27.6;r 28.1.

2 结果与讨论

2.1 介质对聚合反应的影响

溶剂对单组分芳氧基钇配合物引发丙烯腈聚合反应有较大影响(见表 1).从表 1 可见,在介电常数较大的极性溶剂 DMF 和 THF 中,AN 聚合反应的活性较高,在 50℃ 下聚合 3 h,丙烯腈聚合反应转化率达到 94% 以上,但所得聚丙烯腈的分子量较低.在 DMF 中,得到淡黄色 PAN,含有 52% 间规结构.

^{*} 2004-12-14 收稿,2005-01-27 修稿;国家自然科学基金重点(基金号 20434020)和浙江省科委资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: zhiqian-shen@163.com

Table 1 Effect of different solvents

Solvent	THF	toluene	DMF	n-Hexane
ϵ	7.58	2.379	36.7	1.890
Conv. (%)	97.3	74.8	94.0	84.7
$M_w \times 10^{-3}$	6.9	28.7	2.7	43.6
Colour	Colourless*	Colourless	Yellow	Colourless
mr (%)	46.0	46.9	16.4	47.9
rr (%)	24.2	28.8	52.1	24.2

Conditions: $[Y(OAr)_3] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[AN] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 50°C , 3 h

* Colourless with yellow tint

2.2 温度和时间对聚合反应的影响

聚合温度和时间对聚合转化率和分子量的影响示于图 1. 图 1 数据表明聚合反应转化率在聚合温度 40°C 时达到最大, 而分子量峰值出现在 30°C .

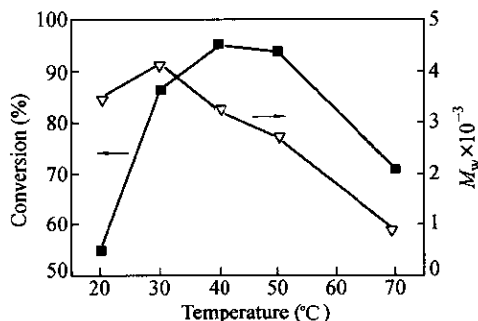


Fig. 1 Effect of polymerization temperature on conversion and M_w

Conditions: $[Y(OAr)_3] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[AN] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMF, 3 h

聚合时间对聚合反应的影响见图 2, 聚合 2 h 转化率达到峰值, 以后, 聚合反应转化率变化很小. 而 PAN 分子量在 0.5 h 前, 随时间的增长快速增加, 0.5 h 以后 PAN 分子量几乎不变.

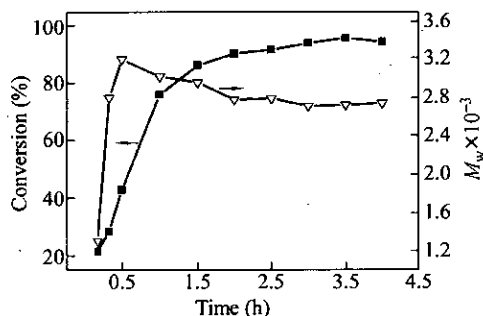


Fig. 2 Relationship between time and conversion, M_w

Conditions: $[Y(OAr)_3] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[AN] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMF, 50°C

2.3 聚合反应动力学

用重量法测定了芳氧基钇引发丙烯腈溶液聚

合低转化率的聚合反应动力学数据. 根据不同芳氧基钇浓度下的转化率与时间关系可得图 3, 图 3 显示 $-\ln(1-c)$ 与 t 作图均呈线性关系, 表明聚合反应速率对单体浓度呈一级关系.

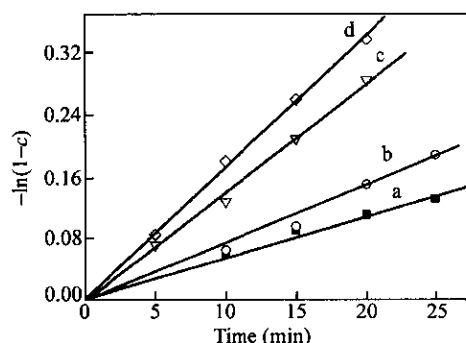


Fig. 3 $-\ln(1-c)$ versus t plot at different initiator concentrations

a) $Y(OAr)_3 = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $Y(OAr)_3 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c) $Y(OAr)_3 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d) $Y(OAr)_3 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[AN]_{\text{initial}} = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMF, 50°C

由图 3 求得各直线斜率 k . 以速率常数自然对数值 $\ln k$ 和引发剂浓度自然对数值 $\ln[Y]$ 作图, 得图 4. 线性拟合得直线斜率为 1.04, 即聚合反应速率对芳氧基钇的浓度也呈一级关系. 从图 4 直线截距算得聚合反应速率常数为 $k_p = 0.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 由此得到丙烯腈聚合反应速率方程式为:

$$R_p = -d[M]/dt = 0.9[M][Y]$$

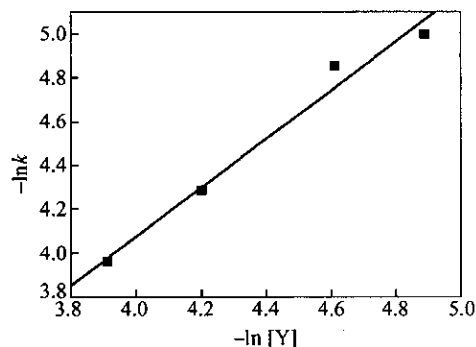


Fig. 4 $-\ln[Y]$ versus $-\ln k$

图 5 表示在不同温度下, AN 聚合过程中 $-\ln(1-c)$ 与 t 关系图. 将 $\ln k_p$ 与绝对温度倒数 $1/T$ 相关联, 得图 6, 按 Arrhenius 方程求得聚合反应表观活化能为 $22.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这与 Ziegler-Natta 配位催化剂 $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化丙烯腈聚合结果接近^[12].

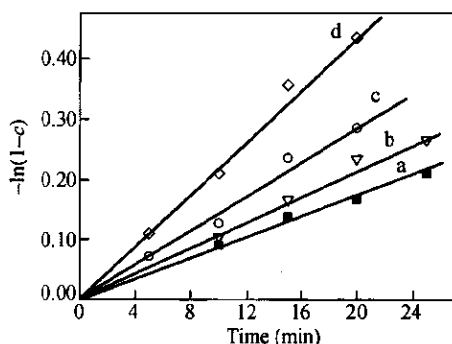


Fig. 5 $-\ln(1-c)$ versus t plots at different polymerization temperature

a) 30°C; b) 40°C; c) 50°C; d) 70°C

$[Y(OAr)_3] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[AN]_{\text{initial}} = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMF

试验发现,单组分芳氧基钇不能使 THF 开环聚合。即芳氧基钇不是阳离子型引发剂,由于聚合

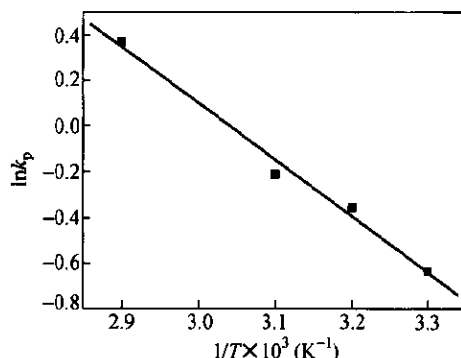


Fig. 6 Plots of $\ln k_p$ against T^{-1}

反应速率在极性溶剂中大于非极性溶剂中,因此推测丙烯腈用单组分芳氧基钇配合物引发在 DMF 中聚合反应可能同时存在配位阴离子和阴离子两种活性中心。

REFERENCES

- 1 Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K. Chem Lett, 1988, 1963 ~ 1966
- 2 Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K, Miyake S. J Am Chem Soc, 1992, 114: 4908 ~ 4911
- 3 Ono H, Hisatani K, Kamide K. Polym J, 1993, 25: 245 ~ 265
- 4 Ren Jinsong(任劲松), Hu Jingyu(唐晶余), Shen qi(沈琪). Chinese J Appl Chem(应用化学), 1995, 12(3): 105 ~ 106
- 5 Ling J, Shen Z Q, Huang Q H. Macromolecules, 2001, 34: 7613 ~ 7616
- 6 Ling J, Shen Z Q. Macromolecular Chem Physics, 2002, 203: 735 ~ 738
- 7 Zheng H, Zhang Y F, Shen Z Q. Polym Int, 2002, 51: 622 ~ 626
- 8 Taylor M D, Carter C P. J Inorg Nucl Chem, 1962, 24: 387 ~ 391
- 9 Hitchcock P B, Lappert M F, Singh A. J Chem Soc, Chem Commun, 1983, 1499 ~ 1501
- 10 Shibukawa T, Sone M, Uchida A, Iwahori K. J Polym Sci: Part A-1, 1968, 6: 147 ~ 159
- 11 Katsuraya K, Hatanaka K, Matsuzaki K. Polymer, 2001, 42: 6323 ~ 6326
- 12 Dixit S S, Deshpande A B, Kapur S L. J Polym Sci, 1971, 9: 1167 ~ 1172

KINETICS OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INITIATED BY $Y(OAr)_3$ in DMF

ZHENG Hao¹, ZHANG Yifeng², SHEN Zhiquan²

(¹ Department of Chemistry, ² Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract It was found that yttrium tris(2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenolate) could be an effective initiator for polymerization of acrylonitrile. The study of influence of solvent showed that DMF with high dielectric constant gave higher conversions (> 94%) at 50°C, 3 h. The kinetics of acrylonitrile polymerization using $Y(OAr)_3$ in DMF was investigated by the weight method. The results indicated that the rate of polymerization showed a first order relationship with respect to both the monomer(AN) concentration and the initiator $[Y(OAr)_3]$ concentration, respectively, and the overall activation energy of polymerization reaction was $22.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ according to the Arrhenius equation. ¹³C-NMR studies showed that the PAN prepared had a syndiotactic triad (rr) content of 52%.

Key words Acrylonitrile, $Y(OAr)_3$, Polymerization kinetics